

На правах рукописи



САИТГАРАЕВ АЛЬБЕРТ АХМЕТГАРЕЕВИЧ

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ПРОИЗВОДСТВА
ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ ИЗОТРОПНОЙ СТАЛИ С ОСОБОНИЗКИМ
СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА И СЕРЫ

2.6.2. Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2024

Диссертационная работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».

Научный руководитель: **Кожухов Алексей Александрович**
доктор технических наук, доцент,
заведующий кафедрой металлургии и металловедения им.
С.П. Угаровой СТИ НИТУ «МИСИС»

Официальные оппоненты: **Шешуков Олег Юрьевич**
доктор технических наук, профессор,
директор института новых материалов и технологий,
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Аникеев Андрей Николаевич
кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры «Техника и технологии производства
материалов», заместитель директора филиала ФГАОУ ВО
«Южно-Уральский государственный университет»
(национальный исследовательский университет) в
г. Златоуст

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет»

Защита состоится «21» мая 2024 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.324.01 на базе ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» по адресу: 455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38, малый актовый зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» и на сайте <https://www.magtu.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.324.01,
доктор технических наук, профессор



Мезин Игорь Юрьевич

Актуальность работы.

По оценкам специалистов Института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева к 2050 г. спрос на электроэнергию в России может возрасти на 47% за счет расширения электрификации во всех секторах экономики. В структуре электропотребления будет увеличиваться доля обрабатывающей промышленности, непромышленной сферы, сельского хозяйства и транспорта. Данное увеличение спроса нельзя рассматривать без задач сокращения энергопотребления за счет разработки и применения электротехнических изотропных сталей (ЭИС) с пониженными удельными магнитными потерями в электромашиностроении. Одним из путей снижения удельных магнитных потерь и повышения служебных свойств является обеспечение глубокого рафинирования расплава от таких примесей, как углерод и сера. На рубеже 20 лет, к этим примесям, предъявлялись требования по содержанию в металле – не более 0,005% каждого, на сегодняшний день – не более 0,002 - 0,003%, что во многих случаях не выполняется, о чем свидетельствует анализ ряда публикаций. Ожидается, что в перспективе требования по содержанию указанных элементов существенно изменятся, потребуется более чистый металл. В связи с чем совершенствование процессов производства таких сталей с целью повышения служебных свойств за счет снижения примесей весьма актуальная задача.

Использование стали, с повышенными магнитными характеристиками, позволит обеспечить техническую, технологическую и энергетическую безопасность Российской Федерации.

Многие авторы посвятили свои исследования обезуглероживанию и десульфурации стали: Самарин А.М., Новик Л.М., Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я., Дуб В.С., Бигеев А.М., Бигеев В.А., Семин А.Е., Рошин В.Е., Поволоцкий Д.Я., Григорович К.В., Котельников Г.И., Смирнов Н.А., Еланский Д.Г., Линчевский Б.В., Лавров А.С., Зубарев А.Г., Себякин С.В. и др.

Цель работы заключается в теоретическом и экспериментальном обосновании режимов рафинирования металлического расплава от вредных примесей с использованием агрегатов ковшевой обработки стали: агрегата «Печь-ковш», агрегата циркуляционного вакуумирования (АЦВ) и установки доводки металлов (УДМ) до уровня по содержанию углерода менее 0,003% и серы менее 0,002% в готовой стали, и их внедрение на ПАО «НЛМК». Это позволит стабильно получать ЭИС с заданными магнитными свойствами, что обеспечит получение продукции с характеристиками, соответствующими требованиям основных потребителей РФ и ближнего зарубежья.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Провести исследование процесса глубокого рафинирования металлического расплава по углероду на агрегате циркуляционного вакуумирования до уровня менее 0,003% и по сере до значений менее 0,002% с использованием различных режимов подачи порошковой проволоки и контролем состава шлака в условиях КЦ-1 ПАО «НЛМК».

2. Разработать технологические режимы обработки ЭИС 4-й группы легирования, обеспечивающие с максимальной вероятностью получение заданного уровня содержания углерода и серы на этапах ковшевой обработки стали, а именно: режим обезуглероживания на установке циркуляционного вакуумирования, режимы десульфурации на установке доводки металлов с использованием

кальцийсодержащих материалов.

3. Провести промышленное опробование предлагаемых технологических решений с их дальнейшим внедрением в производство.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Установлена приоритетная значимость факторов, влияющих на процесс глубокого обезуглероживания металла при рафинировании в циркуляционном вакууматоре, а именно: начальной окисленности системы (металл-шлак), начальной температуры металла, интенсивности подачи транспортирующего газа (лифт-газа). Показано, что на перечисленные факторы, на основе многомерного регрессионного анализа (МРА), приходится 65 – 75% значимости от всех факторов, обеспечивающих получение углерода в металле менее 0,002%. Установлено, что обезуглероживание металла, при содержании углерода менее 0,005%, контролируется кинетическими параметрами, а именно: увеличением поверхности раздела металл-газовая фаза, что достигается переходным режимом истечения аргона от струйного к пузырьковому за счет снижения интенсивности подачи лифт-газа (в рассматриваемых условиях) с 140 м³/ч до 80 м³/ч.

2. Установлен механизм десульфурации металла с использованием одношлакового режима (без смены окислительного и наведения восстановительного шлака) при производстве высококремнистой стали типа ЭИС, при этом снижение окисленности шлака и повышение его сульфидной емкости достигается за счет взаимодействия металлического расплава с высоким содержанием кремния и алюминия со шлаком. В течение всего процесса обработки металла в ковше, включая время разливки окисленность шлака снижается до содержания оксидов железа менее 0,50%, что обеспечивает снижение содержания серы в металле до значений менее 0,002%.

3. На основании регрессионного анализа данных, отражающих совместное влияние углерода и серы (при их содержании в металле менее 0,005% каждого) на изменение магнитных потерь ($P_{1,5/50}$) в конечной продукции – холоднокатаном листе, получена зависимость, позволяющая оценить приоритетную значимость указанных примесей на магнитные свойства ЭИС. Установлено, что при содержании углерода и серы в металле менее 0,005% каждого снижение серы оказывает более значимое влияние на повышение служебных характеристик. Влияние серы на удельные магнитные потери больше в 1,75 раза, чем углерода.

Практическая значимость. В результате выполненных исследований разработаны, опробованы и внедрены в производство технологические режимы и приемы выплавки электротехнической изотропной стали на агрегатах Конвертерного цеха № 1 ПАО «НЛМК», позволяющие обеспечить стабильное содержание углерода и серы в маркировочной пробе, обеспечивающие заданный уровень магнитных потерь.

Плановый годовой экономический эффект от внедрения результатов диссертационной работы и реализации востребованного холоднокатаного листа с удельными магнитными потерями менее 2,5 Вт/кг составит около 1,0 млрд. рублей (10 млн. \$).

Совокупность полученных результатов и разработок является практическим вкладом в решение научной проблемы, имеющей народнохозяйственное значение.

Разработанная в диссертационной работе технология позволяет производить из конвертерной стали изотропную электротехническую сталь, имеющую высокие эксплуатационные характеристики, удовлетворяющая техническим условиям потребителей.

Предмет защиты и личный вклад автора. На защиту выносятся:

1. Теоретическое обоснование и результаты промышленных экспериментов, позволившие скорректировать основные режимы рафинирования металла от углерода и серы до значений, обеспечивающих получение электротехнической стали в заданных пределах по магнитным потерям.

2. Технологические приемы, позволяющие обеспечить глубокое обезуглероживание металла, а именно: окисленность системы металл-шлак, роль и режим подачи лифт-газа на установке циркуляционного вакуумирования.

3. Влияние подбора шихтовых материалов и условий эксплуатации используемого оборудования на поведение углерода в металле в пределах всего технологического процесса.

4. Рекомендации по режиму десульфурации металла, обеспечивающие получение требуемого содержания серы в стали.

Автору принадлежит постановка задач экспериментальных и теоретических исследований, теоретических основ и технологий ковшевой обработки электротехнической изотропной стали, участие в проведении экспериментов, обработка и обобщение результатов.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-техническом конгрессе "XVI Международный конгресс сталеплавыльщиков и производителей металлов" (Екатеринбург, 2021 г.), на международной выставке «Металл-Экспо – 2021» (Москва, 2021 г., лауреат международной выставки, в составе коллектива работа награждена Золотой медалью), на Международном форуме диалог металлургов: прогноз развития отрасли до 2030 года. Ценовые и технологические решения (Москва, 2022 г.). на конференции «Импортозамещение в металлургии и металлургическом машиностроении» (Москва, 2022 г.), на XVII международном конгрессе сталеплавыльщиков и производителей металла ISCON-2023 «От руды до стали» (Магнитогорск, 2023 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 7 печатных изданиях, индексируемых в международных базах Scopus и рекомендованных ВАК РФ. Новизна предложенных технических решений защищена одним патентом Российской Федерации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 Состояние вопроса и постановка задач исследования

В первой главе проанализированы основные тенденции развития ресурсосберегающей энергетики и, в частности, перспективы производства электротехнических изотропных марок сталей, представлены данные о влиянии химических элементов на уровень магнитных свойств конечного продукта. Рассмотрены особенности технологии выплавки ЭИС в конвертерах. В том числе подробно описан и проанализирован накопленный опыт ковшевой обработки вышеуказанной стали.

Изучены имеющиеся в литературе данные о поведении углерода, серы в ходе сталеплавления процесса, отмечены требуемые условия для проведения обезуглероживания, влияние компонентов металла на активность серы в железе, выделены технологические приемы, применяемые для снижения содержания последних.

Показано, что удельные магнитные потери напрямую связаны с качеством металла, а именно низким содержанием С, S. Обоснована целесообразность разработки новой технологии производства ЭИС с повышенными потребительскими свойствами.

В результате проведенного анализа существующих технологий производства сформулированы и определены основные задачи исследования.

Глава 2 Предмет и методики проведения исследований

К условиям получения ЭИС с требуемым уровнем магнитных свойств (менее 2,5 Вт/кг), как было отмечено ранее, отнесена чистота металла по вредным примесям, таких как С, S, объемная доля которых формируется на этапе выплавки и ковшевой обработки стали в конвертерном цехе № 1 и должна составлять менее 0,003% для углерода и менее 0,002% для серы, так как углерод является сильным аустенитообразующим элементом, присутствие нескольких сотых долей процента углерода приводит к возникновению фазового наклепа, измельчению зерна и нарушению кристаллографической текстуры, и, следовательно, к росту коэрцитивной силы и снижению магнитной проницаемости. Сера в составе ЭИС образует легкоплавкую эвтектику, состоящую из железа и сульфидов железа и марганца, и поэтому увеличивает коэрцитивную силу, удельные магнитные потери, снижает магнитную индукцию и максимальную магнитную проницаемость.

Исследования проводились в условиях действующего конвертерного цеха № 1 ПАО «НЛМК» на следующем оборудовании: установке доводки чугуна (УДЧ), 160-ти тонном конвертере, агрегате «Печь-ковш» (АПК), агрегате циркуляционного вакуумирования (АЦВ), установке доводки металла (УДМ), установке непрерывной разливки стали (УНРС-4, машины 7, 8).

Определение химического состава электротехнической изотропной стали и шлака проводили в аккредитованной испытательной лаборатории ПАО «НЛМК» с использованием установок: рентгенофлуоресцентного спектрометра, инфракрасного спектрометра, атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой в соответствии с действующими ГОСТами и аттестованными в установленном порядке методиками. Для определения концентрации кислорода и температуры расплава использовали экспресс-анализ с помощью регистрирующего прибора «Multi-Lab Celox» и расходимых измерительных зондов, состоящих из термопары и электрохимического датчика окисленности.

Глава 3 Результаты плавов, принятых для исследования режимов рафинирования расплава от углерода и серы при выплавке электротехнической стали

Результаты анализа содержания вредных примесей показали, что на ряде плавов опытной выборки содержание углерода в металле не превышало 0,003% в маркировочной пробе. Доля таких плавов в исследуемом массиве – 5,2%, минимальное содержание углерода составляло – 0,0023%. Доля плавов с

содержанием серы в металле менее 0,002% составляет 46,3%, минимальное содержание серы – 0,0007%.

Результаты анализа подтвердили необходимость совершенствования технологии производства ЭИС на переделах КЦ-1.

В ходе первичной проработки сформированы причинно-следственные схемы на основе которых определены основные направления исследования и оптимизации технологического режима:

- технологические параметры вакуумной обработки стали на АЦВ (уровень начального углерод (поступающего после обработки на АПК), время обезуглероживания, глубина вакуума (в среднем 2 mbar), рассмотрение гидродинамики процесса циркуляции металла за счет расхода лифт-газа, продолжительность подачи лифт-газа с различным расходом, окисленность металла, режим подачи газообразного кислорода);

- технологические факторы, влияющие на поступление углерода в расплав после этапа обезуглероживания (огнеупоры сталеразливочного ковша, огнеупоры вакуумкамеры, чистота используемых ферросплавов, технологическая пыль элементов оборудования, шлакообразующие, гарнисаж от предыдущих плавов на стенках сталеразливочного ковша, патрубков вакуумкамеры, вспомогательные материалы);

- технологические параметры внепечной обработки высококремнистой стали на установке доводки металла (выдержка металла в сталеразливочном ковше на этапе АЦВ-УДМ, режим продувки инертным газом).

Это позволило определить направление исследования в части разработки технологии производства ЭИС с современным уровнем магнитных и механических свойств с целью достижения стабильных результатов по содержанию углерода менее 0,003% и серы менее 0,002% в маркировочной пробе.

Глава 4 Физико-химический анализ и математическое моделирование глубокого обезуглероживания и десульфурации расплава

В данной главе рассмотрены вопросы, связанные с результатами исследований термодинамических, кинетических закономерностей глубокого рафинирования расплава от углерода и серы, балансовых расчетов проведения глубокого обезуглероживания и десульфурации на существующем оборудовании конвертерного производства.

Предельное теоретическое содержание углерода в металле, применительно к условиям АЦВ КЦ-1 ПАО «НЛМК» (количество растворенного кислорода в среднем 0,051%, остаточное давление в камере $2 \cdot 10^{-3}$ атм., температура расплава 1600°C) составляет $4,9 \cdot 10^{-5}\%$.

Углерод

Ввиду множества контролируемых параметров в процессе обезуглероживания на агрегате циркуляционного вакуумирования (температура расплава перед обработкой на АЦВ, окисленность расплава перед обработкой на АЦВ, содержание углерода в металле перед обработкой на АЦВ, уровень шлака в сталеразливочном ковше перед обработкой, масса расплава в сталеразливочном ковше, бригада обработки полупродукта на АЦВ, минимальное остаточное давление в вакуумной камере на этапе обезуглероживания, продолжительность обезуглероживания, продолжительность подачи лифт-газа с расходом 80 м³/ч,

продолжительность подачи лифт-газа с расходом 140 м³/ч, объем подаваемого кислорода во время этапа обезуглероживания, расход кислорода во время этапа обезуглероживания, продолжительность продувки кислородом) в работе используется многомерный регрессионный анализ (МРА) для определения значимости различных факторов на достижение требуемого содержания углерода в металле.

Выявлено значимое влияние следующих параметров по убыванию:

- температура металла перед началом обработки на АЦВ, t°С;
- окисленность металла перед обработкой, ppm;
- продолжительность подачи лифт-газа в минутах с расходом 80 м³/ч – min значение (26,67 м³/20 мин), 140 м³/ч – max значение (46,67 м³/20 мин);
- факт вдувания кислорода во время этапа обезуглероживания (0 – без продувки металла газообразным О₂, 1 – наличие продувки металла газообразным кислородом).

Оценка адекватности моделей составляет $R^2 = 0,31$ (30,93%).

Из выявленных параметров управляемыми, применительно к АЦВ, являются: продолжительность подачи лифт-газа в минутах с расходом 80 м³/ч (min значение), 140 м³/ч (max значение), факт вдувания кислорода во время этапа обезуглероживания, которые рассматриваются довольно углубленно.

В ходе статистического анализа установлено, что оптимальная температура перед обработкой на АЦВ 1580 – 1620°С, окисленность металла 500 – 700 ppm для случаев с подачей газообразного кислорода и без. Продолжительность подачи лифт-газа с расходом 80 м³/ч, без использования газообразного О₂ во время этапа обезуглероживания, необходимо поддерживать не менее 6 минут, при расходе 140 м³/ч не менее 12,5 минут. В условиях работы с подачей газообразного О₂ в период обезуглероживания подачу лифт-газа с расходом 80 м³/ч необходимо поддерживать не менее 12 минут, при расходе 140 м³/ч не менее 7,5 минут соответственно.

На основе МРА установлено, что длительность подачи лифт-газа при расходе 80 м³/ч оказывает значительное влияние на снижение углерода в расплаве в случае использования кислорода во время этапа обезуглероживания.

Показано, что увеличение интенсивности подачи лифт-газа, даже если и приводит к некоторому увеличению скорости циркуляции металла, не способствует увеличению степени рафинирования от углерода. Увеличение интенсивности подачи лифт-газа связано с возникновением так называемого «пробкового» режима течения газометаллической смеси из-за слияния пузырьков газа.

Для оценки структуры газового потока в металле во время интенсивного обезуглероживания в работе представлены результаты исследований режимов истечения лифт-газа. При расходе лифт-газа (Ar) через всасывающий патрубок 80 м³/ч скорость истечения газа составляет 66 м/с, при расходе 100 м³/ч – 83 м/с, при расходе 140 м³/ч – 115 м/с. В работе авторов С.В. Коминов, А.Е. Семин, Ф.В. Чуйков (Производство стали в электропечах. Обработка металла инертными газами : учебное пособие / С.В. Коминов, А.Е. Семин, Ф.В. Чуйков. – Москва: Изд-во НИТУ МИСиС, 2014. – 54 с.) приводится критерий перехода от пузырькового к струйному режиму истечения газового потока в расплаве. Подтверждено, что процесс удаления углерода из расплава осуществляется эффективнее, когда режим истечения лифт-газа приближен к пузырьковому.

Расчеты подтвердили, что уменьшение интенсивности подачи лифт-газа позволяет создать не только пузырьковый режим, но и увеличить время нахождения металла в вакуумной камере, что способствует процессу глубокого обезуглероживания, особенно при столь низких его концентрациях к концу этапа обезуглероживания.

Для оценки влияния интенсивности циркуляции на скорость обезуглероживания расплава построена математическая модель, которая позволяет прогнозировать снижение содержания углерода при циркуляционном вакуум-кислородном рафинировании металлического расплава (1).

$$C = (Q_o - q_v) \cdot \frac{[C]_o}{100} + q_v \cdot \frac{[C]_{рав}}{100}, (т) \quad (1)$$

где $(Q_o - q_v) \cdot \frac{[C]_o}{100}$ — масса металла, не прошедшего вакуумную обработку за принятый отрезок времени (t), т;

$q_v \cdot \frac{[C]_{рав}}{100}$ — оставшееся количество углерода в металле, прошедшего вакуумную обработку за отрезок времени (t), т;

q_v — количество металла, прошедшего за время (t) через вакууматор, т;

Q_o — количество металла в сталеразливочном ковше до обработки, т;

$[C]_o$ — начальное содержание углерода в ковшевом металле, %;

$[C]_{рав}$ — содержание углерода, отвечающее термодинамическим параметрам процесса обезуглероживания в вакуумной камере, %.

Данный расчет можно продолжить, приняв уже за исходное содержание углерода в ковшевом металле $[C]_1$; количество металла, прошедшего за одну минуту через вакууматор q_v ; $[C]_{рав}$ — те же значения, т. к. параметры вакуумной обработки, окисленность расплава, температура металла практически не изменяются.

Исходя из этого можно определить процентное изменение содержания углерода в общей массе металла (150 т) после первого цикла расчета. Оно составляет:

$$[C]_1 = \frac{C \cdot 100\%}{Q_o}, (\%) \quad (2)$$

Показано, что с увеличением скорости циркуляции увеличивается и скорость обезуглероживания расплава. Однако, математическая модель в основном базируется на том, что обезуглероживание металла при прохождении через вакууматор достигает значений, обусловленных термодинамикой процесса. А именно, конечное содержание углерода в металле на выходе из вакуумной камеры отвечает температуре расплава, остаточному давлению в вакууматоре и окисленности системы.

Как видно из приведенных на рисунке 1 данных, фактические данные, характеризующие поведение углерода в металле по ходу вакуумной обработки, располагаются между расчетными данными для скоростей циркуляции металла от 10 до 25 т/мин. Причем, с уменьшением содержания углерода, скорость его окисления падает.

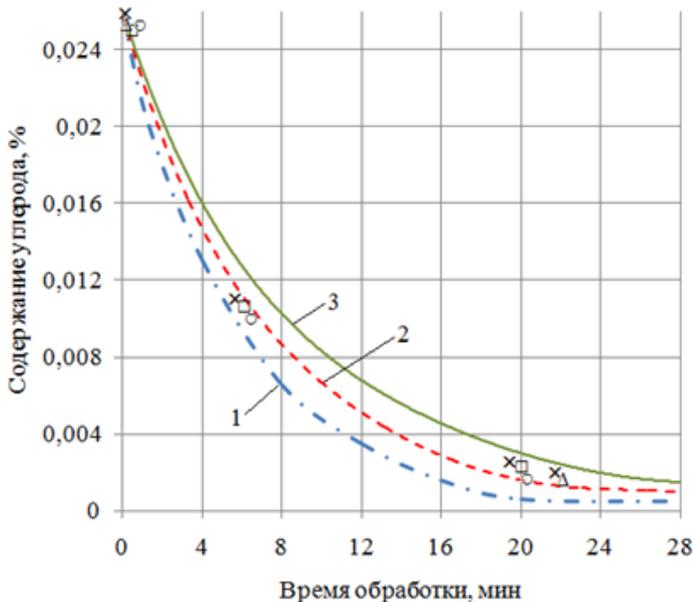


Рисунок 1 – Изменение содержания углерода в стали при циркуляционном вакуумировании по данным предложенной математической модели (1 – скорость циркуляции металла 25 т/мин; 2 – 20 т/мин; 3 – 10 т/мин) Точки – фактические данные по ряду плавков

Фактические значения, характеризующие поведение углерода, приближаются к расчетным значениям, относящимся к меньшей скорости циркуляции металла. При низких содержаниях углерода в большей степени процесс лимитируется кинетическими параметрами и отстает от термодинамически обоснованной степени обезуглероживания. При углероде до 0,010 ÷ 0,008% фактические данные близки к термодинамическим величинам, при дальнейшем снижении углерода фактические данные подчиняются кинетическим факторам, а именно: меньшая скорость циркуляции – большее время в вакуумкамере обеспечивающиеся пузырьковым режимом.

В работе оценено влияние окисленности металла и шлака на глубокое обезуглероживание расплава при циркуляционном вакуумировании. Приведен балансовый расчет по кислороду, участвующему в обезуглероживании металла. Определено, что суммарное количество кислорода в металле и шлаке (330,9 – 345,9 кг) превышает требуемое количество кислорода для окисления углерода в металле более чем в 6 раз.

Фактические результаты содержания углерода в расплаве по ходу технологического процесса обезуглероживания и изменения содержания FeO в шлаке, окисленности и температуры на этапе обработки УПК – АЦВ – УДМ приведены на рисунке 2.

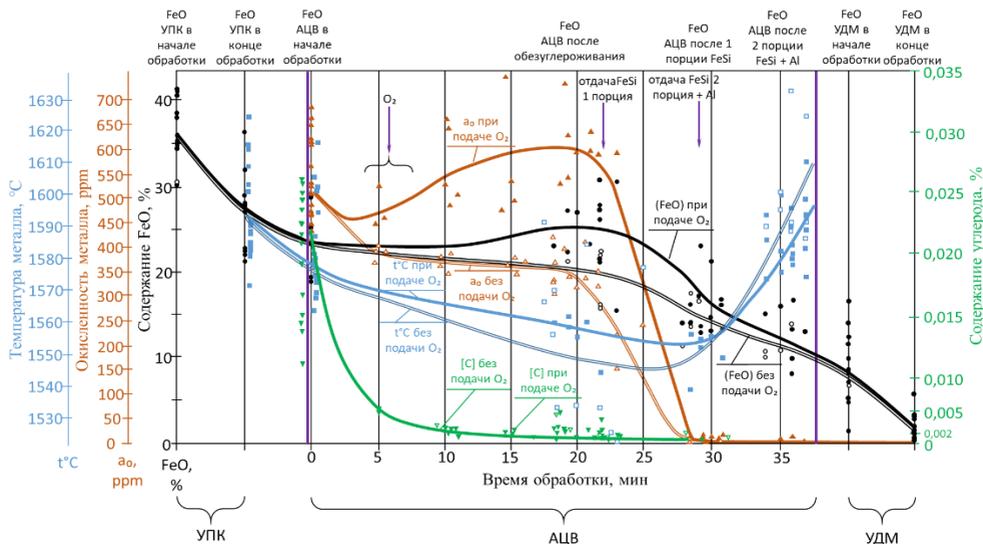


Рисунок 2 – Изменение содержания углерода, FeO в шлаке, окисленности и температуры расплава при обработке на УПК – АЦВ – УДМ

Согласно рисунку 2 режим поведения углерода практически одинаков для двух технологических приемов: с подачей газообразного кислорода и без подачи газообразного кислорода в вакуумную камеру. Это позволяет сделать вывод, что кислорода в системе находится в достаточном количестве, и его увеличение относительно содержания углерода более чем в 3 раза не приводит к существенному снижению последнего.

Дополнительно установлено, что FeO по ходу процесса снижается. Это свидетельствует о том, что в обезуглероживании участвует кислород легковосстановимого оксида железа, который переходит в металл.

Полученные фактические результаты с определением окисленности во время этапа обезуглероживания показали, что содержание растворенного кислорода не снижалось менее 350 ppm за все время обработки, вне зависимости подавался газообразный кислород или нет – представлено отступление фактических результатов содержаний кислорода от теоретически рассчитанных равновесных линий, при которых углерод окисляется до соединений CO и CO₂ при различных давлениях в вакуумкамере (3 - 4).



Анализ достаточности кислорода при проведении декарбонизации подтверждает, что необходимость подачи газообразного кислорода в период вакуумного обезуглероживания отсутствует.

В работе произведен отбор проб металла в начале технологического процесса, на 5, 10, 15, 20 минуте и в конце этапа перед отдачей раскислителей. Содержание углерода перед началом обработки на АЦВ до корректировки технологии составляло 0,021 – 0,035%. Средняя скорость обезуглероживания в первые минуты составляла 0,005% в минуту.

Исходя из условий ограниченного времени обезуглероживания на АЦВ, которое составляет от 18 – 24 минуты, предложены варианты снижения начального углерода перед обработкой на АЦВ путем обеспечения содержания углерода в расплаве на выпуске с конвертера на уровне не более 0,025% при использовании донной продувки на конвертерах.

Результаты промышленных плавов показали, что при обеспечении содержания углерода не более 0,025% на выпуске расплава с конвертера имеется запас времени на проведение более полного обезуглероживания на существующем вакууматоре, когда скорость удаления углерода снижается в среднем с 0,00504% в минуту (первые пять минут обработки) до 0,00002% в минуту (на 15 – 20 минуте обработки) (рис. 3).

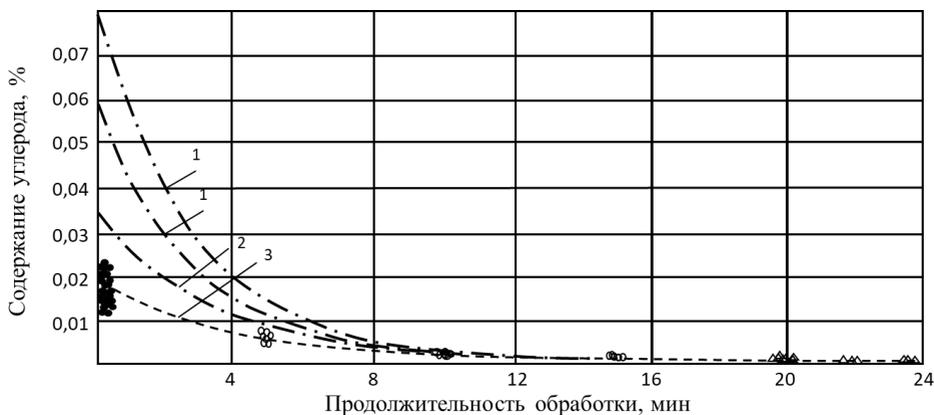


Рисунок 3 – Изменение содержания углерода в стали в процессе обезуглероживания:

1 – с продувкой кислородом, 2- без продувки кислородом (из открытых источников) (1 и 2 – экспериментальные данные, 3 – фактические результаты промышленных плавов ПАО «НЛМК»), ● - содержание углерода перед началом обезуглероживания (0,011 ÷ 0,025%), ○ - содержание углерода на 5, 10, 15 минуте обезуглероживания 12 плавов, Δ – содержание углерода в конце этапа обезуглероживания с продувкой кислородом и без продувки кислородом

Общая продолжительность этапа обезуглероживания поддерживалась на уровне не более 24 минут первой плавки в серии и не более 22 минут последующих плавов в серии. Этого достаточно для проведения обезуглероживания до уровня менее 0,002%. Время этапа обезуглероживания лимитировано цикличностью разливки металла на УНРС для исключения опаздывания плавов.

В работе приводятся результаты исследования влияния технологических факторов обработки в конвертерном цехе на поступление углерода в расплав после этапа обезуглероживания.

Статистически доказано влияние гарнисажа огнеупорной футеровки внутреннего пространства вакуумкамеры на науглероживание металла в первой плавке в серии выплавки низкоуглеродистого сортамента. Это связано с тем, что АЦВ имеет периодический режим работы и в межплавочный простой находится под газоокислородным прогревом, в результате чего на внутренних стенках вакууматора осаждаются продукты не полного горения CH_4 . Образующаяся сажа с внутренних стенок вакуумкамеры размывается металлом, что в конечном счете приводит к увеличению содержания углерода в расплаве.

Проведены теоретические расчеты количества углерода, который может поступить с применяемой футеровки сталеразливочного ковша (дно, стены, шлаковый пояс) в зависимости от используемой марки огнеупорного материала.

Высокое содержание кремния в ЭИС требует постоянного контроля содержания углерода в используемом ферросилиции. Минимальное количество углерода в маркировочной пробе ЭИС получено при использовании FeSi75 с содержанием углерода менее 0,01 %.

В работе также рассмотрены случаи потенциального науглероживания за счет патрубков агрегата циркуляционного вакуумирования, рабочего слоя футеровки, пропитанной остатками предыдущей плавки, от остатков металла на рабочем слое футеровки сталеразливочного ковша, используемых вспомогательных материалов в виде термопар замера температуры и пробоотборников, пыли, находящейся на используемом оборудовании и т. д. Проведены лабораторные исследования используемых шлакообразующих с целью исключения «запоздалого» науглероживания, а именно: рассматривается гипотеза наличия тугоплавкого соединения в виде карбида кальция в извести и высокоглиноземистом материале, который, предполагалось, диффузионно разлагается на составляющие с течением времени и, как следствие, приводит к дополнительному науглероживанию расплава на технологических этапах после обезуглероживания.

Результаты работы по исследованию поступающего в расплав углерода после этапа обезуглероживания (АЦВ – УДМ) показали, что максимальный прирост может составить до 0,02% С.

В процессе разливки металла на УНРС происходит увеличение содержания углерода, в среднем на 0,00076% (футеровка промежуточного ковша, стакан-дозаторы, стопор-моноблоки, ШОС и т. д.). Влияние углерода огнеупорных материалов в работе не учитывалось в виду достаточности получения заявленных магнитных свойств на последующих переделах.

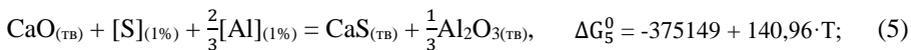
Сера

В работе проведено исследование всей технологической цепочки и изменение содержания серы при производстве динамных марок сталей в конвертерном производстве (маршрут УДЧ-Конвертер-УПК-АЦВ-УДМ-УНРС).

В работе показано, что проведение десульфурации расплава с высоким содержанием FeO в шлаке затруднительно, что и наблюдается на этапах АПК и АЦВ. Снижение серы не ставилось в приоритет, поскольку высокая окисленность системы металл-шлак благоприятно сказывается на удалении углерода из расплава. Однако,

электротехнические марки стали отличаются повышенным содержанием кремния и алюминия в своем составе, следовательно, использована возможность применения высокой раскислительной способности элементов Si и Al, которые находятся в металле для работы под одним шлаком путем перевода окислительного шлака в восстановительный.

Наиболее приемлемым для проведения десульфурации в работе рассматривается установка доводки металла с обработкой кальцием. Проведена оценка термодинамически обоснованной степени десульфурации расплава кальцием, содержащий высокую концентрацию Al (5).



Рассматривается взаимодействие серы со шлаком как весьма эффективный способ, обеспечивающий снижение серы до десятков ppm при обработке специальными шлаками. При содержании, например, алюминия на уровне 1,0%, даже без учета кремния, равновесное содержание серы, согласно термодинамическим расчетам, составит менее 1 ppm.

При учете комплексного раскисления металла кремнием (около 3,0%) и алюминием (около 1,0%) окисленность металла еще ниже. Следовательно, с позиций термодинамики, ограничений по десульфурации в требуемых пределах нет.

Термодинамические условия для проведения глубокой десульфурации данной ЭИС существенно лучше по сравнению с большинством марок стали. Во-первых, это связано с глубоким раскислением стали в которой содержание кремния и алюминия около 3,0% и 1,0% соответственно. Во-вторых, кремний и алюминий значимо влияют на коэффициент активности серы.

В работе оценено влияние шлака на десульфурацию расплава, а именно оценивалась возможная десульфурующая разница между верхним слоем шлака, соприкасающегося с атмосферой и слоем шлака, контактирующего с жидким расплавом. Начиная с 3 по 14 минуту можно наблюдать изменение содержания FeO в нижних слоях шлака после присадки легирующих (Si и Al) по отношению к верхним слоям. Можно предположить, что в это время идет смена окислительного шлака на восстановительный. Причем разрыв по содержанию оксидов железа наблюдается в течение всего процесса обработки металла на УДМ и постоянно уменьшается. Это позволяет получить фактические значения коэффициента распределения серы от 150 до 190, и конечное содержание серы, в среднем, около 0,001 % (минимальная до 0,0007 %).

На основе проведенного исследования в работе использован способ интенсификации процесса десульфурации, а именно применение порошковой проволоки с кальциевым наполнителем.

На рисунке 4 приведены данные серии плавок, проведенных с учетом рекомендуемых режимов по температуре металла, количеству и окисленности шлака, режиму выдержки металла перед вводом порошковой проволоки, режиму ввода порошковой проволоки. Показано, что предложенные рекомендации позволяют обеспечить снижение серы в стали до значений не превышающих 0,0015 %.

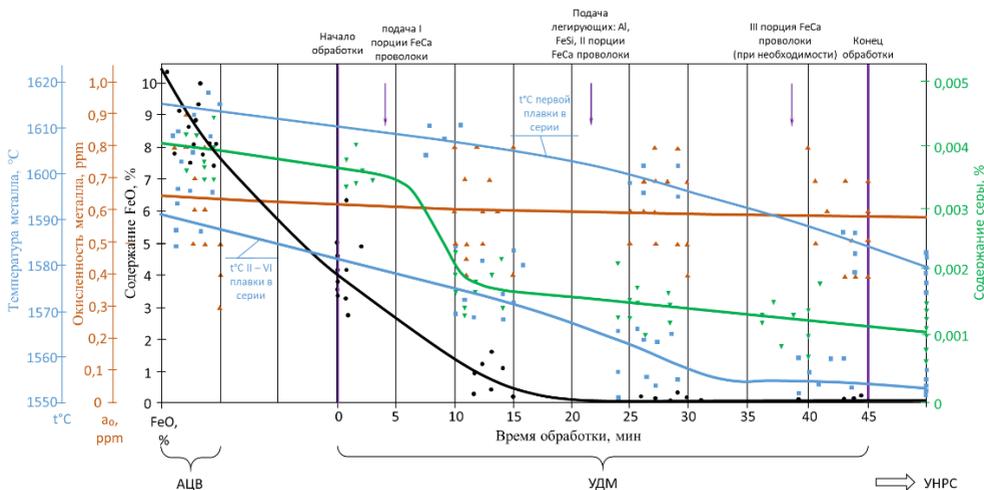


Рисунок 4 – Основные данные процесса десульфурации по серии плавок

Представленные данные на рис. 4 продемонстрировали резкое изменение по содержанию серы по окончании подачи кальцийсодержащей проволоки. Можно предположить, что сера в металле связывается в устойчивое нерастворимое соединение в виде сульфида кальция в условиях высоких содержаний кремния и алюминия, имеющих положительные значения параметров взаимодействия первого порядка по отношению к сере.

Экспериментальные данные подтвердили возможность проведения глубокой десульфурации в данных условиях.

Таким образом, в главах 3 и 4 рассмотрены вопросы, связанные с рафинированием металла от углерода и серы до значений не превышающие 0,003% и 0,002% соответственно. Возникает вопрос о значимости столь низких содержаний углерода и серы на удельные магнитные потери.

Проведена оценка приоритетного влияния углерода и серы на удельные магнитные потери ЭИС (Вт/кг), что подтвердило необходимость обеспечения сверхнизкого содержания не только углерода, но и серы. Образцы для измерения магнитных свойств отбирали с двух концов каждого рулона. Удельные магнитные потери измеряли в аппарате Эпштейна (установка "PMS 3000") по ГОСТ 12119-98 с точностью соответственно $\pm 2,5\%$ и $\pm 1,5\%$. Сертификация рулона осуществляется по худшему показателю удельных магнитных потерь.

Привязка базы данных по удельным магнитным потерям ($P_{1,5/50}$) к базе данных химического состава маркировочной пробы по углероду и сере показало, что оценка влияния последних будет справедливо для интервалов $C=0,0023 \div 0,0070\%$ и $S=0,0007 \div 0,0048\%$.

На основе проведенного регрессионного анализа с применением базы фактических данных, состоящих из 915 результатов измерений магнитных потерь в готовой продукции – холоднокатаном листе (155 плавок) получена совокупная зависимость, позволяющее оценить уровень магнитных потерь от содержаний C и S в металле (рис. 5).

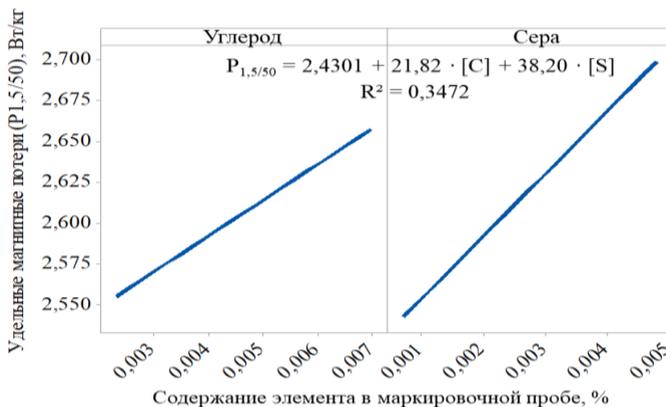


Рисунок 5 – Графическое представление влияния вредных примесей (%) на удельные магнитные потери (Вт/кг)

Определено, что влияние серы на магнитные свойства в 1,75 раза сильнее чем углерода. Таким образом, можно рекомендовать уделять повышенное внимание степени десульфурации металла. При этом, как показывает практика, добиться столь низких содержаний серы несколько проще, чем углерода.

Глава 5 Разработка технологической схемы производства электротехнической изотропной стали

Предложенные технологические приемы по снижению степени науглероживания успешно опробованы в условиях действующего производства Конвертерного цеха № 1 ПАО «НЛМК» и внесены в действующую нормативную документацию, которая включает комплекс мероприятий, а именно:

- ввод в эксплуатацию сталеразливочных ковшей с нанесенным слоем низкоуглеродистого шоткрета;
- использование сталеразливочных ковшей после разливки низкоуглеродистого сортамента (марок сталей с содержанием углерода не более 0,05%);
- обеспечение содержания [C] перед вакуумированием на уровне не более 0,025%;
- использование на АЦВ промывочной плавки перед обработкой компании ЭИС;
- поддержание расхода лифт-газа на уровне 80 м³/ч, подача газообразного кислорода в объеме не менее 30 м³ в процессе обезуглероживания, который подается для компенсации тепловых потерь, либо нагрев;
- увеличение времени обезуглероживания до 25 мин.;
- использование раскислителей и легирующих с содержанием [C] менее 0,01%;
- применение оптимального количества пробоотборников и термопар после этапа обезуглероживания (АЦВ, УДМ, УНРС);
- при поступлении плавов на УДМ осуществляют перемешивание стали через донные фурмы и верхнюю фурму с течением времени более 3 минут для обеспечения жидкоподвижности шлака по всей площади ковша;
- при перемешивании стали через донную и верхнюю фурму производят ввод кальцийсодержащей порошковой проволоки со скоростью ввода более 2 м/с;

- продолжительность перемешивания стали через донную и верхнюю фурму по окончании отдачи кальцийсодержащей проволоки составляет более 3 минут.
- подготовленный металл подается на УНПС с температурой, позволяющей осуществлять разливку в интервале 1525 – 1540°С ($T_L = 1480^{\circ}\text{C}$).

Контроль параметров, технологических приемов, материалов на АЦВ и УДМ позволили на опытных выборках плавок получить требуемое содержание [C] и [S] в маркировочных пробах (рис. 6, 7).

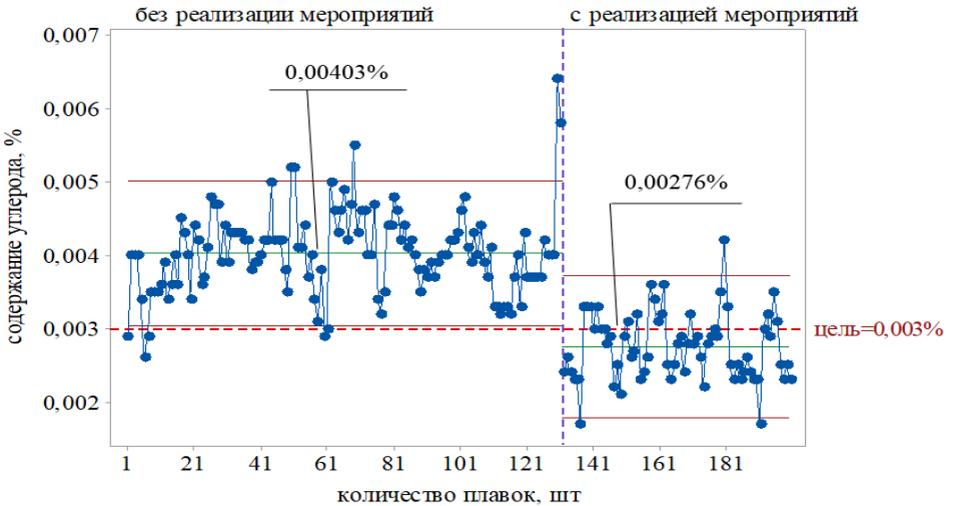


Рисунок 6 – Сравнительный анализ содержания углерода в готовой стали по существующему и предлагаемому режимам



Рисунок 7 – Сравнение результатов работы по традиционной технологии и после оптимизации технологического режима десульфурации

Полученные результаты исследований и опытно-промышленного опробования выплавки низкоуглеродистого, низкосернистого металла позволили рекомендовать ряд технологических приемов к существующей технологической схеме производства стали особо значимой для электротехнической отрасли.

Заключение

1. Проведены исследования возможности глубокого рафинирования металлического расплава по углероду и сере до уровня 0,003% и 0,002% соответственно на действующем оборудовании КЦ-1 ПАО «НЛМК». Рассматривались режимы производства ЭИС на следующем технологическом оборудовании: кислородном конвертере, агрегате «Печь-ковш», циркуляционном вакууматоре с возможностью подачи газообразного кислорода, который поступает для компенсации тепловых потерь, установке доводки металла, оборудованного продувочными устройствами и системами подачи порошковой проволоки. Учитывались такие параметры как окисленность металла и шлака на выпуске из конвертера, начальное содержание углерода в расплаве, режим рафинирования металла на этапе вакуумной обработки, включая интенсивность подачи лифт-газа, продолжительность и качество перемешивания шлака, времени задачи кальцийсодержащей проволоки и т. д.
2. Разработан режим глубокого обезуглероживания расплава на АЦВ, где одним из критериев обеспечения низкого содержания углерода является увеличение поверхности раздела металл-газовая фаза достигаемое за счет пузырькового режима путем снижения интенсивности подачи лифт-газа (в рассматриваемых условиях) с 140 м³/ч до 80 м³/ч. Использование потенциала металла (Si ≈ 3,0%, Al ≈ 1,0%) позволило перевести окислительный шлак в восстановительный по окончании вакуумирования с содержанием FeO в шлаке до значений менее 0,50%, и, как следствие, обеспечить условия проведения глубокой десульфурации расплава на последующем переделе – УДМ. Наибольшее влияние на удельные магнитные потери оказывает содержание серы в расплаве (примерно в 1,75 раза), чем углерод, что в условиях ПАО «НЛМК» является более достижимым с технологической точки зрения для обеспечения требуемых свойств рассматриваемой стали.
3. Использование разработанных технологических приемов позволили освоить производство новой марки ЭИС M250-50A с низкими удельными магнитными потерями. Выход годного увеличился в два раза относительно начального состояния. Уровень магнитных свойств 2,38 – 2,47 Вт/кг при требовании не более 2,5 Вт/кг.
4. Полученные результаты имеют важное практическое значение поскольку в ПАО «НЛМК» разработанные технологические режимы успешно используются при освоении новых марок ЭИС класса High grades (M230-50A, M210-35A) и High frequency (NO).
5. Годовой экономический эффект от внедрения результатов диссертационной работы по фактической отгрузке холоднокатаного листа электротехнической изотропной марки стали M250-50A в 2023 году составил около 50 млн. рублей.
6. Полученные в работе результаты создали возможность проведения импортозамещения высокоэффективных марок ЭИС на российском рынке, что в свою очередь способствует технической, технологической и энергетической

безопасности Российской Федерации, что вносит существенный вклад в экономику страны.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

1. Морозов, А.В. Разработка технологии производства высоколегированной ЭИС с низкими удельными магнитными потерями и высокой адгезией электроизоляционного покрытия / А.В. Морозов, В.А. Лавров, А.А. Саитгараев [и др.] // Сталь. – 2022. – №6. – С. 9 – 14;
2. Морозов, А.В. Легированная высокопроницаемая ЭИС, поставляемая в полуготовом состоянии (технология «Semi-process») / А.В. Морозов, В.А. Лавров, А.А. Саитгараев [и др.] // Сталь. – 2022. – №7. – С. 13 – 18;
3. Дегтев, С.С. Совершенствование технологии конвертерного производства электротехнической изотропной стали с низким содержанием углерода. Сообщение № 1 / С.С. Дегтев, В.А. Лавров, А.А. Саитгараев [и др.] // Сталь. – 2022. – №10. – С. 17 – 25;
4. Саитгараев, А.А. Анализ и совершенствование технологии производства электротехнической изотропной стали с низким содержанием углерода в условиях конвертерного производства. Сообщение №2 / А.А. Саитгараев, В.А. Лавров, С.С. Дегтев [и др.] // Сталь. – 2022. – №12. – С. 15 – 25;
5. Саитгараев, А.А. Анализ и совершенствование технологии производства электротехнической изотропной стали с низким содержанием серы в условиях конвертерного производства / А.А. Саитгараев, С.С. Дегтев, В.А. Лавров [и др.] // Тяжелое машиностроение. – 2022. – №11–12. – С. 27 – 35;
6. Морозов, А.В. Электротехническая изотропная сталь с высокой магнитной индукцией и магнитной проницаемостью (ЭИС класса «High permeability steel») / А.В. Морозов, С.С. Дегтев, В.А. Лавров, А.А. Саитгараев [и др.] // Сталь. – 2023. – №1. – С. 14 – 21;
7. Саитгараев, А.А. Совершенствование технологии конвертерного производства электротехнической изотропной стали с низким содержанием углерода. Сообщение № 3 / А.А. Саитгараев, В.А. Лавров, С.С. Дегтев [и др.] // Сталь. – 2023. – № 12. – С. 14 – 23;
8. Патент № 2792901 Российская Федерация, МПК C21C5/28 (2006.01) C21C7/10 (2006.01). Способ производства электротехнической изотропной стали : № 2021134246/05 (072417) : заявлено 23.11.2021 : опублик. 28.03.2023 / Саитгараев А.А., Гушин И.В., Дегтев С.С., Ковалев Д.А., Мощенко М.Г., Ильичев В.С., Сумин А.А., Колетвинов К.Ф., Пономарев Ю.С. – 7 с.

Автор благодарен:

- доктору технических наук, профессору, профессору СТИ НИТУ МИСИС Семину Александру Евгеньевичу за консультации и рекомендации по ряду вопросов при подготовке статей и выполнении диссертационной работы;

- начальнику управления технического развития продаж ПАО «НЛМК», кандидату технических наук Дегтеву Сергею Сергеевичу за организацию при выполнении заводских исследований, проведения экспериментов, ценные замечания в ходе оформления диссертационной работы.