

На правах рукописи



Исаев Михаил Константинович

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОВШЕВОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ ПРИ
ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОРОШКОВОЙ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОВОЛОКИ**

2.6.2. Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Магнитогорск – 2026

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова».

Научный руководитель:

Бигеев Вахит Абдрашитович

доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Семин Александр Евгеньевич

доктор технических наук, профессор, профессор кафедры металлургии и металловедения им. С.П. Угаровой Старооскольского технологического института им. А.А. Угарова (филиала) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Бакин Игорь Валерьевич

кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры материаловедения и физико-химии материалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград

Защита состоится «15» декабря 2026 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.324.01 созданного на базе ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», по адресу: 455000, г. Магнитогорск, проспект 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 «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор технических наук, профессор

Мезин
Игорь Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Постоянный рост требований к служебным свойствам металлопроката делает достижение высокой чистоты стали по неметаллическим включениям главенствующей задачей, поскольку для современных прецизионных сплавов в напряженных узлах именно концентрация, фазовый состав и геометрия включений лимитируют механическую прочность. Прямая корреляция этих параметров с ресурсом конечной продукции и устойчивостью разливки с прокаткой очевидна.

Кальцийсодержащие материалы регулируют параметры неметаллических включений на этапе ковшевой обработки. Введение кальция в стальную расплав трансформирует высокотемпературные глиноземистые частицы, из-за чего образуются алюминаты кальция с пониженной температурой плавления и сферической морфологией. Интенсифицируется ассимиляция включений шлаковой фазой. Вероятность засорения погружных стаканов падает. Устойчивость непрерывной разливки сохраняется.

Для ковшевой обработки стали применяют кальцийсодержащие реагенты - металлический кальций, силикокальций, порошковые проволоки с разными наполнителями и феррокальций, но кальциевая обработка оказывается малоэффективна. Высокая химическая активность кальция и существенное давление его насыщенного пара при температурах жидкой стали задают главное ограничение: потери элемента значительны. Большая доля вводимого кальция расходуется на реакции с кислородом, серой или шлакообразующими компонентами; частично металл теряет его из-за испарения. Усвоение кальция сталью снижается.

Кальций вводят порошковой проволокой. Результат зависит от состава наполнителя, толщины стальной стенки, массы реагента на метр длины и глубины погружения в расплав. Если оболочка раскрывается на малой глубине, возникает пироэффект. Это ведет к усиленной дегазации, разбрызгиванию жидкой стали и перерасходу кальция.

Степень изученности влияния физико-химической природы кальцийсодержащих реагентов и геометрии порошковой проволоки на кинетику перехода кальция в сталь остается открытым вопросом. Промышленное внедрение этих материалов достаточно широко. Разработка инновационных составов, которые повышают предсказуемость поведения активного элемента при ковшевой обработке и увеличивают коэффициент его усвоения жидкой сталью, сохраняет свою актуальность.

Получение материалов на основе кальция из системы Ca-Si с кремнийсодержащим техногенным сырьем - перспективное направление. Эффективность раскисления и модифицирования стали кальцием повышается, поскольку такие соединения вовлекают в цикл вторичные ресурсы металлургического производства. Подобный подход подтверждает приверженность ресурсосбережению и экологической безопасности.

Актуальная задача материаловедения распадается на три направления: синтез кальцийсодержащих композиций для ковшевой обработки стали, анализ разрушения порошковой проволоки с кальциевым наполнителем и корреляция между коэффициентом усвоения кальция, характеристиками шихты и конструктивом оболочки. Практическое следствие решения этой технической проблемы - разработка режимов ковшевого рафинирования. От результатов этих изысканий зависят качественные показатели готового металлопроката.

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FZRU-2026-0003).

Степень разработанности темы исследования

Вопросы повышения качества стали за счет снижения загрязненности неметаллическими включениями на протяжении многих десятилетий являются одним из наиболее актуальных направлений исследований в области ковшевой обработки стали. Существенный вклад в развитие теории рафинирования стали, процессов раскисления, десульфурации и модифицирования неметаллических включений внесли отечественные и зарубежные ученые: А.М. Самарин, Д.А. Дюдкин, В.А. Кудрин, Бойченко Б.М, В.И. Явойский, А.М. Бигеев, К.В. Григорович, Л.И. Леонтьев, А.Н. Смирнов, Г.К. Моисеев, Г.Н. Еланский, К.Н. Вдовин, С.А. Ботников, В.Е. Роцин, Г.М. Ицкович, А.Б. Сычков, Г.М. Бельченко, R.J. Fruehan, Q. Zhang и другие исследователи.

В работах этих исследователей выведены закономерности образования неметаллических включений при выплавке и ковшевой обработке стали. Изучено взаимодействие кальция с кислородом, серой и оксидными фазами. Практически подтверждена высокая эффективность кальцийсодержащих материалов при модифицировании тугоплавких оксидов алюминия. Введение кальция в расплав ведет к образованию алюминатов кальция с округлой морфологией - низкотемпературных фаз. Снизилась доля неметаллических включений, одновременно улучшилась разливаемость стали.

Методикам введения кальция в расплавленную сталь посвящена обширная литература. Изучают чистый кальций в компактной форме, сплавы кальция с кремнием, кальция с железом и наполненные кальцием порошковые проволоки. Ввод в нижние горизонты металлической ванны наиболее результативен, по имеющимся данным, именно проволокой с порошкообразным наполнителем. Эта технология минимизирует потери кальция на угар и испарение.

В публикациях А.Д. Хорошилова, А.И. Зайцева, Н.В. Алалыкина, Е.А. Казачкова, И.В. Рябчикова, Н.А. Зюбана, И.В. Бакина и ряда других авторов отмечен рост числа работ по ассимиляции кальция при ковшевой обработке расплава. Тема распространена, но многие

детали реакции предлагаемых реагентов с жидкой сталью остаются невыясненными. Отсюда потребность в новых исследованиях. Степень усвоения расплавом задана типом кальциевого соединения в наполнителе и его физико-химическими свойствами. Решение проблемы немонотонно: среди факторов, прямо влияющих на итоговые параметры, - концентрация активного элемента в подаваемой проволоке и специфика ее введения в объем металла, причем растворимость вводимых соединений жестко связана с качеством готового стального продукта.

В работах по этой теме авторы сосредоточены на определении итоговых показателей усвоения кальция и влиянии неоднородных наполнителей на свойства стали. Кинетика растворения кальцийсодержащей порошковой проволоки в расплаве описывается гораздо реже. Влияние толщины внешнего металлического покрытия, погонной массы наполнителя и ферростатического давления жидкого металла на вскрытие проволоки и поведение кальция изучено в наименьшей мере.

Выделение оптимизации кальций-кремниевых композиций системы Ca-Si в отдельное направление исследовательской деятельности оправдано, поскольку силикокальций марки СК30, широко применяемый в промышленности, изучен недостаточно. Влияние фазового состава, тепловых характеристик, парциального давления паров кальция и поведения этих материалов при ковшевой обработке стали остается непроработанным. Сведения о составах, обогащенных кремнием и содержащих стабильные интерметаллиды Ca-Si, для повышения эффективности модифицирования практически отсутствуют.

Научных и технических работ по применению техногенных источников кремния в синтезе кальциевых соединений для металлургии мало. Вовлечение кремниевых отходов в производственный цикл - актуальная научно-техническая задача, от ее решения напрямую зависит повышение ресурсной эффективности в металлургии и снижение антропогенного давления на экосистемы.

Обзор предшествующих разработок в изучаемой области фиксирует заметный корпус трудов, связанных с раскислением и модифицированием стали кальцием. Но отдельные звенья этой проблематики отличаются незавершенностью. К ним причислены закономерности диссоциации композитной порошковой проволоки с кальцием, зависящие от ее внутреннего строения; количественные оценки влияния фазовых превращений в препаратах из ряда Ca-Si на итоговый процент поглощения кальция металлом; обоснование изготовления новых сплавов, несущих кальций и полученных из отходов промышленности, насыщенных кремнием. Разрешение этих вопросов соединяется с теоретической и практической важностью - предопределена траектория изложенного в работе поиска.

Цель работы

Исследование нацелено на интенсификацию использования кальцийсодержащих реагентов при ковшевой обработке. Ассимиляция кальция жидким металлом раскрывается через механизмы взаимодействия. Оптимизируются методы ввода реагента. Разрабатывается инновационный сплав на основе кальция марки СК60, синтезируемый по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

1. исследовать физико-химические закономерности поведения кальцийсодержащих материалов при вводе порошковой проволоки в жидкую сталь;
2. исследовать влияние состава наполнителя порошковой проволоки и параметров обработки на степень усвоения кальция жидким металлом;
3. разработать новый кальцийсодержащий сплав СК60 на основе метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза;
4. исследовать закономерности протекания СВС-процессов при получении сплава СК60, его структуру и свойства;

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются процессы ковшевой обработки стали кальцийсодержащими материалами, обеспечивающие модифицирование неметаллических включений и повышение качества металлопродукции.

Предметом исследования являются физико-химические свойства кальцийсодержащих материалов системы Ca-Si, закономерности растворения кальцийсодержащей порошковой проволоки в жидкой стали, процессы усвоения кальция металлом, а также технологические параметры получения и применения нового кальцийсодержащего сплава СК60, изготовленного с использованием техногенного кремнийсодержащего сырья.

Научная новизна работы:

1. Установлены закономерности возникновения пироэффекта при вводе кальцийсодержащей порошковой проволоки, обусловленного совместным воздействием нагрева и снижения горячей прочности металлической оболочки, формирования парогазовой фазы кальция и изменения ферростатического давления по глубине расплава. Показано, что увеличение толщины металлической оболочки с 0,4 до 0,5 мм при соответствующем снижении коэффициента заполнения и линейного содержания кальция обеспечивает увеличение расчетной глубины раскрытия оболочки и высвобождения кальция на 2,48 м в глубину металлической ванны. Промышленными испытаниями подтверждено повышение коэффициента усвоения кальция на 3,1 % и практически полное устранение проявлений пироэффекта.

2. Установлены закономерности влияния формы кальцийсодержащего наполнителя и химического состава стали на эффективность усвоения кальция. Показано, что переход от гранулированного к стержневому кальциевому наполнителю при увеличении коэффициента заполнения проволоки с 18 до 26 % обеспечивает повышение степени усвоения кальция с 42,4 до 72,0 % и снижение его среднего расхода с 7,9 до 5,9 кг на плавку.

3. Разработан новый кальцийкремниевый сплав СК60, получаемый методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на основе техногенного кремнеземсодержащего сырья и кальция металлического.

4. Установлены закономерности формирования структуры и фазового состава сплава СК60 в зависимости от параметров СВС-процесса и состава исходной шихты.

Практическая значимость работы

1. Разработаны конструктивные и технологические решения по повышению эффективности применения кальцийсодержащей порошковой проволоки при ковшевой обработке стали. Установлены рациональные параметры конструкции проволоки, обеспечивающие повышение степени усвоения кальция и снижение вероятности возникновения пироэффекта.

2. Разработан способ получения кальций-кремниевого сплава СК60 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и определены рациональные параметры процесса: давление аргона 50 ати, давление формования шихты 5-10 МПа и содержание кальция в шихте не менее 60 %. Полученный сплав характеризуется содержанием кальция 55-65 % и преимущественным формированием фазы CaSi.

3. На основе сплава СК60 изготовлена кальцийсодержащая порошковая проволока с линейным содержанием кальция 108 г/м против 76 г/м для промышленной проволоки с наполнителем СК30. Промышленные испытания в условиях АО «ЕВРАЗ НТМК» подтвердили возможность снижения расхода проволоки со 110 до 67 кг на плавку и длины вводимой проволоки с 250 до 170 м при сохранении коэффициента усвоения кальция на уровне серийной проволоки.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработаны научно-технические решения по повышению эффективности применения кальцийсодержащих материалов при внепечной обработке стали, обеспечивающие повышение степени усвоения кальция и снижение его удельного расхода.

2. Результаты лабораторных и промышленных исследований применения различных кальцийсодержащих материалов для внепечной обработки стали, подтверждающие возможность повышения эффективности усвоения кальция.

3. Технология получения нового кальцийкремниевого сплава СК60 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

4. Закономерности протекания СВС-процессов при получении сплава СК60, особенности формирования его структуры и фазового состава.

5. Результаты промышленного применения сплава СК60 в составе кальцийсодержащей порошковой проволоки при обработке стали.

Методология и методы исследования

Относящиеся к уровню теории представления выступают основой. К рассмотрению принимаются концепции касающихся ковшевой доводки стали технологических операций, которые определяют сущность и содержание физико-химических трансформаций. Тщательный анализ осуществлен относительно наблюдающихся в металлургических расплавах закономерностей. Подробно принимаются к рассмотрению принципы влияния кальция на включения из разряда «неметаллические» для их модификации в дальнейшем. Задействованы и положения, которые отражают механизм перехода реагентов из группы «кальцийсодержащие» в стальную жидкую фазу.

Рассчитанная на успешное разрешение намеченных задач методологическая основа охватывает 3 элемента: исследовательскую работу с теоретическим уклоном, проводимую в цехе апробацию и эксперимент, который осуществляется в лабораторных условиях.

Доскональный разбор российских и зарубежных научно-технических публикаций позволил понять, что сейчас происходит в этой области. В обзор вошли модифицирование стали кальцием, реагенты на его основе и методы производства проволоки порошкового типа.

Термодинамический анализ дал физико-химические параметры материалов с кальцием. Тем же методом разобрали фазовые диаграммы системы Ca-Si. Температуры образцов взяли из экспериментов.

Далее, с помощью вычислительного моделирования и прикладных расчётов проанализировано то, как кальций переходит из порошковой проволоки в расплав. Отталкивались от температуры материала проволоки и упругости паров кальция. В расчет брался и напор от столба жидкой стали.

На лабораторных стендах исследуют растворение металлической проволоки. Зарегистрировали газовыделение. Высокотемпературные металлургические эффекты регулируются кальциевыми добавками.

Композит получили методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Оценка тепловых характеристик реакции дала возможность проследить динамику процесса: измеряли скорость продвижения фронта реакции. Меняя состав шихты, проверили, насколько устойчив синтез.

Применённые методики выявили особенности строения веществ и их фазовое состояние. Чтобы изучить полученные соединения, объединили металлографию, определение физико-механических параметров образцов и оценку их химического состава.

На опытно-промышленных испытаниях и серийном выпуске действующего сталеплавильного комбината проверили характеристики, заложенные при внедрении кальцийсодержащих порошковых проволок с разной рецептурой наполнителей. Для этого понадобилось оценить ритмичность цикла и параметры модифицирующего воздействия на металл. Эффективность считали по усвоению кальция.

Для обработки эмпирических данных использовались математико-статистические методы. Проведен сравнительный анализ, итоговые показатели представлены графиками.

Закономерности поведения кальцийсодержащих соединений в ковше устанавливали не одним методом, а связкой теоретических построений, лабораторных опытов и промышленных проб. Такое сочетание позволило проверить режимы обработки по составу металла и неметаллических включений.

Степень достоверности результатов исследования

Объективно сравнили выводы с современными научными представлениями о том, как сталь рафинируется в ковше. Обобщение охватило итоги теоретических изысканий, результаты лабораторных и опытно-промышленных тестирований. Методика системного анализа данных, которые были получены из экспериментальных протоколов, подтверждает то, что выдвинутые гипотезы верны. Выборка обладает репрезентативным характером и применима к соответствующему анализу.

Методологическая база настоящего исследования объединяет теорию металлургических процессов, термодинамику многокомпонентных систем и понятийно-терминологический аппарат самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Дополнительно она опирается на современные взгляды о том, каким образом кальций реагирует с жидкой сталью и неметаллическими включениями.

Экспериментальная часть выполнена на сертифицированном оборудовании. Именно применение аттестованных приборов обеспечивает достоверность полученных результатов. Измеренные показатели согласуются с опубликованными данными отечественных и зарубежных исследователей, поскольку соответствуют современным представлениям о кинетике растворения кальцийсодержащих соединений в расплавах стали.

В процессе эксплуатации металлургических агрегатов проведена серия опытно-промышленных и промышленных испытаний порошковой проволоки, содержащей кальций, с наполнителями различных типов. Полученные данные подтвердили корректность ключевых закономерностей, установленных в лабораторных экспериментах.

Валидность сформулированных выводов следует из отсутствия противоречий между материалами теоретического анализа, лабораторной проверки и опытного производства. Стабильная воспроизводимость выявленных закономерностей работы порошковой проволоки с кальцием при различных условиях раскисления и модификации стали свидетельствует о дополнительном свойстве данного материала. Сформулированные заключения непротиворечивы.

Выводы и применимые к практике рекомендации получены посредством обработки значительного массива эмпирических данных, накопленных в ходе лабораторных экспериментов и производственных обследований. Принципиальная обоснованность умозаключений подкреплена опытной проверкой внедренных технологических решений.

Апробация результатов работы

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных, всероссийских и региональных научно-технических конференциях, посвященных вопросам металлургии, материаловедения и ковшевой обработки стали.

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на научно-технических конференциях: «Чистая сталь: от руды до проката - 2020» (Москва, 2020 г.); «Физико-химические основы металлургических процессов (ФХОМП-2022)» (Выкса, 2022 г.); «Современные проблемы электрометаллургии стали» (Челябинск, 2024 г.); Научно-практическая школа для молодых металлургов (Выкса, 2024 г.); «Физико-химические основы металлургических процессов (ФХОМП-2025)» (Екатеринбург 2025); «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (Магнитогорск, 2026 г.).

Основные результаты исследований получили положительную оценку специалистов научного сообщества и представителей металлургических предприятий, а также были использованы при проведении опытно-промышленных и промышленных испытаний кальцийсодержащих материалов и порошковой проволоки для ковшевой обработки стали.

Отдельные результаты работы использованы при разработке технических решений в области получения кальцийсодержащих материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, что подтверждается патентом Российской Федерации на изобретение «Реактор для получения тугоплавких неорганических соединений и композиционных материалов на их основе».

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией

Российской Федерации, получен патент по результатам диссертационных исследований по СВС-процессам создания новых кальцийсодержащих материалов.

Личный вклад автора

Автором выполнены анализ научно-технической литературы по теме исследования, постановка целей и задач работы, проведение лабораторных и промышленных исследований, обработка и анализ полученных результатов.

Автор принимал непосредственное участие в разработке инженерной модели поведения кальцийсодержащей порошковой проволоки в расплаве стали, в проведении исследований процессов усвоения кальция жидким металлом, разработке технологии получения сплава СК60 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а также в организации и проведении его промышленных испытаний. Получен патент на «Реактор для получения тугоплавких неорганических соединений и композиционных материалов на их основе» № 2844323, Рос. Федерация. № 2024130200; заявл. 07.10.2024; опубл. 28.07.2025.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников и приложений.

Работа изложена на 177 страницах машинописного текста, содержит 48 рисунков, 27 таблиц и одно приложение. Список использованных источников включает 112 наименований отечественных и зарубежных публикаций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе были изучены основные кальцийсодержащие материалы, применяемые при ковшевой обработке стали, способы получения металлического кальция и силикокальция, а также способы ввода кальция в жидкий металл.

Кальций эффективно модифицирует неметаллические включения, переводя тугоплавкие глиноземистые включения в более легкоплавкие алюминаты кальция, это способствует улучшению разливаемости стали, однако сам кальций имея высокую химическую активность и низкую температуру плавления сталкивается с проблемой потери активного вещества при хранении, транспортировке и высоким давлением насыщенного пара кальция.

Электролитический и алюмотермический – два способа получения металлического кальция. Электролиз обеспечивает высокую чистоту кальция (98,5–99,9 % и выше), но отличается высокой энергоемкостью. Алюмотермический способ характеризуется меньшими энергозатратами, однако получаемый кальций содержит больше примесей.

Силикокальций в основном применяется и производится только СК30 силикокальций СК30 и СК40. Установлено, что фазовая и химическая неоднородность силикокальция приводит к изменчивости содержания активного кальция и его усвоения при обработке стали.

Рассмотрены способы ввода кальция в сталь, основной – в виде наполнителя порошковой проволоки. Порошковая проволока может отличаться диаметром, толщиной оболочки, наполнителем оболочки, коэффициентом заполнения и видом наполнителя.

Применение монолитного кальция способно повысить стабильность подачи кальция, снизить его окисление и интенсивность пиротехнического эффекта. Современные проволоки имеют диаметр 9–14 мм, а одним из основных параметров их эффективности является линейное содержание кальция.

Анализа литературы и промышленного применения кальцийсодержащей проволоки показал, что существующие кальцийсодержащие материалы не обеспечивают устойчивого усвоения кальция. Выявлена недостаточная изученность процессов нагрева, разрушения и растворения порошковой проволоки, а также влияния фазового состава материалов системы Ca-Si на эффективность кальциевой обработки. Определена необходимость совершенствования кальцийсодержащих материалов и технологий их применения.

Во второй главе были исследованы термические свойства металлического кальция и сплава СК30, методом TG/DTG/DSC на синхронном термическом анализаторе STA 449 F3 Jupiter в атмосфере воздуха и аргона при температурах до 1200 °С. При этом регистрировали изменение массы образцов и тепловые эффекты, возникающие при нагреве, полученные термограммы представлены на рисунке 1.

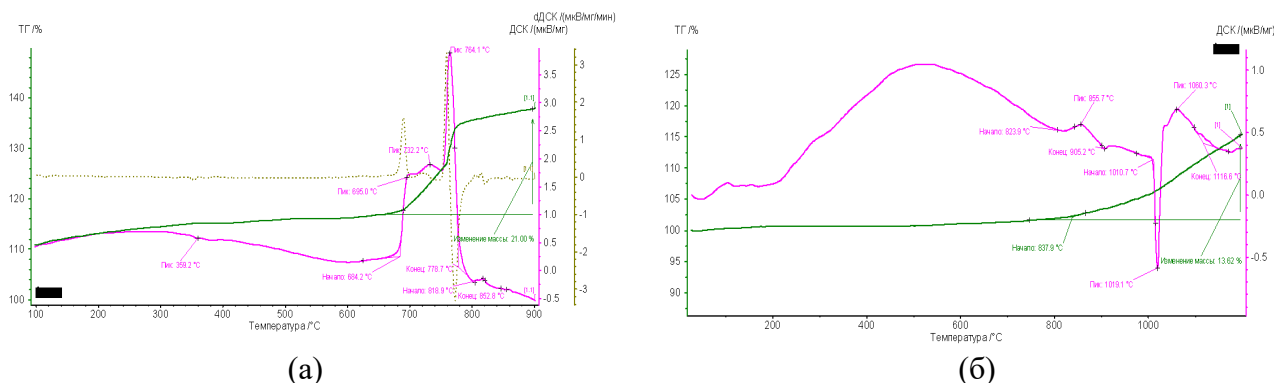


Рисунок 1 – Термограммы металлического кальция (а) и сплава СК 30 (б)

Вначале было рассмотрено поведение металлического кальция. При нагреве даже в атмосфере аргона наблюдалось увеличение массы образца, которое составило около 21 %. Наиболее выраженные термические изменения происходили в диапазоне 684,2–778,7 °С. Дополнительный тепловой эффект был зафиксирован при 818,9–852,8 °С и связывался с плавлением кальция.

Затем аналогичные исследования были проведены для сплава СК30. В данном случае основные термические эффекты наблюдались при более высоких температурах — 823,9–905,2 и 1010,7–1116,6 °С. Прирост массы составил 13,62 %. Полученные результаты позволили перейти

к рассмотрению поведения кальцийсодержащего материала непосредственно при вводе порошковой проволоки в жидкую сталь.

Далее рассматривались процессы, протекающие во время растворения порошковой проволоки. Для анализа и возможности прогнозирования пироэффекта, который в свою очередь сопровождается большим угаром кальция. После ввода в металл стальная оболочка нагревается и постепенно теряет прочность, после чего происходит ее разрушение и выход наполнителя в жидкую сталь, однако в случае с кальцийсодержащей проволокой, параллельно с нагревом кальция происходит его испарение и образование парогазовой фазы, развитие которой может способствовать разрыву размягченной от температуры стали оболочки, в связи с этим кальций может высвободиться из оболочки локальным взрывом и тем самым спровоцирует выброс брызг металла из ковша.

На следующем этапе был предложен расчетный подход, в котором момент разрушения оболочки определялся соотношением внутреннего давления кальция и сопротивления оболочки внутреннему давлению. В расчетах учитывалось снижение прочности оболочки при нагреве, увеличение ферростатического давления с глубиной и изменение скорости повышения внутреннего давления при различном линейном содержании кальция.

Расчеты показали, что проволоки с толщиной 0,4 и 0,5 мм и содержанием кальция 70–110 г/м, при увеличении толщины оболочки на 0,1 мм заглубляются примерно на 2,48 м. Полученные результаты представлены на рисунке 2 были проверены при промышленной апробации проволоки с оболочкой толщиной 0,5 мм в результате которой коэффициент усвоения кальция увеличился на 3,1 %, при этом пироэффект, выбросы расплава и разрушение оболочки не наблюдались.

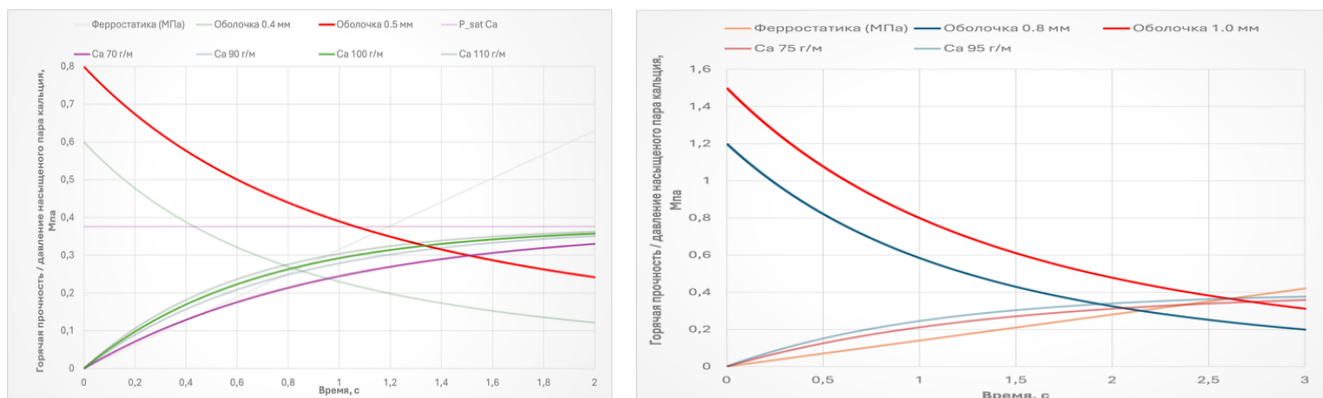


Рисунок 2 - Расчетные модели высвобождения кальция из проволоки с оболочкой 0,4-0,5 мм и 0,8-1 мм

В третьей главе проведено физическое моделирование в 120 кг индукционной печи порошковой проволоки с различными кальцийсодержащими наполнителями, а так же был проведен анализ промышленных испытаний кальций содержащей проволоки.

Для понимания как разные кальций содержащие модификаторы усваиваются в стали и модифицируют НВ с целью снижения затрат на обработку стали были проведены физическое моделирование растворения проволоки в индукционной печи вместимостью 120 кг.

Для моделирования использовали плавки массой около 65 кг. Выплавку проводили в индукционной печи, после чего расплав раскисляли алюминием и обрабатывали порошковой проволокой с различными модификаторами. Были исследованы СК30, металлический кальций и несколько комплексных модификаторов. После разливки из полученных образцов проводили металлографический анализ, определяли содержание неметаллических включений и размер зерна.

При сравнении результатов по неметаллическим включениям для всех исследованных модификаторов наблюдалась тенденция к их снижению. При этом в условиях крупнолабораторного эксперимента усвоение кальция оставалось невысоким из-за мылой глубины расплава поэтому для оценки работы кальциевой проволоки были проведены промышленные испытания.

Проведя физическое моделирование было принято решение сравнить кальциевую проволоку с гранулированным и стержневым металлическим кальцием, с целью определения влияния формы наполнителя на фактический результат. Данные полученные в результате анализа массива плавков предсатлены в таблице 1.

Таблица 1 - Сравнение проволоки с гранулированным и стержневым наполнителем при выплавке 09Г2С

Параметры проволоки	ПП Са гранулы	ПП Са стержень
Коэффициент заполнения, %	18	26
Содержание кальция в 1 погонном метре, гр.	60-65	90-95
Усредненный расход кальция на плавку, кг	7,9	5,9
Среднее содержание кальция на УНРС, %	0,00085	0,001146
Усредненный коэффициент усвоения кальция, %	42,4	72,0
Удельный расход проволоки на плавку, кг	43,2	22,9

Таким образом, переход от гранул к кальциевому стержню позволил увеличить усвоение кальция сталью на 29,6%.

Рассмотрели влияние химического состава стали проведя анализ промышленных плавкок сталей 08ПС и 08Ю с низким содержанием кремния. Среднее усвоение кальция при их обработке составило 13,2 %, что значительно ниже полученного для стали 09Г2С. При этом содержание кремния рассматривалось не как самостоятельный показатель, а совместно с содержанием кислорода и серы, условиями раскисления, состоянием шлака и способом ввода кальция.

Завершающей частью главы стали промышленные испытания проволоки с наполнителями СК30 и СК40 (механическая смесь СК30 + Ca_{мет.}). Для СК30 и СК40 коэффициент усвоения изменялся в широких пределах в зависимости от условий конкретного предприятия таблица 2.

Таблица 2 - Результаты испытаний проволоки с наполнителем силикокальций

Предприятие	Наполнитель	Коэффициент заполнения, %	Опытная проволока, %
АО «ЕВРАЗ НТМК»	СК30	58,5	6,39
ПАО «ММК»	СК30	59,3	9,9
АО «ВМЗ»	СК40	56,5	14,95

Для металлического кальция в большинстве испытаний получены более высокие значения усвоения, что связано с введением кальция в активной металлической форме таблица 3.

Таблица 3 - Результаты испытаний проволоки с наполнителем «Кальций металлический»

Предприятие	Коэффициент заполнения, %	Штатная проволока, %	Опытная проволока, %
ПАО «Северсталь»	26	>50	72
ПАО «ММК»	27–32	8,83	11,53
АО «ВМЗ»	20–25,3	15,45	15,31

В четвертой главе разработана новая технология получения кальций-кремниевго сплава с повышенным содержанием кальция — СК60, методом СВС синтеза, имеющего в своем составе моносилицид кальция CaSi, характеризующегося значительно более высокой температурой плавления по сравнению с металлическим кальцием. И проведены опытные испытания проволоки с новым сплавом СК60.

Для повышения эффективности обработки стали, при рассмотрении системы Ca-Si рисунок 3 была выбрана область состава около 60 % Ca и 40 % Si, соответствующая образованию моносилицида кальция CaSi с температурой плавления около 1300 °С. По сравнению с традиционным СК30 такой состав сочетает более высокое содержание кальция с большей термической устойчивостью силицидной фазы, что должно снижать преждевременное испарение кальция при вводе проволоки в металл.

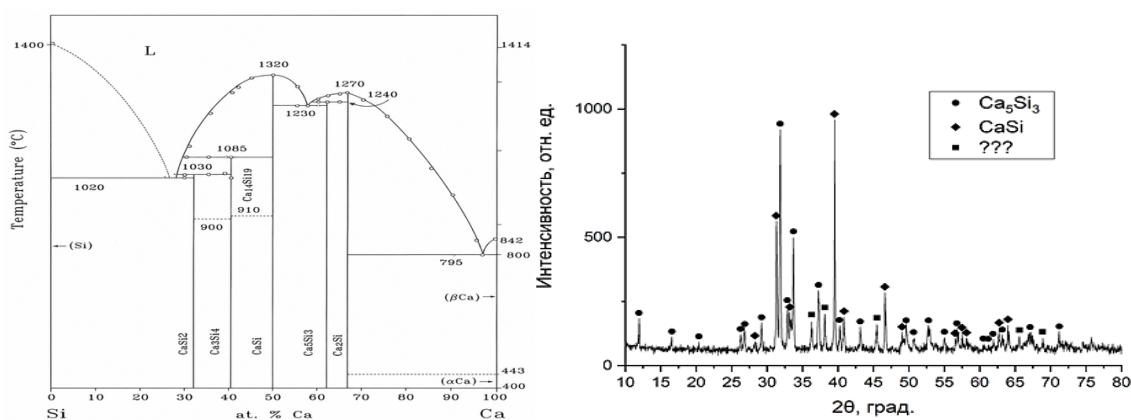


Рисунок 3 Диаграмма состояния системы Ca-Si и Типичная рентгенограмма сплава СК-60

Провели термический анализ нового сплава СК60 и СК74 термограммы нагрева представлены на рисунке 4. В зоне высоких температур DSC-кривой у состава СК74 характер

тепловых процессов неоднозначен. Регистрируется последовательность максимумов при 1024,5; 1062,8; 1104,0; 1138,7 и 1161,5 °С. Для СК60 картина иная: в аналогичном участке шкалы детектируется единственный, ясно выраженный пик при 1022,1 °С. Тепловые сигналы образца СК74, в отличие от СК60, распределены в существенно более расширенной области.

Дальнейшее увеличение доли кальция сдвигает основной экзотермический сигнал в область более высоких температур. Явный сдвиг зафиксирован с 835,4 °С до 870,1 °С. В случае перехода к составу СК 74 от марки СК60, происходит изменение характера термического отклика (на DSC-кривой возникает ряд событий в достигающей 1161,5 градусов Цельсия высокотемпературной зоне).

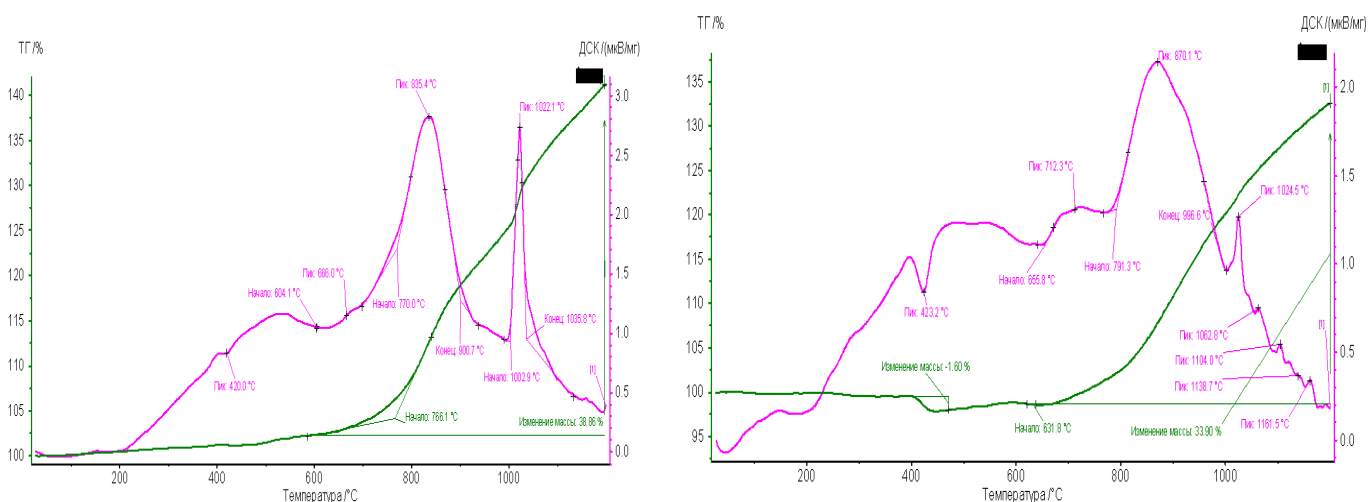


Рисунок 4 – Термограмма, отражающая нагрев сплавов СК60 и СК74

Лабораторные образцы материала делали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в реакторе. На этой установке провели основные эксперименты и подобрали условия, при которых процесс идёт стабильно. Изучили, как на ход синтеза влияют давление аргона и состав шихты. Исходные компоненты - гранулированный кальций и мелкодисперсный кремний. Для синтеза сконструировали промышленный СВС-реактор, на конструкцию получен патент РФ № RU 2 844 323 С1.

Относительно состава СК60 вышли на устойчивый режим СВС. Заметно влияли на процесс исходная плотность шихты и рабочий диапазон давления прессования.

В промышленных условиях СК60 в ООО «НТПФ «Эталон» получили такие характеристики: кальция около 60 %, кажущаяся плотность примерно 1,5 г/см³, пористость около 35 %. Химический состав приведён в таблице 4. Рентгенофазовый анализ показал кальций-кремниевые соединения с преобладанием фазы CaSi. Результаты в полной мере согласуются с избранным направлением смены состава системы Ca-Si.

Таблица 4 - Химический Анализ полученных результатов СВС синтеза новых сплавов

Марка материала	Массовая доля				
	Ca	Si	Al	C	P
		не менее	не более		
СК60	55-65	25	1,5	0,5	0,02
СК70	65-75	20	1,0	0,3	0,01

В заключении работы из полученного СК60 изготовили опытную партию порошковой проволоки диаметром 14 мм с оболочкой толщиной 0,5 мм. При этом при первых испытаниях выраженного усиления пирозффекта по сравнению с серийной проволокой не наблюдалось.

Завершающим этапом стали промышленные испытания на ЕВРАЗ НТМК, из полученного СК60 изготовили опытную партию порошковой проволоки диаметром 14 мм с оболочкой толщиной 0,5 мм, результаты представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Результаты промышленных испытаний проволоки с наполнителем СК60 в условиях ЕВРАЗ НТМК

Производитель	Вес стали, т	Ca, ПК	Ca, МНЛЗ	Расход кг	Расход м	Вес 1 п.м.	Значение КЗ	Содерж. Ca %	Вес Ca кг	Усвоение Ca %
Серийный	151	-	0,0026	110	250	434	60	30,2	19,9	19,7
Опытный	151	0,0027	0,0024	67	170	392	44,89	60,13	18,1	20,3

Промышленные испытания подтвердили возможность применения разработанной порошковой проволоки в условиях серийного металлургического производства. При сопоставимом коэффициенте усвоения кальция расход опытной проволоки снизился со 110 до 67 кг на плавку, что соответствует уменьшению на 39 %. Одновременно длина вводимой проволоки сократилась с 250 до 170 м, или на 32 %.

Эксперимент подтвердил состоятельность сплава СК60 [112]. Испытание провели на единичной тестовой катушке проволоки. Материал рассмотрен как альтернатива традиционному силикокальцию СК30. Расход проволоки сокращается, а коэффициент усвоения кальция держится на прежнем уровне. Это указывает на потенциал разработанного материала для ковшевой обработки стали.

Выводы

1. Установлены закономерности возникновения пирозффекта при вводе кальцийсодержащей порошковой проволоки. Показано, что увеличение толщины стальной оболочки с 0,4 до 0,5 мм при соответствующем изменении коэффициента заполнения и линейного содержания кальция приводит к увеличению расчетной глубины раскрытия оболочки на 2,48 м. Промышленными испытаниями подтверждено повышение коэффициента усвоения кальция на 3,1 % при толщине оболочки 0,5 мм; при этом проявления пирозффекта, выплесков металла и обрывов проволоки не наблюдались.

2. Установлено влияние формы кальцийсодержащего наполнителя и конструктивных параметров порошковой проволоки на эффективность кальциевой обработки стали. Переход от гранулированного к стержневому кальциевому наполнителю при увеличении коэффициента заполнения проволоки с 18 до 26 % сопровождался повышением коэффициента усвоения кальция с 42,4 до 72,0 % и снижением среднего расхода кальция с 7,9 до 5,9 кг на плавку. Коэффициент усвоения при этом увеличился примерно в 1,7 раза. Установлено также, что изменение химического состава стали, в частности снижение содержания кремния, сопровождается снижением эффективности усвоения кальция; при исследованных условиях минимальное значение составило 13,2 %.

3. Теоретически обоснована возможность получения кальций-кремниевых материалов с повышенным содержанием кальция методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Разработан новый кальций-кремниевый сплав СК60 с содержанием кальция 55-65 %. Рентгенофазовым анализом установлено формирование кальций-кремниевых соединений с преобладанием фазы CaSi . Для СК60 температура начала интенсивного окисления составляет около 1300 °С против 1030 °С для промышленного СК30. Полученный материал характеризуется развитой пористой структурой, кажущейся плотностью около 1,5 г/см³ и пористостью порядка 35 %.

4. Разработчики определили конструкцию и технологию СВС-реактора для получения сплава СК60. Опыты показали: в зоне реакции давление аргона лучше держать на 50 ати. Подъем до 80-120 ати почти не улучшает сохранность кальция. Шихту прессуют усилием 5-10 МПа. Зона горения стабильно загорается и движется, когда кальция около 60%. Патент РФ No RU 2 844 323 C1 закрепляет права на эту конструкцию реактора.

5. Изготовили опытную партию кальцийсодержащей порошковой проволоки с наполнителем СК60. Ее диаметр - 14 мм, стальная оболочка - 0,5 мм, заполнение - 45,8 %. Масса кальция на погонный метр составила 108 г. У серийного аналога с СК30 этот показатель равен 76 г/м, то есть на 42 % меньше.

6. На базе АО «ЕВРАЗ НТМК» провели промышленные испытания порошковой проволоки с наполнителем СК60. Результаты показали, что продукт пригоден для ковшевой обработки стали. При плавке массой 151 тонна расход экспериментальной проволоки составил 67 килограммов, у стандартного аналога - 110 килограммов, то есть потребление снизилось на 39 процентов. Длину вводимого материала уменьшили с 250 до 170 метров (на 32 процента). Усвоение кальция опытным образцом достигло 20,3 процента, у традиционной проволоки - 19,7 процента; сокращение расхода не повлияло на эффективность усвоения.

7. Вектор роста эффективности порошковой проволоки определили расчетом. Экономии зафиксировали. Утонение стальной оболочки с 0,5 до 0,4 мм поднимает

коэффициент наполнения примерно на 5%, что создает условия для увеличения погонного объема кальция и снижения удельного расхода проволоки.

Исходный текст позволил установить количественную связь между усвоением кальция и пирозэффектом с размерами проволоки и типом наполнителя, из-за чего полученные корреляции подтверждены. Предложен сплав СК60 - кальций-кремниевая композиция с высоким содержанием кальция. Синтез выполнен методом самораспространяющегося высокотемпературного горения. С этим наполнителем изготовлена порошковая проволока, прошедшая экспериментальную проверку. Ее использование нарастило погонную массу кальция при снижении расхода самой проволоки; усвояемость элемента не ухудшилась.

Основные публикации по теме диссертационного исследования

В изданиях, рекомендуемых ВАК:

1. Опыт применения толстостенной кальциевой порошковой проволоки при внепечной обработке стали / М. К. Исаев, В. А. Бигеев, А. Б. Сычков, А. М. Столяров // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2021. – Т. 77, № 9. – С. 1020-1023. – DOI 10.32339/0135-5910-2021-9-1020-1023. – EDN WRKVCF.
2. Исаев, М. К. Моделирование процесса растворения кальцийсодержащей порошковой проволоки при внепечной обработке стали / М. К. Исаев // Электromеталлургия. – 2025. – № 11. – С. 27-34. – DOI 10.31044/1684-5781-2025-0-11-27-34. – EDN VWZSPO.
3. Влияние качественных показателей стали и НЛЗ на качество проката из высокоуглеродистой стали / А. Б. Сычков, В. А. Бигеев, М. К. Исаев, Г. С. Зайцев // Теория и технология металлургического производства. — 2024. — № 2 (49). — С. 12–15. — EDN DZDIPM.

Публикации в других источниках:

4. Применение кальцийсодержащей порошковой проволоки при ковшевой обработке стали / М. К. Исаев, В. А. Бигеев, А. Б. Сычков, А. М. Столяров // Технологии металлургии, машиностроения и материалобработки. – 2021. – № 20. – С. 195-200. – EDN BSUAUX.
5. Исаев, М. К. Совершенствование технологий обработки и модифицирования стали новыми кальцийсодержащими материалами / М. К. Исаев, И. Р. Манашев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования : Тезисы докладов 84-й международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 13–17 апреля 2026 года. Том 1. – Магнитогорск: ФГБОУ ВО МГТУ им. Г.И.Носова, 2026. – С. 222. – EDN QMCDXG.
6. Бигеев, В. А. Сравнительный анализ применения кальциевых материалов для раскисления и легирования стали / В. А. Бигеев, А. Б. Сычков, М. К. Исаев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2020. – Т. 11, № 1. – С. 17-20. – EDN KKCYXA.

7. Выбор способа раскисления и модифицирования стали / А. Б. Сычков, В. А. Бигеев, М. В. Потапова, М. К. Исаев // XV международный конгресс сталеплавателей : Сборник трудов, к 100-летию Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» и 380-летию российской металлургии, Тула, 15–19 октября 2018 года. Том 1. – Тула: ООО «РПК ПринТАП», 2018. – С. 585-592. – EDN YUXVZP.
8. Исаев, М. К. Аспекты применения кальцийсодержащей порошковой проволоки / М. К. Исаев, В. А. Бигеев, А. Б. Сычков // Чистая сталь: от руды до проката - 2020 : Сборник статей I Международной конференции, Москва, 24–25 ноября 2020 года. – Москва: Межрегиональная общественная организация "Ассоциация сталеплавателей", 2020. – С. 169-173. – EDN JSZYCK.
9. Бигеев, В. А. Изучение динамики растворения инъекционного и гранулированного кальция в жидкой стали / В. А. Бигеев, А. Б. Сычков, М. К. Исаев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования : Тезисы 80-й международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 18–22 апреля 2022 года. Том 1. – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2022. – С. 98. – EDN FNIGVF.
10. Исаев, М. К. Особенности обработки стали кальцием на агрегате "ковш-печь" / М. К. Исаев, В. А. Бигеев, А. Б. Сычков // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования : Тезисы докладов 79-й международной научно-технической конференции, Магнитогорск, 19–23 апреля 2021 года. Том 1. – Магнитогорск: Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, 2021. – С. 99. – EDN XRNAYI.
11. Особенности усвоения сталью кальция из порошковой проволоки / М. К. Исаев, В. А. Бигеев, А. М. Столяров [и др.] // Физико-химические основы металлургических процессов (фхомп 2022) : сборник трудов международной научной конференции имени академика А.М. Самарина, посвященной 120-летию со дня рождения выдающегося ученого-металлурга, академика АН СССР Самарина А.М., 265-летию со дня основания Выксунского металлургического завода и 20-летию Выксунского филиала НИТУ «МИСиС», Выкса, 10–14 октября 2022 года. – Выкса: АО "Выксунский металлургический завод", 2022. – С. 205-208. – EDN EDLFWV.

Патент:

12. Реактор для получения тугоплавких неорганических соединений и композиционных материалов на их основе / Т. О. Гаврилова, Э. М. Манашева, И. Р. Манашев, М. Х. Зиятдинов, М. К. Исаев : патент 2844323 Российская Федерация. — № 2024130200 ; заявлено 07.10.2024 ; опубликовано 28.07.2025.