

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
ДОНЕЦКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
"ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"

*На правах рукописи*

**Корзун Евгений Леонидович**

**РАЗВИТИЕ НАУЧНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ  
ПРОИЗВОДСТВА СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ С  
КОНТРОЛИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА И УГЛЕРОДА**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных,  
цветных и редких металлов

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Донецк – 2021 г.

Работа выполнена в ГОУВПО "ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ" Министерства образования и науки Донецкой Народной Республики, г. Донецк.

Научные консультанты: доктор технических наук, профессор  
**Пономаренко Александр Георгиевич**  
ГОУВПО "ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ" (г. Донецк), профессор кафедры "Металлургия стали и сплавов"

доктор технических наук, профессор  
**Троянский Александр Анатольевич**  
ГОУВПО "ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ" (г. Донецк), заведующий кафедрой "Электрометаллургия"

Официальные  
оппоненты:  
Ведущая  
организация:

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 года в 12:00 часов на заседании диссертационного совета Д 01.019.03 при ГОУВПО "ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ" по адресу: 283001, г. Донецк, ул. Артёма, 58, I учебный корпус, 1.203.

Тел. факс: +38 (062) 304-30-55, E-mail: uchensovet@donntu.org.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке организации ГОУВПО "ДОНЕЦКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ" по адресу: 283001, г. Донецк, ул. Артёма, 58, II учебный корпус, интернет <http://donntu.org>.

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 01.019.03 \_\_\_\_\_ А.В. Яковченко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Тенденции развития мировой экономики в начале двадцать первого века выдвинули на передний план три наиболее актуальные для металлургической технологии задачи: выполнение жестких требований к качеству стали и сплавов, особенно по содержанию цветных металлов, газов и неметаллических включений; создание комплексных технологий, гарантирующих установленный уровень качества и снижающих влияние человеческого фактора в процессе реализации технологий на практике; повышение гарантированного срока службы металлургической продукции, особенно в изделиях ответственного назначения (добывающий комплекс, энергетическое машиностроение, двигателестроение, военная техника и т.п.).

Для снижения негативного влияния человеческих ошибок в принятии решений активно используют автоматизированные системы. Прогресс современных средств вычислительной техники открыл новые возможности для построения высокоэффективных систем управления сталеплавильными процессами. Однако, реализация их уже на стадии математической формулировки задач часто встречается с проблемами, связанными со спецификой математического аппарата теории металлургических процессов. Так, основным инструментом при создании алгоритма термодинамических расчётов по-прежнему остаётся закон действующих масс (ЗДМ) и запись соответствующих химических реакций, что обуславливает несоответствие реальным системам, так как ЗДМ справедлив для газовых фаз и даёт погрешности для конденсированных фаз – металла и шлака. Вторым важным аспектом адекватности применения ЗДМ для успешной алгоритмизации металлургической технологии является степень точности констант равновесия химических реакций.

При описании поведения компонентов фаз металлургической системы в современных АСУ используют различные модели. Однако, при изменении факторов производства (что характерно для металлургии) такие системы, как правило, теряют устойчивость, характеризуются значительными отклонениями прогноза от реальных событий и не обеспечивают стабильности производства металла с гарантированно низким содержанием примесей.

Одной из наиболее сложных задач в рафинировании сталей и, особенно, никелевых сплавов является деазотация. Отчасти это связано с отсутствием обобщенного термодинамического описания управления концентрацией азота в расплавах металлов и существенного влияния человеческого фактора.

Актуальной проблемой настоящего времени также является организация производства коррозионностойких сплавов на никелевой основе для тепловой и атомной энергетики, предусматривающего получение низких содержаний азота, углерода и неметаллических включений в готовом металле.

Таким образом, проблема получения сталей и сплавов на никелевой основе с низкими содержаниями азота и углерода, а также легированных сталей с гарантированными показателями качества, в том числе и сталей легированных азотом, весьма актуальна и может быть разрешена путём создания устойчивых

комплексных технологий, систем управления сталеплавильными агрегатами и агрегатами внепечной обработки на базе новых подходов к описанию металлургических процессов и установленных соответствующих зависимостей.

**Степень разработанности темы.** В существующих сталеплавильных процессах содержание азота в металле изменяется волнообразно: в первичном сталеплавильном агрегате – кислородном конвертере (далее КК) или дуговой сталеплавильной печи (далее ДСП) – оно в первые три четверти времени процесса выплавки снижается, а в оставшуюся одну четверть – повышается; при выпуске из сталеплавильного агрегата, во время внепечной обработки стали на установке ковш – печь (далее УКП) оно повышается, а при вакуумировании стали – снижается; при разливке вне зависимости от способа оно повышается. Рафинирование металла в переплавных процессах не обеспечивает однозначно положительного эффекта в достижении деазотации. Аналогичной по сложности является задача получения сталей, легированных азотом. Их производство связано с нестабильностью концентрации азота в готовом металле, что приводит к увеличению затрат на производство. При этом использование традиционного подхода к объяснению причин "выпадов" качества серийной продукции за пределы нормативных требований по содержанию азота, основанного на законе Сиверта, зачастую не даёт объяснений фактических отклонений. Важной и актуальной задачей является разработка научного обоснования и технологических приёмов получения гарантированно низкого содержания азота в жаропрочных и коррозионностойких сплавах на основе никеля. Наиболее важный вклад в изучение процессов растворения азота в металлическом расплаве и деазотации жидкого металла внесли А. Сивертс, Н.П. Чижевский, Дж. Чипман, Д. Мэрфи, М.М. Карнаухов, А.Н. Морозов, В.П. Федотов, А.М. Самарин, В. Кашьяп, Н. Парли, Ю. Касамацу, С. Матоба, Р. Пелке, Дж. Эллиотт, Э. Шюрман, Н. Кунце С. Маэкава, Я. Накагава, В.В. Яковлев, С.И. Филиппов, М. Отани, К. Санбонги, Т. Вада, Х. Вада, М. Уда, Т. Фува, Ш. Бан-я, М. Иноуэ, А.Г. Пономаренко, С.В. Безобразов, В.И. Хяккинен, А.Г. Свяжин, А.Я. Стомахин, Е. Сивка, Р. Фруэн, В.И. Лакомский, Ю.М. Помарин, Г.М. Григоренко, Л.Г. Ригина, М.В. Костина, Ч. Цзян, М. Шпайдель, Я. Рийпи, Дж. Киджак, С. Ли-Юань и др.

Общие процессы обезуглероживания сталей и никелевых сплавов достаточно полно изучены как в лабораторных условиях, так и в промышленных при атмосферном и пониженном давлениях газовой фазы в плавильных агрегатах, что отражено в работах Г. Шенка, Ш. Маршалла, Дж. Чипмана, А. Риста, Л.Я. Глускина, Е.Т. Туркдогана, С.И. Филиппова, Л.С. Даркена, Р.В. Гурри, Т. Фувы, А.М. Самарина, А.Ю. Полякова, В.В. Аверина, Д.Ф. Эллиотта, Р.Дж. Фруэна, Г. Кньюпеля, В.Т. Бурцева, Б.В. Линчевского, С. Матобы, Э. Шюрмана, Н.Х. Эль-Каддаха, Д. Робертсона, Ю. Омори, К. Санбонги, Н. Мацумото, В.И. Лакомского, Л.М. Новика, Д. Янке, Н.М. Чуйко, С.И. Хитрика, Ал.Г. Шалимова, В.А. Дашевского, В.К. Григоровича, В. Плущкеля, Ю. Сюя, З. Чена, Г. Чжана и др. Однако, несмотря на многогранность и широкий охват исследований углеродного восстановления рудных материалов и кислородного рафинирования расплавов, получение низких содержаний углерода в некоторых

легированных сталях и сплавах на основе никеля по-прежнему являются актуальной задачей как в теоретическом плане (обоснование пределов и скорости этого процесса в различных агрегатах), так и практическом плане (задание параметров процесса, обеспечивающих наибольшую эффективность в конкретных производственных условиях). Для увеличения срока службы ответственных узлов энергетического оборудования и агрегатов специального назначения необходимы сплавы на основе никеля с содержанием углерода ниже 50 ppm (а для отдельных случаев – ниже 30 ppm). Существующие производства таких сплавов не всегда гарантирует стабильно низкое содержания углерода.

**Цель и задачи исследования.** Цель работы – установить закономерности изменения содержания азота и углерода в металле в плавильных процессах и усовершенствовать технологии производства сталей и сплавов на никелевой основе с регламентированным содержанием азота и низким содержанием углерода в сплавах на никелевой основе.

Для достижения поставленной цели определены следующие задачи:

1. Разработать метод описания термодинамического равновесия системы металл – газ, основанный на едином подходе к выбору компонентов фаз и их стандартного состояния.

2. Усовершенствовать термодинамическое описание равновесия в системе железо – углерод – кислород, компонентов в металлургических газовых системах. Уточнить закономерности поведения азота в системах металл – газ и металл – шлак – газ и закономерности изменения концентрации азота в течение выплавки стали и её внепечной обработки.

3. Разработать термодинамическую модель металлических растворов, учитывающую влияние окислительного потенциала фазы на характеристики компонентов раствора.

4. Экспериментально исследовать возможности достижения низкого содержания азота в стали, получаемой в технологической цепи производства ДСП – УКП, низкого содержания азота в сплавах на основе никеля, получаемых в технологических цепочках вакуумная индукционная печь – вакуумная дуговая печь, вакуумная индукционная печь – электрошлаковая печь – вакуумная дуговая печь.

5. Экспериментально исследовать и обосновать возможности обеспечения гарантированного содержания азота в легированной азотом стали в технологической цепи производства ДСП – УКП – камерный вакууматор – разливка в слитки – электрошлаковая печь.

6. Экспериментально исследовать и обосновать технологические приемы достижения низкого содержания углерода в сплавах на основе никеля, получаемых в вакуумной индукционной печи.

**Объект исследования.** Технологические процессы производства сталей и сплавов на никелевой основе в электрометаллургических плавильных агрегатах.

**Предмет исследования.** Закономерности управления содержанием азота в сталях и никелевых сплавах, технологии производства сталей с гарантированным содержанием азота, технологии производства сплавов на никелевой основе с

минимальным содержанием углерода и азота в готовом металле.

### Научная новизна полученных результатов.

1. Впервые установлено влияние парциальных давлений моноатомных углерода  $P_C$  и кислорода  $P_O$  над расплавом железа на растворимость углерода в нем и количественно определена взаимосвязь указанных характеристик системы "расплав железа – газовая фаза", которая выражается уравнением  $x_{[C]} = \exp(77124/T - 7,096) \cdot P_C \cdot P_O^{1/2}$  (1823÷2023К).

2. Получило дальнейшее развитие термодинамическое описание раствора кислорода в жидком железе: уточненные уравнения изменения энергии Гиббса реакции растворения кислорода в жидком железе и зависимости активности кислорода в нём имеют вид  $\Delta G = -118473 + 24,6 \cdot T$ , Дж/моль,  $a_{[O]} = x_{[O]} \cdot \exp(10,77 - 44535/T)$ .

3. Получило дальнейшее развитие термодинамическое описание раствора углерода в жидком железе в результате уточнения уравнения изменения энергии Гиббса реакции растворения конденсированного углерода в жидком железе:  $\Delta G = 262594 - 143,695 \cdot T$ , Дж/моль.

4. Получило дальнейшее развитие термодинамическое описание раскислительной способности углерода в тройной системе Fe-C-O. Установлено, что для обеспечения непрерывности снижения активности кислорода, растворённого в железе, при уменьшении общего давления в системе необходимо поддерживать восстановительный характер газовой фазы, а для соответствующего снижения активности углерода – окислительный характер газовой фазы.

5. Получило дальнейшее развитие термодинамическое описание металлургических газовых фаз, содержащих азот. Установлено, что наименьшей активностью азот обладает в газовой смеси с инертными газами, а примеси восстановительных (водород, оксид углерода (II)) и окислительного (кислород) компонентов в газовой смеси приводят к росту активности азота.

6. Впервые установлены зависимости коэффициента межфазного распределения азота в системе железо – азотсодержащая газовая фаза при атмосферном давлении от концентрации азота  $x_{[N]}$ , его активности  $a_{[N]}$  в газе и температуры  $T$ :  $L_N = 296 \cdot x_{[N]} + 2236 \cdot a_{[N]} + 1161717/T - 282$  для систем Fe-N-Ar(He) при температуре  $T = 1853 - 2273$ К и любых соотношениях исходных компонентов в газе;  $L_N = 242 \cdot x_{[N]} + 419781 \cdot a_{[N]} + 1631212/T - 784$  для систем Fe-NH<sub>3</sub>-Ar(He) при температуре  $T = 1963 - 2123$ К и содержании аммиака в исходной газовой смеси от 0 до 40% об.

7. Впервые установлена эмпирическая зависимость содержания азота в сплаве на никелевой основе ВЖ 159 после вакуумного дугового переплава  $[N]^{VAR}$  (% масс.) от концентраций (% масс.) ниобия  $[Nb]^*$ , бора  $[B]^*$  и азота  $[N]^*$  в металле расходоуемого электрода:  $[N]^{VAR} = 0,0106 \cdot [Nb]^* + 3,4578 \cdot [B]^* + 0,5206 \cdot [N]^* - 0,0347$ .

### Теоретическая значимость работы.

1. Установлено влияние окисленности системы металл – газ, определенной через парциальное давление атомарного кислорода, на равновесную концентрацию углерода в расплаве железа.

2. Получил дальнейшее развитие метод описания термодинамического равновесия металлургической системы металл – шлак – газ, основанный на принципе равенства активностей компонентов в фазах системы, при этом компонентами всех фаз считаются химические элементы.

3. Получило дальнейшее развитие термодинамическое описание металлической фазы с использованием модели растворов, учитывающей совокупность валентных электронов химических элементов как отдельный компонент фазы, адекватно отображающей жидкие растворы систем Fe–O, Fe–N, Fe–Cr–N.

4. Установлена определяющая роль градиента окисленности шлака в системе металл – шлак – газ на поведение азота при выплавке и внепечной обработке вне зависимости от основного компонента шлака, имеющего отрицательную степень окисления, кислорода или фтора.

5. Получило дальнейшее развитие представление о взаимосвязи температур ликвидус, солидус, солидус с учётом неравновесного процесса затвердевания, растворимости азота на примере легированных азотом сталей 08X18H5Г12АБ, 12X18АГ18, 04X20H6Г11M2АФБ. Получены соответствующие эмпирические зависимости, пригодные для любого химического состава этих сталей в рамках нормативных требований к ним.

#### **Практическая значимость работы.**

1. Усовершенствована технология электрометаллургического производства высокоуглеродистой стали для изготовления катанки с дальнейшей переработкой в корд, позволяющая получить содержание азота в заготовке не более 80 ppm без применения вакууматора.

2. Разработаны и внедрены технологические приёмы, позволяющие устранить повышение концентрации азота на заключительном этапе окислительного периода выплавки полупродукта в дуговой сталеплавильной печи.

3. Уточнённые в работе термодинамические зависимости поведения кислорода и углерода в расплавах на основе железа использованы в разработке современных систем автоматизированного проектирования и управления технологическими процессами выплавки и внепечной обработки стали.

4. Усовершенствована технология производства азотсодержащих коррозионностойких немагнитных сталей 08X18H5Г12АБ (ННЗБ), 12X18АГ18, 04X20H6Г11M2АФБ с содержанием азота, близким к пределу его растворимости при атмосферном давлении.

5. Усовершенствована технология триплекс-процесса производства жаропрочного сплава на никелевой основе Inconel 718 с гарантированно низким содержанием азота (не выше 65 ppm).

6. Разработана и реализована технология двухстадийного вакуумного индукционного процесса производства коррозионностойкого сплава на никелевой основе ХН62М-ВИ (ЭК190-ВИ) с гарантированно низкими концентрациями углерода (не выше 50 ppm) и азота (не выше 50 ppm).

#### **Методология и методы исследования.**

При проведении исследований использованы основные положения современной теории сталеплавильных процессов, стандартные методы

планирования экспериментов и методики исследования химического состава сталей и сплавов на никелевой основе, методы математической статистики при обработке результатов, лабораторные исследования, опытно-промышленные плавки на действующих дуговых сталеплавильных, вакуумных индукционных, электрошлаковых и вакуумных дуговых печах. Обработка результатов экспериментов проведена с помощью программного обеспечения Microsoft Excel, OriginPro, Statistica.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Развитие научных основ термодинамического описания поведения углерода и азота в жидких растворах на основе железа, влияние окисленности системы, характеризующейся парциальным давлением атомарного кислорода над расплавом, на растворимость углерода в металле, превалирование механизма удаления азота из металла при перемешивании жидкоподвижного шлака в окислительной азотсодержащей атмосфере над механизмом поглощения азота из газовой фазы.

2. Разработка технологических приемов как элементов комплексной технологии выплавки, внепечной обработки и рафинирующих переплавов, позволяющих получать стали с гарантированным требуемым содержанием азота и сплавы на основе никеля с низким содержанием азота и углерода.

#### **Степень достоверности и апробация результатов.**

Результаты, представленные в диссертационной работе, получены на основе экспериментов, проведенных с использованием современного научного оборудования и апробированных аналитических методов. Достоверность полученных результатов обеспечена применением комплекса взаимодополняющих экспериментальных и аналитических методик и подтверждена их воспроизводимостью.

Основные положения диссертации были доложены и обсуждены на международных конференциях: XI Международная конференция "Современные проблемы электрометаллургии стали" (г. Челябинск, 25–27 сентября 2001 г.); XI Международная научно-техническая конференция "Теория и практика сталеплавильных процессов" (г. Днепропетровск, 24–26 мая 2005 г.), 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking 2012 (ICS 2012), (Dresden, 1-3 Oct. 2012), XV Международная научная конференция "Современные проблемы электрометаллургии стали" (г. Челябинск, 24–27 сентября 2013 г.), III Международная научно-практическая конференция "Современные технологии в машиностроении и литейном производстве" (г. Чебоксары, 4–6 декабря 2017 г.), Седьмая Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика" (Великий Новгород, 29 мая – 2 июня 2017 г.), V Международная научно-техническая конференция "Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики" (г. Москва, 2–5 октября 2018 г.), IX Евразийская научно-практическая конференция "Прочность неоднородных структур – ПРОСТ 2018" (г. Москва, 24–26 апреля 2018 г.), XV Международный конгресс сталеплавильщиков (г. Москва, 15–19 октября 2018 г.), Международная научная конференция "Физико-химические основы металлургических процессов", имени академика



А.М. Самарина. (г. Москва. 25–28 ноября 2019 г.); научно-технических конференциях: Седьмой конгресс сталеплавателей (г. Магнитогорск, 15–17 октября 2002 г.), научно-техническая конференция "Информационные технологии в металлургии и машиностроении – ИТММ'2010" (г. Днепропетровск, 30 марта – 2 апреля 2010 г.), XIII Российская конференция "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" (г. Екатеринбург, 12–16 сентября 2011 г.), XXIII Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки) (г. Нижний Новгород, 22–23 мая 2018 г.); научных семинарах: научно-практический семинар по вычислительной термодинамике и кинетике (г. Москва, 11 ноября 2019 г.).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Первый раздел "Современное состояние металлургических технологий, обеспечивающих заданное содержание азота в сплавах на железной и никелевой основах и перспективы их развития путем совершенствования термодинамического описания систем газ-шлак-металл"**

Эволюция техносферы напрямую связана с прогрессом в материалах, используемых для создания техники, и, поскольку стали совместно с другими металлами являются основными конструкционными материалами в настоящее время и будут таковыми в ближайшее будущее, требования к ним имеют тенденцию к ужесточению. Так для кордовой стали содержание азота ограничивается  $40 \div 80$  ppm, а его содержание в деформируемых никелевых сплавах – не выше  $23 \div 65$  ppm. Возможности достижения таких концентраций различными технологиями в действующих металлургических агрегатах довольно ограниченные, особенно в случае выбора в качестве первичного сталеплавильного агрегата дуговой электропечи. Увеличенное содержание азота в металле, выплавленном в дуговых печах, связывают с поступлением азота в зонах контакта электрических дуг с ванной. Каждая последующая технологическая операция с жидким металлом, начиная от выпуска из первичного сталеплавильного агрегата (КК, ДСП) и вплоть до его кристаллизации, либо не меняет содержание азота, либо изменяет его в большую сторону, увеличивая на  $20\text{--}40$  ppm. Применение вакуумной обработки имеет различную эффективность снижения уровня азота в жидком металле, не превышающую 80%, и зависящую от исходного содержания азота в расплаве. При исходном содержании азота не выше 40 ppm, эффективность обработки стремится к нулевому значению.

Для получения гарантированно низких концентраций углерода (ниже 100 ppm) в сплавах на основе никеля в процессе вакуумной индукционной плавки применяют операцию многократного повторения интенсивного углеродного кипения за счет подачи в расплав NiO. Однако, в случае производства никелевых сплавов с высоким содержанием хрома реализация такой технологии не обеспечивает гарантированно низкой концентрации углерода в сплаве, что вынуждает применение дополнительных видов переплавов – ВДП и/или ЭЛП.

Второй раздел **"Методика проведения исследований"**.

В работе использованы следующие методы исследований – химический анализ

проб металла, газовый анализ проб металла, системный анализ, статистический анализ данных с использованием критерия Стьюдента и критерия Фишера, регрессионный однофакторный и многофакторный анализы экспериментальных и расчетных данных.

При проведении экспериментов на промышленных агрегатах – ДСП, УКП, шахтной дуговой сталеплавильной печи (ШП) по проверке применения технологических приёмов, направленных на снижение содержания азота в готовом металле, отбирали пробы металла для проведения экспресс – анализа на содержание азота. На печах первая проба – по расплавлению шихты, последняя – перед выпуском металла из печи. На УКП – первая проба после постановки сталеразливочного ковша на обработку, последняя – перед выдачей его на разливку. Пробы отбирали стандартными пробоотборниками по инструкциям, утверждённым на предприятиях. При проведении экспериментов на промышленных агрегатах специальной электрометаллургии: вакуумной индукционной печи номинальной ёмкостью 3 тонны (ВИП-3,0), печах электрошлакового (ЭШП) и вакуумного дугового (ВДП) переплавов, пробы жидкого металла отбирали в стандартные пробоотборники только при выплавке в ВИП-3,0: первая – по расплавлению всей основной части шихты, последняя – перед началом разливки. Образцы металла от экспериментальных слитков ЭШП и ВДП отбирали по предложенным автором схемам (рисунки 1 и 2).

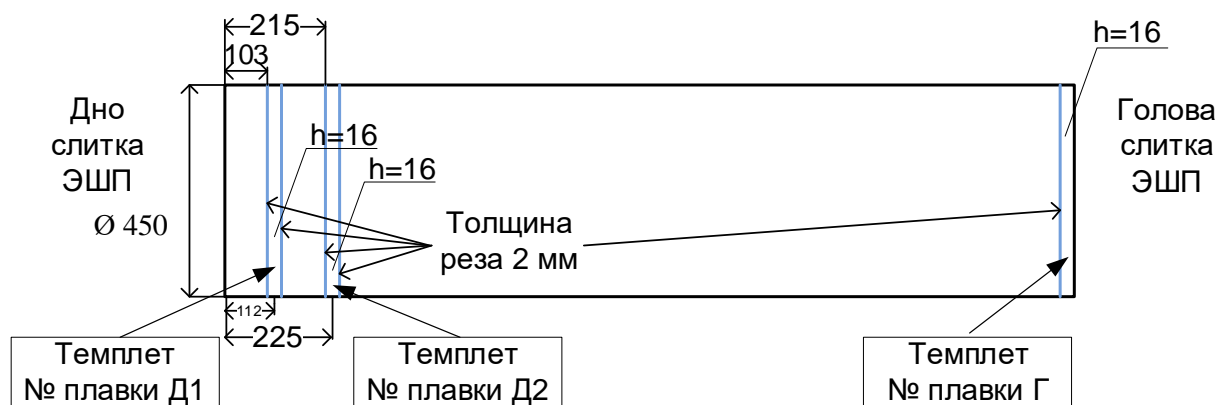


Рисунок 1. Схема порезки опытного слитка электрошлакового переплава

От каждого темплета экспериментальных слитков ЭШП и ВДП отбирали пробы для проведения химического и газового анализа (рисунок 2).

Результаты экспериментов сравнивали с аналогичными результатами серийных плавов.

Для термодинамических расчетов использовали справочные данные.

Растворимость азота в жидких сталях и сплавах на основе никеля рассчитывали с использованием методики параметров взаимодействия К. Вагнера.

Моделирование равновесных термодинамических состояний систем "металл – газ" и "шлак – газ" выполняли в программе "Терра" версии 5.3, разработанной в МВТУ им. Н.Э. Баумана.

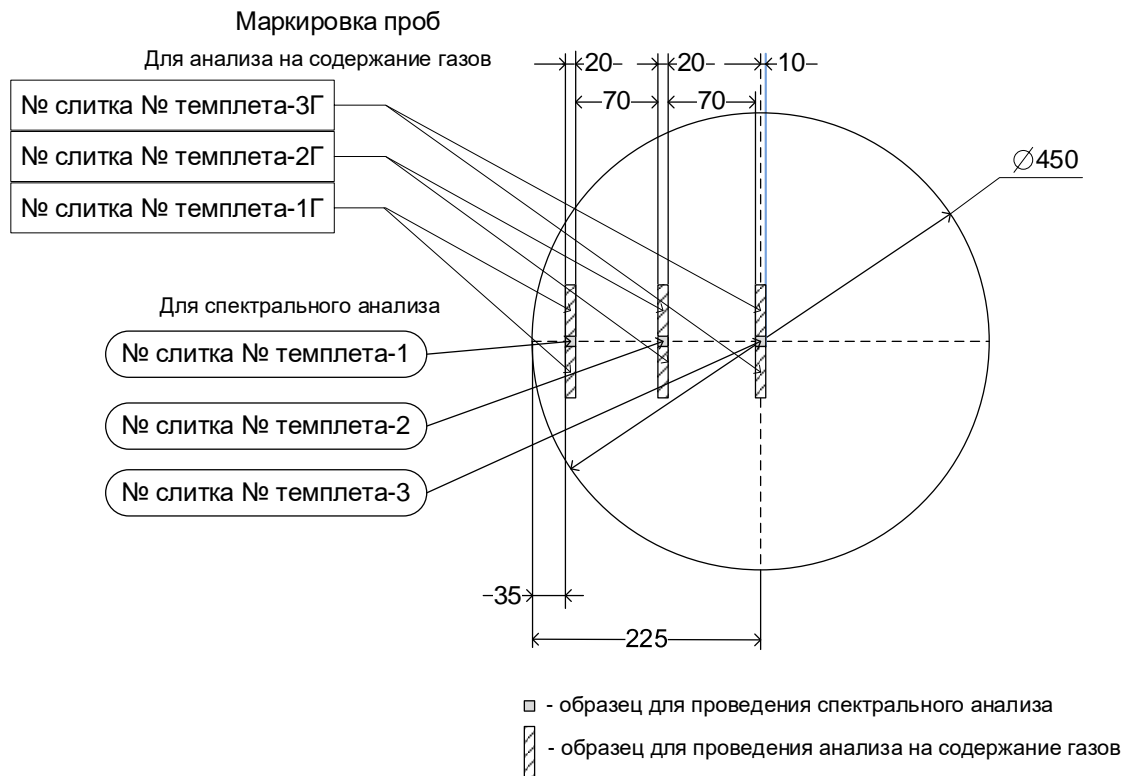


Рисунок 2. Схема порезки поперечных темплетов экспериментальных слитков ЭШП и ВДП

Термодинамическое моделирование фазового состава сталей и сплавов на никелевой основе, равновесного и неравновесного процессов кристаллизации металла, определение температур ликвидус, солидус и растворимости газов в сталях и сплавах проводили в пакете прикладных программ Thermo-Calc версии 2017a и версии 2019a, который реализует термодинамические расчеты по методу CALPHAD.

Статистический анализ экспериментальных данных и результатов расчётов термодинамического моделирования проводили с использованием описательной статистики и регрессионного анализа.

**Третий раздел "Совершенствование термодинамического описания равновесия в системе газ-шлак-металл".**

Анализ опубликованных экспериментальных данных по равновесию систем Fe–H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O и Fe–CO–CO<sub>2</sub> подтвердил, что раствор кислорода в жидком железе подчиняется законам разбавленных растворов и, в частности, закону Генри. Анализ этих данных в координатах "парциальное давление атомарного газа P<sub>O</sub> (атм.)" – "содержание кислорода в железе x<sub>O</sub> (м.д.)" позволил уточнить зависимость коэффициента Генри от температуры системы для растворённого в железе кислорода:

$$\ln k_H^{(O)} = -10,77 + 44535/T. \quad (1)$$

На результаты измерений содержания кислорода в железе при равновесии в системе Fe–CO–CO<sub>2</sub> сильное влияние оказывает содержание растворённого углерода, в то время как для системы Fe–H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O растворимость водорода

чрезвычайно низка и влияние минимально. Установили, что содержание углерода  $x_{[C]}$  (м.д.) в жидком металле системы Fe-CO-CO<sub>2</sub> можно описать следующим уравнением:

$$\ln x_{[C]} = 77124/T + \ln P_C + 0,5 \cdot \ln P_O - 7,096, \quad (2)$$

где  $P_C$ ,  $P_O$  – парциальное давление моноатомных углерода и кислорода над расплавом, атм.

Для дальнейшего анализа особенностей взаимодействия компонентов и описания равновесных систем металл – газ ввели следующие термины:

Компонентами всех фаз гетерогенной системы считаются химические элементы.

Стандартное состояние компонентов – гипотетическое состояние атомарного газа компонента с давлением равным единице измерения при температуре исследования.

Концентрация компонента в фазе  $x_i$  – отношение количества атомов выбранного компонента  $N_i$  к количеству атомов всех  $k$  видов в этой фазе  $\sum_{j=1}^k N_j$ :

$$x_i = N_i / \sum_{j=1}^k N_j. \quad (3)$$

Активность компонента  $a_i$  – отношение парциального давления компонента в газовой фазе равновесной системы  $P_i$  к парциальному давлению этого компонента в стандартном состоянии  $P_i^{st}$  (приняли  $P_O^{st} = 1$  Па):

$$a_i = P_i / P_i^{st}. \quad (4)$$

Условием равновесия в системе (помимо термического и барического) вместо равенства химических потенциалов принято равенство активностей компонентов в сосуществующих фазах:

$$a_{\{i\}} = a_{[i]} = a_{(i)}. \quad (5)$$

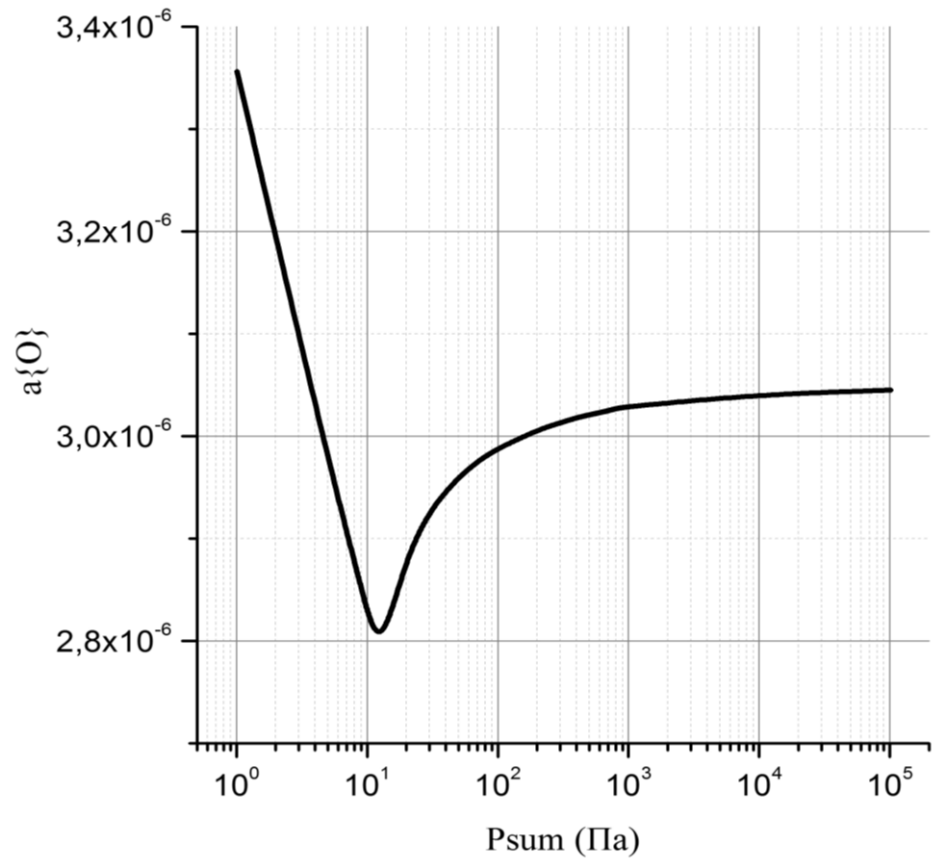
Химические потенциалы компонентов во всех фазах гетерогенной системы (включая газовую) выразили через активности (по Льюису):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \cdot \gamma_i. \quad (6)$$

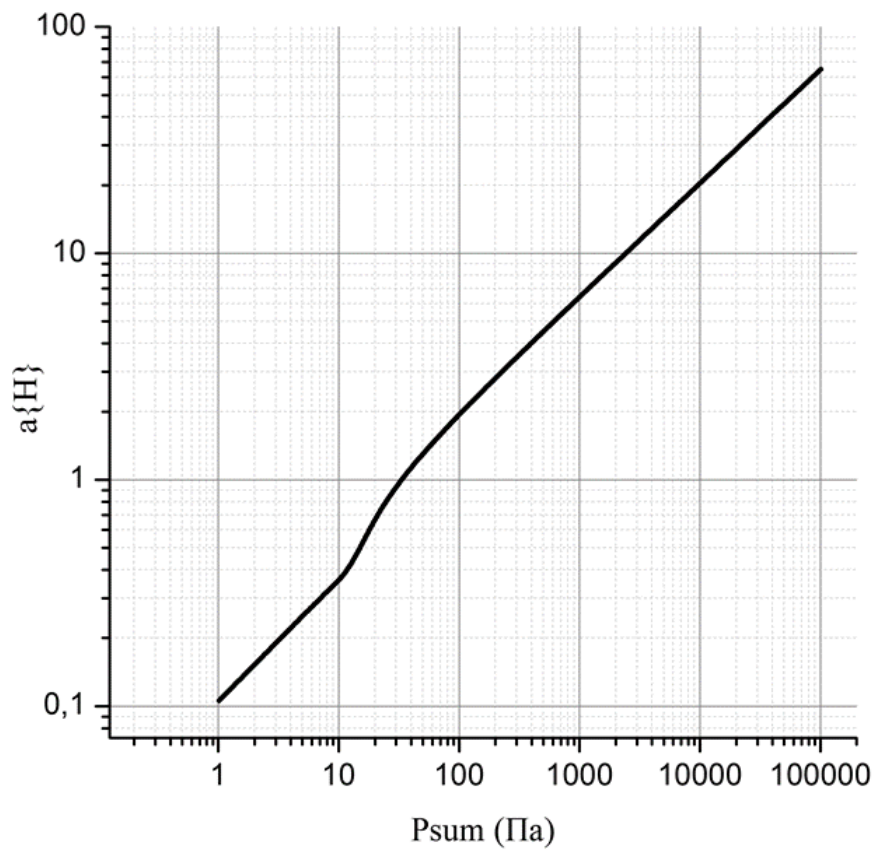
Величины парциальных давлений моноатомных кислорода и водорода в равновесной системе Fe-O-H при изменении общего давления рассчитывали в программе "Терра" при T=1873K, и на их основе исследовали влияние изменения давления на активность водорода и кислорода в системе (рисунок 3).

Резкое снижение активности кислорода (рисунок 3а) наблюдается в области, где общее давление становится близким давлению пара железа. При снижении общего давления в системе до величины, соответствующей давлению в промышленных вакууматорах (100 Па), активность кислорода остаётся практически постоянной. При давлении в системе порядка 10 Па наблюдается снижение активности кислорода, а при дальнейшем понижении давления наблюдается рост активности кислорода. Активность же водорода монотонно снижается (рисунок 3б).

Аналогично анализировали изменения активностей углерода и кислорода в равновесных системах C-O (рисунок 4).

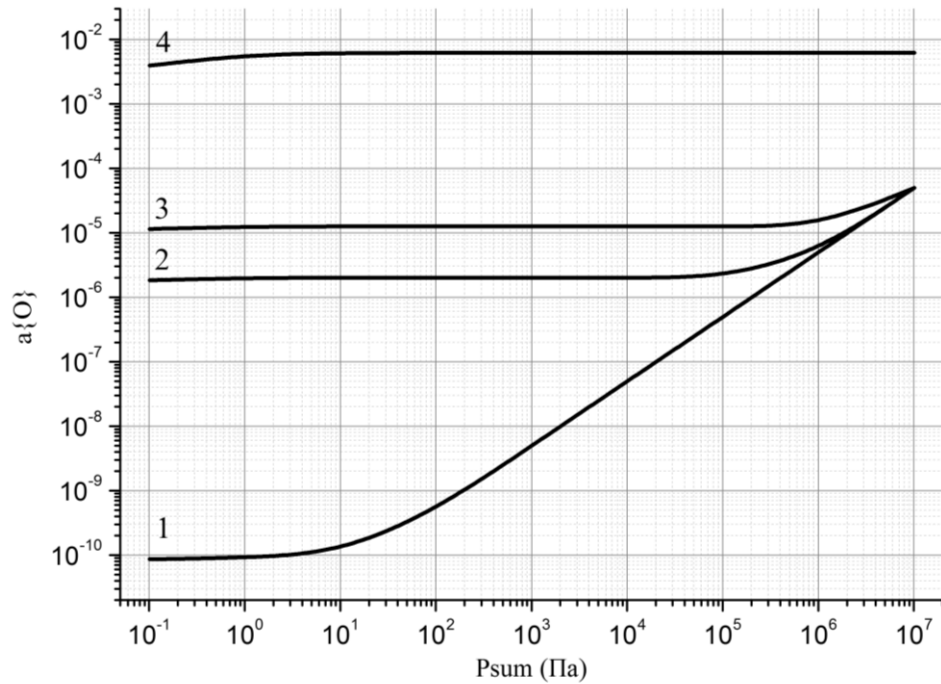


а)

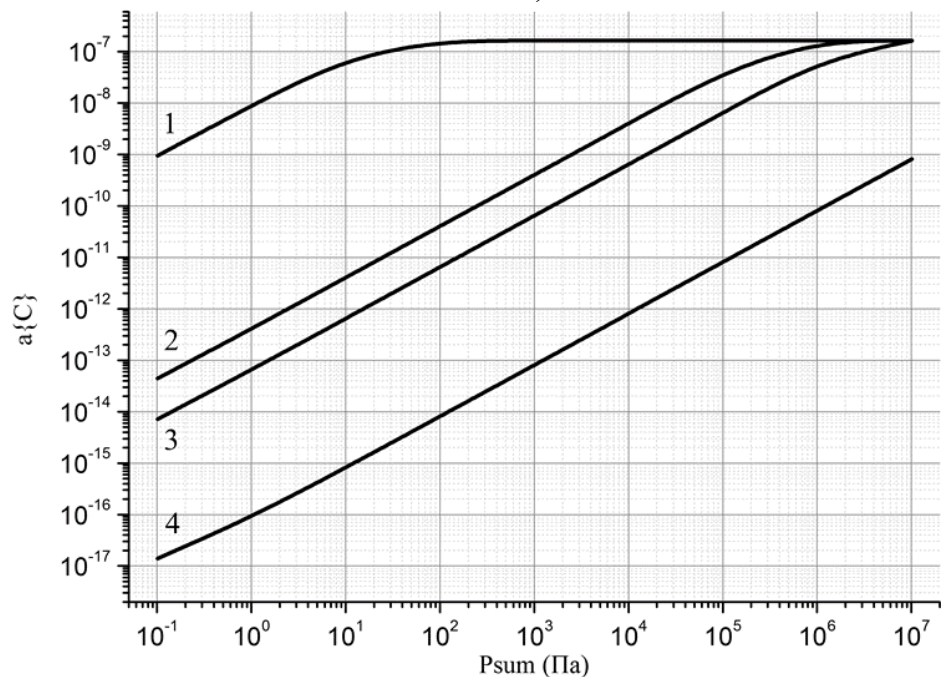


б)

Рисунок 3. Влияние изменения давления в системе Н-О-Fe<sub>cond</sub> на активность кислорода (а) и водорода (б) при 1873К



а)



б)

Рисунок 4. Влияние изменения давления на активность кислорода (а) и углерода (б) в системе углерод – кислород при  $T=1873\text{K}$ :

1 – исходная газовая фаза из чистого  $\text{CO}$ , взятого при комнатной температуре и нагретого до температуры  $1873\text{K}$  (соотношение компонентов при  $T=1873\text{K}$  и  $P=101325\text{ Па}$   $x_{\text{C}}/x_{\text{O}} = 0,99995$ , что соответствует  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 20\,055$ );

2 – исходная газовая фаза из смеси  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в соотношении  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 4\,998$  (соответствует условиям экспериментов Завьялова О.В. с соавторами) при нагреве от комнатной температуры до температуры  $1873\text{K}$ , (соотношение компонентов при  $T=1873\text{K}$  и  $P=101325\text{ Па}$  составляет  $x_{\text{C}}/x_{\text{O}} = 0,99980$ );

3 – исходная газовая фаза из смеси CO и CO<sub>2</sub> с соотношением  $P_{CO}/P_{CO_2} = 801$  (соответствует условиям экспериментов Ричардсона Ф.Д. и Денниса В.Е.) при нагреве от комнатной температуры до температуры 1873К (соотношение компонентов при T=1873К и P=101325 Па  $x_{\{C\}}/x_{\{O\}} = 0,99876$ );

4 – исходная газовая фаза из смеси CO и CO<sub>2</sub> с соотношением  $P_{CO}/P_{CO_2} = 1,6$  (соответствует условиям экспериментов Ричардсона Ф.Д. и Денниса В.Е.) при нагреве от комнатной температуры до температуры 1873К (соотношение компонентов при T=1873К и P=101325 Па  $x_{\{C\}}/x_{\{O\}} = 0,72361$ ).

Вид расчётных кривых свидетельствует об асимметричном характере изменения активностей компонентов при уменьшении общего давления в системе и различных соотношениях компонентов.

Как видно (рисунок 4), при снижении давления в системе, состоящей практически из CO (кривая 1), уменьшается активность кислорода, в то время как активность углерода остаётся неизменной вплоть до давления 10 Па. Постоянство активности углерода связано с появлением второй фазы в системе – твёрдого углерода. Исчезновение твёрдого углерода при давлениях ниже 10 Па ведёт к снижению активности углерода.

Наличие в системе CO<sub>2</sub> приводит к тому, что при снижении давления активность кислорода перестаёт изменяться (кривые 2–4), а активность углерода наоборот уменьшается.

Из практики вакуумного обезуглероживания стали известно, что достижение низких концентраций углерода в расплаве возможно только при совмещении процесса вакуумирования с продувкой кислородом (VOD, RH-OB). Содержание кислорода в расплаве в этом случае практически не изменяется.

Ход кривой 1 (рисунок 4) показывает, что в восстановительных условиях металлургического процесса существует предел активности кислорода и соответствующий ему минимум содержания кислорода, растворённого в металле, что зафиксировано экспериментально в работе Завьялова О.В. с соавторами.

Расчет активности азота в двойных системах N–N, O–N, CO–N и CO<sub>2</sub>–N показал, что при одинаковой концентрации N в равновесной газовой смеси наивысшей активностью азот обладает в системе CO<sub>2</sub>–N, в которой  $x_O > x_C$  (рисунок 5).

По опубликованным экспериментальным данным исследований растворимости азота в жидком железе определены коэффициенты распределения азота между газовой фазой и жидким железом. Расчёт проводили по следующему алгоритму:

- определили парциальные давления компонентов газовой фазы по данным о составе исходной газовой смеси, используемой для экспериментов;
- нашли массы исходных компонентов газовой смеси;
- рассчитали в программе "Терра" равновесный состав газовой фазы по массам исходных компонентов;
- определили концентрации атомарного азота в газовой фазе  $x_{\{N\}}$  (м.д.);
- рассчитали коэффициент межфазного распределения азота по уравнению



$$L_N = x_{\{N\}}/x_{[N]}. \quad (7)$$

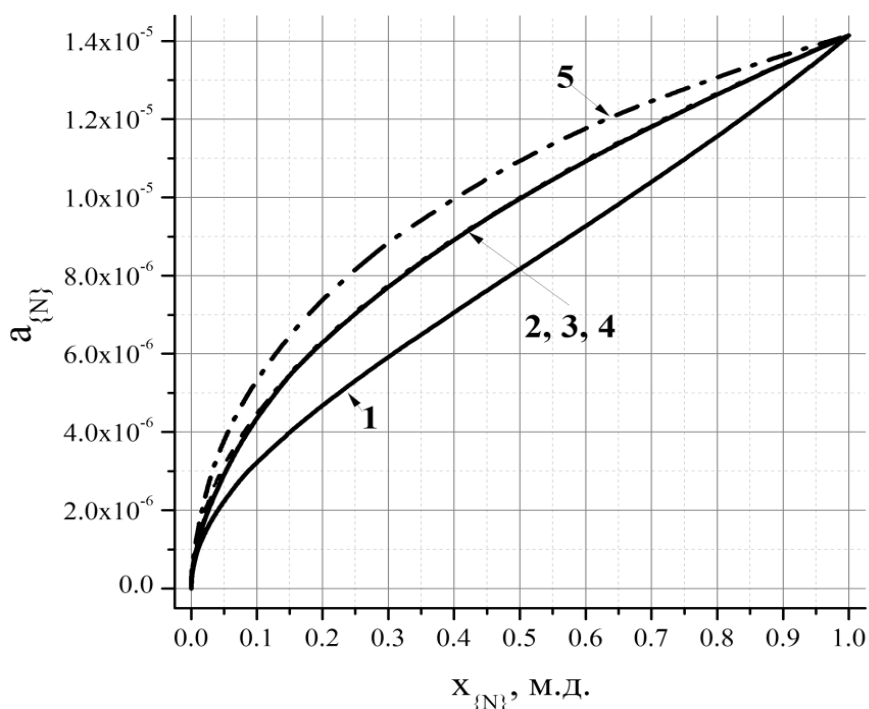


Рисунок 5. Зависимость активности азота от его концентрации в различных системах при  $T=1879\text{K}$  и  $P_{sum}=101325\text{ Па}$ :

1 – система N-Ar, 2, 3, 4 – системы H-N, O-N и CO – N, 5 – система CO<sub>2</sub>-N.

Установлено, что в системах азот – инертный газ – железо при атмосферном давлении, в температурном интервале 1853–2273K и любом соотношении исходных компонентов газовой смеси межфазный коэффициент распределения азота определяется уравнением:

$$L_N = 296 \cdot x_{\{N\}} + 2236 \cdot a_N + 1161717/T - 282, \quad (8)$$

коэффициент детерминации регрессионной зависимости  $r^2=0,829$

Для систем аммиак – инертный газ – железо при атмосферном давлении, в температурном интервале 1963–2123K и содержании аммиака в исходной газовой смеси до 40 % об. межфазный коэффициент распределения азота определяется уравнением:

$$L_N = 242 \cdot x_{\{N\}} + 419781 \cdot a_N + 1631212/T - 794, \quad (9)$$

коэффициент детерминации регрессионной зависимости  $r^2=0,845$ .

Таким образом, сравнение величин межфазного распределения азота, определённых по уравнениям (8) и (9), подтверждает вывод теоретического расчёта об увеличении активности азота в газовых смесях азот – водород – инертный газ (система аммиак – инертный газ частный случай этой системы) в сравнение с его активностью в смесях азот – инертный газ.

Для описания металлических растворов предложена модель, учитывающая влияние электронной подсистемы валентных электронов компонентов на свойства растворов.



Химический потенциал  $\mu'_i$  компонента  $i$  с учетом влияния подсистемы валентных электронов можно представить следующим выражением:

$$\begin{aligned}\mu'_i &= \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i + v_i \mu_e = \\ &= \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i + v_i \left( \sum_{j=1}^{\kappa} \mu_{e_j} x_j \right),\end{aligned}\quad (10)$$

где  $v_i$  - средняя степень окисления компонента  $i$ ,  $\mu_e$  - химический потенциал электронной подсистемы металла;  $\mu_{e_j}$  - химический потенциал электронов компонента  $j$ ,  $\kappa$  - количество компонентов фазы.

Тогда выражение для коэффициента активности, с учётом подсистемы валентных электронов, будет иметь следующий вид:

$$\gamma'_i = \gamma_i \cdot \exp \left( v_i \left( \sum_{j=1}^{\kappa} \mu_{e_j} x_j \right) / RT \right). \quad (11)$$

С учётом уравнения коэффициента активности компонента шлака, предложенного А.Г. Пономаренко:

$$\gamma_i = 1 / \sum_{j=1}^{\kappa} \left( x_j \cdot \exp(\varepsilon_{ji} / RT) \right), \quad (12)$$

итоговое выражение для коэффициента активности компонента раствора будет иметь вид

$$\gamma'_i = 1 / \sum_{j=1}^{\kappa} \left( x_j \cdot \exp \left( \left( \varepsilon_{ji} - v_i \left( \sum_{t=1}^{\kappa} \mu_{e_t} x_t \right) \right) / RT \right) \right). \quad (13)$$

Проверку применимости уравнения (13) осуществляли для следующих крайних условий:

- идеальный раствор -  $\varepsilon_{ji} = 0$ ,  $v_i \left( \sum_{t=1}^{\kappa} \mu_{e_t} x_t \right) = 0$  - коэффициент активности компонента равен единице во всём диапазоне концентраций ( $\gamma_i = 1$ ), а активность равна концентрации компонента;
- бесконечно разбавленный раствор компонента  $i$  ( $x_i \rightarrow 0$ ) - коэффициент активности компонента стремится к постоянному значению ( $\gamma_i = \text{const}$ );
- приближение к абсолютно чистому компоненту  $i$  ( $x_i \rightarrow 1$ ) - коэффициент активности компонента стремится к единице ( $\gamma_i = 1$ ). Это возможно при выполнении равенства  $\varepsilon_{ii} = v_i \mu_{e_i}$ :

Таким образом, проверка показала допустимость применения выражения (13) для описания коэффициента активности компонента металла.

Возможность описания различных отклонений значений активности компонентов от законов идеальных растворов в двухкомпонентной системе при использовании выражения (13) проверяли в математическом пакете Mathcad. Результаты расчетов при произвольных параметрах модели (средняя степень окисления компонента, химический потенциал "валентных электронов" компонента) представлены на рисунке 6.

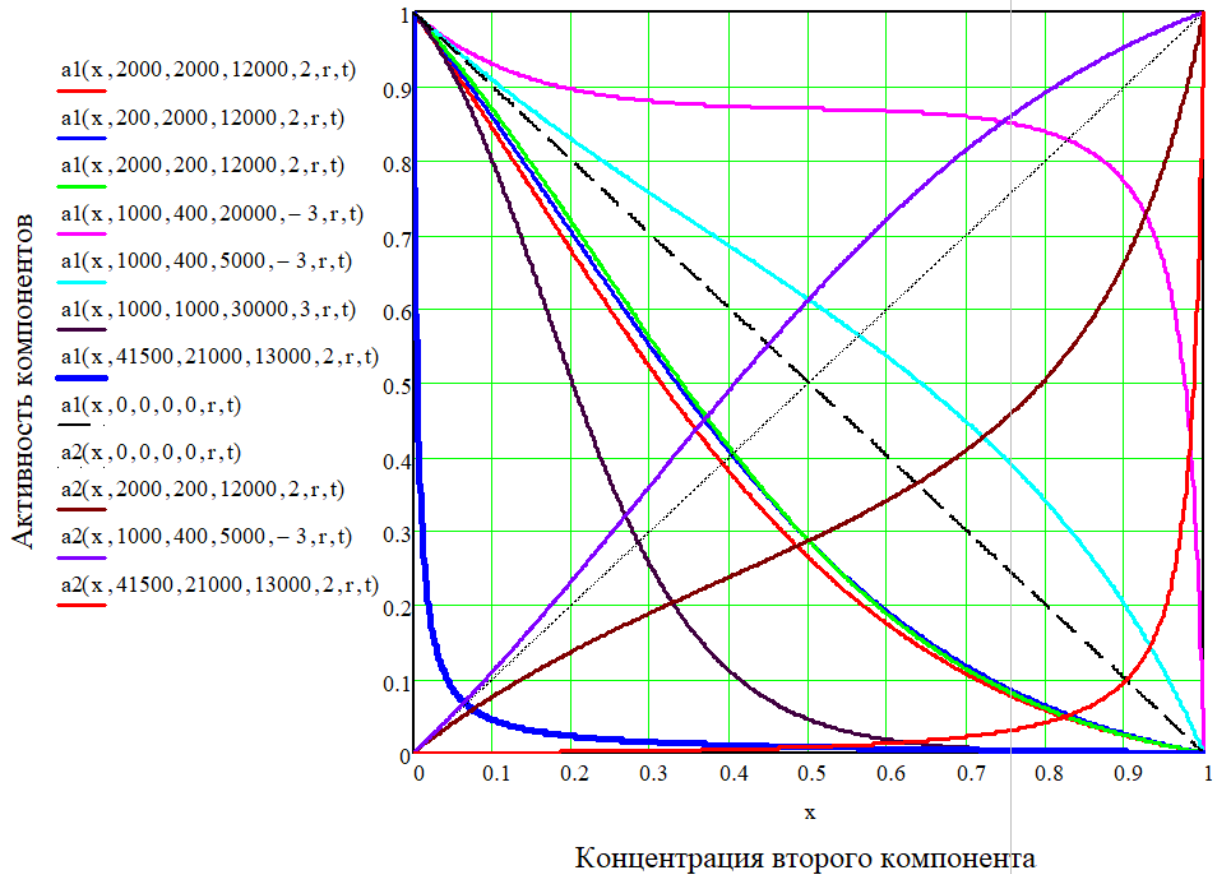


Рисунок 6. Результаты расчета активности двухкомпонентной металлической системы по предлагаемой модели в программе Mathcad на оси ординат обозначения активности компонентов двухкомпонентной системы при различных параметрах модели, в скобках – произвольные численные значения параметров модели

Предложенная модель пригодна для описания как положительных, так и отрицательных отклонений от закона Рауля (штриховые линии на рисунке).

Применимость предложенной модели проверяли для систем железо – кислород, железо – азот, железо – хром – азот.

Равновесное состояние в системе железо – кислород описывается выражением:

$$a_o = P_o / P_o^{st} = x_{[O]} / \left( x_{[O]} + x_{Fe} \cdot \exp \left( \left( \varepsilon_{Fe-O} - v_o \left( \mu_{e_{Fe}} x_{Fe} + \mu_{e_o} x_{[O]} \right) \right) / RT \right) \right). \quad (14)$$

Поскольку количество неизвестных параметров модели (средняя степень окисления компонента, энергетические уровни взаимодействия валентных электронов, энергия обмена кислорода и железа  $\varepsilon_{Fe-O}$ ) превышает число уравнений связи, численные значения параметров находили методом подбора с использованием стандартных процедур пакета электронных таблиц Excel, задавая исходные значения средняя степень окисления компонента. Для средней степени окисления железа  $v_{Fe} = +3$  и кислорода  $v_o = -2$  получили следующие значения остальных параметров модели:  $\mu_{e_{Fe}} = 42\,632$ ,  $\mu_{e_o} = 202\,320$  (Дж/моль). По

найденным параметрам была построена поверхность в координатах температура – концентрация кислорода – активность кислорода (рисунок 7).

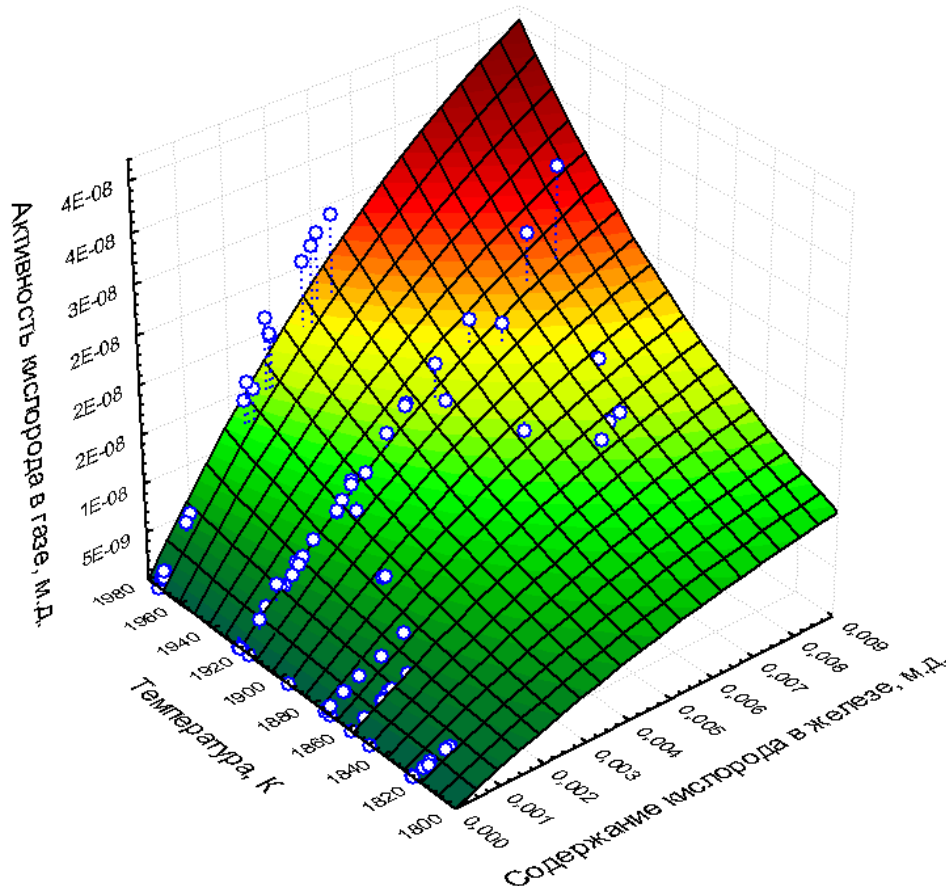


Рисунок 7. Аппроксимация экспериментальных данных (точки) для растворов кислорода в жидком железе по предложенной термодинамической модели

Несмотря на визуально отмечаемые расхождения расчётных значений активности и экспериментальных данных на границах исследуемых температурных интервалов 1813–1823К и 1923–1973К, множественный коэффициент корреляции составляет  $r=0,96$ . Это позволяет утверждать, что предложенная модель адекватно описывает бинарные жидкие растворы железо – кислород.

Проверку предлагаемой модели описания равновесного состояния в системе азот – расплав железа проводили с использованием экспериментальных данных Пелке и Эллиота (рисунок 8).

При заданных значениях средней степени окисления азота ( $v_N = -3$ ) и энергии обмена азота и железа равной 38303 Дж/моль, численные значения остальных параметров модели составляют:  $\mu_{e_{Fe}} = 12\,384$  Дж/моль,  $\mu_{e_N} = 17$  Дж/моль.

Таким образом, предложенная модель адекватно описывает и растворы системы железо – азот.

Для системы железо – хром – азот численные значения параметров определяли методом подбора с использованием стандартных процедур пакета электронных таблиц Excel, задаваясь исходным значением средней степени окисления азота  $v_N = -3$ .

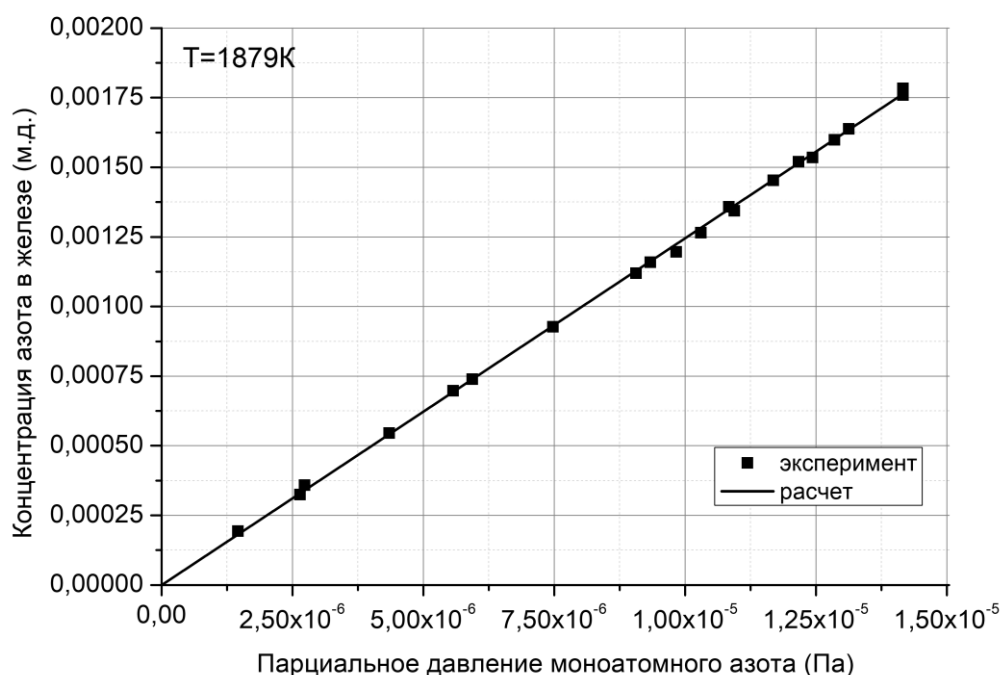


Рисунок 8. Сравнение расчетных значений растворимости азота в жидком железе с экспериментальными данными Пелке и Эллиота

Расчётная кривая (рисунок 9), полученная по предложенной модели с использованием следующих числовых значений параметров:  $\varepsilon_{Fe-N} = 41385$  Дж/моль,  $\varepsilon_{Cr-N} = 23275$  Дж/моль,  $\mu_{e_{Fe}} = 83939$  Дж/моль,  $\mu_{e_{Cr}} = 127123$  Дж/моль,  $\mu_{e_N} = 36050$  Дж/моль., также адекватно описывает экспериментальные данные, опубликованные в литературе.

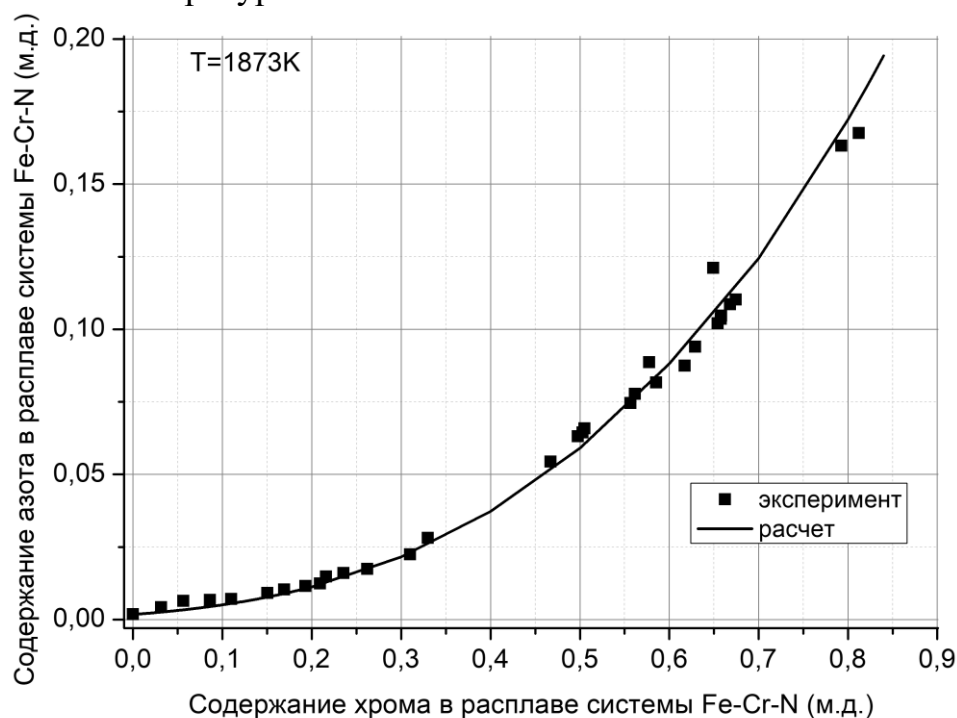


Рисунок 9. Сравнение расчетных значений растворимости азота в жидких сплавах железо-хром с опубликованными экспериментальными данными

Таким образом, разработанная термодинамическая модель металлических растворов применима для описания равновесия в системах металл – газ.

Известно, что одной из особенностей поведения компонентов системы металл – шлак – газ является массоперенос, обусловленный градиентом окисленности оксидного шлака. Поток азота в условиях электроплавки стали при атмосферном давлении в указанной системе описали как производную химического потенциала азота  $\mu_{(N)}$  в направлении  $l$ :

$$J_{(N)} \equiv -k_{(N)} \frac{d\mu_{(N)}}{dl}, \quad (15)$$

который с учётом градиента окисленности шлака преобразуется к виду

$$\begin{aligned} J_{(i)} &= -D_{(i)} \frac{dx_{(i)}}{dl} - D_{(i)} x_{(i)} d(\ln P_{O_2}^{-v_i/4})/dl = \\ &= -D_{(i)} \frac{dx_{(i)}}{dl} - D_{(i)} x_{(i)} d(\ln P_o^{-v_i/2})/dl. \end{aligned} \quad (16)$$

Переход от дифференциальной формы записи к конечным разностям с одновременной заменой отношения  $D_{(N)}/dl$  величиной коэффициента массопереноса азота в шлаке  $\beta_{(N)}$ , позволил преобразовать выражение (16) к следующему виду:

$$\begin{aligned} J_{(N)} &= -K_{(N)}\beta_{(N)}\left(\sqrt{P_{N_2}^e} - \sqrt{P_{N_2}^s}\right) - K_{(N)}\beta_{(N)}\sqrt{P_{N_2}^s}\left(\ln(P_{O_2}^e)^{-\frac{3}{4}} - \ln(P_{O_2}^s)^{-\frac{3}{4}}\right) = \\ &= -K'_{(N)}\beta_{(N)}\left(P_N^e - P_N^s\right) - K'_{(N)}\beta_{(N)}P_N^s\left(\ln(P_o^e)^{-3/2} - \ln(P_o^s)^{-3/2}\right), \end{aligned} \quad (17)$$

где  $s, e$  - индексы, обозначающие начальное и конечное значение величины. Для дальнейшего анализа слагаемые в уравнении (17) обозначили как  $A$  и  $B$ :

$$\begin{aligned} A &= K_{(N)}\beta_{(N)}\left(\sqrt{P_{N_2}^e} - \sqrt{P_{N_2}^s}\right), \\ B &= K_{(N)}\beta_{(N)}\sqrt{P_{N_2}^s}\left(\ln(P_{O_2}^e)^{-\frac{3}{4}} - \ln(P_{O_2}^s)^{-\frac{3}{4}}\right). \end{aligned} \quad (18)$$

В случае применения фторидных и фторидно-оксидных шлаков, в качестве основного компонента-окислителя рассматривали фтор, при этом выражение потока азота через шлак (17) примет следующий вид:

$$\begin{aligned} J_{(N)} &= -K_{(N)}\beta_{(N)}\left(\sqrt{P_{N_2}^e} - \sqrt{P_{N_2}^s}\right) - K_{(N)}\beta_{(N)}\sqrt{P_{N_2}^s}\left(\ln(P_{F_2}^e)^{-\frac{3}{4}} - \ln(P_{F_2}^s)^{-\frac{3}{4}}\right) = \\ &= -K'_{(N)}\beta_{(N)}\left(P_N^e - P_N^s\right) - K'_{(N)}\beta_{(N)}P_N^s\left(\ln(P_F^e)^{-3/2} - \ln(P_F^s)^{-3/2}\right), \end{aligned} \quad (19)$$

и, соответственно, слагаемое  $B$ :

$$B = K_{(N)}\beta_{(N)}\sqrt{P_{N_2}^s}\left(\ln(P_{F_2}^e)^{-\frac{3}{4}} - \ln(P_{F_2}^s)^{-\frac{3}{4}}\right). \quad (20)$$

Значения начальных и конечных величин парциальных давлений кислорода, азота и фтора на различных границах определяли с помощью термодинамического моделирования. Результаты оценки соотношения частей потока азота через шлак приведены в таблице 1.

Таким образом, градиент концентрации элемента-окислителя по толщине шлака может быть ведущей силой результирующего потока азота.

Целенаправленное изменение условий на границах раздела шлак – газ и металл-шлак с одновременной интенсификацией перемешивания шлака является инструментом управления потоком азота как для реализации процесса деазотации, так и для процесса азотирования металла.

Таблица 1. Соотношение составляющих потока азота в системе металл – шлак – газ при температуре 1873 К и давлении в системе 1 атм.

Параметры	Оксидный шлак, атмосфера - воздух	Металл-фторидный шлак CaF <sub>2</sub> -Ca, атмосфера – азот	Фторидный шлак CaF <sub>2</sub> , атмосфера – азот	Фторидный шлак CaF <sub>2</sub> , углеродное покрытие поверхности шлак-газ, атмосфера - азот
$P_{N_2}^{(s)}$ , атм.	0,79	0,992	0,990	0,986
$P_{N_2}^{(e)}$ , атм.	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$
$P_{O_2}^{(s)}$ , атм.	0,21	$3,59 \cdot 10^{-9}$	$3,59 \cdot 10^{-9}$	$3,59 \cdot 10^{-9}$
$P_{O_2}^{(e)}$ , атм.	$10^{-9}$	$10^{-9}$	$10^{-9}$	$10^{-9}$
$P_{F_2}^s$ , атм.	---	$1,09 \cdot 10^{-22}$	$3,56 \cdot 10^{-16}$	$3,01 \cdot 10^{-16}$
$P_{F_2}^e$ , атм.	---	$5,53 \cdot 10^{-16}$	$5,53 \cdot 10^{-16}$	$5,53 \cdot 10^{-16}$
Отношение В/А частей уравнения (17) и (19)	14,41	11,61	0,33	0,46
Направленность результирующего потока азота	из металла в газовую фазу	из газовой фазы в металл	из газовой фазы в металл	из газовой фазы в металл

#### Четвёртый раздел "Развитие металлургических технологий получения регламентированного содержания азота в сталях и сплавах".

На основании выполненных исследований для снижения содержания азота в стали при выплавке низкоуглеродистого полупродукта в современных ДСП, необходимо обеспечить окислительный характер слоя печной атмосферы, прилегающего к границе раздела газ – шлак и интенсивное перемешивания шлака.

В рамках действующей технологии выплавки полупродукта в ДСП предложены и реализованы следующие технологические приёмы [1, 15]:

- обдув поверхности шлака кислородом с интенсивностью  $0,02-0,10 \text{ нм}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$ , не допускающей оголения металла;
- подача известняка в печь ( $1,4-1,9 \text{ кг}/(\text{т} \cdot \text{мин})$ ) вместо извести на заключительном этапе выплавки стали для интенсификации перемешивания шлака выделяющимся при разложении известняка пузырьками  $\text{CO}_2$ ;

– перемешивание металла и шлака в печи аргоном через донные дутьевые устройства с максимальным расходом до  $0,3 \text{ м}^3/\text{мин}$  на одно продувочное устройство, исключая оголение металла.

Предложенные технологические операции опробованы при выплавке стали 70 в ДСП-2 ЭСПЦ ММЗ. Содержание азота в стали по ходу опытных плавок представлено на рисунке 10.

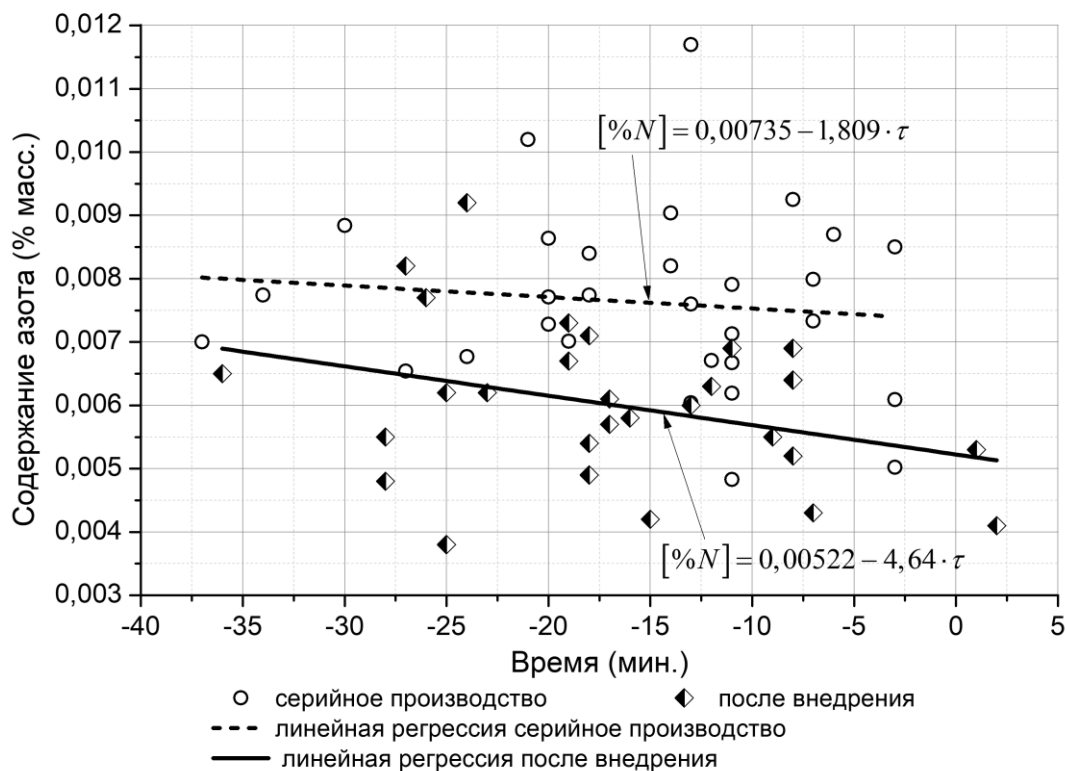


Рисунок 10. Содержание азота в полупродукте при выплавке стали 70 по ходу плавок (время 0 – момент выпуска стали из печи)

Как видно из него, внедрение предложенных мероприятий обеспечивает снижение концентрации азота в стали на выпуске из печи в среднем на 21 ppm.

Реализация вышеуказанных предложений обеспечила уменьшение разброса содержания азота в металле на выпуске (рисунок 11): максимальное содержание азота в стали упало с 200 ppm до 92–122 ppm.

Кроме того, на 120-тонной ДСП исследовали влияние массовой скорости вдувания углеродного порошка, используемого для вспенивания шлака в окислительном периоде плавки, на содержание азота в момент выпуска.

Установлено, что для ДСП с удельной электрической мощностью  $0,58 \text{ МВт}/(\text{т расплава})$  вдувание углеродного порошка с интенсивностью подачи более  $1 \text{ кг}/\text{с}$  не приводит к увеличению конечного содержания азота, а при расходе углеродного порошка  $1,8 \text{ кг}/\text{с}$  происходит его снижение на 7,5 ppm [6].

Значимым фактором в росте содержания азота в полупродукте ДСП является износ футеровки стен и подины, что показано путём статистического анализа 220 плавок одной кампании шахтной электродуговой печи (рисунок 12). Это связано с изменением характера взаимодействия кислородных струй с ванной металла в печи.

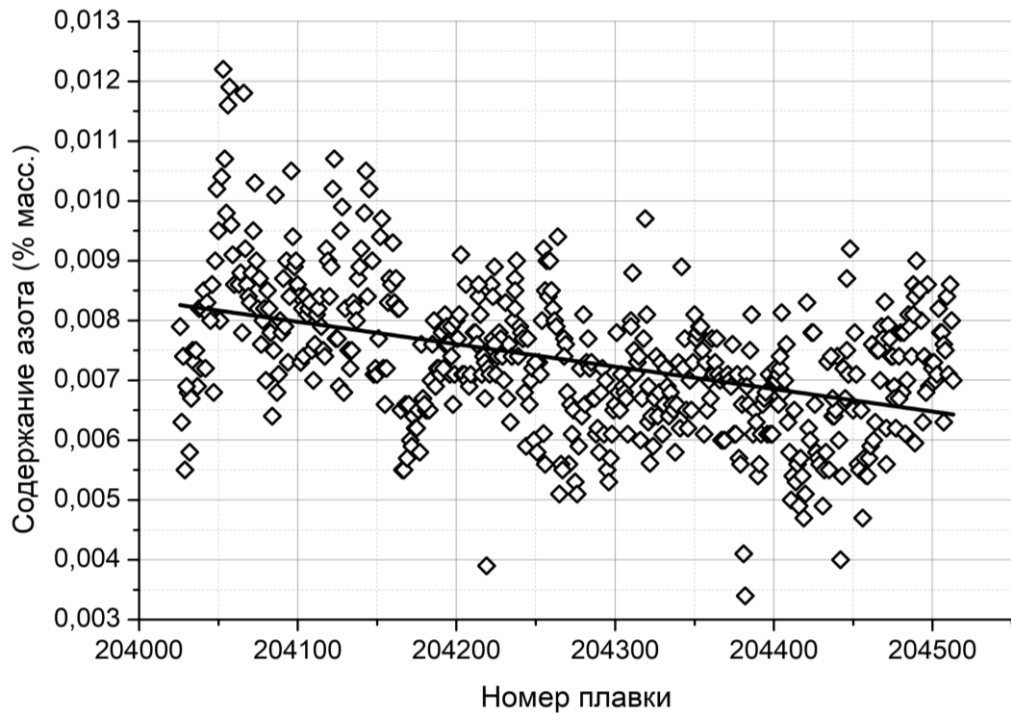


Рисунок 11. Содержание азота в полупродукте на выпуске из ДСП в ЭСПЦ ММЗ, после внедрения технологии

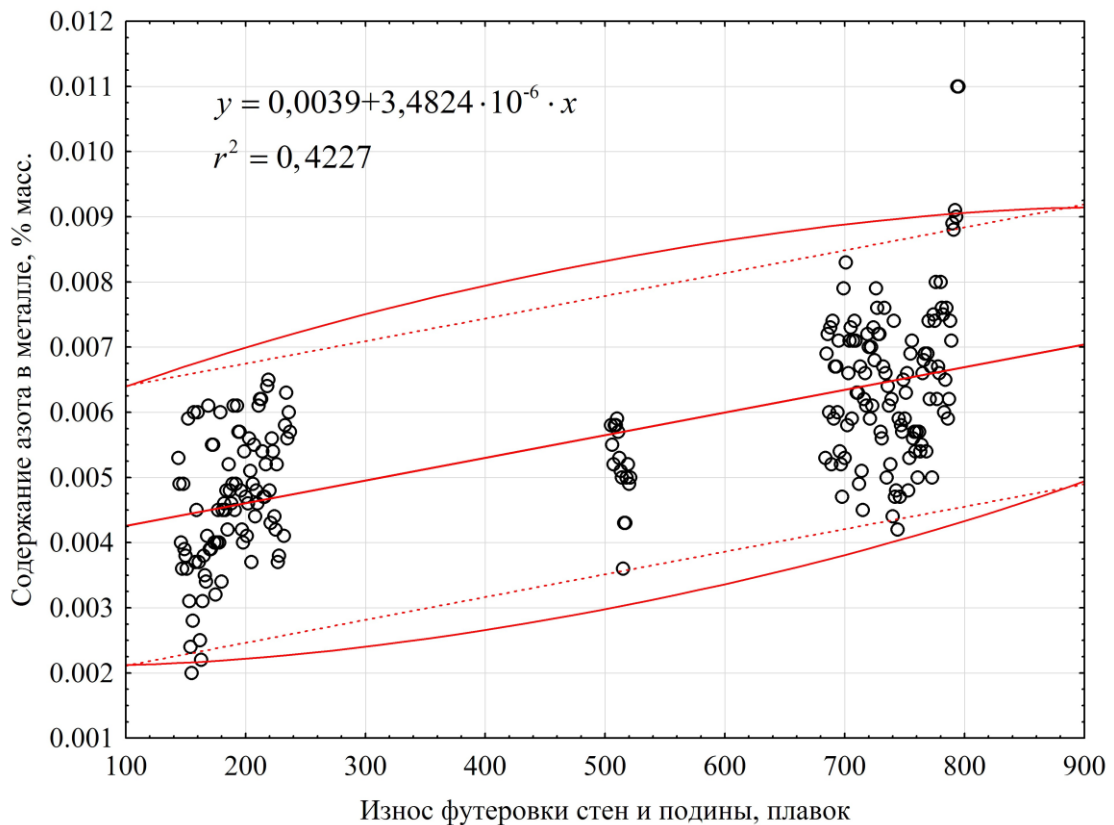


Рисунок 11. Влияние износа футеровки на содержание азота в полупродукте на опытно-промышленных плавках в ШП-2 ЭСПЦ ПАО "Северсталь"

Так, по мере износа футеровки, в силу конструктивных особенностей печи увеличивается расстояние между выходным срезом дутьевых устройств и ванной



металла. Это приводит к увеличению рассеивания струи и объёма эжектированного газа печной атмосферы в струю кислорода.

Поэтому, с увеличением износа футеровки растёт содержание азота в кислородной струе и, как следствие, в полупродукте. Для устранения этого явления предложены следующие мероприятия:

- замена имеющихся инжекторов на кислородные с когерентной струёй, уменьшающие её угол рассеивания при продувке;
- замена жёсткого крепления инжекторов на конструкцию, позволяющую изменять угол наклона кислородной струи по вертикали, для уменьшения расстояния до точки входа в расплав металла;
- модернизация имеющейся на ШП сводовой кислородной фурмы с целью обеспечения большей глубины погружения в рабочее пространство и возможности увеличения расхода кислорода для повышения эффективности перемешивания шлакометаллической ванны и деазотации металлического расплава выделяющимся СО.

Известно, что при доводке стали на УКП происходит рост содержания азота в металле. Опираясь на приведенные выше результаты исследований предложены технологические мероприятия, исключающие рост содержания азота во время доводки металла:

- науглероживание полупродукта до марочного содержания производить проволокой с углеродистым наполнителем, без присадки углеродсодержащих материалов на шлак;
- организовать обдув поверхности шлака кислородом с суммарным удельным расходом 0,2–0,5  $\text{нм}^3/\text{т}$  [16] или интенсивностью 0,50–1,25  $\text{нм}^3/\text{мин}$ ;
- расход аргона на продувку через пористые пробки должен находиться в пределах 0,20–0,25  $\text{нм}^3/\text{мин}$  для исключения оголения металла.

Внедрение этих мероприятий позволило ликвидировать увеличение содержания азота в стали при обработке на УКП и снизить его концентрацию на 16 ppm в сравнении с содержанием до начала обработки.

Проблема управления содержанием азота в металле имеет и другую сторону – обеспечение необходимой концентрации его в сталях, где он является легирующим элементом. Производство таких азотсодержащих сталей (например, 08X18H5Г12АБ (ННЗБ), 12X18АГ18, 04X20H6Г11М2АФБ) организуется, как правило, по технологической цепочке: выплавка в ДСП – внепечная обработка в ковше – разливка в слитки – обработка давлением. Разливка таких сталей в слитки может приводить к появлению различного рода дефектов, в том числе и образованию подкорковых азотных пузырей. По этой причине необходимо определить "критическое" содержание азота в расплаве в пределах его нормативной концентрации в марочнике, а также температуру подачи металла на разливку и верхний предел температуры присадки азотированных ферросплавов перед разливкой.

С этой целью на основе термодинамического моделирования в программе Thermo-Calc определены регрессионные зависимости для расчета температур

ликвидус, солидус, а также солидус с учетом неравновесного процесса кристаллизации, и уравнений растворимости азота в этих сталях.

Температура ликвидус  $T_{lic}$  стали 08X18H5Г12АБ (ННЗБ):

$$T_{lic} = 1532,74 - 82,81[C] - 12,08[Si] - 4,39[Mn] - 4,16[Ni] - 28,02[S] - 51,56[P] - 2,04[Cr] - 1,67[V] - 36,16[N] - 9,38[Nb], \quad (21)$$

стандартная ошибка оценки  $\pm 2,07^\circ\text{C}$ .

Температура ликвидус  $T_{lic}$  стали 12X18АГ18 (линейная зависимость):

$$T_{lic} = 1477,84 - 98,67[C] - 18,98[Si] - 3,51[Mn] - 4,63[Ni] - 40,07[P] + 1,44[Cr] - 68,47[N], \quad (22)$$

стандартная ошибка оценки  $\pm 2,09^\circ\text{C}$ .

Температура ликвидус  $T_{lic}$  стали 12X18АГ18 (степенная зависимость):

$$T_{lic} = 1461,8 - 98,67[C] - 18,98[Si] - 0,094[Mn]^2 - 8,09[Ni]^2 - 770,17[P]^2 + 1,367 \cdot 10^{-3}[Cr]^2 - 8,7[V] - 68,47[N], \quad (23)$$

стандартная ошибка оценки  $\pm 1,41^\circ\text{C}$ .

Температура ликвидус  $T_{lic}$  стали 04X20H6Г11M2АФБ:

$$T_{lic} = 1540,95 - 55,085[C] - 11,51[Si] - 4,198[Mn] - 1,61[Ni] - 3,802[Cr] - 4,84[Mo] - 6,79[V] - 17,59[N] - 9,75[Nb], \quad (24)$$

стандартная ошибка оценки  $\pm 1,06^\circ\text{C}$ .

Температура солидус  $T_{sol}^{eq}$  (равновесная) стали 08X18H5Г12АБ (ННЗБ):

$$T_{sol}^{eq} = 1511,04 - 151,04[C] - 6,67[Si] - 4,44[Mn] - 1,78[Ni] - 12,93[S] - 275[P] - 4,88[Cr] + 5,21[V] - 6,25[N] + 0,73[Nb], \quad (25)$$

стандартная ошибка оценки  $\pm 1,54^\circ\text{C}$ .

Температура солидус  $T_{sol}^{eq}$  (равновесная) стали 12X18АГ18:

$$T_{sol}^{eq} = 1545,03 - 186,96[C] + 118,52[C]^2 - 10[Si] - 5,1[Mn] - 416,33[P] - 2564,89[P]^2 - 5,73[Cr] + 5,37[N] - 46,81[N]^2, \quad (26)$$

стандартная ошибка оценки  $\pm 1,14^\circ\text{C}$ .

Температура солидус  $T_{sol}^{n.eq}$  (неравновесная) стали 12X18АГ18 (модель неравновесного затвердевания Шейля-Гулливера):

$$T_{sol}^{n.eq} = 1280,83 + 386,66[C] - 2567,04[C]^2 - 13,91[Si] - 3,49[Mn] + 145,3[P] - 1,06[Cr] + 14,21[N], \quad (27)$$

стандартная ошибка оценки  $\pm 7,85^\circ\text{C}$ .

Равновесная температура солидус  $T_{sol}^{eq}$  стали 04X20H6Г11M2АФБ:

$$T_{sol}^{eq} = 1515 - 178,79[C] - 7,25[Si] - 4,15[Mn] - 1,24[Ni] - 5,47[Cr] - 6,72[Mo] + 18,77[V] - 19,26[Nb], \quad (28)$$

стандартная ошибка оценки  $\pm 1,07^\circ\text{C}$ .

Неравновесная температура солидус  $T_{sol}^{n.eq}$  стали 04X20H6Г11M2АФБ (модель неравновесного затвердевания Шейля-Гулливера):

$$T_{sol}^{n.eq} = 1346,86 - 312,28[C] - 15,79[Si] - 5,11[Mn] - 13,63[Mo], \quad (29)$$

стандартная ошибка оценки  $\pm 2,72^\circ\text{C}$ .

Растворимость азота в жидкой стали 08X18H5Г12АБ (ННЗБ), % масс.

$$[\%N] = 0,582 - 0,1113[C] - 0,0447[Si] + 0,0096[Mn] - 0,0051[Ni] + \\ + 0,0221[Cr] + 0,0329[Nb] - 0,0479[P] - 4,2703 \cdot 10^{-4}T, \quad (30)$$

где  $T$  – температура,  $^\circ\text{C}$ ; стандартная ошибка оценки  $\pm 0,02017$  % масс.

Растворимость азота в жидкой стали 12X18АГ18, % масс.

$$[\%N] = 0,912995 - 0,075[Si] + 0,0159[Mn] + \\ + 0,0342[Cr] + 1,3906[S] - 8,235 \cdot 10^{-4}T, \quad (31)$$

где  $T$  – температура,  $^\circ\text{C}$ ; стандартная ошибка оценки  $\pm 0,0381$  % масс.

Растворимость азота в жидкой стали 04X20H6Г11M2АФБ, % масс.:

$$[\%N] = 32,6095 - 9,45951gT + 0,0258[Cr] + 0,0286[Mn] + 1,9887[N]_{iv} - \\ - 0,0518[Si] - 3,93 \cdot 10^{-4}[Ni]^2 - \frac{5025,82}{T} + 0,0093[Mo] - 0,0982[C] + \\ + 0,0348[Nb] - 1,8004[N]_{iv}^2 - 0,0152[V] - 8,128 \cdot 10^{-4}[Mn]^2, \quad (32)$$

где  $T$  – температура,  $^\circ\text{C}$ ;  $[\%N]_{iv}$  – целевое значение содержания азота в стали, % масс., стандартная ошибка оценки  $\pm 0,0131$  % масс.

Решением регрессионных уравнений определены температуры ликвидус сталей 08X18H5Г12АБ (ННЗБ), 12X18АГ18, 04X20H6Г11M2АФБ и внесены изменения в технологические инструкции. Скорректирована в сторону снижения температура стали перед разливкой, рекомендованное новое значение составляет  $1480\text{--}1510^\circ\text{C}$ , вместо действовавшей  $1540\text{--}1550^\circ\text{C}$ .

Дополнительно рассчитана и скорректирована (увеличена) длительность выдержки слитков в изложницах после разливки. Так для слитков массой 1 т выдержка увеличена на 10 мин, для слитков 2,5 – 3 т – на 30 мин.

Выполненные в работе исследования позволили внести изменения в технологический режим производства каждой из указанных марок сталей.

Для производства стали 12X18АГ18-Ш была изменена схема технологического процесса и его отдельные параметры:

- уточнён целевой состав стали путем последовательного решения системы линейных уравнений таким образом, чтобы обеспечить растворимость азота при полном его переходе в твердый металл при кристаллизации без возникновения эффекта образования сотовых азотных пузырей;
- отказ от производства поковок из слитков открытой выплавки; переход на двухстадийную технологию производства слитка: первая стадия – выплавка стали в ДСП, внепечная обработка, азотирование, разливка в цилиндрические слитки – расходующие электроды; вторая стадия – электрошлаковый переплав в атмосфере азота;

- легирование полупродукта азотом после вакуумирования с целью максимального снижения активности кислорода и серы в стали и увеличения коэффициента усвоения азота при температуре не выше 1590°C для гарантированного растворения азота и исключения возможности выделения его из металла в газовую фазу;
- использование для ЭШП флюса с температурой плавления не выше 1100°C;
- равномерная подача по ходу ЭШП молотого азотированного феррохрома ФХН-10 с содержанием азота 10% масс. со скоростью, обеспечивающей ввод азота на уровень 0,02 % масс. выше целевого. Это обеспечивает выравнивание концентрации азота по высоте слитка и дополнительное перемешивание жидкого шлака выделяемым избыточным азотом. Дополнительное перемешивание и низкая активность кислорода на границе шлак – металл за счет высокого содержания кремния (1,5% масс.) и алюминия (0,2% масс.) в азотированном феррохроме способствуют активации эффекта "накачки" азота из газовой фазы в металл. Что также гарантирует достижение требуемого содержания азота и равномерность его распределения по сечению слитка.

Предложенная технология обеспечивает высокую степень химической однородности товарных слитков ЭШП (таблица 2).

Таблица 2. Пример химического состава промышленного слитка электрошлакового переплава стали 12X18AG18-III (диаметр 750 мм)

Компоненты	Требования НТД (ASTM A289/A289M-97)		Слиток ЭШП	
	Минимум	Максимум	Дно слитка	Голова слитка
C	0	0,1	0,1	0,1
Si	0	0,8	0,22	0,24
Mn	17,5	20	18,61	18,91
P	0	0,06	0,015	0,016
S	0	0,015	0,001	0,001
Cr	17,5	20,0	18,07	18,91
Ni	0	2	0,60	0,64
Al	0	0,04	0,020	0,005
Ti	0	0,1	0,01	0,01
V	0	0,25	0,02	0,03
N	0,45	0,8	0,500	0,500

Большое внимание в настоящее время уделяется развитию технологии производства азотсодержащей стали марки 08X18H5Г12АБ (ННЗБ), широко используемой в судостроении.

Проблемными вопросами при этом остаются неравномерность содержания азота по сечению слитка и, как следствие, брак по макроструктуре. В результате выполненных исследований на базе термодинамического моделирования уточнён желаемый в рамках марочника состав азота и предложены следующие технологические мероприятия, снижающие толщину слоя феррита и вероятность зарождения азотных пузырей:

- легирование стали порошковой проволокой с азотированным феррохромом после десульфурации и вакуумирования при температуре  $1550^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$  при исключении возможного оголения металла при его перемешивании аргоном и подачи углеродистых материалов для раскисления шлака;
- разливка в слитки 3-5 т при температуре металла  $1470^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

Внедрённые предложения обеспечили промышленное производство стали 08X18H5Г12АБ (ННЗБ) устойчивого химического состава и металлургического качества (таблица 3).

Таблица 3. Химический состав слитков стали 08X18H5Г12АБ (ННЗБ) различных плавов (1-6)

Категория плавки	Сравнительная плавка	1	2	3	4	5	6
C	0,051	0,042	0,051	0,048	0,041	0,071	0,038
Si	0,186	0,158	0,202	0,164	0,293	0,178	0,252
Mn	12,179	12,774	12,504	11,860	12,131	12,207	11,943
P	0,021	0,021	0,015	0,016	0,015	0,021	0,023
S	0,004	0,002	0,005	0,004	0,001	0,003	0,003
Cr	18,78	19,33	18,66	18,36	18,65	19,57	19,20
Ni	5,414	5,457	5,335	5,007	5,111	5,091	4,830
V	0,239	0,238	0,254	0,258	0,244	0,236	0,239
Nb	0,908	0,884	0,867	0,845	0,866	1,361	0,926
N	<b>0,414</b>	0,453	0,486	0,460	0,463	0,454	0,478

Примечание: жирным шрифтом выделено содержание компонента за пределами нормативных требований.

Результаты исследований также использованы при освоении новой марки азотсодержащей стали 04X20H6Г11M2АФБ, выплавляемой в ДСП с последующей разливкой в слитки и производимой по схеме выплавка в ДСП – разливка в слитки – ЭШП.

Термодинамическим моделированием фазового равновесия стали определен оптимальный состав, обеспечивающий содержание азота в твёрдом металле на уровне нормативных требований. Моделированием показано, что в равновесном состоянии при температуре  $1550\text{--}1600^{\circ}\text{C}$ , соответствующей температуре ввода азотированных ферросплавов в полупродукт, при всех возможных комбинациях химического состава стали в пределах нормативных требований концентрация азота в жидком металле находится в пределах  $0,34\text{--}0,46\%$  масс.

Промышленное освоение производства данной марки стали подтвердило вывод о том, что получить содержание азота в металле ощутимо выше нижнего предела по марочнику ( $0,45\%$  масс.) в рассматриваемых условиях невозможно. Фактически достигнут уровень содержания азота  $0,456\text{--}0,459\%$  масс. в стали 04X20H6Г11M2АФБ и 04X20H6Г11M2АФБ-Ш

Таким образом, выполненный комплекс исследований позволил разработать технологию производства стали с заданным гарантированным содержанием азота, как малым, так и высоким.

**Пятый раздел "Разработка технологических приёмов повышения качества сплавов на никелевой основе за счёт управляемого снижения содержания азота, углерода и карбонитридных включений".**

Известно, что для глубокого обезуглероживания сплавов на основе никеля необходимо поддерживать высокие активности кислорода в расплаве и газовой фазе над ним и углерода в расплаве. Присутствие хрома снижает активность кислорода и углерода.

Выполненное термодинамическое моделирование равновесного состояния расплава на основе никеля при пониженном давлении показало, что парциальное давление углерода в газовой фазе над расплавами системы Ni–Cr–C ниже, чем над расплавами Ni–Mo–C при одинаковой температуре и концентрации углерода в сплавах. Поэтому понижение давления приводит к более низким концентрациям углерода в сплаве, в котором отсутствует хром.

С целью достижения низких содержаний углерода в сплавах на основе никеля рекомендованы следующие технологические приёмы:

- разделение выплавки на две стадии: первая стадия – выплавка полупродукта с максимально низким содержанием углерода; вторая стадия – выплавка готового сплава на основе полупродукта;
- на первой стадии при выплавке паспортной рафинированной шихтовой заготовки (ПРШЗ) в ВИП из шихтовки исключают хром-, ванадий- и ниобий-содержащие материалы и присаживают окислитель – капсулированный оксид никеля, что обеспечивает максимально низкое содержание углерода в полупродукте;
- выплавку ПРШЗ проводят при пониженной температуре для углубления обезуглероживания;
- на второй стадии при выплавке готового сплава на основе ПРШЗ с доведением химического состава до требуемого в период рафинировки вводят оксид никеля.

Указанные предложения были использованы при совершенствовании технологии производства нового коррозионностойкого сплава ХН62М-ВИ (ЭК190-ВИ). Следует отметить, что нормативная технология не обеспечивала достижения гарантированного предельного содержания углерода не выше 50 ppm.

По этой причине при выплавке ПРШЗ в печь вводили никель Н1У и молибден МШ-В. Причем, молибден вводили на содержание в ПРШЗ 27 % масс., что было определено термодинамическим моделированием температур солидус и ликвидус сплавов системы Ni–Mo и расчетом шихтовки обоих этапов выплавки сплава ХН62М-ВИ (ЭК190-ВИ). Это позволило снизить температуру рафинирования полупродукта и достичь содержания углерода в ПРШЗ опытного слитка 30 ppm.

Учитывая полученный результат по снижению содержания углерода ходе первого этапа выплавки, в технологию второго этапа получения сплава внесены следующие изменения:

- ввод оксида никеля в шихтовку осуществляется из расчета удвоенного количества от стехиометрической величины;
- в шихтовку вместо хрома ЭРХ-1 отдаётся ЭРХ-2 с более высоким содержанием кислорода.

Внедрение предложенных мероприятий позволило выплавить сплав ХН62М-ВИ (ЭК190-ВИ) требуемого химического состава (таблица 4).

Таблица 4. Химический состав конечной пробы экспериментальной плавки сплава ХН62М-ВИ (ЭК190-ВИ), % масс.

Ni	Cr	Mo	C	Fe	Mn	P	S	Si	Ti	Nb	Al	Mg	N	O
63,18	23,40	12,52	0,004	0,29	0,034	≤0,001	≤0,001	≤0,01	0,078	0,068	0,088	0,01	0,005	0,002

Если при выплавке ПРШЗ удалось получить содержание углерода не более 30 ppm, то при выплавке сплава из-за введения легирующих и раскислителей, содержание азота несколько увеличивается, но не более чем до 50 ppm.

При производстве сплавов на основе никеля с заданным низким содержанием азота применяют дуплекс- и триплекс-процессы, в частности ВИП–ВДП. Вместе с тем, использование для этих целей переплавных процессов не всегда позволяет достичь целевого содержания азота.

Выполнены исследования поведения азота при вакуумном дуговом переплаве расходоуемых электродов из никелевого сплава ВЖ 159. Показано (рисунок 12), что содержание азота в слитке ВДП  $[N]^{VAR}$  предопределяется концентрацией его в расходоуемом электроде  $[N]^*$ :

$$[N]^{VAR} = 0,5315 \cdot [N]^* + 0,006 \quad (33)$$

Снижение концентрации азота при ВДП полностью прекращается при уменьшении его содержания в расходоуемом электроде ниже 60 ppm.

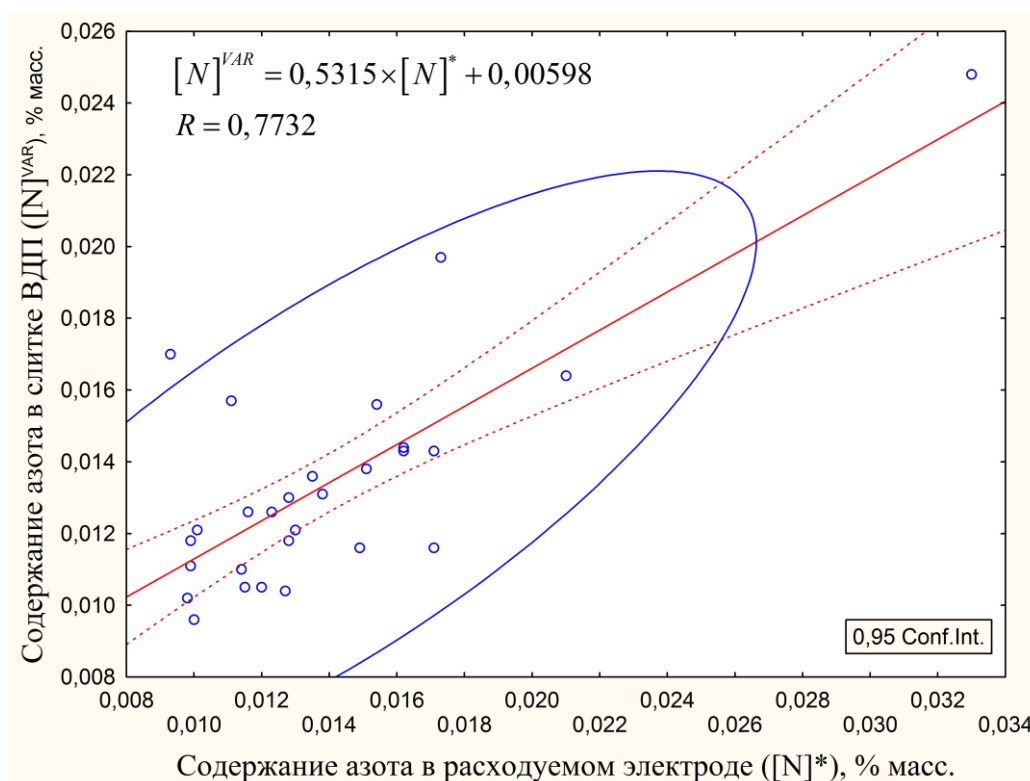


Рисунок 12. Влияние содержание азота в расходоуемом электроде на концентрацию азота в слитке ВДП

Это обусловлено двумя факторами:

- высокой растворимостью азота в сплавах, содержащих большое количество хрома;
- недостаточно глубоким вакуумом в реакционных зонах ВДП, что может быть обусловлено как техническими требованиями устойчивости процесса переплава, так и натеканием. Достижимое разрежение в печи ВДП 0,002–0,005 мбар в лучшем случае совпадает с равновесным парциальным давлением азота при максимальном содержании его в сплаве. Для достижения содержания азота в сплаве ниже 12 ppm необходимо значительно большее разрежение в камере ВДП, что не допустимо с точки зрения устойчивости дугового разряда.

Выйти из этого положения можно заменив внешнее натекание воздуха в вакуумную камеру на натекание аргона.

Анализ 27 факторов производства, влияющих на содержание азота в слитке никелевого сплава ВЖ 159 вакуумного дугового переплава, показал, что помимо основного фактора (содержание азота в расходуемом электроде) имеются еще два существенных фактора: содержание легирующих компонентов сплава в расходуемом электроде – ниобия  $[N]^*$  и бора  $[B]^*$ . Полученная эмпирическая зависимость содержания азота в сплаве ВЖ 159 после ВДП от значимых факторов влияния имеет вид

$$[N]^{VAR} = 0,0106 \times [Nb]^* + 3,4578 \times [B]^* + 0,5206 \times [N]^* - 0,0347 . \quad (34)$$

В результате проведенного анализа современная технология получения сплавов на никелевой основе с низким содержанием азота может быть представлена следующей схемой:

- вакуумная индукционная плавка с интенсификацией вакуум-кислородного обезуглероживания присадкой в завалку капсулированного оксида никеля;
- исключение натекания воздуха в плавильную камеру ВИП и замену его аргоном или смесью аргона с кислородом в зависимости от периода плавки;
- исключение внешнего натекания воздуха в кристаллизатор ВДП и замена его натеканием аргона;
- в случае выплавки сплава в ДСП и получения металла с содержанием азота более 90 ppm рекомендуется дальнейшее рафинирование в ЭШП и ВДП.

Реализация триплекс-процесса (ВИП-ЭШП-ВДП) для производства опытных слитков жаропрочного никелевого сплава Inconel 718 полностью подтвердила возможность гарантированного получения содержания азота в сплаве не выше 65 ppm.

Таким образом, на основании термодинамических расчетов и выполненных экспериментов разработаны и реализованы технологические варианты производства никелевых сплавов с низким регламентированным содержанием углерода и азота.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе изложены новые научные результаты и технологические решения, внедрение которых позволило решить важную научно-



техническую проблему управления содержанием азота и углерода в сталях и никелевых сплавах в плавильных процессах, что вносит значительный вклад в развитие металлургии чёрных и цветных металлов. Установлена зависимость влияния парциального давления кислорода в газовой фазе на растворимость углерода в расплаве железа системы Fe–C–O, определены численные зависимости коэффициента распределения азота в системах расплавов железа – азотсодержащая газовая фаза от температуры, концентрации и активности азота в газовой фазе. Установлены граничные значения параметров, при которых определяющей составляющей потока азота в системе металл – шлак – газ является часть, формируемая градиентом окисленности оксидных, фторидных и оксидно-фторидных шлаков. Научно обоснованы технологии производства электродуговой углеродистой стали без использования вакууматора с содержанием азота не выше 80 ppm, азотсодержащих сталей с регламентированным содержанием азота, коррозионностойких сплавов на никелевой основе с низким содержанием азота и углерода и жаропрочных сплавов на никелевой основе с содержанием азота не выше 65 ppm, что гарантирует высокие эксплуатационные характеристики металлургической продукции.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Анализ существующих способов управления содержанием азота в расплаве на основе железа или никеля показывает наличие ограничений как при попытках получить металл с низким содержанием азота, так и при осуществлении легирования сталей азотом. Производство электродуговой стали без вакуумирования ограничивает содержание азота в стали не ниже 100 ppm, что является неприемлемым для большого ряда марок сталей. Применение вакуумной обработки обеспечивает различную эффективность удаления азота в жидком металле, не превышающую 80% и зависящую от исходного содержания азота в расплаве. При исходном содержании азота не выше 40 ppm, эффективность обработки стремится к нулевому значению, что идёт в разрез с современными требованиями к перспективным сталям и сплавам на никелевой основе. Для получения гарантированно низких концентраций углерода (ниже 100 ppm) в сплавах на основе никеля в процессе вакуумной индукционной плавки многократно применяют длительную операцию углеродного кипения. Однако, для производства никелевых сплавов с высоким содержанием хрома реализация такой технологии не обеспечивает гарантированно низкой концентрации углерода в сплаве, что вызывает применение дополнительных видов переплавов - ВДП и/или ЭЛП.

2. В результате проведенного комплекса исследований актуальной научно-практической проблемы, связанной с развитием научных и технологических основ производства сталей и сплавов с контролируемым содержанием азота и углерода, заключающегося в установлении зависимостей содержания углерода в расплаве железа от температуры и парциальных давлений углерода и кислорода в газовой фазе, межфазного распределения азота в системах азот – инертный газ – железо и аммиак – инертный газ – железо, а также определяющей роли влияния градиента

концентраций окислительного компонента шлака на мощность и направление потока азота в системе газ – шлак – металл, независимо от выбора природы шлаков, и усовершенствовании на их основе систем мониторинга и управления технологическим процессом. Полученные результаты позволили разработать методы управления качеством рафинирования и кристаллизации, и решить важную народно-хозяйственную проблему повышения эффективности производства металла в различных электроплавильных агрегатах.

3. На базе теоретического анализа систем Fe–H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O, Fe–CO–CO<sub>2</sub> получены уточненные зависимости коэффициентов Генри и изменения свободной энергии Гиббса для реакций растворения кислорода и углерода в жидком железе. Их использование, совместно с разработанной термодинамической моделью высокотемпературных систем газ – металл, адекватно описывающей двойные и тройные системы Fe–O, Fe–N, Fe–C–O, Fe–Cr–N, в составе термодинамического блока автоматизированных систем проектирования и управления сталеплавильными процессами в современных металлургических агрегатах, позволило создать и внедрить эффективные производственные системы управления технологическими процессами.

4. На основании теоретического анализа и термодинамического моделирования установлена зависимость коэффициента распределения азота между металлическим расплавом и азотсодержащей газовой фазой, имеющая вид  $L_N = 296 \cdot x_{\{N\}} + 2236 \cdot a_{\{N\}} + 1161717/T - 282$ , и обоснован практический вывод: с целью повышения эффективности деазотации при обработке стали в камерном вакууматоре необходимо внешнее натекание воздуха заменить натеканием аргона или смесями аргон–кислород.

5. Предложена и реализована система построения сталеплавильных технологий, позволяющая избежать повышения содержания азота в полупродукте при выплавке в ДСП, блокировать рост его во время обработки на УКП и, тем самым, обеспечить содержание азота в готовой углеродистой стали не более 80 ppm за счет поддержания высоких значений градиента окисленности шлака по его толщине и интенсификации перемешивания.

6. На основании развития теоретических представлений о поведении азота в сталеплавильных процессах и учёта особенностей растворимости азота при снижении температуры многокомпонентного металлического расплава и его кристаллизации предложена и реализована на практике технология получения коррозионностойких немагнитных сталей 08X18H5Г12АБ (ННЗБ), 12X18АГ18, 04X20H6Г11M2АФБ, легированных азотом на уровень, близкий к пределу его растворимости при атмосферном давлении.

7. На базе термодинамического моделирования фазового равновесия высоколегированных сталей и процессов их затвердевания получены эмпирические уравнения для прогноза значений температур ликвидус–солидус сталей 08X18H5Г12АБ (ННЗБ), 12X18АГ18, 04X20H6Г11M2АФБ и уравнения растворимости азота в них, что позволило уточнить целевой состав выплавляемых марок стали и исключить возникновение газовой пористости при кристаллизации.

8. Экспериментально установленные параметры завершения окислительного периода рафинирования полупродукта в ДСП, а именно обдув поверхности шлака кислородом с интенсивностью  $0,02-0,1 \text{ м}^3/(\text{т} \cdot \text{мин})$  (для обеспечения постоянного окислительного потенциала поверхности раздела шлак – печная атмосфера), подача известняка в печь ( $1,4-1,9 \text{ кг}/(\text{т} \cdot \text{мин})$ ) вместо извести для интенсификации перемешивания шлака выделяющимся при разложении известняка пузырьками  $\text{CO}_2$  и перемешивание металла и шлака в печи аргоном через донные дутьевые устройства с максимальным расходом до  $0,3 \text{ м}^3/\text{мин}$  на одно продувочное устройство, исключаящим оголение металла, позволили получить среднее содержание азота на выпуске 52 ppm.

9. Показана возможность проведения внепечной обработки стали на УКП, исключаяющей рост концентрации азота в металле за счет обдува поверхности шлака кислородом с общим расходом  $0,50-1,25 \text{ м}^3/\text{мин}$  для обеспечения окислительного характера атмосферы на границе шлак – газ, перемешивания металла аргоном с расходом не выше  $0,25 \text{ м}^3/\text{мин}$  на пористую пробку для гарантированного предотвращения оголения металла из-под шлака, доводки стали до марочного состава по углероду отдачей порошковой проволокой с углеродистым наполнителем. Это обеспечило сохранение содержания азота в стали 70 на начальном уровне внепечной обработки, либо снижение на 16 ppm от начальной концентрации.

10. Показана возможность дополнительного удаления азота из расплава стали в процессе её выплавки в 120-т дуговой печи за счет интенсификации перемешивания шлака при поддержании градиента окисленности его по толщине. Она реализована увеличением интенсивности вдувания порошка углерода для вспенивания шлака выше  $1,0 \text{ кг}/\text{с}$ , что обеспечивает линейное снижение содержания азота.

11. Установлена и экспериментально подтверждена зависимость концентрации азота в стали от характера и степени износа футеровки  $x$  (количество плавок) шахтной ДСП:  $[\% N] = 0,0039 + 3,4824 \cdot 10^{-6} \cdot x$ , коэффициент детерминации 0,4227.

12. Разработана технология электрошлакового переплава азотсодержащей стали 12X18AG18 с гарантированным равномерным содержанием азота по высоте и сечению слитка. Это достигается путём использования флюса с температурой плавления  $1100^\circ\text{C}$ , равномерного дозирования азотированного феррохрома в течение стационарного периода переплава с расходом, обеспечивающим превышение целевого содержания азота в металле на 0,02 % масс, и созданием в плавильном пространстве атмосферы азота.

13. Разработана и внедрена технология производства слитков азотсодержащих сталей 08X18H5Г12АБ (ННЗБ) и 04X20H6Г11М2АФБ в ДСП с обеспечением всех качественных характеристик, предъявляемых нормативными требованиями.

14. Термодинамическим моделированием установлено, что в равновесной газовой фазе над расплавом в ВИП активность углерода для сплавов системы Ni–Mo ниже, чем для сплавов систем Ni–Cr, Ni–Cr–Mo. Это явление использовано при

разработке двухступенчатой технологии выплавки в ВИП коррозионностойкого сплава на никелевой основе ХН62М-ВИ (ЭК190-ВИ) с гарантированно низким содержанием углерода (до 50 ppm).

15. Для интенсификации деазотирования сталей и сплавов при вакуумном дуговом переплаве, особенно при ВДП расходующих электродов с низкой исходной концентрацией азота, необходимо исключить внешнее натекание воздуха, заменив его натеканием аргона.

16. Разработана технология триплекс-процесса (ВИП-ЭШП-ВДП) жаропрочного никелевого сплава Inconel 718, позволившая получать металл с содержанием азота не выше 65 ppm.

17. Технология выплавки углеродистой стали 70 с содержанием азота не выше 0,008 % масс. внедрена в ЭСПЦ Молдавского металлургического завода, регулирование интенсивности вдувания углеродного порошка внедрена в ЭСПЦ Донецкого металлургического завода, системы мониторинга, автоматизированного проектирования и управления сталеплавильными процессами внедрены в ЭСПЦ Молдавского металлургического завода, ЭСПЦ Белорусского металлургического завода, суммарный экономический эффект составил 186,246 млн. руб. РФ. Доля соискателя в суммарном экономическом эффекте составляет 30% (55,874 млн. руб. РФ).

18. Выполненные научные и технологические исследования являются основой разработки технологий вакуумной обработки сталей и сплавов на никелевой основе, позволяющих достигать содержание азота в готовой продукции ниже 15 ppm., а также производства сплавов на никелевой основе с содержанием углерода не выше 20 ppm.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

### *Научные работы, опубликованные в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях*

1. Корзун, Е.Л. Снижение содержания азота при выплавке стали в сверхмощной ДСП / **Е.Л. Корзун**, А.Г. Пономаренко, А.В. Гальченко и др. // *Электрометаллургия* – 2001, №11 – С.3-8. (*планирование и результаты промышленного эксперимента в условиях ММЗ*).

2. Пономаренко, А.Г. Термодинамика и кинетика в современных системах управления металлургической плавкой / А.Г. Пономаренко, Р.В. Синяков, С.В. Довгонюк, **Е.Л. Корзун** // *Вестник ЮУрГУ*. - Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. - № 2 - С.32-35. (*учёт поведения азота при выплавке в дуговой сталеплавильной печи*).

3. Рябцев, А.Д. Легирование металла азотом из газовой фазы при ЭШП / А.Д. Рябцев, А.А. Троянский, **Е.Л. Корзун** и др. // *Проблемы специальной электрометаллургии* – 2002, №4 (69) – С.3-8. (*расчет градиента концентраций фтора в металлфторидном шлаке*).

4. Харченко, А.В. Термодинамическая модель многокомпонентной конденсированной фазы / А.В. Харченко, А.Г. Пономаренко, **Е.Л. Корзун** // *Металлургическая и горнорудная промышленность – 2004, №8 – С.135-139. (учет подсистемы валентных электронов металла как отдельного компонента фазы, растворы O и C в жидком Fe).*

5. **Корзун, Е.Л.** О термодинамическом описании жидких растворов кислорода в железе / Е.Л. Корзун, А.Г. Пономаренко // *Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия "Металлургия". Вып. 11(159) – Донецк, ООО "Цифровая типография", 2009 – С.107-123. (уточнение коэффициента Генри для раствора кислорода в жидком железе, уточнение уравнения изменения энергии Гиббса для реакции растворения кислорода в жидком железе).*

6. **Корзун, Е.Л.** О влиянии технологических факторов на содержание азота в стали, выплавляемой в сверхмощной дуговой печи / Е.Л. Корзун, А.Г. Пономаренко, А.В. Кодак, Е.М. Юденков // *Современная электрометаллургия – 2010, №1 – С. 47-50. (основная идея и планирование эксперимента).*

7. Пономаренко, А.Г. Проблемы физико-химического моделирования процессов дегазации жидкой стали / А.Г. Пономаренко, **Е.Л. Корзун** // *Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия "Металлургия". Вып. 12(177) – Донецк, ООО "Цифровая типография", 2010 – С.46-55. (доказательство дополнительного фактора, влияющего на эффективность деазотации).*

8. Пономаренко, А.Г. Об активности кислорода в газовой фазе металлургических систем / А.Г. Пономаренко, **Е.Л. Корзун** // *Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия "Металлургия". Вып. 13(194) – Донецк, ООО "Цифровая типография", 2011 - С.11-27. (методика и термодинамическое моделирование системы Fe-C-O, активность C и O в растворе Fe).*

9. **Корзун, Е.Л.** Распределение азота между газовой фазой и расплавом на основе железа / Е.Л. Корзун // *Научные труды Донецкого национального технического университета. Серия "Металлургия". №1(16) - 2(17) – Донецк, ООО "Цифровая типография", 2013 - С.188-200.*

10. **Korzun, E.L.** Influence of the composition of high-temperature nickel- alloy electrodes on the ingot composition in vacuum arc remelting / E.L. Korzun, V.V. Klochai, A.D. Ryabtsev // *Steel in Translation – 2016, vol. 46, iss.8 – P.576-582. (основная идея, статистический анализ фактических данных).*

11. Dub, V.S. Electroslag Remelting Technology for Contemporary Engineering. Retrospection and New Possibilities / V.S. Dub, L.Ya. Levkov, D.A. Shurygin, D.S. Tolstykh, V.V. Klochai, **E.L. Korzun**, A.A. Garchenko. // *Metallurgist – 2018, Vol. 62, iss. 5-6 – P.511-520. (идея использования искусственно сформированного градиента окисленности для формирования потока азота, направленного в металлическую ванну при ЭШП).*

12. Levkov, L.Ya. Oxidation of Chromium in Oxide–Fluoride Slags for Electroslag Remelting / L.Ya. Levkov, D.A. Shurygin, V.S. Dub, V.V. Klochai, **E.L. Korzun** // *Steel*

in Translation – 2018, Vol.48, iss.12 – P.766–772. (*идея использования оксидов элементов, имеющих несколько степеней окисления для усиления эффекта "накачки"*).

13. Demchenko, A.I. Improving Cylindrical Inconel 718 Ingots Produced at PAO Ruspolimet / A.I. Demchenko, **Е.Л. Корзун**, Е.А. Chernyshov // Steel in Translation – 2019, vol.49, iss.4 – P.223-227. (*термодинамическое моделирование фазового равновесия сплава Inconel 718, статистический анализ*).

#### **Патенты на изобретения или полезные модели**

14. Способ электрошлакового переплава титана / А.П. Ярошенко, В.М. Радченко, М.В. Савоськин, О.В. Тарлов, Л.М. Капкан, Б.И. Медовар, А.Ф. Попов, А.Д. Рябцев, Л.Г. Скрыбина, **Е.Л. Корзун**, Е.Л. Иванов – Патент Украины. №23387А, от 31.08.98. С22В34/12. (*термодинамический расчёт парциальных давлений фтора в различных условиях ЭШП*).

15. Способ производства стали в электродуговой печи / Д.А. Пономаренко, А.Г. Пономаренко, И.В. Деревянченко, **Е.Л. Корзун**, В.А. Гоменюк – Патент Российской Федерации №2165463 от 20.04.2001. – Изобретения, полезные модели. – Бюллетень №7, 2002. (20.11.2002). (*способ учета поведения азота в АСУТП ДСП*).

16. Способ обработки стали / Д.А. Пономаренко, А.Г. Пономаренко, **Е.Л. Корзун** и др. - Патент Российской Федерации №2171296 от 27.07.2001. (*способ снижения содержания азота в металле при обработке на УКП*).

17. Способ выплавки стали в дуговой электросталеплавильной печи / С.Г. Журавлев, С.В. Никонов, О.В. Попов, А.Е. Ключников, П.Г. Папушев, В.А. Шерстнев, Д.А. Пономаренко, **Е.Л. Корзун**, Р.В. Синяков – Патент Российской Федерации на изобретение RU 2543658 С1, опубликовано 10.03.2015. (*учет влияния доли жидкого чугуна в завалку шахтной дуговой печи на содержание азота на выпуске*).

18. Разливочное устройство, предназначенное для регулирования скорости разливки металла из промковша в вакуумно-индукционной печи / А.И. Демченко, **Е.Л. Корзун**, А.В. Бурда и др. – Патент Российской Федерации на изобретение RU 2691021 С2. Приоритет изобретения от 07 ноября 2017г. Зарегистрирован 07.06.2019. (*оценка изменения содержания азота в никелевых сплавах при различной скорости разливки в ВИП*).

#### **Научные работы в материалах конференций**

19. Пономаренко, А.Г. Технология выплавки стали с низким содержанием азота в сверхмощной ДСП / А.Г. Пономаренко, **Е.Л. Корзун**, А.В. Гальченко и др. // Современные проблемы электрометаллургии стали: Материалы XI Международной конференции – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2001. – С.81. (*обоснование необходимых мероприятий для изменения интенсивности потока азота при выплавке полупродукта в ДСП*).

20. Пономаренко, А.Г. Развитие интеллектуальных систем управления технологическими процессами выплавки стали / А.Г. Пономаренко, Р.В. Синяков, **Е.Л. Корзун** и др. // Труды седьмого конгресса сталеплавателей – М.:

Черметинформация, 2003. – С.293-297. *(обоснование необходимости разработки уточненной термодинамической модели систем металл – газ).*

21. Синяков, Р.В. Промышленное освоение системы управления внепечной обработки стали (печь-ковш – вакууматор) ГИББС® на БМЗ / Р.В. Синяков, М.П. Гуляев, Р.Н. Мартынов, А.В. Харченко, Д.А. Пономаренко, **Е.Л. Корзун** // XI Международная научно-техническая конференция "Теория и практика сталеплавильных процессов" (г. Днепропетровск, 24-26 мая 2005 г.). Металл и литьё Украины – 2005, №3-4 – С.98-100. *(возможность использования новых моделей термодинамического моделирования в современных системах АСУТП сталеплавильного производства).*

22. **Корзун, Е.Л.** К вопросу о точности термодинамических величин, используемых для моделирования процессов чёрной металлургии / Е.Л. Корзун, А.Г. Пономаренко // Научно-техническая конференция, посвящена анализу проблем и перспективам развития информационных технологий в металлургии и машиностроении - ИТММ'2010 – 30.03.2010 – 02.04.2010 НМетАУ, Днепропетровск. – Системні технології. Регіональний міжвузівський збірник наукових праць. – Вип. 2(67) – Дніпропетровськ, 2010 – С.28-36. *(уточненное выражение константы Генри для раствора кислорода в жидком железе).*

23. Пономаренко, А.Г. Проблемы термодинамического моделирования высокотемпературных систем / А.Г. Пономаренко, **Е.Л. Корзун**, Р.В. Синяков // Труды XIII Российской конференции "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". Т.4. Взаимосвязь структуры и свойств кристаллического, нанокристаллического и неупорядоченного состояний. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – С.75-77. *(термодинамические модели металлургических систем с конечными компонентами фаз – химическими элементами).*

24. **Korzun, E.** Conditions of obtaining steels with low and adjustable content of nitrogen in electric arc furnaces / E. Korzun, A. Ponomarenko, Y. Kostetsky, A. Kodak // Proceedings 5th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking 2012 (ICS 2012), Dresden, Oct. 1-3. 2012 – CD-ROM - Paper ID: 1255. *(идея использования усиления интенсивности вспенивания шлака для снижения содержания азота в полупродукте при выплавке в ДСП).*

25. **Корзун, Е.Л.** Оценка активности азота в газовой фазе металлургических систем / Е.Л. Корзун // Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XV Международной научной конференции. Часть первая – Челябинск, Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С.53-57.

26. Синяков, Р.В. Совершенствование выплавки стали с повышенной долей жидкого чугуна в шахтной печи ОАО "Северсталь" // Р.В. Синяков, **Е.Л. Корзун**, Д.А. Пономаренко и др. // Современные проблемы электрометаллургии стали. Материалы XV Международной научной конференции. Часть вторая – Челябинск, Издательский центр ЮУрГУ, 2013. – С.3-7. *(особенности поведения углерода и азота).*

27. Гаврилов, Г.Н. Металловедческие проблемы повышения технологичности и комплекса физико-механических свойств изделий из высоколегированных никелевых сплавов / Г.Н. Гаврилов, Ю.В. Воробьёва, А.А. Генералов, **Е.Л. Корзун**

// Материалы III Международной научно-практической конференции "Современные технологии в машиностроении и литейном производстве", сборник трудов конференции – Чебоксары: Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, 2017 – 380с. – С.180-184. *(особенности влияния изменения содержания азота на свойства сплавов)*.

28. Сафонов, В.М. Применения термодинамического моделирования в технологии выплавки стали / В.М. Сафонов, И.В. Мяскин, **Е.Л. Корзун** и др. // Химическая термодинамика и кинетика: сборник докладов Седьмой Международной научной конференции Великий Новгород, 29 мая – 2 июня 2017. – Великий Новгород: Новгородский технопарк, - 393с. – С. 265-266. *(особенности учёта поведения азота при термодинамическом моделировании)*.

29. Дуб, В.С. Разработка и освоение технологии циклического электрошлакового переплава стали ЧС-82 для пеналов системы уплотненного хранения топлива / В.С. Дуб, Л.Я. Левков, М.А. Киссельман, Д.А. Шурыгин, И.А. Иванов, В.В. Клочай, А.А.Гарченко, **Е.Л. Корзун** // Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики: сб. тезисов докладов V Международной научно-технической конференции (2–5 октября 2018 г., Москва). – М.: Изд-во АО «НИКИЭТ», 2018. – С.264. *(влияние технологических параметров на содержание азота в слитке)*.

30. Шурыгин, Д.А. Новые технологические возможности ЭШП при производстве материалов для атомного машиностроения /Д.А. Шурыгин, Л.Я. Левков, М.А. Киссельман, Д.К. Терехин, М.В. Ульянов, Г.И. Матыцина, В.В. Клочай, **Е.Л. Корзун** и др. // Прочность неоднородных структур – ПРОСТ 2018. Сборник тезисов докладов IX Евразийской научно-практической конференции 24-26 апреля 2018 г., Москва – М.: Издательство: ООО "Студио-Принт", 2018 – С.168. *(обеспечение гарантированного содержания азота и углерода в металле)*.

31. Киссельман, М.А. Исследование влияния скорости электрошлакового переплава и энергетического режима на качество слитков из стали ЧС82 // М.А. Киссельман, А.В. Лазуткин, Л.Я. Левков, **Е.Л. Корзун**, П.Г. Самбурский // XXIII Нижегородская сессия молодых ученых (технические, естественные, математические науки): материалы докладов. Том I / Отв. за выпуск И. А. Зверева. - Княгинино: НГИЭУ. 2018. – С.47-48. *(влияние технологических параметров на содержание азота в слитке)*.

32. Демченко, А.И. Разливка жаропрочных никелевых сплавов в вакуумной индукционной печи с применением пенокерамических фильтров / А.И. Демченко, В.Ф. Шевяков, **Е.Л. Корзун** и др. // XV Международный конгресс сталеплавателей: сборник трудов – М.: ООО "РПК ПринтАП" 2018. – С.220-224. *(термодинамическое моделирование фазового равновесия сплава Inconel 718, статистический анализ)*.

33. **Корзун, Е.Л.** О критических конструктивных параметрах для обеспечения вакуумно-индукционной выплавки жаропрочных никелевых сплавов высокого качества / Е.Л. Корзун, В.В. Клочай // Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов», имени академика



А.М. Самарина. Москва. 25 – 28 ноября 2019 г. Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2019с. – С.92. *(термодинамические расчеты, обоснование необходимости замены внешнего натекания воздуха на натекание инертного газа в ВИП).*

Подписано к печати \_\_.\_\_.2022 г. Формат 60x84 1/16  
Усл. печ. л. 1,9. Печать лазерная. Заказ № \_\_\_\_. Тираж 100 экз.

Отпечатано в «Цифровой типографии» (ФЛП Артамонов Д.А.)  
г. Донецк, ул. Артёма, д. 138а. Тел.: (071) 407-85-30.

Свидетельство о регистрации ДНР серия АА02 № 51150 от 9 февраля 2015 г.