



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-4-52-56>
УДК 669

Поступила 14.11.2024
Received 14.11.2024

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА УВЕЛИЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В СТАЛИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ЕГО СНИЖЕНИЯ В СТАЛЕПЛАВИЛЬНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

*А. В. ШАТОВСКИЙ, С. В. КОНОВАЛЕНКО, В. О. МОРОЗОВ, И. А. БОНДАРЕНКО, А. С. ЗАЗЯН,
ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК», г. Жлобин, Гомельская обл.,
Беларусь, ул. Промышленная, 37. E-mail: ptb.espc@bmz.gomel.by. Тел.: +375 2334 54845*

В статье рассмотрено влияние растворенного водорода в стали на образование флокенов. Описан способ измерения содержания водорода в жидкой стали. Рассмотрены способы удаления водорода из жидкой стали на этапах при плавлении в печи и внепечной обработке стали. Особое внимание уделено технологическим решениям, которые позволяют минимизировать насыщение стали водородом в процессе ее разливки. Подробно описан опыт выполнения рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ с использованием сухих масс.

Ключевые слова. Водород в стали, флокены, контроль содержания водорода, рабочая футеровка промежуточного ковша, сухие массы.

Для цитирования: Шатовский, А. В. Исследование факторов, влияющих на увеличение содержания водорода в стали и технологические методы его снижения в сталеплавильном производстве /А.В.Шатовский, С.В. Коноваленко, В.О. Морозов, И.А. Бондаренко, А.С. Зазян // Литье и металлургия. 2024. № 4. С. 52–56. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-4-52-56>.

RESEARCH ON FACTORS AFFECTING HYDROGEN CONTENT IN STEEL AND TECHNOLOGICAL METHODS FOR ITS REDUCTION IN STEELMAKING

*A. V. SHATOVSKY, S. V. KONOVALENKO, V. O. MOROZOV, I. A. BONDARENKO, A. S. ZAZYAN,
OJSC “BSW – Management Company of Holding “BMC”, Zhlobin, Gomel Region, Belarus,
37, Promyshlennaya str. E-mail: ptb.espc@bmz.gomel.by. Tel.: +375 2334 54845*

This article examines the impact of dissolved hydrogen in steel on the formation of flakes. A method for measuring hydrogen content in liquid steel is described. Various approaches to hydrogen removal from liquid steel during both furnace melting and secondary steel processing are explored. Particular attention is paid to technological solutions aimed at minimizing hydrogen saturation during steel casting. The study provides a detailed account of implementing a working layer lining for intermediate ladles in continuous casting machines (CCMs) using dry masses.

Keywords. Hydrogen in steel, flakes, hydrogen content control, intermediate ladle lining, dry masses.

For citation. Shatovsky A. V., Konovalenko S. V., Morozov V. O., Bondarenko I. A., Zazyan A. S. Research on factors affecting hydrogen content in steel and technological methods for its reduction in steelmaking. Foundry production and metallurgy, 2024, no. 4, pp. 52–56. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-4-52-56>.

Металлурги и машиностроители всегда уделяют пристальное внимание влиянию различных примесей на механические и эксплуатационные свойства стали, среди которых особое место занимает водород. Это связано с его уникальными характеристиками и отрицательным воздействием на свойства и поведение стали в процессе производства и эксплуатации. Размер атома и молекулы водорода обеспечивают высокую подвижность и проницаемость внутри расплава стального слитка [1].

Свободный водород, растворенный в стали, может способствовать образованию таких дефектов, как флокены. При изломе флокены выглядят как матово-глянцевые участки круглой или эллиптической формы с металлическим блеском поверхности. Дефект флокены возникает, как правило, в горячекатаной заготовке при охлаждении до температур 100–200 °С в результате выделения молекулярного газообразного водорода, находящегося в жидкой стали в растворенном (атомарном) состоянии, а в аустените – в виде твердого раствора. В указанном интервале температур в результате суммарного воздействия термических напряжений, структурных напряжений при превращении аустенита и напряжений, вызываемых давлением

газообразного водорода, концентрирующегося в местах дислокации решетки, происходит ее разрушение с образованием интеркристаллитных трещин. К флокенообразованию склонны легированные стали и стали с содержанием более 0,2% углерода за исключением ферритных и аустенитных. Известно, что риск образования флокенов резко возрастает при содержании водорода в жидкой стали, превышающего 3,5 ppm, при разливке углеродистых марок стали и 2,5 ppm – при разливке легированной стали [2].

Для предотвращения насыщения стали растворенным водородом в металлургическом производстве проводятся дегазация жидкой стали, сушка используемых ферросплавов и контроль влажности вспомогательных материалов, используемых в производстве, что позволяет в абсолютном большинстве случаев получать заданное технической документацией остаточное содержание водорода в стали после проведения внепечной обработки. При этом в ходе последующей разливки жидкой стали наблюдается прирост содержания водорода, вызванный его поступлением из атмосферы и футеровки промежуточного ковша. В случае превышения критического значения содержания растворенного в жидкой стали водорода назначается противфлокеновая обработка горячекатаного проката путем замедленного охлаждения в подогреваемых колодцах, что увеличивает затраты на передел и себестоимость готовой продукции. Кроме того, ввиду ограниченного количества колодцев замедленного охлаждения в прокатном производстве увеличивается риск получения неисправимой несоответствующей продукции при производстве товарного горячекатаного круга из флокеночувствительных марок стали, предназначенного для отгрузки потребителю.

Таким образом, предупреждение насыщения жидкой стали водородом в ходе ее финишной обработки и разливки является актуальной задачей для снижения уровня несоответствующей продукции и повышения экономической эффективности сталеплавильного производства.

Прежде чем приступить к контролю содержания водорода, необходимо выбрать подходящие методы измерения и определить точность показаний. В ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» (далее – предприятие) контроль содержания водорода в жидкой стали производится с помощью системы «Hydris», разработанной компанией «Heraeus Electro-Nite». Данная система позволяет определить содержание водорода в жидкой стали в течение 1,5–2 мин без трудоемкого процесса отбора проб. Основными компонентами системы являются сменный блок для ввода в расплав и сбора несущего газа, штанга для погружения, пневматический блок, обеспечивающий циркуляцию несущего газа и его анализ, пневматический кабель между штангой и пневматическим блоком и процессорный блок для управления измерением и обработки его результатов. В отличие от других зондов погружения (измерение температуры, активности кислорода) «Hydris» содержит газопроводящие трубки вместо электрических проводов. Основой сменного блока служат две газопроводящие трубки и пористый колпачок-наконечник. Несущий газ (азот) подается из пневматического блока по пневмокабелю через барботажную трубку в расплав. Растворенный в стали водород диффундирует с пузырьками несущего газа, который затем собирается пористым наконечником. Он пропускает только газ и не пропускает металл. Через всасывающие трубки несущий газ поступает обратно в пневмоблок, где в нем измеряется парциальное давление водорода детектором по теплопроводности (ДТП). Несущий газ циркулирует по закрытой системе и при прохождении через жидкую сталь насыщается водородом. После некоторого количества циклов циркуляции парциальное давление водорода в нем становится равным парциальному давлению водорода, равновесному с содержанием водорода в жидком металле. Измерение начинается сразу же после погружения сменного блока в расплав и заканчивается в момент, когда ДТП фиксирует стабилизацию содержания водорода в несущем газе. Содержание водорода в расплаве рассчитывается автоматически путем пересчета парциального давления водорода согласно закону Сивертса [3].

Следующим важным шагом является разработка эффективных методов удаления водорода из жидкой стали. Рассмотрим основные подходы к решению этой задачи на предприятии.

Удаление водорода в дуговой сталеплавильной печи (ДСП) и на установке внепечной обработки стали осуществляют путем интенсивного кипения ванны плавильного агрегата; аргонной продувки жидкой стали в ковше инертным газом; вакуумной дегазацией стали.

В условиях электросталеплавильного цеха интенсивное кипение ванны ДСП позволяет удалить практически весь водород, поступающий в сталь с шихтовыми материалами и энергоносителями. Для предупреждения внесения водорода в сталь осуществляются контроль влажности, сушка и прокатка всех материалов, присаживаемых в жидкую сталь в ходе внепечной обработки. Вакуумная обработка позволяет удалить большую часть растворенного в стали водорода, вносимого из атмосферы и с материалами, до значений, не превышающих 1,0–2,0 ppm. Очевидно, что часть водорода поступает в металл

через основной шлак из атмосферной влаги при внепечной обработке стали. Для снижения влияния этого явления необходимо обеспечивать минимальное время нахождения плавки в ковше между вакуумированием и разливкой стали [4]. Следующим этапом является разливка стали, при которой рабочая футеровка промежуточного ковша выполняется методом мокрого торкретирования и последующая его сушка и нагрев не могут обеспечить 100%-ное удаление влаги из футеровки промежуточного ковша. Поэтому при серийной разливке на первых плавках в серию стабильно наблюдается прирост массовой доли водорода в стали в ходе разливки до 2 ppm. Рассмотрено технологическое решение, направленное на снижение содержания водорода в стали на первых плавках в серию, – выполнение рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) с использованием сухих масс.

Для этого используются следующие формованные и неформованные огнеупорные материалы:

- теплоизоляционные плиты для днища и стен промежуточного ковша;
- бетонная масса для арматурной футеровки промежуточного ковша;
- бойные плиты для усиления арматурной футеровки в зоне падения струи металла из сталеразливочного ковша;
- стаканы-дозаторы, погружные стаканы и стопора-моноблоки (изделия металлопроводки);
- металлоприемник (струегаситель) в зоне падения струи металла из сталеразливочного ковша;
- набивная масса для пробивки стаканов-дозаторов и фиксации металлоприемника;
- торкрет-масса для рабочей футеровки промежуточного ковша.

При выполнении рабочей футеровки по существующей технологии применяется торкрет-машина, в резервуаре которой происходит смешивание сухой торкрет-массы с водой и под действием сжатого воздуха масса подается к соплу-форсунке и, распыляясь, наносится на арматурную футеровку требуемой толщины 50–120 мм. Однако на текущий момент ведущими предприятиями по производству огнеупоров предлагаются сухие магнезиальные массы с различными технологиями набора прочности рабочего слоя футеровки. Технология выполнения рабочей футеровки промежуточных ковшей с использованием сухих масс имеет ряд существенных преимуществ перед промышленно-применяемой:

1) не требуется предварительный высокотемпературный разогрев рабочей футеровки («холодный запуск»), что существенно снижает расход энергоносителей по сравнению с традиционной технологией торкретирования промежуточных ковшей (расход природного газа на подготовку ковшей сокращается ~ на 90%);

2) за счет сокращения времени сушки и разогрева футеровки промежуточных ковшей, удаления остатков металла из ковша без разрушения арматурной футеровки, а также других технологических операций существенно сокращается время подготовки промежуточных ковшей к разливке, что позволяет уменьшить парк промежуточных ковшей;

3) отсутствие воды в рабочем слое исключает выделение водорода в металл при разливке, что особенно важно при разливке ответственных марок стали (исключение насыщения металла водородом в промежуточном ковше на первых плавках в серию, снижение несоответствующей продукции по внутренним дефектам).

Для выполнения рабочей футеровки сухими массами используется металлический шаблон, толщина рабочей футеровки формируется за счет выставления зазора между металлическим шаблоном и арматурной футеровкой. Метод выполнения рабочей футеровки сухой массой показан на рис. 1.

Испытания опытной сухой массы в футеровке промежуточных ковшей МНЛЗ были начаты в августе 2021 г. С использованием сухой массы выполнена рабочая футеровка трех промежуточных ковшей. В процессе высокотемпературного разогрева первого промежуточного ковша с рабочей футеровкой из сухой массы при наборе температуры было выявлено, что рабочая футеровка отошла от арматурной футеровки по прямой стене ковша, ковш был снят с МНЛЗ.

В дальнейшем для исключения отслоения рабочей футеровки от арматурной футеровки вследствие температурного расширения сухой массы при выполнении рабочей футеровки двух промежуточных ковшей выполняли две штрабы (компенсационные швы) по прямой стене с укладкой в каждый шов теплоизоляционного материала, швы закрывали промышленно-применяемой торкрет-массой (рис. 2). Замечания по состоянию рабочей футеровки при высокотемпературном разогреве на данных ковшах отсутствовали.

На основании результатов испытаний трех промежуточных ковшей с рабочей футеровкой из сухой массы производителем была осуществлена корректировка химического состава массы и в ноябре-декабре 2021 г. выполнение рабочей футеровки сухой массой было продолжено. Сухой массой



Рис. 1. Метод выполнения рабочей футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ сухой массой



Рис. 2. Промежуточный ковш с рабочей футеровкой из сухой массы с выполнением компенсационных швов

доработанного состава была выполнена футеровка двух промежуточных ковшей, при этом как при выполнении футеровки, так и при высокотемпературном разогреве ковшей замечаний выявлено не было. Пятый промежуточный ковш с рабочей футеровкой из сухой массы показан на рис. 3.



Рис. 3. Пятый промежуточный ковш с рабочей футеровкой из сухой массы

При кантовке всех промежуточных ковшей с рабочей футеровкой, выполненной сухой массой, отмечено полное отсутствие спекания сухой массы рабочей футеровки с арматурной футеровкой промежуточных ковшей, удаление металла из промежуточных ковшей происходило самопроизвольно без разрушения (повреждения) арматурной футеровки.

При сравнении плавки, разлитых на промежуточных ковшах по промышленной и опытной схемам рабочей футеровки, установлено, что при использовании в рабочей футеровке промежуточных ковшей сухой массы прирост водорода на первых плавках в серию в среднем составил 0,72 ppm, что на 0,46 ppm

ниже, чем при использовании торкрет-масс по промышленной технологии методом мокрого торкретирования, на второй плавке в серию прирост водорода составил 0,69 ppm, что также ниже на 0,16 ppm от среднего прироста водорода на второй плавке в серию.

Результаты оценки неметаллических включений горячекатаного проката стали марки ШХ15СГ, при разливке которых в футеровке промежуточного ковша использовали сухую массу, а также плавков, разлитых с использованием промышленной торкрет-массы за сравнительный период, показали, что качество опытных и сравнительных плавков находилось на одном уровне.

По результатам использования сухих масс в условиях предприятия было получено следующее:

- 1) опробована технология выполнения рабочей футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ сухой массой с использованием шаблона и набором прочности массы за счет остаточного тепла от арматурной футеровки;
- 2) отмечено снижение прироста водорода в металле промежуточного ковша при использовании сухой массы;
- 3) полное отсутствие спекания сухой массы с арматурной футеровкой промежуточных ковшей;
- 4) удаление остатков металла из промежуточных ковшей происходило самопроизвольно без разрушения (повреждения) арматурной футеровки, что не требовало проведения ее длительных ремонтов и дополнительного насыщения влагой.

Выводы

В условиях предприятия производится широкий ассортимент современных марок стали, каждая из которых отвечает самым строгим стандартам качества. Уделено особое внимание каждому этапу производства, начиная от выбора сырья и заканчивая финальной обработкой, что занимает важное место в исследованиях и производственных процессах. Несмотря на то что уже разработаны эффективные меры по удалению водорода из стали, специалисты предприятия постоянно ищут новые решения, направленные на его минимизацию. Одно из таких технологических решений – выполнения рабочего слоя футеровки промежуточных ковшей МНЛЗ с использованием сухих масс. При проведении исследований отмечено:

- снижение прироста водорода в металле промежуточного ковша при использовании сухой массы;
- удаление остатков металла из промежуточных ковшей происходило самопроизвольно без разрушения (повреждения) арматурной футеровки, что не требовало проведения ее длительных ремонтов и дополнительного насыщения влагой.

Таким образом, можно сделать вывод, что работы по использованию сухих масс должны быть продолжены, так как их применение положительно отражается на качестве и себестоимости продукции.

Специалисты предприятия продолжают работу по совершенствованию технологии для производства конкурентоспособной продукции, востребованной потребителями на внешних и внутренних рынках металлопродукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касаткин, Г. Н. Водород в конструкционных сталях / Г. Н. Касаткин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2003. – 336 с.
2. Шаповалов, В. И. Флокены и контроль водорода в стали / В. И. Шаповалов, В. В. Трофименко. – М.: Metallurgia, 1987. – 160 с.
3. Андрианов, Д. Н. Исследования содержания водорода при внепечной обработке стали на качество катаной и непрерывнолитой заготовки / Д. Н. Андрианов // Metallurgia: республ. межвед. сб. науч. тр. – Минск: Белорусская наука, 2006. – Вып. 30. – С. 40–51.
4. Кнюпель, Г. Раскисление и вакуумная обработка стали / Г. Кнюпель. – М.: Metallurgia, 1984. – 416 с.

REFERENCES

1. Kasatkin G. N. *Vodorod v konstrukcionnyh staljah* [Hydrogen in structural steels]. Moscow, Intermet Inzhiring Publ., 2003, 336 p.
2. Shapovalov V. I., Trofimenko V. V. *Flokeny i kontrol' vodoroda v stali* [Flakes and hydrogen control in steel]. Moscow, Metallurgija Publ., 1987, 160 p.
3. Andrianov D. N. *Issledovaniya sodержaniya vodoroda pri vnepechnoj obrabotke stali na kachestvo katanoj i nepreryvnolitoj zagotovki* [Research of hydrogen content during extra-furnace steel processing on the quality of rolled and continuously cast billets]. *Metallurgija: respublikanskij mezhdомstvennyj sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers*, Minsk, Belorusskaja nauka Publ., 2006, vyp. 30, pp. 40–51.
4. Knjupel' G. *Raskislenie i vakuumnaja obrabotka stali* [Deoxidation and vacuum treatment of steel]. Moscow, Metallurgija Publ., 1984, 416 p.