#### МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ METALLURGICAL TECHNOLOGIES



Краткое сообщение

УЛК 669.18:621.3.036.53:620.192 **DOI** 10.17073/0368-0797-2021-7-484-487



## Взаимодействие расплава рельсовой стали С ОГНЕУПОРНОЙ ФУТЕРОВКОЙ

А. М. Григорьев<sup>1</sup>, К. В. Григорович<sup>1, 2</sup>, А. Ю. Ем<sup>1, 2</sup>, А. О. Морозов<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (Россия, 119049, Москва, Ленинский пр., 4)

<sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им А.А. Байкова РАН (Россия, 119991, Москва, Ленинский пр. 49)

Аннотация. Известно, что на свойства рельсового металла отрицательно влияют недеформируемые неметаллические включения, содержащие оксиды алюминия. Поэтому в рельсовых марках стали содержание алюминия ограничено величиной 0,004 % (по массе). Алюминий может попадать в металл из шихтовых материалов и огнеупорной футеровки. В данной работе произведен анализ влияния химического состава огнеупорных материалов, применяемых при производстве рельсовой стали на одном из отечественных предприятий, на качество стали. Для определения основных типов неметаллических включений, образующихся в рельсовых сталях марки Э76Ф, был произведен фракционный газовый анализ проб, отобранных на технологических этапах производства. Установлено, что состав шлака после вакуумирования меняется незначительно, при этом большую часть неметаллических включений, находящихся в рельсовом металле, представляют алюминаты.

**Ключевые слова:** производство стали, рельсовая сталь, футеровка, неметаллические включения

**Для цитирования:** Григорьев А.М., Григорович К.В., Ем А.Ю., Морозов А.О. Взаимодействие расплава рельсовой стали с огнеупорной футеровкой // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 7. С. 484–487. https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-7-484-487

Short report

# INTERACTION OF RAIL STEEL MELT WITH REFRACTORY LINING

A. M. Grigor'ev<sup>1</sup>, K. V. Grigorovich<sup>1,2</sup>, A. Yu. Em<sup>1,2</sup>, A. O. Morozov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> National University of Science and Technology "MISIS" (MISIS) (4 Leninskii Ave., Moscow 119049, Russian Federation) <sup>2</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences (49 Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation)

Abstract. The rail steel properties are adversely affected by rigid non-metallic inclusions, containing aluminum oxides. Therefore, aluminum content is limited to 0.004 % wt. in rail steel grades. Aluminum can get into steel from charge materials and refractory lining. In this work, we've analyzed how the chemical composition of refractories used in rail steel making influence steel quality on example of one domestic enterprise. To determine the main types of non-metallic inclusions created in E76F rail steels, we have performed fractional gas analysis of the samples taken in various process steps. It was found that the slag composition after degassing changes insignificantly, while the most part of non-metallic inclusions in rail steel is represented by aluminates.

**Keywords:** steel production, rail steel, refractory lining, non-metallic inclusions

For citation: Grigor'ev A.M., Grigorovich K.V., Em A.Yu., Morozov A.O. Interaction of rail steel melt with refractory lining. Izvestiva. Ferrous Metallurgy. 2021, vol. 64, no. 7, pp. 482-487. (In Russ.). https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-7-484-487

Анализируя научную литературу [1 - 8], можно сделать вывод, что на свойства рельсового металла отрицательно влияют недеформируемые неметаллические включения (НВ), содержащие оксиды алюминия. Наибольшее влияние на образование контактно-усталостных дефектов оказывают недеформируемые НВ АІ<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и сложные оксиды на этой основе. Следовательно, необходимо максимально исключить возможные пути образования данных типов включений при производстве рельсового металла.

Требованиями ГОСТ Р51685-2013 верхний максимальный предел по содержанию алюминия в рельсовой стали ограничен величиной 0,004 %. Алюминий в металл может попадать из шихтовых и огнеупорных материалов, используемых при производстве рельсовой стали. Требования к шихтовым материалам, как правило, регламентируются технической документацией на производство стали. В то же время вопрос влияния состава огнеупорной футеровки на содержание алюминия в металле при выплавке рельсовой стали остается весьма актуальным.

В данной работе была исследована технология производства рельсовой стали марки  $976\Phi$  на отечественном металлургическом предприятии с целью определения возможного увеличения содержания неметаллических включений  $Al_2O_3$  при взаимодействии металлического расплава с огнеупорной футеровкой.

Технологическая схема производства рельсовой стали марки Э76Ф состоит из следующих этапов:

- выплавка полупродукта в дуговой сталеплавильной печи;
- обработка стали на установке циркуляционного вакуумирования стали (УЦВС);
  - обработка стали на установке ковш-печь (УКП);
  - разливка на машине непрерывного литья заготовок.

Анализ огнеупорных материалов, применяемых на данном предприятии при производстве рельсовой стали, показал, что огнеупорная футеровка внешней рабочей поверхности патрубков циркуляционного вакууматора, контактирующей с жидким металлом, имеет в своем составе порядка 88-90% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (см. таблицу).

Термодинамически возможно протекание реакции восстановления оксидов алюминия, входящих в состав огнеупорной футеровки углеродом с переходом алюминия в металлический расплав. Следовательно, можно оценить возможное остаточное содержание растворенного алюминия в расплаве рельсовой стали при использовании футеровки, имеющей в своем составе Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Реакцию восстановления  ${\rm Al_2O_3}$  из огнеупорной футеровки патрубков вакууматора углеродом можно получить в результате суммирования следующих уравнений:

$$\mathrm{Al_2O_3(TB)} = 2[\mathrm{Al}] + 3[\mathrm{O}],$$
  $\Delta G_1^0 = 1~474~880 - 538,6T,~$ Дж/моль; (1)

$$[C] + [O] = CO(\Gamma),$$
 
$$\Delta G_2^0 = -14 \ 713 - 42,86T, \ Дж/моль; \tag{2}$$

$$Al2O3(TB) + 3[C] = 2[Al] + 3CO(Γ),$$
  

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + 3\Delta G_2^0;$$
(3)

$$K_3 = \frac{P_{\text{CO}}^3 a_{\text{Al}}^2}{a_{\text{Al},\text{O}_2} a_{\text{C}}^3} = \frac{[\text{Al}]^2 f_{\text{Al}}^2}{[\text{C}]^3 f_{\text{C}}^3} \Rightarrow [\text{Al}] = \frac{\sqrt{K_3 [\text{C}]^3 f_{\text{C}}^3}}{f_{\text{Al}}}.$$
 (4)

Расчеты показывают, что взаимодействие растворенного в металлическом расплаве углерода с футеровкой при его концентрации 0,78 % (по массе) приведет к переходу в металл алюминия до 0,0025 % (по массе).

#### Химический состав огнеупоров

### Chemical composition of the refractories

Патрубки внешняя часть	Бетон корундовый	MgO	2-6%
		$Al_2O_3$	88 - 90 %
		CaO	1 – 2 %

С целью определения возможного прироста алюминия из  $Al_2O_3$ -футеровки патрубков вакууматора был произведен отбор проб металла и шлака по ходу внепечной обработки и разливки рельсовой стали марки  $976\Phi$  на серии из четырех плавок.

Химический анализ шлака проводили методом рентгенофлюоресцентного анализа на рентгеновских спектрометрах. Результаты представлены на рис. 1 (среднеквадратичное отклонение составляет 1,853).

Исходя из проведенного химического анализа шлака следует, что прироста  ${\rm Al_2O_3}$  из-за разрушения огнеупорной футеровки патрубков вакууматора в шлаке не наблюдается.

Для определения основных типов неметаллических включений, образующихся в рельсовых сталях марки  $976\Phi$  во время внепечной обработки, был проведен фракционный газовый анализ ( $\Phi\Gamma A$ ) [9]. Метод представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной скорости нагрева образца. Из каждой пробы металла было вырезано по три образца массой 1,2-1,6 г с целью проведения параллельных определений. Исследование проводили на газоанализаторе LECO TC600.

Метод  $\Phi\Gamma A$  позволяет оперативно определить в образце:

- общее содержание кислорода и азота в металле;
- количество кислорода в различных типах оксидных HB;
- рассчитать объемную долю различных типов оксидных НВ.

В ходе проведения ФГА проб металла рельсовой стали Э76Ф получены кривые выделения кислорода – эволограммы. После обработки данных с помощью программы OxSeP Pro [10] установлено общее количество кислорода и азота в пробах и содержание основных типов оксидных неметаллических включений. На рис. 2 показан пример полученной эволограммы

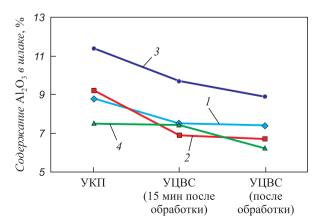


Рис. 1. Содержание  $Al_2O_3$  в шлаке: I – плавка № 1; 2 – плавка № 2; 3 – плавка № 3; 4 – плавка № 4

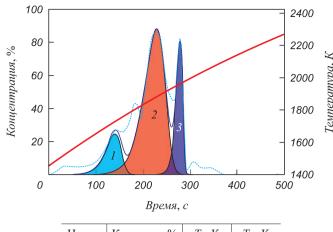
Fig. 1. Content  $Al_2O_3$  in the slag: I – heat no. 1; 2 – heat no. 2; 3 – heat no. 3; 4 – heat no. 4  $\Phi \Gamma A$  для пробы металла стали  $976\Phi$ , отобранной от блюма.

Анализ кривых рис. 2 показывает, что пику 1 соответствуют включения силикатов, пику 2 соответствуют включения алюминатов, а к пику и 3 относится алюмомагнивая шпинель.

Общее содержание кислорода в неметаллических включениях составляло 21 ppm, причем содержание силикатов — 3 ppm, алюминатов — 14 ppm, магниевой шпинели — 4 ppm. Содержание кислорода во включениях пропорционально объемной доле включений данного вида в металле [10]. Таким образом показано, что повышенное содержание недеформируемых включений алюминатов в металле связано с взаимодействием глиноземистой футеровки патрубков вакууматора с углеродом металлического расплава.

#### Выводы

Исходя из результатов фракционного газового анализа отобранных проб металла и данных термодинамического расчета следует, что в блюмовой непрерывнолитой заготовке рельсового металла марки Э76Ф присутствуют труднодеформируемые неметаллические включения алюминатов. Показано, что одной из возможных причин образования НВ алюминатов является



Номер	Кислород, %	$T_b$ , K	$T_m$ , K
1	0,00030	1612	1728
2	0,00146	1750	1884
3	0,00043	1911	1964

Рис 2. Результаты анализа пробы металла марки Э76Ф методом ΦΓΑ

Fig 2. Results of fractional gas analysis of E76F metal sample

взаимодействие расплава рельсовой стали с огнеупорной футеровкой патрубков вакууматора, содержащей в своем составе порядка  $88-90\ \%\ Al_2O_3$ .

#### Список литературы REFERENCES

- 1. Козырев Н.А., Протопопов Е.В., Уманский А.А., Бойков Д.В. Совершенствование технологии раскисления и внепечной обработки рельсовой электростали с целью повышения качества рельсового проката // Известия вузов. Черная металлургия. 2015. Т. 58. № 10. С. 721–727.
  - http://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-10-721-727
- Lind M. Mechanism and kinetics of transformation of aluminia inclusions in steel by calcium treatment: Doctoral Thesis. Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Engineering. Helsinki, 2006. 89 p.
- 3. Смирнов Л.А., Дерябин А.А., Добужская А.Б. Повышение качества отечественных железнодорожных рельсов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2005. № 6. С. 43–49.
- Корнева Л.В., Юнин Г.Н., Козырев Н.А., Атконова О.П., Полевой Е.В. Сравнительный анализ показателей качества рельсов ОАО «Новокузнецкий металлургический комбинат» и зарубежных производителей // Известия вузов. Черная металлургия. 2010. № 12. С. 38–42.
- Hu Y., Zhou L., Ding H.H., Lewis R., Liu Q.Y., Guo J., Wang W.J. Microstructure evolution of railway pearlitic wheel steels under rolling-sliding contact loading // Tribology International. 2021. Vol. 154. P. 1–12. http://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106685
- Liu P., Quan Y., Wan J., Yu L. Experimental investigation on the wear and damage behaviors of machined wheel-rail materials under dry sliding conditions // Materials. 2021. Vol. 14. No. 3. Article 540. http://doi.org/10.3390/ma14030540
- Wijk O., Brabie V. The purity of ferrosilicon and its influence on inclusion cleanliness of steel // ISIJ International. 1996. No. 36. P. 132–135. https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.suppl\_s132
- Zhao K.-W., Zeng J.-H., Wang X.-H. Nonmetallic inclusion control of 350 km/h high speed rail steel // Journal of Iron and Steel Research

- Kozyrev N.A., Protopopov E.V., Umanskii A.A., Boikov D.V. Improved deoxidation technologies and secondary treatment of rail electric steel in order to improve the quality of railway rolling. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2015, vol. 58, no. 10, pp. 721–727. (In Russ.). http://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-10-721-727
- Lind M. Mechanism and kinetics of transformation of aluminia inclusions in steel by calcium treatment: Doctoral Thesis. Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Engineering, 2006, 89 p.
- Smirnov L.A., Deryabin A.A., Dobuzhskaya A.B. Improving quality
  of domestic railway rails. Chernaya metallurgiya. *Bulletin of Scientific, Technical and Economic Information*. 2005, no. 6, pp. 43–49.
  (In Russ.).
- Korneva L.V., Yunin G.N., Kozyrev N.A., Atkonova O.P., Polevoi E.V., Comparative analysis of rail product quality indexes of JSC "Novokuznetsk metallurgical plant" and foreign manufacturers. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2010, no. 12, pp. 38–42. (In Russ).
- Hu Y., Zhou L., Ding H.H., Lewis R., Liu Q.Y., Guo J., Wang W.J. Microstructure evolution of railway pearlitic wheel steels under rolling-sliding contact loading. *Tribology International*. 2021, vol. 154, pp. 1–12. http://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106685
- Liu P., Quan Y., Wan J., Yu L. Experimental investigation on the wear and damage behaviors of machined wheel-rail materials under dry sliding conditions. *Materials*. 2021, vol. 14, no. 3, article 540. http://doi.org/10.3390/ma14030540
- Wijk O., Brabie V. The purity of ferrosilicon and its influence on inclusion cleanliness of steel. *ISIJ International*. 1996, no. 36, pp. 132–135. https://doi.org/10.2355/isijinternational.36.suppl\_s132
- Zhao K.-W., Zeng J.-H., Wang X.-H. Nonmetallic inclusion control of 350 km/h high speed rail steel. *Journal of Iron and Steel Research*

International. 2009. Vol. 16. No. 3. P. 20–26. http://doi.org/10.1016/\$1006-706X(09)60038-8

- Grigorovich K., Komolova O., Terebikina D. Analysis and optimization of ladle treatment technology of steels processing // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2015. Vol. 50. No. 6. P. 574–580.
- 10. Григорович К.В., Красовский П.В., Исаков С.А., Горохов А.А., Крылов А.С. Обработка и интерпретация результатов фракционного газового анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 9. С. 3–9.
- International. 2009, vol. 16, no. 3, pp. 20–26. http://doi.org/10.1016/\$1006-706X(09)60038-8
- Grigorovich K., Komolova O., Terebikina D. Analysis and optimization of ladle treatment technology of steels processing. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2015, vol. 50, no. 6. pp. 574–580.
- Grigorovich K.V., Krasovskij P.V., Isakov S.A., Gorokhov A.A., Krylov A.S. Data processing and interpretation of the results of fractional gas analysis. *Zavodskaya laboratoriya*. *Diagnostika materialov*. 2002, no. 9, pp. 3–9 (In Russ).

#### Сведения об авторах

#### **INFORMATION ABOUT THE AUTHORS**

**Антон Михайлович Григорьев,** аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

ORCID: 0000-0001-9317-6491 E-mail: antonmgrigoryev@gmail.com

Константин Всеволодович Григорович, академик РАН, д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», заведующий лабораторией диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**ORCID:** 0000-0002-5669-4262

Антон Юрьевич Ем, аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», инженер-исследователь лаборатории диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**ORCID:** 0000-0002-9743-5996 **E-mail:** tony.yem1994@gmail.com

Антон Олегович Морозов, аспирант кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», инженер-исследователь лаборатории диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

ORCID: 0000-0002-0810-4088

*E-mail:* morozov-morozov.an@yandex.ru

**Anton M. Grigor'ev,** Postgraduate of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, National University of Science and Technology "MISIS"

ORCID: 0000-0001-9317-6491
E-mail: antonmgrigoryev@gmail.com

Konstantin V. Grigorovich, Academician, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, National University of Science and Technology "MISIS", Head of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

**ORCID:** 0000-0002-5669-4262

Anton Yu. Em, Postgraduate of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, National University of Science and Technology "MISIS", Research Engineer of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

**ORCID:** 0000-0002-9743-5996 **E-mail:** tony.yem1994@gmail.com

Anton O. Morozov, Postgraduate of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, National University of Science and Technology "MISIS", Research Engineer of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences

**ORCID:** 0000-0002-0810-4088

E-mail: morozov-morozov.an@yandex.ru

### Вклад авторов:

**А.М. Григорьев** – формирование основной концепции, цели и задачи исследования, проведение расчетов, подготовка текста, формирование выводов.

*К.В. Григорович* – научное руководство, анализ результатов исследований, доработка текста, корректировка выводов.

А.Ю. Ем - проведение исследования методом фракционного газового анализа.

А.О. Морозов - проведение исследования методом фракционного газового анализа.

Поступила в редакцию 14.04.2021 После доработки 18.04.2021

Принята к публикации 16.04.2021

Received 14.04.2021

Revised 18.04.2021

Accepted 16.04.2021