




УДК 669-1

DOI 10.17073/0368-0797-2026-2-190-198

Оригинальная статья  
Original article

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ОКСИДНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТРУБНОЙ СТАЛИ\*

А. Д. Хорошилов<sup>1</sup> , К. В. Григорович<sup>2</sup>, О. А. Комолова<sup>2</sup>,  
К. Ю. Демин<sup>2</sup>, В. Д. Католиков<sup>1</sup>, Р. Ф. Низаев<sup>3</sup>, С. М. Глубоков<sup>1</sup>,  
А. А. Жемков<sup>2</sup>, А. О. Морозов<sup>2</sup>, А. Ю. Ем<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «Росатом МеталлТех» (Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, 49)

<sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Россия, 119334, Москва, Ленинский пр., 49)

<sup>3</sup> ОАО «Первоуральский новотрубный завод» (Россия, 623112, Свердловская обл., Первоуральск, ул. Торговая, 1)

✉ khoroshilovad@gmail.com


**Аннотация.** В условиях трубопрокатного завода при производстве 12 плавков среднеуглеродистой экономнолегированной раскисленной алюминием стали было отобрано по 10 проб от каждой плавки с различных этапов производства – от начала внепечной обработки до трубного проката. Пробы были исследованы методом высокотемпературной экстракции в несущем газе для определения общего содержания кислорода и методами сканирующей электронной микроскопии для определения состава и размерного распределения неметаллических включений. Установлена динамика изменения содержания включений по следующим критериям: общее содержание кислорода, объемная доля, плотность включений, средний диаметр включений. Состав неметаллических включений был нанесен на тройные диаграммы: оксидная составляющая на диаграммы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ , сульфидная составляющая на диаграмму  $\text{Ca}-\text{Mn}-\text{S}$ . Тем самым установлена траектория изменения химического состава включений в процессе производства стали. Показана роль обработки стали кальцием и важность соблюдения термодинамических условий модифицирования неметаллических включений до целевого состояния. Установлена связь между отклонением в параметрах кальциевой обработки, составом неметаллических включений, разливаемостью стали и отсортировкой трубной продукции по поверхностным и внутренним дефектам. Показано, что снижение общего содержания кислорода, ключевого маркера загрязненности стали оксидными неметаллическими включениями, практически не происходит на основном по продолжительности этапе внепечной обработки стали. Наиболее высокая интенсивность рафинирования стали от включений наблюдается на этапе между пробами до и после обработки стали кальцием, временной интервал между которыми составлял не более 10 мин. Сопоставлением полученных данных по химическому составу включений с расчетными данными по границе области жидкой фазы системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$  показано, что на данном этапе наблюдается преобразование химического и фазового составов неметаллических включений. После присадки кальция состав оксидных неметаллических включений смещался в область жидкости системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при 10 мас. % MgO и температуре 1600 °C.

**Ключевые слова:** неметаллические включения, трубная сталь, обработка кальцием, модифицирование включений, разливаемость стали, дефекты поверхности, дефекты УЗК

**Для цитирования:** Хорошилов А.Д., Григорович К.В., Комолова О.А., Демин К.Ю., Католиков В.Д., Низаев Р.Ф., Глубоков С.М., Жемков А.А., Морозов А.О., Ем А.Ю. Исследование эволюции оксидных неметаллических включений при производстве трубной стали. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2026;69(2):190–198. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2026-2-190-198>

\* По материалам XVI Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов» имени академика А.М. Самарина.

## EVOLUTION OF OXIDE NON-METALLIC INCLUSIONS IN PRODUCTION OF PIPE STEEL\*

A. D. Khoroshilov<sup>1</sup> , K. V. Grigorovich<sup>2</sup>, O. A. Komolova<sup>2</sup>,  
K. Yu. Demin<sup>2</sup>, V. D. Katolikov<sup>1</sup>, R. F. Nizaev<sup>3</sup>, S. M. Glubokov<sup>1</sup>,  
A. A. Zhemkov<sup>2</sup>, A. O. Morozov<sup>2</sup>, A. Yu. Em<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Rosatom Metal Tech LLC (49 Kashirskoe Route, Moscow 115409, Russian Federation)

<sup>2</sup> Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (49 Leninskii Ave., Moscow 119991, Russian Federation)

<sup>3</sup> JSC Pervouralsk New Pipe Plant (1 Torgovaya Str., Pervouralsk, Sverdlovsk Region 623112, Russian Federation)

 khoroshilovad@gmail.com

**Abstract.** Under the conditions of pipe rolling mill, during the production of 12 heats of medium-carbon aluminum-killed steel, 10 samples were taken from each heat at different stages of production – from the beginning of ladle treatment to pipe rolling. The samples were examined by high-temperature extraction in a carrier gas to determine the total oxygen content and by scanning electron microscopy to determine the composition and size distribution of non-metallic inclusions. The dynamics of change in the content of inclusions was established according to the following criteria: total oxygen content, volume fraction, density and average diameter of inclusions. The composition of non-metallic inclusions was plotted on ternary diagrams: the oxide component on the diagrams  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ , the sulfide – on  $\text{Ca}-\text{Mn}-\text{S}$ . The trajectory of change in the chemical composition of inclusions in the steelmaking process was established. The paper shows the role of steel treatment with calcium and importance of observing thermodynamic conditions. A relationship is established between deviations in calcium treatment parameters, composition of non-metallic inclusions, steel castability and sorting of pipe products by surface and internal defects. Decreasing total oxygen content, practically does not occur at the main stage of ladle treatment. The highest intensity of steel refining from inclusions is observed at the stage between the samples before and after steel treatment with calcium, this time interval is less than 10 min. Comparison of the obtained data on the chemical composition of inclusions with the calculated data on the boundary of liquid phase region of the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$  system shows that at this stage, the chemical and phase composition of non-metallic inclusions is transformed. After the addition of calcium, the composition of oxide non-metallic inclusions shifted to the liquid region of the  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system at MgO content of 10 wt. % and 1600 °C.

**Keywords:** non-metallic inclusions, pipe steel, calcium treatment, inclusion modification, steel castability, surface defects, ultrasonic testing defects

**For citation:** Khoroshilov A.D., Grigorovich K.V., Komolova O.A., Demin K.Yu., Katolikov V.D., Nizaev R.F., Glubokov S.M., Zhemkov A.A., Morozov A.O., Em A.Yu. Evolution of oxide non-metallic inclusions in production of pipe steel. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2026;69(2): 190–198. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2026-2-190-198>

\* Based on the materials of the 16<sup>th</sup> International Scientific Conference “Physicochemical Foundations of Metallurgical Processes” named after Academician A.M. Samarin.

### ОПИСАНИЕ МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ

В условиях электросталеплавильного и трубопрокатных цехов от 12 плавков трубной среднеуглеродистой экономнолегированной раскисленной алюминием стали были отобраны пробы с различных этапов производства. Проба 0 – начало внепечной обработки. Проба 1 – перед отдачей кальция. Проба 2 – после отдачи кальция. Проба 3 – середина непрерывной разливки, из промежуточного ковша машины непрерывной разливки стали (МНЛЗ). Проба 4 – начало непрерывнолитой заготовки (НЛЗ). Проба 5 – середина НЛЗ. Проба 6 – конец НЛЗ. Пробы 7 – 9 от труб, с привязкой к НЛЗ – начало (7), середина (8), конец (9). Из 12 плавков восемь производились без вакуумирования с отдачей кальция на установке печь–ковш (УПК). Четыре плавки производились с вакуумной обработкой, отдача кальция осуществлялась на установке вакуумной доводки (ВД). Среднее фактическое содержание алюминия по аттес-

тационной пробе составило 0,023 %, кальция 15 ppm. Состав стали не имел существенных отклонений от плавки к плавке.

Исследования проб металла проводили в лаборатории диагностики материалов ИМЕТ РАН. Образцы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе Jeol JXA-iSP100 с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДС) с целью определения химического состава неметаллических включений, а также таких их параметров, как объемная доля, плотность и размер. Исследования неметаллических включений для каждого образца проводили модифицированным методом Pirelli на площади шлифа 1 – 2 мм<sup>2</sup>. Для уверенности, что исследованию подвергаются эндогенные неметаллические включения, к учету принимались только включения размером до 100 мкм. Размер минимально регистрируемого единичного включения составлял 0,5 мкм. Полученные результаты измерений их составов подвергались логической фильтрации:

– железо в спектре должно быть менее 70 ат. %, состав оставшихся включений нормализуется до 100 % без учета железа;

– содержание серы по сравнению с другими элементами не должно быть более 10 ат. %. При более высоких содержаниях серы эти включения принимаются за сульфидные (в том числе сульфидные составляющие комплексных окисульфидных включений), их состав пересчитывается на систему Ca–Mn–S;

–  $1 < O/(Mn - S + Ca + Si + Mg + Al) < 3$ . Концентрация элементов в формуле в ат. %. Этот фильтр должен гарантировать, что каждое оставшееся включение является оксидом, а не другим химическим соединением.

Из этих же проб были изготовлены образцы для определения содержания общего кислорода на анализаторе LECO TC – 600 методом высокотемпературной экстракции в несущем газе по стандарту ГОСТ 17745 – 90. Динамика усреднённого содержания общего кислорода в пробах представлена на рис. 1. Существенной разницы между плавками с вакуумированием и без не отмечено.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ, ИХ АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Общее содержание кислорода

Проба 0 отбиралась по приходу плавки на внепечную обработку после усреднительной донной продувки расплава аргоном. Раскисление стали алюминием и присадка основных легирующих и шлакообразующих материалов к этому моменту была осуществлена на выпуске стали из дуговой сталеплавильной печи (ДСП). Данная проба содержала в среднем 27 ppm общего кислорода при стандартном отклонении 16 ppm (рис. 1). Далее сталь доводили по температуре и хими-

ческому составу при высокой интенсивности донной продувки, проходящей с оголением поверхности металла. Перед присадкой кальция отбирали пробу 1. Среднее содержание кислорода составляло 42 ppm, что является максимальным средним значением среди исследуемых проб. Для данной пробы максимальное и среднее стандартное отклонение параллельных измерений – 34 ppm. Это может свидетельствовать как о загрязнении образцов, отобранных от жидкой стали, шлаковыми включениями, происходящем в результате интенсивного донного перемешивания на этапе между отборами проб 0 и 1, так и о вторичном окислении открытой поверхности раскисленного металла. Однако, даже если исключить из анализа плавки с высоким стандартным отклонением (выше 16 ppm), среднее содержание общего кислорода в пробах 1 (30 ppm) будет выше, чем в пробах 0 (27 ppm) – начала внепечной обработки. Таким образом, можно сделать вывод, что рафинирование стали от оксидных неметаллических включений, как минимум, не происходило в течение основного по продолжительности периода внепечной обработки.

После отбора пробы 1 в конце внепечной обработки расплав стали подвергали обработке кальцием. Кальций присаживали в виде инъекционной проволоки с наполнителем из монокристаллического кальция электролитического производства, содержание кальция в наполнителе более 99,5 %, содержание магния менее 0,01 %. Внешний диаметр проволоки 10,5 мм, толщина стальной оболочки 1,0 мм. Удельный расход кальция варьировался от 89 до 144 г/т (вес наполнителя проволоки). Ввод кальция и последующая промывочная обработка проходили при мягком режиме донной продувки, без оголения зеркала металла. По прошествии 3 – 5 мин после ввода кальция отбиралась проба 2. Среднее содержание кислорода по пробам после ввода кальция существенно снизилось и составило 22 ppm при среднем стандартном отклонении параллельных измерений единичной плавки 12 ppm. Таким образом, на самом коротком по продолжительности этапе внепечной обработки между пробами 1 и 2 (порядка 10 мин) достигается наиболее значимое снижение содержания общего кислорода. Далее, по завершению промывочной обработки, плавка передавалась на этап непрерывной разливки. Проба 3 отбиралась из промежуточного ковша, как дубль аттестационной пробы, в середине разливки плавки. По разливочным пробам среднее содержание общего кислорода незначительно снизилось и составило 20 ppm при стандартном отклонении 9 ppm.

Далее пробы отбирались от твердого металла с привязкой к номеру НЛЗ. В пробах 4 – 6 от НЛЗ содержание общего кислорода существенно снизилось в процентном отношении и составило в среднем 12 ppm при стандартном отклонении 4 ppm. При этом в НЛЗ начала разливки плавки содержание кислорода несколько выше по сравнению с концом разливки плавки – проба 4 – 14 ppm, проба 6 – 10 ppm. В пробах 7 – 9 от

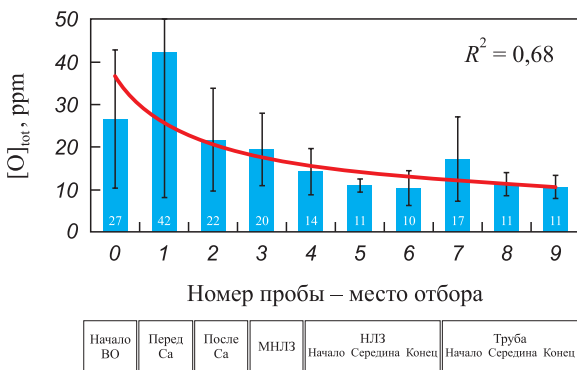


Рис. 1. Динамика содержания общего кислорода в образцах стали, отобранных на различных этапах производства (по средним значениям 12 плавок). Планками погрешности показаны средние величины стандартных отклонений параллельных измерений единичных плавок

Fig. 1. Dynamics of total oxygen content in the steel samples selected at different stages of production (based on average values of 12 heats). Error bars show average values of standard deviations of parallel measurements of individual heats

трубной продукции содержание кислорода существенно не изменилось и составило 13 ppm при сопоставимом уровне стандартного отклонения 5 ppm. При этом качественно повторяется различие в содержании кислорода в пробах с привязкой к начальным и конечным НЛЗ – проба 7 – 17 ppm, проба 9 – 11 ppm.

Таким образом показано, что на этапе непрерывной разливки в промежуточном ковше и кристаллизаторе удаляется существенная часть всех включений, что согласуется с литературными данными [1 – 3]. Также наблюдается градиент содержания включений по длине НЛЗ. С учетом высокого темпа современного сталеплавильного производства, чистота первых порций разливаемого металла плавки может быть ниже. Полученные данные свидетельствуют о необходимости более детального исследования влияния различных факторов, влияющих на рафинирование стали от неметаллических включений на этапе непрерывной разливки: составов шлакообразующих смесей промежуточного ковша и кристаллизатора, гидродинамики потоков жидкой стали, материалов и формы огнеупорных элементов разливочной фурнитуры, в том числе осаждающих фильтров, временного регламента и параметров аргонного дутья и др. [4 – 6].

### Размер неметаллических включений

Максимальный средний размер неметаллических включений (2,6 мкм) и максимальная величина его стандартного отклонения в образцах от жидкой стали наблюдаются на пробах начала внепечной обработки. Далее дисперсия размера включений существенно уменьшается, при этом их средний размер снижается незначительно до 2,4 мкм, что, как показывает анализ размерного распределения, связано с удалением включений крупного размера (более 10 мкм) к моменту отбора пробы 1. После ввода кальция наблюдается резкое снижение среднего размера неметаллических

включений до 1,9 мкм. Оценка их размерного распределения показала, что на данном этапе происходит удаление большинства включений крупнее 4 мкм, 97 % всех включений по пробе после ввода кальция имели размер менее 3,5 мкм, при этом 54 % имели размер менее 1,5 мкм. Включения крупнее 6,5 мкм практически отсутствовали. На этапе непрерывной разливки их средний размер незначительно увеличился до 2,2 мкм. Количество включений размером менее 1,5 мкм уменьшилось до 27 %, при этом количество включений от 1,5 до 3,5 мкм увеличилось до 67 %, включения более 4,5 мкм практически отсутствовали. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [7]. В пробах от твердого металла размер неметаллических включений значительно увеличился, до 3 мкм по пробам с НЛЗ, и существенно не отличался по пробам от трубной продукции.

### Объемная доля неметаллических включений

На рис. 2 представлены результаты оценки объемной доли неметаллических включений. Максимальная объемная доля включений наблюдается на пробах начала внепечной обработки и в среднем по пробам 0 составляет 0,26 %. К моменту ввода кальция средняя объемная доля включений снижается в 2,5 раза и по пробам 1 составляет 0,11 %. Анализ размерного распределения включений показал, что снижение объемной доли на данном этапе преимущественно связано с удалением крупных включений, размер которых был выше 10 мкм.

После ввода кальция наблюдается последующее снижение объемной доли включений по пробам 2 – 0,08 %. Тенденция сохраняется на этапе непрерывной разливки. Средняя объемная доля по пробам 3 составила 0,05 %. По пробам от твердого металла наблюдается резкий рост объемной доли до уровня 0,15 % в НЛЗ с последующим незначительным снижением до 0,13 % по пробам от готовой продукции. Анализ состава включений и динамика содержания общего кислорода показывают, что увеличение объемной доли и среднего размера неметаллических включений в НЛЗ не связано с увеличением содержания оксидных включений, а вероятно вызвано выпадением избыточных фаз при кристаллизации и замедленном охлаждении, прежде всего сульфида марганца.

### Плотность неметаллических включений

Максимальная средняя плотность включений 244 шт/мм<sup>2</sup> наблюдается в пробах начала внепечной обработки. В пробах перед вводом кальция происходит многократное снижение плотности включений до среднего значения 69 шт/мм<sup>2</sup>. После ввода кальция плотность включений остается на том же уровне. Таким образом, с учетом динамики содержания общего кислорода, объемной доли и среднего размера включений

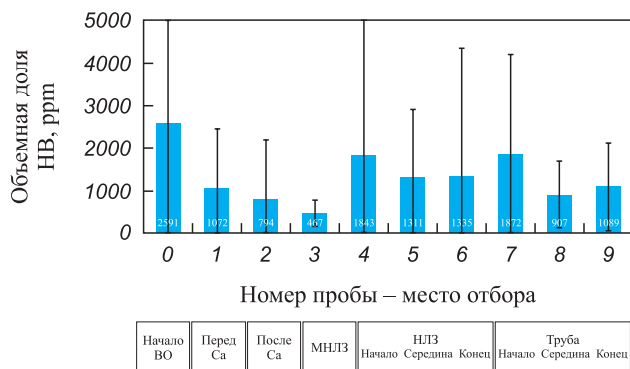


Рис. 2. Объемная доля неметаллических включений.

Плankами погрешности показано стандартное отклонение средних значений по плавкам

Fig. 2. Volume fraction of non-metallic inclusions.

Error bars show the standard deviation of average values for the heats

можно сделать вывод, что на этапе между пробами 1 и 3 происходит интенсивное удаление крупных неметаллических включений, вносящих основной вклад в формирование объемной доли. При этом происходит рост включений, которые исходно в пробе 1 были меньше 0,5 мкм и не учитывались в подсчете плотности, или формирование новых включений малого размера (от 0,5 до 2,5 мкм). В пробах с МНЛЗ плотность включений несколько возрастает до среднего уровня 95 шт/мм<sup>2</sup>. Оценка размерного распределения показывает, что рост плотности на данном этапе вызван увеличением количества включений в размерном диапазоне 1,5 – 3,5 мкм. В пробах от НЛЗ наблюдается незначительное снижение плотности включений до 74 шт/мм<sup>2</sup>, а в конечной продукции рост до 85 шт/мм<sup>2</sup>.

### Химический состав неметаллических включений

Усредненные данные по химическому составу оксидных включений нанесены на тройные диаграммы систем CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO (рис. 3). Для каждой диаграммы составы нормированы на 100 %. Стрелками показаны траектории движения состава включений по ходу отбора проб. Полученные данные сопоставлены с результатами работы [8], где рассчитаны области существования жидких включений системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–MgO при 1600 °C и различном массовом содержании MgO. Оксидные неметаллические включения в пробах начала внепечной обработки представляли собой алюмосиликаты с массовой долей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 52 % и SiO<sub>2</sub> 27 %, с признаками начала модифи-

цирования магнием и кальцием, содержание MgO 15 %, CaO 6 %. К моменту ввода кальция состав оксидных включений смещается в сторону алюмомагниевого шпинели, содержание MgO возрастает до 27 %, содержание SiO<sub>2</sub>, напротив, снижается до 21 %, а CaO увеличивается до 9 %. После ввода кальция резко падает содержание SiO<sub>2</sub> до 8 %, CaO увеличивается до 32 %, MgO снижается до 20 %. На пробах с МНЛЗ включения представляют из себя алюминаты кальция с содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 34 %, CaO 43 %, MgO 16 %, SiO<sub>2</sub> 8 %. На пробах с НЛЗ состав включений значительно не меняется за исключением снижения SiO<sub>2</sub> до 4 %. Дальнейшее изменение состава оксидных включений в пробах от готовой продукции практически не происходит. Полученные данные по изменению состава оксидных неметаллических включений в сталях, раскисленных алюминием и обработанных кальцием, хорошо согласуются с множеством работ в этой области [9 – 11].

Сопоставление средних составов включений с расчетной областью жидкости в оксидной системе CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–(MgO до 10 %) при 1600 °C (рис. 3, а) показывает, что образованные после ввода кальция включения находятся в середине области жидкости и остаются в данной области до кристаллизации стали. Однако стоит отметить, что и температура ввода кальция, в среднем 1560 °C, и тем более температура разлива и кристаллизации стали рассмотренных марок ниже 1600 °C, а содержание MgO выше 10 %. Таким образом, высока вероятность того, что в ряде случаев включения могут находиться в гетерогенном состоянии.

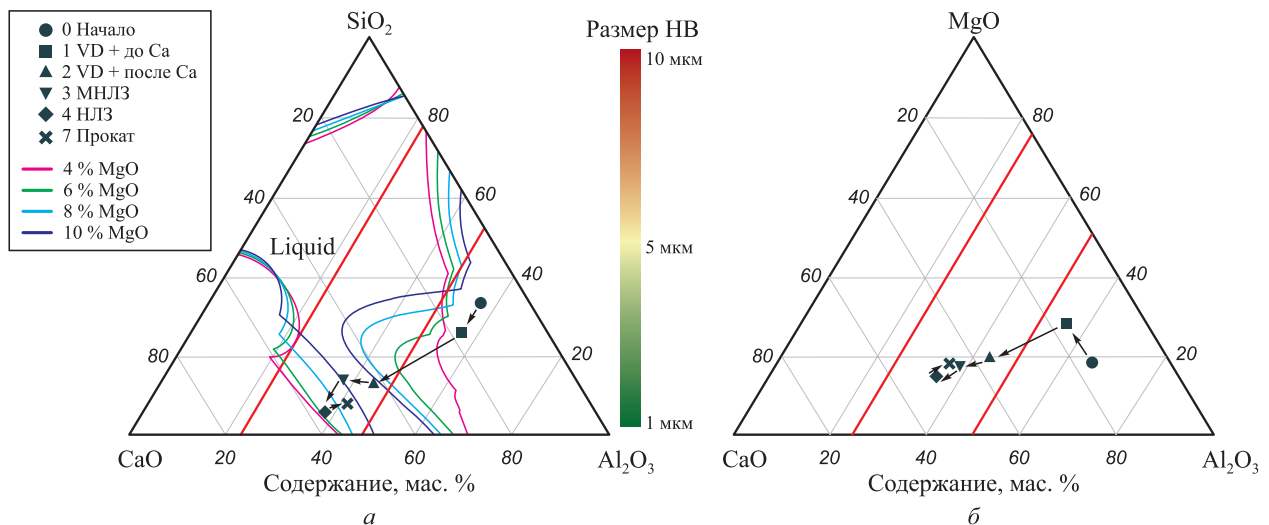


Рис. 3. Усредненные данные по химическому составу оксидных неметаллических включений:

а – на тройной диаграмме CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> в сопоставлении с данными по границам жидкой фазы [8] с различной долей MgO при 1600 °C; б – на тройной диаграмме CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO.

Для каждой диаграммы данные нормированы на 100 %. Размер и цвет маркеров ассоциирован со средним размером включений

Fig. 3. Averaged data on the chemical composition of non-metallic oxide inclusions:

а – on the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> ternary diagram, compared with data on boundaries of the liquid phase [8] with different proportions of MgO at 1600 °C; б – on the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO ternary diagram.

For each diagram, the data are normalized to 100 %. The size and color of the markers are associated with average size of inclusions

Действительно, для многих наблюдаемых на сканирующем микроскопе эндогенных включений характерна картина фазового разделения – гетерогенности. В центре наблюдается ядро из тугоплавкой фазы, обогащенной MgO – предположительно алюмомагнезиевая шпинель. Далее состав включения резко изменяется, и его часть представляет собой алюминат кальция с температурой плавления ниже температуры обработки стали кальцием. Еще одной фазой, которую отчетливо можно различить при исследовании образцов на сканирующем электронном микроскопе, является фаза, содержащая сульфид кальция CaS. Она располагается на периферии включения и в ряде случаев образует сплошную оболочку, покрывающую оксидное включение. Полученные данные о составе эндогенных включений согласуются со множеством исследований в данной области [12 – 14].

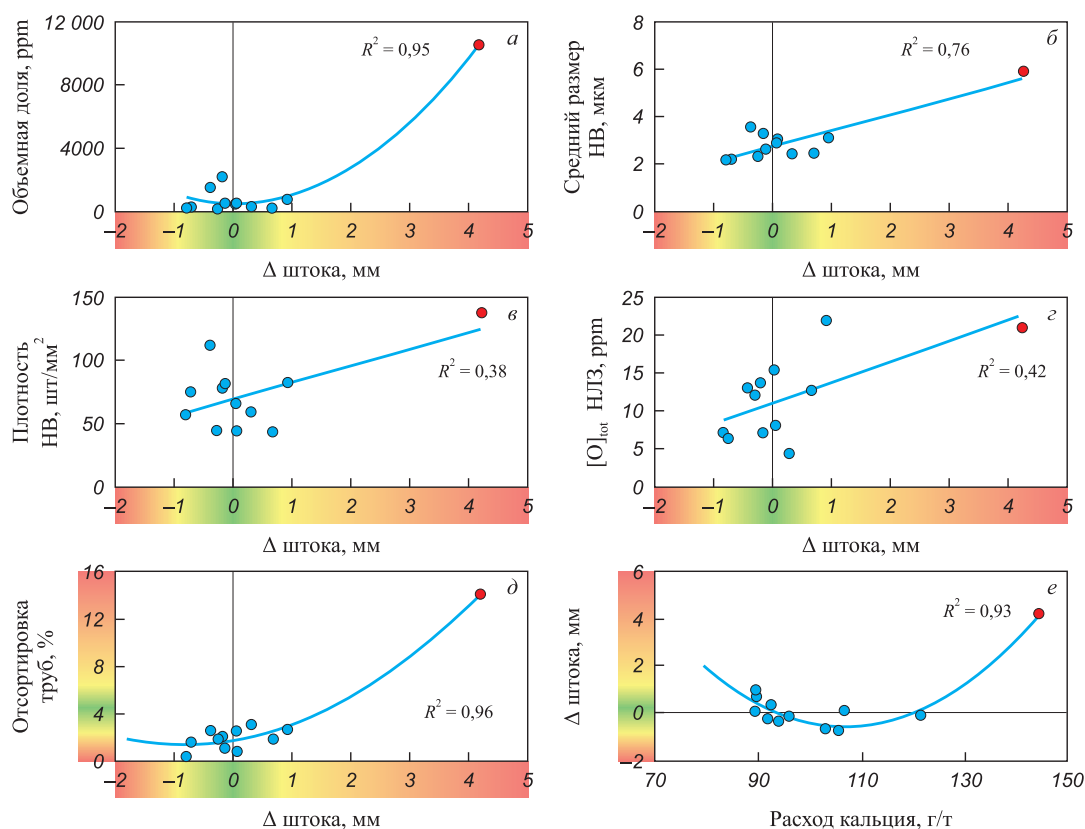
При этом в работах [15; 16] показано, что разливка стали может происходить без зарастания разливочных каналов неметаллическими включениями, даже если состав включений находится в области гетерогенности, уже при содержании жидкой фазы более 20 %. Однако

выпадение тугоплавкой сульфидной оболочки вокруг включений системы  $Al_2O_3 - CaO - MgO$  увеличивает адгезию включений к огнеупорным материалам разливочной фурнитуры, что является причиной их зарастания.

Так большинство включений плавки 5 после присадки кальция имеют выраженную оболочку, содержащую сульфид кальция. Как показали проведенные исследования, данную плавку отличает повышенное содержание Ca и S во включениях после присадки кальция и больший средний размер включений. Данные отличия не наследуются от предыдущих проб, о чем говорит средний размер и состав включений до кальциевой обработки, а формируются после ввода кальция на этапе между пробами 2 и 3.

### Разливаемость стали и отсортровка трубной продукции

Помимо состава и размера включений данная плавка отличается от прочих неудовлетворительной разливаемостью (рис. 4). В процессе разливки плавки наблюдалось затягивание разливочной фурнитуры включе-



**Рис. 4.** Сопоставление разливаемости стали и загрязненности проб с НЛЗ (пробы 4 – 6) по неметаллическим включениям: а – объемная доля ( $V$ , ppm); б – средний размер включений ( $D$ , мкм); в – плотность включений ( $\rho$ , шт/мм<sup>2</sup>); г – содержание общего кислорода (O, ppm); д – отсортровка труб по внутренним и внешним дефектам; е – удельный расход кальция. Красный маркер – плавка 5

**Fig. 4.** Comparison of steel castability and contamination of the samples from continuously cast billets (Samples 4 – 6) by non-metallic inclusions: а – volume fraction ( $V$ , ppm); б – average size of inclusions ( $D$ ,  $\mu\text{m}$ ); в – density of inclusions ( $\rho$ , pcs/mm<sup>2</sup>); г – total oxygen content (O, ppm); д – sorting of pipes by internal and external defects; е – specific consumption of calcium. Red marker – heat No. 5

ниями по всем пяти ручьям. Средний перепад штока стопора промежуточного ковша при постоянной скорости разлива составил +4,2 мм за плавку, в то время как на прочих исследуемых плавках среднее значение аналогичного показателя составило 0,0 мм при стандартном отклонении 0,5 мм.

Также плавка 5 отличалась аномально высокой загрязненностью стали по неметаллическим включениям по совокупности всех исследуемых показателей (рис. 4, а – з) и высокой отсортировкой готовой продукции по внутренним и внешним дефектам (рис. 4, д).

### Анализ причин загрязненности стали

Анализ производственных параметров показал, что плавку 5 отличает наиболее высокий удельный расход кальция (144 г/т, рис. 4, е) и содержание кальция в стали по вводу 28 ppm при относительно высоком содержании серы в стали 0,007 %. Прогноз разливаемости по модели множественной линейной регрессии с использованием перечисленных параметров однозначно выделяет данную плавку среди прочих. Полученные практические результаты хорошо согласуются с результатами термодинамического моделирования, представленного в работах [17; 18].

Таким образом, для повышения чистоты стали по неметаллическим включениям, исключения проблем с разливаемостью стали в широком статистическом диапазоне и дальнейшего повышения технико-экономической эффективности производства стальной продукции следует адаптировать режим обработки стали кальцием в зависимости от параметров производства каждой конкретной плавки. В частности, соблюдать термодинамические условия получения жидкофазных включений [15; 17; 18] алюминатов кальция, прежде всего поддерживая в целевом диапазоне сочетание таких параметров, как [Ca], [Al], [S] и  $T$  при соблюдении оптимальных режимов донной продувки, условий ввода кальциевой инъекционной проволоки, параметров шлака, регламента легирования и раскисления стали и др. Разумеется, важную роль играет чистота материала-модификатора по вредным примесям. Например, присутствие магния в составе модификатора, характерное для кальция алюмотермического способа получения, будет препятствовать модифицированию включений алюмомагниевого шпинели до целевого состояния.

Исследования [19; 20] показывают, что помимо установленного влияния параметров модифицирования стали кальцием на содержание и состав неметаллических включений, разливаемость стальной расплава и отсортировку трубной продукции по поверхностным и внутренним дефектам, в последующих исследованиях целесообразно уделить внимание вопросу влияния обработки стали кальцием на коррозионные свойства стальной продукции.

### Выводы

Проведенные исследования показали, что при производстве трубной стали наиболее интенсивное снижение содержания общего кислорода, объемной доли и среднего размера неметаллических включений достигается после присадки кальциевой инъекционной проволоки.

Исследование динамики химического состава неметаллических включений выявило, что данный эффект достигается за счет модифицирования состава включений до целевого жидкофазного состояния, их последующей коалесценции и ассимиляции шлаком.

Показано, что образование тугоплавких сульфидных оболочек вокруг оксидных включений чревато снижением разливаемости стали, повышением загрязненности разливаемой заготовки неметаллическими включениями и повышенной отсортировкой трубной продукции по внутренним и внешним дефектам.

Установленные по результатам проведенных исследований условия формирования жидкофазных включений алюминатов кальция, в том числе условия формирования вокруг них тугоплавких сульфидных оболочек, хорошо согласуются с теоретическими расчетами термодинамических условий модифицирования включений кальцием [17; 18].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Zhang L., Thomas B.G. Inclusions in continuous casting of steel. In: *Conf.: XXIV National Steelmaking Symposium, Morelia, Mich, Mexico, 26-28, Nov. 2003*; 138–183.
- Varadarajan S., Carlos A., Itavahn A., Ely A. A physical modelling study of inclusion removal in tundish using inert gas curtain. *Tecnologia em Metalurgia Materials e Mineracao*. 2012;9(1):22–29. <https://dx.doi.org/10.4322/tmm.2012.004>
- Исаев О.Б. Совершенствование технологии рафинирования стали в промежуточном ковше МНЛЗ с целью улучшения качества непрерывнолитой заготовки и толстолистового проката. *Металлург*. 2009;(11):42–46.  
Isaev O.B. Development of technology of steel refining in CCM tundish in order to improve the quality of continuously cast billets and plates. *Metallurg*. 2009;(11):42–46 (In Russ.).
- Vasconcellos da Costa e Silva A.L. Non-metallic inclusions in steels – origin and control. *Journal of Materials Research and Technology*. 2018;7(3):283–299. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.003>
- Sahai Y., Emi T. *Tundish Technology for Clean Steel Production*. World Scientific; 2007:328. <https://doi.org/10.1142/6426>
- Rogler J.P. Modeling of inclusion removal in a tundish by gas bubbling; Diss. Ryerson University, Canada; 2004:80.
- Yin X., Sun Y.H., Yang Y., Bai X., Deng X.X., Barati M., McLean M. Inclusion evolution during refining and continuous casting of 316L stainless steel. *Ironmaking & Steelmaking*. 2016; 43(7):533–540. <https://doi.org/10.1080/03019233.2015.1125599>
- Song Z., Liu W., Liu Y., Chen Y., Zuo X., Yang S., Li J. Optimizing slag content to control ds-type inclusions in 10B21 cold heading steel. *Minerals*. 2021;11(9):1016. <https://doi.org/10.3390/min11091016>

9. Lind M. Mechanism and kinetics of transformation of alumina inclusions in steel by calcium treatment: Doctoral Thesis. Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Engineering, Helsinki; 2006:89.
10. Kimura T., Suito H. Calcium deoxidation equilibrium in liquid iron. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1994;25(1):33–42. <https://doi.org/10.1007/BF02663176>
11. Holappa L., Hämäläinen M., Liukkonen M., Lind M. Thermodynamic examination on inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel. *Iron-making and Steelmaking*. 2003;30(2):111–115. <https://doi.org/10.1179/030192303225001748>
12. Shi L., Zhou X., Wang D., Qu T., Wang H., Zhu J. Evolution of inclusions in magnesium – calcium-treated liquid iron. *Metals*. 2021;11(8):1213. <https://doi.org/10.3390/met11081213>
13. Kuthe S., Karasev A., Glaser B., Rössler R. Evaluation of inclusion characteristics to monitor the efficiency of calcium-treatment in low-alloyed liquid steels. In: *Conf.: 5<sup>th</sup> ESTAD, Stockholm, September 2021*.
14. Lan F., Zhuang C., Li C., Yang G., Yao H. Effect of calcium treatment on inclusions in H08A welding rod steel. *Metals*. 2021;11(8):1227. <https://doi.org/10.3390/met11081227>
15. Ren Y., Wang W., Yang W., Zhang L. Modification of non-metallic inclusions in steel by calcium treatment: A review. *ISIJ International*. 2023;63(12):1927–1940. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2023-143>
16. Li W., Wang Y., Wang W., Ren Y., Zhang L. Dependence of the clogging possibility of the submerged entry nozzle during steel continuous casting process on the liquid fraction of non-metallic inclusions in the molten Al-killed Ca-treated steel. *Metals*. 2020;10(9):1205. <https://doi.org/10.3390/met10091205>
17. Хорошилов А.Д., Григорович К.В. Термодинамические особенности модифицирования неметаллических включений кальцием в низкоуглеродистых сталях, раскисленных алюминием. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019;62(11):860–869. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-11-860-869>  
Khoroshilov A.D., Grigorovich K.V. Thermodynamic features of modification of non-metallic inclusions by calcium in low-carbon steels deoxidized by aluminum. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019;62(11):860–869. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-11-860-869>
18. Хорошилов А.Д., Григорович К.В., Католиков В.Д. Термодинамическое моделирование процесса модифицирования кальцием неметаллических включений в низколегированных сталях раскисленных алюминием. *XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Сочи, 7–12 октября 2024*. 2024;2:66. [https://pureportal.spbu.ru/files/125924667/\\_2\\_Ru.pdf](https://pureportal.spbu.ru/files/125924667/_2_Ru.pdf)  
Khoroshilov A.D., Grigorovich K.V., Katolikov V.D. Thermodynamic modeling of the process of modification of non-metallic inclusions in low-alloy steels deoxidized with aluminum by calcium. In: *XXII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Sochi, October 7–12, 2024*. 2024;2:66. (In Russ.). [https://pureportal.spbu.ru/files/125924667/\\_2\\_Ru.pdf](https://pureportal.spbu.ru/files/125924667/_2_Ru.pdf)
19. Chen S., Chen X., Zheng L., Li G., Chang W., Cao G. The effect of calcium treatment on the corrosion resistance of manganese steels. *Advanced Materials Research*. 2013;668:850–855. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.668.850>
20. Jiang Z., Chen T., Che Z., Liu C., Yan Y., Huang F., Cheng X., Li X. Effect of Ca-Mg microalloying on corrosion behavior and corrosion resistance of low alloy steel in the marine atmospheric environment. *Corrosion Science*. 2024;234:112–134. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112134>

## Сведения об авторах

## Information about the Authors

**Андрей Дмитриевич Хорошилов**, руководитель группы развития «Металлургия стали и сплавов», ООО «Росатом МеталлТех»  
**ORCID:** 0009-0005-7594-8757  
**E-mail:** khoroshilovad@gmail.com

**Константин Всеволодович Григорович**, академик РАН, д.т.н., заведующий лабораторией диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
**ORCID:** 0000-0002-5669-4262  
**E-mail:** grigorov@imet.ac.ru

**Ольга Александровна Комолова**, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
**ORCID:** 0000-0001-9517-8263  
**E-mail:** o.a.komolova@gmail.com

**Константин Юрьевич Демин**, к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории диагностики материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
**ORCID:** 0000-0002-4909-1746  
**E-mail:** info@imet.ac.ru

**Владимир Дмитриевич Католиков**, главный эксперт по продукту «КИП и легирующие элементы», ООО «Росатом МеталлТех»  
**ORCID:** 0000-0001-7554-1467  
**E-mail:** vdkatolikov@yandex.ru

**Andrei D. Khoroshilov**, Head of the Development Group “Metallurgy of Steel and Alloys”, Rosatom Metal Tech LLC  
**ORCID:** 0009-0005-7594-8757  
**E-mail:** khoroshilovad@gmail.com

**Konstantin V. Grigorovich**, Academician, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences  
**ORCID:** 0000-0002-5669-4262  
**E-mail:** grigorov@imet.ac.ru

**Ol’ga A. Komolova**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences  
**ORCID:** 0000-0001-9517-8263  
**E-mail:** o.a.komolova@gmail.com

**Konstantin Yu. Demin**, Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Laboratory of Materials Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences  
**ORCID:** 0000-0002-4909-1746  
**E-mail:** info@imet.ac.ru

**Vladimir D. Katolikov**, Chief Expert on the Product “Calcium Injection Wire and Alloying Elements”, Rosatom Metal Tech LLC  
**ORCID:** 0000-0001-7554-1467  
**E-mail:** vdkatolikov@yandex.ru

**Ринат Фагимович Низаев**, ведущий инженер-технолог (по совершенствованию технологических процессов) отдела технологии сталеплавильного производства службы главного сталепла-  
вильщика, ОАО «Первоуральский новотрубный завод»

ORCID: 0009-0004-7276-3100

E-mail: rinat.nizaev@tmk-group.com

**Сергей Михайлович Глубоков**, главный специалист по продукту «КИП и легирующие элементы», ООО «Росатом МеталлТех»

ORCID: 0009-0000-9002-8653

E-mail: SMGlubokov@rosatom.ru

**Антон Алексеевич Жемков**, младший научный сотрудник лабора-  
тории диагностики материалов, Институт металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова РАН

E-mail: zhemkov96@mail.ru

**Антон Олегович Морозов**, младший научный сотрудник лабора-  
тории диагностики материалов, Институт металлургии и мате-  
риаловедения им. А.А. Байкова РАН

ORCID: 0000-0002-0810-4088

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

**Антон Юрьевич Ем**, младший научный сотрудник лаборатории  
диагностики материалов, Институт металлургии и материалове-  
дения им. А.А. Байкова РАН

ORCID: 0000-0002-9743-5996

E-mail: tony.yem1994@gmail.com

**Rinat F. Nizaev**, Leading Engineer-Technologist (for improving techno-  
logical processes) of the Department of Steelmaking Technology of the  
Chief Steelmaker's Service, JSC "Pervouralsk New Pipe Plant"

ORCID: 0009-0004-7276-3100

E-mail: rinat.nizaev@tmk-group.com

**Sergei M. Glubokov**, Chief Specialist on the Product "Calcium Injection  
Wire and Alloying Elements", Rosatom Metal Tech LLC

ORCID: 0009-0000-9002-8653

E-mail: SMGlubokov@rosatom.ru

**Anton A. Zhemkov**, Junior Researcher of the Laboratory of Materials  
Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the  
Russian Academy of Sciences

E-mail: zhemkov96@mail.ru

**Anton O. Morozov**, Junior Researcher of the Laboratory of Materials  
Diagnostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the  
Russian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-0810-4088

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

**Anton Yu. Em**, Junior Researcher of the Laboratory of Materials Diag-  
nostics, Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Rus-  
sian Academy of Sciences

ORCID: 0000-0002-9743-5996

E-mail: tony.yem1994@gmail.com

## Вклад авторов

## Contribution of the Authors

**А. Д. Хорошилов** – постановка задач исследования, анализ полу-  
ченных результатов.

**К. В. Григорович** – научное руководство.

**О. А. Кололова** – координация лабораторных исследований.

**К. Ю. Демин** – проведение сканирующей электронной микроско-  
пии, анализ данных.

**В. Д. Католиков** – анализ производственных данных.

**Р. Ф. Низаев** – проведение промышленных плавок, организация  
отбора проб, сбор производственных данных.

**С. М. Глубоков** – проведение промышленных плавок, организа-  
ция отбора проб и сбор производственных данных.

**А. А. Жемков** – подготовка проб и проведение лабораторных  
исследований.

**А. О. Морозов** – подготовка проб и проведение лабораторных  
исследований.

**А. Ю. Ем** – подготовка проб и проведение лабораторных исследо-  
ваний.

**A. D. Khoroshilov** – setting research objectives, analysis of results.

**K. V. Grigorovich** – scientific guidance.

**O. A. Komolova** – coordination of laboratory research.

**K. Yu. Demin** – carrying out scanning electron microscopy and data  
analysis.

**V. D. Katolikov** – production data analysis.

**R. F. Nizaev** – organizing industrial heats, sampling and collecting pro-  
duction data.

**S. M. Glubokov** – organizing industrial heats, sampling and collecting  
production data.

**A. A. Zhemkov** – sample preparation and laboratory testing.

**A. O. Morozov** – sample preparation and laboratory testing.

**A. Yu. Em** – sample preparation and laboratory testing.

Поступила в редакцию 08.08.2025

После доработки 05.09.2025

Принята к публикации 08.09.2025

Received 08.08.2025

Revised 05.09.2025

Accepted 08.09.2025