Г. В. Бабин, Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, М. В. Кириличев, А. Ю. Агарков

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА
ОКСИДНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ
НА ЭТАПАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА**

Волгоградский государственный технический университет
e-mail: techmat@vstu.ru

В работе с помощью методов оптической и электронной микроскопии проведено исследование загрязненности углеродистой стали марки С45Е неметаллическими включениями в пробах, отобранных на всех этапах металлургического передела, а также определены химические составы неметаллических включений. Выплавка осуществлялась по следующей технологии: получение полупродукта в дуговой сталеплавильной печи → обработка расплава на установках внепечной обработки → вакуумирование стали → непрерывная разливка.

С помощью методов пересчета данных EDS-спектра, с использованием программного комплекса Thermocalc, определены фазовые составы неметаллических включений проб металла, отобранных на каждой стадии металлургического передела. Было установлено, что комплексные оксидные включения, обладающие шлаковым составом, с каждым последующим этапом увеличиваются в размерах и к финальным стадиям обработки полностью удаляются из металла. В то же время включения алюминатов кальция наоборот уменьшаются в размерах и вместе с включениями корунда, остающимися практически неизменными на протяжении всей обработки, являются основным типом оксидов, попадающим в готовый металл.

Ключевые слова: неметаллические включения, раскисление, оксиды, алюминаты кальция, внепечная обработка.

G. V. Babin, D. V. Rutsii, N. A. Zyuban, M. V. Kirilichev, A. Yu. Agarkov

**STUDY OF CHANGES IN THE COMPOSITION OF OXIDE NON-METALLIC
INCLUSIONS AT THE STAGES OF THE METALLURGICAL PROCESS**

Volgograd State Technical University

Using optical and electron microscopy methods, a study was made of the contamination of C45E carbon steel with non-metallic inclusions in samples taken at all stages of the metallurgical process, and the chemical compositions of non-metallic inclusions were determined. Smelting was carried out according to the following technology: production of an intermediate in an arc steel-smelting furnace → melt processing at out-of-furnace processing → vacuum treatment of steel → continuous casting.

Using the methods of recalculation of the EDS-spectrum data, using the Thermocalc software, the phase compositions of non-metallic inclusions of metal samples determined at each stage of the metallurgical process are determined. It was found that complex oxide inclusions with a slag composition are increase in size with each subsequent step and are completely removed from the metal by the final stages of the treatment. At the same time, inclusions of calcium aluminates, on the contrary, decrease in size and, with inclusions of corundum, which remain almost unchanged throughout the treatment, are the main type of oxide that enters the finished metal.

Keywords: non-metallic inclusions, deoxidation, oxides, calcium aluminates, out-of-furnace treatment.

Загрязненность стали неметаллическими включениями напрямую влияет на качество готовой продукции, ее технологические и эксплуатационные свойства. Степень такого влияния определяется размером, количеством и составом включений. Немалую роль играет их морфология. Определяющим фактором образования НВ, помимо вводимых добавок в расплав, являются температурные области существования образующихся соединений.

В процессе раскисления стали различными раскислителями в основном образуются оксидные неметаллические включения типа Al_2O_3 [1], однако, также образуются и комплексные соединения типа $CaO \cdot Al_2O_3$. Ни для кого не секрет, что полное удаление всех неметаллических включений из расплава недостижимо. В этом ключе, в процессе металлургического передела, в расплав добавляются различные модификаторы, с целью изменения фазового состава неметаллических включений. Изменение фазового состава приводит к изменению формы включений. Как правило, температура плавления модифицированных соединений часто ниже температуры металлургического процесса (~1600 °C). Это означает, что обозначенные соединения пребывают в металле в жидком состоянии, что облегчает их удаление из расплава в шлак.

На производстве, как правило, для раскисления металла используется алюминий. Это обус-

ловлено его низкой стоимостью, при том, что он является одним из наиболее сильных раскислителей. Алюминий, введенный в избытке, может взаимодействовать не только с кислородом, растворенным в металле, но и с оксидами более слабых раскислителей (MnO , SiO_2). Высокие значения межфазного натяжения на границе металл-включение (корунд), т. е. малая смачиваемость металлом, облегчают процесс отделения этих включений от металла [2].

В настоящей работе было проведено исследование образцов металла, взятых при производстве стали марки С45Е, с каждого этапа металлургического передела по схеме:

Идентификация включений, проводилась методами оптической (Leica DMI8 C) и электронной микроскопии (FEI Versa 3D). Определение фазового состава включений, проводилось при помощи пересчета данных EDS, с использованием программного комплекса Thermocalc.

На ПК-А проводили окончательное раскисление и десульфурацию, на ПК-Б – доводку по хим. составу (легирование), на установке ВКР – проводили вакуумирование стали и модифицирование неметаллических включений. Химический состав полученной стали соответствует марке С45Е согласно требованию DIN EN 10083-2:2006-10 [3] приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав стали марки С45Е [3]

Содержание элементов, %											
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Sn	Ca	Al
Согласно DIN EN 10083-2:2006-10											
0,42–0,5	<0,4	0,5–0,8	<0,03	<0,035	<0,4	<0,4	<0,1	–	–	–	–
Фактическое											
0,47	0,28	0,73	0,009	0,0242	0,13	0,11	0,013	0,018	0,095	0,002	0,022

Как уже было отмечено ранее, важную роль в эволюции включений по мере продвижения металла по металлургическому циклу играют вводимые в расплав добавки: раскислители, шлакообразующие, модификаторы и т. п. Перечень всех добавок, которые были введены в ис-

следуемую сталь при производстве, приведен в табл. 2. С каждого агрегата было отобрано по два образца для более подробного изучения влияния количества и состава вводимых добавок на состав и размеры образующихся неметаллических включений.

Таблица 2

Количество вводимых материалов при выплавке стали С45Е

Наименование	Агрегат					
	ПК-А	ПК-А	ПК-Б	ПК-Б	ВКР	ВКР
Известь, кг	372	–	–	–	–	–
FeSiMn 18, кг	–	188	83	65	–	–
FeSi 65, кг	–	113	93	167	–	–
Антрацит, кг	–	309	–	–	–	–
Графит (пров.), кг	–	–	–	236	–	–
Al (пров.), кг	–	–	–	52	–	9
SiCa, кг	–	–	–	–	70	39
Рисовая лузга, кг	–	–	–	–	270	–
FeTi 30, кг	–	–	–	–	–	165

После выпуска металла из ДСП в печь-ковш «А» была добавлена известь в качестве шлакообразующего. Наиболее крупные НВ, обнаруженные в металле на этом этапе, представляют собой спессартит $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, иногда являющегося оболочкой включений корунда. Средний размер этих включений на данном агрегате составляет ~ 19 мкм. Далее в расплав были добавлены FeSiMn18 и FeSi65, а также антрацит. Анализ крупных включений, обнаруженных в образце, взятом на этой стадии, не вы-

явил существенного изменения фазового состава неметаллических включений. Основная их масса по-прежнему представлена спессартитом, однако, теперь являющимся оболочкой корундовых включений. Также были обнаружены отдельные включения корунда, к этому времени, очевидно, уже получившие достаточное развитие. Средний размер включений корунда и спессартита составляет 24 мкм и 20 мкм, соответственно. Характерный вид включений на этапе обработки металла на ПК-А представлен на рис. 1.

Рис. 1. Характерный вид неметаллических включений на ПК-А после введения шлакообразующего (1), после введения FeSiMn18, FeSi65 и антрацита (2): а – корунд; б – корунд в оболочке спессартита

Вначале обработки металла на ПК-Б в металл были проведены повторные добавки в меньших количествах FeSiMn18 и FeSi65. В результате включения спессартита в расплаве были растворены с образованием родонита $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ и монотектическим выделением SiO_2 , а вокруг корундовых включений образовались оболочки различного состава. Об этом свидетельствуют размеры вновь образованных включений: средний размер корундов составляет ~ 10 мкм, а родонита – 42 мкм.

Далее в расплав были добавлены, помимо порций FeSiMn18 и FeSi65, графит и алюминий в виде проволоки. На данном этапе произошло перераспределение элементов во включениях таким образом, что большая их часть трансформировалась в алюминаты кальция, преимущественно $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, в некоторых случаях содержащие в «ядре» алюмо-магниевою шпинель $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$. Кальций, который не вводился в металл в качестве модификатора на предыдущих стадиях, вероятно, мог появиться из

включений волластонита ($\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$). Эти включения несмотря на то, что были обнаружены ранее в металле, все же не получили достаточного распространения на предшествующих этапах. Помимо алюминатов кальция в металле образовались комплексные включения типа мелилита ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$). Размеры этих включений (~ 59 мкм для алюми-

натов кальция и $\sim 55,5$ мкм для комплексных включений) свидетельствуют о том, что их образование происходило путем ассимиляции элементов из введенных добавок и перераспределением их внутри уже имеющихся включений. Характерный вид неметаллических включений на ПК-Б представлен на рис. 2.

Рис. 2. Характерный вид неметаллических включений на ПК-Б в начале обработки (1), после введения графита и алюминия (2):
а – один из типов алюминатов кальция; б – мелилит

На этапе ВКР в металл был добавлен SiCa с целью модификации имеющихся неметаллических включений, а также рисовая лузга для утепления зеркала металла. Включения родонита на данном этапе не претерпели фазовых изменений, а лишь увеличились в размерах, средний показатель которых среди самых крупных обнаруженных составляет, приблизительно, 72 мкм. Дополнительное введение SiCa, а также FeTi30 в процессе обработки на данном агрегате способствовало изменению фазового состава,

а также размеров алюминатов кальция. Включения типа $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{пл}} = 1600$ °C), иногда содержащие в своем составе шпинель, вероятно, были частично растворены из-за колебания температуры металла на данном этапе. В результате чего их размеры резко уменьшились в 2 раза (~ 28 мкм), а образовавшиеся соединения типа $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ оказались в 3,5 раза (~ 16 мкм) меньше, чем алюминаты кальция на предыдущем этапе. Характерный вид неметаллических включений на ПК-Б представлен на рис. 3.

Рис. 3. Характерный вид неметаллических включений на ВКР в начале обработки (1), после введения дополнительного SiCa и FeTi (2):
а – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; б – $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$

Анализ проб металла, взятых на УНРС, показал, что наибольшее распространение здесь получили включения корунда, иногда являющиеся своего рода оболочками вокруг оксида титана. Хотя FeTi был добавлен в расплав на предыдущей стадии обработки, очевидно, что

такие включения получили достаточное развитие лишь на данном этапе металлургического передела. Помимо корундовых включений были обнаружены алюминаты кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, иногда содержащие в своем составе шпинель. Других типов включений обнаружено не было,

что говорит об их эффективном удалении из расплава. Размеры корундовых НВ и алюминатов составляют, в среднем, 19 мкм и 13 мкм,

соответственно. Характерный вид неметаллических включений на УНРС представлен на рис. 4.

Рис. 4. Характерный вид неметаллических включений на УНРС

Таблица 3

Характерные типы НВ на всех этапах выплавки стали С45Е

Агрегат	Тип включения	Формула	Ср. размер, мкм
ПК-А(1)	Спессартит	$3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	19,05
ПК-А(2)	Корунд	Al_2O_3	23,9
	Корунд+Спессартит	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	19,57
ПК-Б(1)	Корунд	Al_2O_3	9,54
	Родонит+ SiO_2	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$	41,72
ПК-Б(2)	Алюминат кальция(+Шпинель)	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (+\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO})$	58,64
	Мелилит	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	55,52
ВКР(1)	Родонит+ SiO_2	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$	72,28
ВРК(2)	Алюминат кальция(+Шпинель)	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (+\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO})$	28,33
		$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 (+\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO})$	16,08
УНРС	Корунд+Рутил	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	18,79
	Алюминат кальция(+Шпинель)	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (+\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO})$	12,98

Перечень наиболее крупных и характерных типов неметаллических включений, обнаруженных на всех стадиях металлургического перелома, а также их средние размеры представлены в табл. 3.

На рис. 5 представлено сопоставление данных, полученных в ходе исследования образцов, взятых в процессе производства стали С45Е, с данными замеров температуры в ходе ее выплавки. Изменением цвета точек включений шлакового состава на диаграмме показывает изменение химического и, как следствие, фазового состава этих включений. Из рисунка, а так же данных табл. 4, видно, что данные включения находятся в металле в жидком состоянии. Их размер увеличивается по мере продвижения по производственной линии и в итоге

они полностью удаляются из металла.

Включения алюминатов кальция же, напротив, с каждым следующим этапом имеют меньший размер, чем на предыдущем. Это связано, вероятно, с тем, что включения, достигая некоего критического размера, удаляются из металлического расплава в виду сравнительно низкой плотности. В то же время более мелкие включения сталкиваются друг с другом, тем самым увеличиваясь в размерах и меняя состав [4, 5]. При продувке аргоном в ковше укрупнение НВ за счет столкновений значительно интенсифицируется [6, 7], увеличивается доля крупных включений, и при отсутствии достаточного времени для их удаления перед разливкой они могут стать причиной дефектов в готовом изделии [8].

Рис. 5. Изменение типов и размеров неметаллических включений в ходе выплавки стали C45E

Таблица 4

Фазовые составы и температуры плавления различных соединений

Название	Формула	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$
Анортит	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1553
Корунд	Al_2O_3	2050
Мелилит	р-р геленита ¹ и окерманита ²	
¹ Геленит	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	1593
² Окерманит	$2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	1454-1458
Родонит	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	1245
Рутил	TiO_2	1840
Спессартит	$3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	1195
Шпинель	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	2135
—	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	1600
—	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	1850

Включения корунда, как видно из рис. 5, не претерпевают сильных изменений размеров. Как правило эти включения, достигая некоего критического размера, из-за низкой смачиваемости легко переходят в шлак, либо заключаются в оболочки из легкоплавких соединений различного состава и удаляются вместе с ними.

Выводы

Таким образом, проведенное исследование показало, что неметаллические включения претерпевают различные изменения в ходе проведения операций внепечной обработки стали. Включения, обладающие шлаковым составом, полностью удаляются из металла уже на стадии вакуум-кислородного рафинирования. В то же время включения алюминатов кальция

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, получающие распространение примерно в это же время, остаются в металле. Их размеры по мере продвижения металла по технологической линии выплавки уменьшаются. Это связано с удалением более крупных включений в шлак в виду их агрегатного состояния, низкой плотности, а также температурного режима. Однако, мелкие алюминаты кальция, наряду со включениями корунда, остающиеся в металле в виду своих размеров, являются основными оксидами, попадающими в кристаллизатор и, как следствие, в готовый металл.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ефимов, В. А. Технологии современной металлургии / В. А. Ефимов, А. С. Эльдарханов. — М. : Новые технологии, 2004. — 784 с.

2. Кудрин, В. А. Металлургия стали / В. А. Кудрин. – М. : Металлургия, 1989. – 560 с.

3. DIN EN 10083-2:2006-10. Стали для закаливания и отпуска. Часть 2. Основные технические условия поставки для нелегированных сталей. – введ. 2006-10-01. – DEUTSCHE NORM, 2006. – 39 с.

4. Zhang L. Nucleation and Growth of Alumina Inclusions During Steel deoxidation // 85th Steelmaking Conference, Mar.10-13, 2002, Nashville, TN, Vol.85, ISS, Warrendale, PA, 2002, pp 463–476.

5. Zhang L. Nucleation, Growth, Transport, and Entrapment of Inclusions During Steel Casting // JOM, Vol. 65, No. 9, 2013, DOI: 10.1007/s11837-013-0688-y_2013 TMS

6. Zhang L., Thomas B. G. Inclusion nucleation, growth, and mixing during steel deoxidation // UIUC, Continuous Casting Report No. 200206, March, 2002, Rev. Sept. 2003., pp 1–19.

7. Martín A., Brandaleze E. Study about downgrading variables by inclusionary cleanliness in the ladle furnace at ternium siderar // 7th Clean Steel Conference Proceedings. – Balatonfüred, Hungary, 2007. – June. – pp. 203–211.

8. Казаков, А. А. Неметаллические включения и природа дефектов холоднокатаного листа. Часть 1. Дефект «Плена» / А. А. Казаков, П. В. Ковалев, А. Л. Мясников, А. А. Дробинин, С. Д. Зинченко // Черные металлы. – 2006. – № 2. – С. 32–37.