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

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ И ЗАГРЯЗНЕННОСТИ СТАЛИ Д ПРИ РАСКИСЛЕНИИ АЛЮМИНИЕМ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: tecmat@vstu.ru

В работе с помощью методов оптической и электронной микроскопии проведена оценка загрязненности углеродистой стали марки Д неметаллическими включениями в пробах, отобранных на этапах металлургического передела (ДСП→ПК→ВКР→МНЛЗ) в условиях ЭСПЦ. Определены загрязненность металла и химический состав неметаллических включений. Показано, что раскисление на стадии выпуска полупродукта алюминием приводит к образованию в металлическом расплаве неметаллических включений корунда (Al_2O_3), доля которых суммарно по всем переделам составляет 52 %. Идентификация и оценка загрязненности неметаллическими включениями показала, что последующие стадии внепечной обработки приводят к снижению суммарной загрязненности включениями. После вакуумирования и добавления Al и SiCa включения корунда приобретают глобулярную форму максимальным размером не более 6 мкм. При затвердевании ЛЗ суммарная загрязненность неметаллическими включениями при этом не изменяется. Загрязненность силикатными включениями уменьшается, а включениями корунда возрастает. Включения корунда имеют неправильную форму, высокая загрязненность включениями корунда вызвана вторичным окислением алюминия при разливке, а также попаданием продуктов зарастания разливочного стакана в затвердевающую непрерывнолитую заготовку.

Ключевые слова: неметаллические включения, раскисление алюминием, внепечная обработка, непрерывная разливка.

G. V. Babin, D. V. Rutskiy, N. A. Zyuban, A. Yu. Agarkov

CHANGES IN THE COMPOSITION OF NON-METAL INCLUSIONS AND CONTAMINATION STEEL D DURED BY ALUMINUM

Volgograd State Technical University

Using optical and electron microscopy methods, the pollution of grade D carbon steel by nonmetallic inclusions in samples taken at the stages of metallurgical redistribution (EAF → LF → VOD → Casting). Metal contamination and chemical composition of non-metallic inclusions are determined. It was shown that deoxidation at the stage of production of the intermediate by aluminum leads to the formation of nonmetallic inclusions of corundum (Al_2O_3) in the metal melt, the proportion of which in total over all redistributions is 52%. Identification and assessment of contamination by non-metallic inclusions showed that subsequent stages of out-of-furnace treatment lead to a de-

crease in total pollution by inclusions. After evacuation and addition of Al and SiCa, corundum inclusions acquire a globular shape with a maximum size of not more than 6 μm . During solidification, the total contamination by non-metallic inclusions does not change, however. Contamination with silicate inclusions decreases, and the inclusion of corundum increases. The inclusions of corundum are irregular in shape, the high contamination with the inclusions of corundum is caused by secondary oxidation of aluminum during casting, as well as the ingress of products by overgrowing of the casting nozzle into the solidified continuously cast billet.

Keywords: non-metallic inclusions, deoxidation with aluminum, secondary treatment, metal contamination, continuous casting.

В настоящее время в связи с разработкой и внедрением новых прогрессивных технологий добычи, транспортировки углеводородсодержащих материалов, в местах с экстремальными условиями эксплуатации, возникает потребность в получении сталей, обладающих высоким комплексом механических и физико-химических свойств. Основным фактором, определяющим качество стали, является металлургическая наследственность, проявляющаяся в готовой продукции в виде химической, физической, структурной неоднородностей, а также наличием неметаллических включений. Частота стали по неметаллическим включениям является очень важным фактором, определяющим качество стали. В работах [1–5] показано, что при современных способах внепечной обработки стали металлурги добиваются низкой загрязненности металла неметаллическими включениями, однако даже при таких благоприятных условиях оставшиеся включения являются причиной снижения показателей ударной вязкости, а также ухудшения коррозионной стойкости из-за наличия коррозионно-активных неметаллических включений. В связи с этим получение стали с наименьшим содержанием неметаллических включений является актуальной и востребованной задачей сталеплавно-го производства.

Управление формированием, формой, расположением, а также фазовым составом неметаллических включений оказывает решающее воздействие на качество металла [6]. В работе [3] показано, что чистота стали по неметаллическим включениям оказывает существенное влияние на зарождение контактно-усталостных дефектов в рельсовой стали.

Состав неметаллических включений и конечное содержание кислорода определяются особенностями и свойствами применяемых раскислителей, их составом, количеством, последовательностью и способом их введения в расплав [7–9].

В настоящее время наибольшее распространение в качестве раскислителя, используемого на начальных стадиях внепечной обработ-

ки (при выпуске полупродукта из печи) получил алюминий, который обладает наибольшей раскислительной способностью (по сравнению с другими используемыми элементами раскислителями Si, Mn и т. п.). Продуктом раскисления при применении алюминия, являются включения корунда, а также включения, содержащие Al_2O_3 . Остаточная концентрация алюминия в стали, а также содержание алюминатных включений, оказывают большое влияние на стабильность непрерывной разливки стали [10, 11], кроме того содержание Al_2O_3 [9, 12, 13], предопределяет возможность деформации включений при температурах прокатки и служит причиной образования контактно-усталостных дефектов.

Для уменьшения отрицательного воздействия алюминатных включений на процесс разливки и качество стали используют обработку металлического расплава кальций содержащими материалами. Авторы в работах [7, 9] в качестве основного раскислителя использовали карбид кальция CaC_2 , который добавляли на начальных стадиях выплавки (выпуск полупродукта из печи). Сродство кальция к кислороду значительно выше алюминия, что подтверждается работами авторов [14–16]. Однако применение карбида кальция в качестве раскислителя не находит широкого применения и имеет ограниченный характер. В работах [7, 9] показано, что применение карбида кальция позволяет снизить общую загрязненность включениями непрерывно-литой заготовки, однако этот эффект вызван не применением карбида кальция, а последующей внепечной обработкой и вакуумированием стали. В этих работах видно, что при использовании карбида кальция в пробах, отобранных на начальных этапах внепечной обработки, загрязненность включениями выше, чем при использовании алюминия. Однако неоспоримым фактом является изменение фазового состава включений в сторону уменьшения во включениях содержания оксида алюминия (Al_2O_3).

В настоящее время для улучшения разливаемости стали, уменьшения отрицательного воздействия включений корунда на качество

металла, а также снижения содержания неметаллических включений, на конечных стадиях внепечной обработки (перед разливкой), используют обработку металлического расплава алюминием и кальций содержащими лигатурами (наиболее распространен силикокальций), что позволяет добиться модифицирования алюминатных включений. Добавление кальция содержащих материалов не всегда позволяют добиваться положительных результатов и может приводить к появлению новых типов неметаллических включений, например КАНВ I и II типов, которые значительно снижают коррозионную стойкость стали, что подтверждается работами [4, 5], а также ударную вязкость [2, 3] и усталостную прочность [12, 13]. В работах [10, 17] показано, что при добавлении кальция могут образовываться комплексные оксисульфидные включения типа $(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + \text{CaS}$ различной формы, которые могут являться причи-

ной зарастания разливочного стакана и как следствие ухудшения разливаемости стали и увеличения загрязненности непрерывно-литой заготовки неметаллическими включениями.

Целью настоящей работы являлась оценка влияния этапов металлургического передела (Выпуск из ДСП → Внепечная обработка → Вакуумирование → Непрерывная разливка) в условиях ЭСПЦ на химический состав и загрязненность неметаллическими включениями проб металла отобранных на различных переделах.

Объектом исследования являлись пробы, отобранные на различных стадиях металлургического передела при выплавке стали марки Д двух плавок (химический состав приведен в таблице ниже).

Выплавка стали осуществлялась по действующей технологии, обработка металлического расплава проводилась по следующей схеме:

При выпуске полупродукта из печи осуществлялось раскисление алюминием АВ 87 в количестве 0,9 кг/т. Расчет количества вводимого алюминия осуществлялся из расчета получения в стали кислорода после проведения операции раскисления не более 4 ppm.

Доведение до окончательного химического состава проводилось последовательной обработкой на агрегатах внепечной обработки и вакуумирования стали; химический состав, приведен в таблице. Масса стали в сталеразливочном ковше составляла 150 т.

Химический состав проб металла стали Д

Элемент, %	Плавка № 1			Плавка № 2		
	Выпуск из ДСП	После внепечной обработки	Непрерывнолитая заготовка	Выпуск из ДСП	После внепечной обработки	Непрерывнолитая заготовка
Ca	-	0,0001	0,0011	—	0,0001	0,0011
Al	0,0217	0,0140	0,025	0,0237	0,0154	0,018
C	0,3643	0,4342	0,465	0,3743	0,4442	0,475
Si	0,2288	0,2082	0,226	0,2008	0,2062	0,216
Cr	0,1337	0,142	0,153	0,1237	0,132	0,143
Ni	0,0858	0,0868	0,087	0,0838	0,0848	0,0865
P	0,0089	0,0099	0,010	0,0115	0,0128	0,0130
S	0,0444	0,0149	0,007	0,0468	0,0037	0,006

Идентификация включений проводилась методами оптической (Leica 8 C) и электронной микроскопии (FEI Versa 3D). Определение фазового состава включений проводилось при помощи пересчета данных EDS анализа с исполь-

зованием программного комплекса Thermocalc. Анализ загрязненности неметаллическими включениями проводился автоматизированным подсчетом с помощью программного обеспечения Axalut Soft, согласно ГОСТ 1778-70 метод П.

Идентификация неметаллических включений с помощью методов оптической и электронной микроскопии показала, что оксидные неметаллические включения представлены (см. рис. 1 и 2):

– корундом (Al_2O_3 ; $T_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$; $\rho = 3,96 \text{ г/см}^3$), доля которого составляет не менее 50 %

от общего количества включений (см. рис. 2, а);

– алуминатами кальция типа $(\text{xCaO} \cdot \text{yAl}_2\text{O}_3)$, в основе содержащими алюмомагнезиальную шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) (см. рис. 2, б);

– силикатами, относящимися к системе $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (спессартит $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $T_{\text{пл}} = 1195^\circ\text{C}$; $\rho = 4,18 \text{ г/см}^3$) (см. рис. 2, в).

Рис. 1. Относительная доля оксидных неметаллических включений, выявленная на всех переделах

Рис. 2. Характерный вид оксидных неметаллических включений:

а – корунд (Al_2O_3); б – алуминат кальция типа $(\text{xCaO} \cdot \text{yAl}_2\text{O}_3)$, в основе содержащий алюмомагнезиальную шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$); в – силикат (спессартит $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, $T_{\text{пл}} = 1195^\circ\text{C}$; $\rho = 4,18 \text{ г/см}^3$)

Результаты подсчета загрязненности неметаллическими включениями на различных этапах металлургического передела в условиях ЭСПЦ приведены на рис. 3.

Рис. 3. Изменение загрязненности стали неметаллическим включениями различного типа на стадиях выплавки стали: а – плавка 1; б – плавка 2

Определение загрязненности стали неметаллическими включениями показало, что максимальную загрязненность стали включениями имеют пробы, отобранные после проведения операции раскисления на начальных стадиях внепечной обработки (см. рис. 3).

При обработке на агрегате ПК загрязненность всеми типами выявленных неметаллических включений уменьшается приблизительно до 0,0019 % об, при этом преобладает загрязненность включениями на основе корунда (Al_2O_3) (см. рис. 3, б). Содержание силикатов ($\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) снижается до минимальных значений 0,0010 % об. Введение FeSiMn18 в количестве 85 кг, FeSi 65 в количестве 75 кг приводит к модификации и глобуляризации включений корунда, что при одновременной продувке аргоном приводит к благоприятным условиям для перехода включений в шлаковую фазу.

В пробах после вакуумной обработки на ВКР, отобранных после ввода в расплав алюминиевой проволоки в количестве 36,5 кг (81 м) и проволоки SiCa 98,2 кг (204 м), содержание неметаллических включений с высоким содержанием корунда увеличивается до 0,0022 % об (см. рис. 2, а) и 0,0020 % об (см. рис. 3, б), при этом они не всегда имеют глобулярную форму (см. рис. 2, б). Включения корунда, в отличие от алюминатов кальция, плохо удаляются из расплава и остаются в значительном количестве в пробах, отобранных из промежуточного ковша, а также из непрерывнолитой заготовки. При этом загрязненность включениями корунда во время разливки (пром. ковш) возрастает до 0,0022 % об (см. рис. 3, а) и 0,0030 % об (см. рис. 3, б). Обработка стали силикокальцием после вакуумирования приводит к модификации включений корунда, при этом количество силикатных включений увеличивается до 0,0058 % об (см. рис. 3, а) и 0,0055 % об (см. рис. 3, б) соответственно.

После затвердевания непрерывнолитой заготовки загрязненность включениями корунда возрастает до 0,0058 % об (см. рис. 3, а). Причинами увеличения загрязненности стали неметаллическими включениями корунда могут являться вторичное окисление алюминия во время разливки, частичное размывание струей внутренней полости корундового разливочного стакана, а также корректировка химического состава по алюминию после вакуумирования. В плавке № 2 содержание включений корунда после затвердевания непрерывнолитой заготов-

ки остается на прежнем уровне (см. рис. 3, б), это связано с меньшим расходом алюминия (см. таблицу) и соответственно меньшей концентрацией алюминия в металлическом расплаве (см. таблицу и рис. 3, б).

Данные, приведенные на рис. 3, показывают, что при уменьшении содержания алюминия происходит снижение общей загрязненности включениями (см. левую часть графиков на рис. 3), при увеличении содержания алюминия загрязненность включениями возрастает (см. правую часть графиков на рис. 3).

Для определения эффективности существующего способа раскисления алюминием на основании данных, приведенных в литературе [18–22], проведен расчет кривой раскисления стали алюминием, который осуществлялся на основании значений, полученных при оценке температурной зависимости константы равновесия K_p для реакции окисления алюминия. Сопоставление результатов расчета с замерами окисленности металлического расплава показало, что существующая схема раскисления алюминием в количестве 0,93 кг/т позволяет получить в стали после раскисления $[\text{O}] - 3,7913 \text{ ppm}$ (замер окисленности после раскисления в ковше, плавка № 2). Для обеспечения содержания кислорода не более 4 ppm расход алюминия при раскислении в ковше целесообразно снизить с 0,93 до 0,70–0,80 кг/т.

Заключение

Анализ химического и фазового состава, а также определение загрязненности неметаллическими включениями показали, что для снижения загрязненности непрерывно-литой заготовки неметаллическими включениями необходимо снизить расход алюминиевого раскислителя. Расчетами установлено, что для получения в стали после раскисления концентрации $[\text{O}]$ не более 4 ppm, достаточно снизить расход алюминия с 0,93 кг/т до 0,7–0,8 кг/т.

Увеличение содержания алюминия, растворенного в стали, приводит к росту количества неметаллических включений, преимущественно тугоплавких недеформируемых включений корунда (Al_2O_3), имеющих неблагоприятную форму для последующей обработки давлением.

Последующая внепечная обработка способствует снижению загрязненности стали неметаллическими включениями, а также модификации и глобуляризации включений корунда. При этом после вакуумирования во время раз-

ливки и затвердевания в металле вновь выделяются включения корунда неблагоприятной формы.

Одновременно с включениями корунда в металле на всех стадиях передела выявлены глобулярные силикатные включения системы $(\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$, образующиеся после обработки Si содержащей лигатурой.

Раскисление полупродукта алюминием следует производить на ранней стадии обработки (при выпуске стали из ДСП) с уменьшенным расходом алюминия.

Расход раскислителя алюминиевого снизить до 0,70–0,80 кг/т.

Содержание алюминия:

[Al] 0,020–0,030 %; (для стали с регламентированным содержанием Al);

[Al] 0,015–0,025 % (для товарной заготовки).

Корректировку по содержанию Al проводить в конце вакуумной обработки, но не более чем на 0,005 %. При корректировке содержания Al на более высокие значения ввод силико-кальциевой проволоки производить с расходом 1 кг/т (по проволоке) непосредственно перед разливкой с выдержкой стали в ковше в течение 10–15 минут

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кузнецов, А. А. Изменение активности кислорода в процессе внепечной обработки стали при раскислении ее алюминием или карбидом кальция / А. А. Кузнецов, С. Н. Сумин, Г. С. Козлов // Научно-технический прогресс в металлургии-2013 : мат-лы Междуна. науч. сем. – Череповец : ЧГУ, 2014. – С. 30–33.
2. Морозова, Т. В. Влияние технологии производства стали на однородность структуры и загрязненность металла неметаллическими включениями с целью повышения надежности магистральных трубопроводов / Т. В. Морозова. – М. : Автореферат, 2012. – 23 с.
3. Неметаллические включения в низколегированной трубной стали / А. В. Дуб [и др.] // Металлург. – 2005. – № 4. – С. 67–73.
4. Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле. Ч. I / А. И. Зайцев [и др.] // Металлург. – 2011. – № 2. – С. 50–55.
5. Влияние неметаллических включений и примесей на свойства, качественные характеристики круглого проката из специальных легированных сталей / А. И. Зайцев [и др.] // Металлург. – 2017. – № 8. – С. 69–74.
6. Исследование влияния режимов раскисления на формирование и расположение сульфидов в среднеуглеродистых конструкционных сталях / С. Б. Гаманюк, Н. А. Зюбан, Д. В. Руцкий, А. Н. Ананьева // Сталь. – 2017. – № 2. – С. 15–19.
7. Влияние карбида кальция в качестве раскислителя на химический состав и загрязненность неметаллическими включениями / Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, И. В. Неклюдов, А. Ю. Агарков // Черные металлы (Chernye Metally). – 2019. – № 5 (1049). – С. 15–21.
8. Григорович, К. В. Анализ неметаллических включений – основа контроля качества стали и сплавов / К. В. Григорович, П. В. Красовский, А. С. Трушникова // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6. – № 2. – С. 133–142.
9. Оптимизация состава и количества неметаллических включений в непрерывнолитой заготовке на основе раскисления расплава алюминием и карбидом кальция / Д. В. Руцкий, Г. В. Бабин, С. Б. Гаманюк, В. В. Морозов, Ю. Л. Корнев // Металлург. – 2019. – № 4. – С. 41–48.
10. Выявление природы образующихся «наростов» на внутренней стенке разливочного стакана при непрерывной разливке стали марки С45Е / А. Ю. Агарков, Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, Г. В. Бабин, М. В. Кириличев, В. В. Морозов // Теория и технология металлургического производства. – 2020. – № 1 (32). – С. 11–17.
11. Применение стаканов-дозаторов с продувкой аргоном для повышения уровня разливаемости сталей / А. Н. Божесков [и др.] // Сталь. – 2015. – № 7. – С. 3–15.
12. Григорович, К. В. Исследование структуры и металлургического качества рельсовых сталей различных производителей / К. В. Григорович // Металлы. – 2006. – № 5. – С. 1–16.
13. Григорович, К. В. Анализ процессов внепечной обработки углеродистых сталей / К. В. Григорович, А. К. Гарбер // Перспективные материалы. – 2011. – № 13. – С. 13–25.
14. Takashi Kimura, Hideaki Suito Calcium Deoxidation Equilibrium in liquid iron // MMTB, Volume 25B, 1994, P. 33–42.
15. Построение кривой раскисления железа кальцием / Г. И. Котельников [и др.] // Электрометаллургия. – 2016. – № 6. – С. 10–18.
16. Fujiwara H., Tano M., Yamamoto K., Ichise E. Solubility and activity of calcium in molten iron in equilibrium with lime and thermodynamics of calcium containing iron melts // ISIJ Int., 1996, V.35, №9, P. 1063–1071.
17. Formation Mechanism of Oxide-Sulfide Complex Inclusions in High-Sulfur-Containing Steel melts [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://link.springer.com>. – Providing researchers with access to millions of scientific documents from journals, books, series, protocols and reference works. – (Дата обращения: 30.05.2020).
18. Бигеев, А. М. Металлургия стали. Теория и технология плавки стали : Учебник для вузов / А. М. Бигеев, В. А. Бигеев. – 3-е изд. перераб. и доп. – Магнитогорск : МГТУ, 2000. – 544 с.
19. Sponseller D.A. Flim R.A. The solubility of calcium in liquid iron and third element interaction affects // Tans. AIME, 1964, V.239, P. 876–887.
20. Теоретические основы сталеплавления процессов : Учебное пособие для вузов / Р. С. Айзатулов [и др.]. – М. : МИСиС, 2004. – 320 с.
21. Лаптев, Д. М. Задачи и упражнения по термодинамике растворов / Д. М. Лаптев. – М. : Металлургия, 1965.
22. Кудрин, В. А. Теория и технология производства стали : Учебник для вузов / В. А. Кудрин. – М. : Мир, Издательство АСТ, 2003. – 528 с.