

**Р.В. Старов*, В.В. Парусов*, Тогобицкая Д.Н.*
И.В. Дервянченко**, А.Б. Сычков**, С.Ю. Жукова****

**Институт черной металлургии НАН Украины*

***СЗАО «Молдавский металлургический завод»*

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ УГЛЕРОДИСТОЙ ЭЛЕКТРОСТАЛИ

Изложены результаты, полученных при реализации нового подхода к решению проблемы образования неметаллических включений (НВ), основанного на анализе генезиса и трансформации НВ в стали по всем этапам сталеплавно–разливочного и прокатного (применительно к условиям сортопрокатно–проволочного стана) переделов.

Количество, состав и распределение неметаллических включений (НВ) являются важными факторами качества сталей, определяющими их механические свойства и служебные характеристики [1–3]. Среди всевозможных способов классификации НВ общепризнанными следует считать разделение их по происхождению и по моменту образования [1,2]. По происхождению НВ разделяются на две группы: эндогенные и экзогенные. Первые образуются при фазово–структурных превращениях в жидкой и твердой стали, а вторые привносятся в жидкость извне в результате разрушения футеровки сталеплавно–разливочного оборудования, захвата частичек шихты, экзотермических смесей и шлаков [1,2]. Согласно [3,4] по моменту образования НВ делятся на первичные (ПНВ), образующиеся при выплавке, вторичные (ВНВ) – в процессе внепечной обработки до разливки, третичные (ТНВ), образующиеся при кристаллизации, и четвертичные (ЧНВ) – в процессе деформации и термической обработки в результате твердофазных превращений. В дальнейшем мы будем придерживаться этой классификации. Существующие гипотезы относительно происхождения, образования и поведения неметаллических включений (НВ) при производстве стали весьма разнообразны и противоречивы. В задачу настоящей работы не входит анализ этих гипотез – это потребовало бы изложения большого количества материалов, не укладывающегося в рамки журнальной статьи. Поэтому для авторов более актуальным в научном и практическом аспектах представляется изложение собственных результатов, полученных при реализации нового подхода к решению рассматриваемой проблемы, основанного на анализе генезиса и трансформации НВ в стали по всем этапам сталеплавно–разливочного и прокатного (применительно к условиям сортопрокатно–проволочного стана) переделов.

В предыдущих работах [5, 6] нами были установлены количественные зависимости характеристик НВ: доли площади, занятой НВ, их количества на единицу площади, доли глобулярных и строчечных НВ (на продольных образцах), размеров (максимальных и средних) глобулярных и строчечных НВ

от технологических факторов, что, в конечном итоге, позволило разработать и внедрить на Молдавском металлургическом заводе (МолМЗ) оптимальную технологию производства стали, позволившую в несколько раз уменьшить размеры и количество НВ и в результате улучшить качество стали. Но эти исследования относились к готовому прокату. Установление закономерностей поведения НВ по всему ходу производства стали (от выплавки до готового проката) позволит выработать еще более эффективные мероприятия по повышению ее качества.

Для решения этой задачи на МолМЗ были проведены 3 плавки стали 70 КРД (для металлокорда) с отбором проб металла – УПК–1, УПК–2, УПК–3 (установка «печь–ковш»: в начале, середине и конце обработки), ВАК (после окончания вакуумирования), ПрК (промежуточный ковш), НЛЗ (темплеты от непрерывнолитой заготовки), ГП (готовый прокат). На каждом этапе для исключения элементов случайности отбирались одновременно две параллельные пробы. Последующий анализ показал высокую сходимость результатов как между каждой из трех плавов, так и между двумя параллельными пробами.

Анализ проб выполнялся на растровом электронном микроскопе VEGA TS 5130 MM и энергодисперсионном спектрометре INCA ENERGY 300 при ускоряющем напряжении 20 кV. Анализировались 20 НВ по всей площади пробы, выбранные случайным образом. Результаты анализа представлены в таблице и на рис. а, б, в, г, д, е. Ввиду высокой сходимости результатов трех плавов сочли возможным привести усредненные данные.

Рассмотрим поведение отдельных компонентов НВ по ходу производства металла.

SiO₂ (рисунок, б). Источники SiO₂ в НВ – продукты раскисления. Естественно, максимальное значение SiO₂ в начале обработки па УПК – проба УПК 1. По ходу процесса содержание SiO₂ закономерно уменьшается, а в конце жидкого периода доходит до нуля, причем на всех трех плавках.

В периоды кристаллизации и прокатки содержание SiO₂ возрастает до 17,02 и 21,62% в результате взаимодействия кремния (0,17%) с кислородом, растворимость которого уменьшается с понижением температуры стали при кристаллизации.

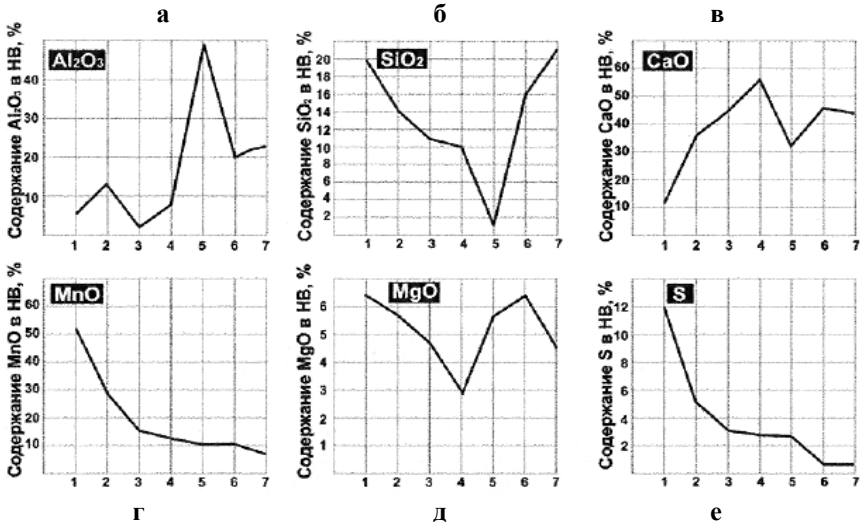
CaO. Содержание CaO в НВ зависит от времени ввода кальций–содержащих материалов – от 11,2% до ввода FeCa и до 36; 44,55; и 55,83% после последовательного ввода FeCa. На участке ВАК–ПрК содержание CaO снижается до 32,3%. На участке ПрК–НЛЗ содержание CaO возрастает до 45,3% в результате взаимодействия Ca с кислородом. Уровень повышения – 13%, ниже чем уровень повышения SiO₂. Хотя сродство Ca к кислороду значительно выше, чем сродство Si, начальный уровень содержания Ca 0,0001...0,003% значительно ниже начального содержания Si.

Следует отметить, что в пробах, отобранных сразу после ввода FeCa, обнаружены НВ, состоящие на 100% из CaO. В ГП переходят ПНВ, ВНВ и ТНВ.

MnO. В пробах УПК–1 обнаружены единичные НВ, состоящие на 100%

из MnO. Следует отметить, что от момента окончания раскисления до отбора пробы УПК–1 проходит по крайней мере 15 мин, поэтому следует ожидать, что сразу после окончания раскисления таких НВ будет гораздо больше. Тем не менее, и в случае CaO и MnO очевидно гомогенное образование НВ, MnO в жидкий период не удаляется полностью и часть MnO переходит в ГП.

Следует также отметить возможность того, что MnO может быть донором кислорода для образования ТНВ и ЧНВ, т.к. сродство Mn к кислороду



ниже, чем сродство Ca и Si.

Рисунок – Изменение содержания компонентов в НВ по ходу производства стали: 1, 2, 3 – соответственно пробы, отобранные на УПК в начале, середине и конце обработки, 4 – проба, отобранная в конце вакуумирования, 5 – проба, отобранная из ПрК, 6 – НЛЗ, 7 – ГП

MgO – во время жидкого периода происходит как удаление MgO, так и переход MgO из футеровки, так что содержание MgO в НВ практически не изменяется по ходу процесса и MgO переходит в ГП.

Al₂O₃. Источники Al₂O₃ в НВ – окисление Al, вносимого на УПК, и глиноземная футеровка днища стальной ванны, Al₂O₃ переходит в ГП. Уменьшение содержания Al₂O₃ в НВ на участке ПрК–НЛЗ, ГП объясняется тем, что в составе НВ на этом участке увеличивается содержание CaO и SiO₂.

Содержание Al в металле МолМЗ, как правило, составляет 0,002%, но тем не менее Al обладает большим сродством к кислороду, чем Si и поэтому возможно образование ТНВ глинозема. Экспериментально это установить не удалось, т.к. в результате увеличения содержания кремнезема и CaO в НВ содержание таких Al₂O₃ в НВ НЛЗ заметно снизилось и на фоне этого сни-

жения обнаружить увеличение ТНВ глинозема невозможно.

Сера. Среднее содержание серы перед выпуском из ДСП – 0,052%, УПК–1 – 0,015%, ГП –0,003%, т.е. сера удаляется во время выпуска из ДСП и на УПК. Максимальное содержание серы в НВ в пробе УПК–1, далее содержание серы в НВ уменьшается практически до нуля.

Таблица – Размеры и химический состав НВ по ходу производства металла

№ плавки	№ пробы*	Размер НВ, мкм	Содержание, %					
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MnO	MgO	S**
232205	1	4,9	5,29	16,79	6,72	68,78	2,43	12,57
	2	2,55	6,68	25,16	44,26	20,12	3,84	7,07
	3	2,06	1,08	15,92	69,12	8,85	5,05	2,79
	5	2,12	48,35	0	36,98	9,73	5,37	4,17
	НЛЗ	2,17	2,64	15,7	34,88	14,62	8,46	0,58
	ГП	1,87	23,85	21,07	42,42	8,48	3,53	0,57
232206	1	4,09	8,0	17,8	4,10	67,66	2,46	12,9
	2	2,19	0,95	18,88	59,65	13,49	7,02	4,32
	3	1,82	2,06	13,1	9,34	12,77	3,08	1,84
	4	2,0	7,76	20,24	55,83	12,10	3,08	2,87
	5	2,25	54,22	0,37	25,03	14,56	5,81	1,24
	НЛЗ	2,56	14,59	16,0	52,04	12,27	5,09	0,52
	ГП	1,8	20,70	25,12	45,18	7,35	4,3	0,54
232207	1	6,0	12,25	29,73	22,99	20,87	14,16	11,1
	2	2,04	31,9	2,28	4,02	54,87	3,4	3,97
	3	1,83	1,67	4,23	55,19	22,43	6,57	5,81
	5	1,79	50,76	0,53	34,86	8,11	5,58	2,8
	НЛЗ	2,22	20,32	19,37	48,95	5,44	5,92	0,55
	ГП	1,8	24,37	18,67	43,74	7,01	6,57	0,6
Среднее	1	5,0	8,51	21,44	11,27	52,44	6,35	12,2
	2	2,26	13,2	15,44	36,0	29,49	5,81	5,12
	3	1,9	1,6	11,08	44,55	14,68	4,9	3,48
	4	2,0	7,76	10,24	55,83	12,10	3,08	2,87
	5	2,05	51,1	0,3	32,3	10,8	5,59	2,74
	НЛЗ	2,32	20,44	17,02	45,3	10,78	6,49	0,55
	ГП	1,82	22,97	21,62	43,78	7,61	4,58	0,57

Примечание: * – 1, 2, 3 – соответственно пробы, отобранные на УПК в начале, в середине и в конце обработки; 4 – проба, отобранная после вакуумирования; 5 – проба, отобранная из промежуточного ковша; НЛЗ – непрерывно–литая заготовка; ГП – готовый прокат.

Размеры НВ. Максимальный размер НВ наблюдается в пробе УПК–1, далее размеры уменьшаются и остаются практически на одном уровне.

Интересно сопоставить степень обжатия металла (НЛЗ сечением 125x125 мм до катанки диаметром 5,5 мм) – 99,84% и НВ в НЛЗ и ГП (диаметры соответственно 2,32 и 1,82 мм) – 38,5%, т.е. НВ деформируются в процессе прокатки в 2,6 раза меньше металла.

Для выяснения причин неодинакового поведения различных компонентов НВ были определены свойства НВ в зависимости от состава:

Вязкость

$$\eta_{1500}, \text{ Нс/м}^2 = 0,155 + 0,00058(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,00287(\text{SiO}_2) - 0,00189(\text{CaO}) - 0,00171(\text{MnO}) - 0,00194(\text{MgO}) - 0,0012(\text{CaS})$$

$$\eta = 0,96 \pm 0,0156 \quad \mu = 61,8 \quad (1)$$

Поверхностное натяжение

$$\sigma_{1500}, \text{ МН/м} = 321,035 + 1,098((\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,463(\text{SiO}_2) + 0,966(\text{CaO}) - 0,739(\text{MnO}) - 1,447(\text{MgO}) + 0,872(\text{CaS}))$$

$$\eta = 0,99 \pm 0,52 \quad \mu = 190,04 \quad (2)$$

Температура начала плавления

$$t_n, ^\circ\text{C} = 1189,7 + 1,86(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,265(\text{SiO}_2) + 2,1(\text{CaO}) - 1,176(\text{MnO}) - 2,25(\text{MgO}) + 1,81(\text{CaS})$$

$$\eta = 0,99 \pm 0,0055 \quad \mu = 177,8 \quad (3)$$

Температура конца плавления

$$t_k, ^\circ\text{C} = 1265,2 + 2,264(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0,32(\text{SiO}_2) + 2,56(\text{CaO}) - 1,43(\text{MnO}) - 2,74(\text{MgO}) + 2,2(\text{CaS})$$

$$\eta = 0,99 \pm 0,0055 \quad \mu = 177,8 \quad (4)$$

Плотность

$$\gamma, \text{ г/см}^3 = 3,88 - 0,0079(\text{Al}_2\text{O}_3) - 0,00682(\text{SiO}_2) + 0,00127(\text{CaO}) + 0,00872(\text{MnO}) - 0,0125(\text{MgO}) + 0,0086(\text{CaS})$$

$$\eta = 0,99 \pm 0,00014 \quad \mu = 7171,55 \quad (5)$$

Зависимости (1)–(5) получены с использованием теории направленной химической связи Э.В. Приходько [7]. Как видно из зависимостей (1)–(5) повышение содержания SiO_2 и Al_2O_3 в НВ приводит к повышению вязкости, поверхностного натяжения, температуры плавления и к снижению плотности, т.е. к повышению тугоплавкости, к снижению смачиваемости и к увеличению разницы между плотностью металла и плотностью НВ. Именно поэтому НВ, содержащие SiO_2 и Al_2O_3 всплывают быстрее остальных. Увеличение содержания в НВ MnO и MgO приводит к снижению вязкости, поверхностного натяжения, снижению температуры плавления к повышению плотности и поэтому удаляются неполностью. CaO занимает промежуточное положение – повышая поверхностное натяжение и температуру плавления, снижает вязкость и повышает плотность. Выяснить, какое из свойств преобладает, не представляется возможным, т.к. кальцийсодержащие материалы вводятся, как правило, лишь в самом конце жидкого периода.

Заключение.

1. В процессе производства стали идут два противоположных процес-

са: с одной стороны – всплытие НВ, а с другой – их затягивание циркулирующим в ковше металлом (продувка аргоном, температурные градиенты). Необходимо время для того, чтобы первый процесс преобладал над вторым. Этого времени хватает для тех компонентов НВ, которые образовались в самом начале процесса: в данном случае SiO_2 и серы. Для остальных компонентов, которые вносятся по ходу процесса – Al_2O_3 и MgO (переход из футеровки стальной ванны), CaO (ввод FeCa – проволоки), MnO (ввод корректирующих добавок Mn – сплавов) этого времени не хватает.

2. НВ в готовом прокате, влияющие на качество стали, представлены как включениями, перешедшими из жидкого металла (в основном), так и ТНВ, образовавшимися при кристаллизации.

3. Установлено, что наряду с гетерогенным образованием НВ происходит и гомогенное их зарождение.

4. Экспериментально установлено, что в процессе кристаллизации происходит образование ТНВ – SiO_2 (содержание SiO_2 увеличивается с нуля до 17–21%), CaO (с 32 до 45%), возможно также образование ТНВ глинозема.

5. Степень деформации НВ при прокатке в 2,6 раза ниже, чем степень деформации металла.

1. *Неметаллические* включения в стали. // Сталь. – 1973. – № 7. – С.590–615.
2. Губенко С.И. Трансформация неметаллических включений в стали. – М.:Металлургия, 1991. – 225с.
3. *Неметаллические* включения и свойства. / В.И. Явойский, А.П. Оленко // М.:Металлургия, 1980. – 176 с.
4. *Включения* и газы в стали. / В.И. Явойский, С.А. Блюзников, А.Ф. Винкарев // М.:Металлургия, 1979. – 272 с.
5. *Разработка* технологии производства чистой по неметаллическим включениям стали в комплексе дуговая сталеплавильная печь – установка «печь-ковш» – сортовая МНЛЗ / Р.В. Старов, В.В. Парусов, А.М. Нестеренко и др. // Производство стали в XXI веке. Прогноз, процессы, технология, экология. Материалы Международной научно-технической конференции. – Киев: 15–16 мая 2000 г., Днепропетровск 17–19 мая 2000 г. – С.167–168.
6. *Современная* технология подготовки металла к непрерывной разливке / Р.В. Старов, Л.Ф. Литвинов, И.В. Дервянченко // *Металлургическая и горно-рудная промышленность*. – 2003. – № 8. – С.25–27
7. Приходько Э.В. Моделирование структуры при исследовании связи между составом и свойствами оксидных расплавов // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. – 1980. – Т.16. – №5. – С.900–906.

Статья рекомендована к печати д.т.н. В.Ф.Поляковым