

ОСОБЕННОСТИ ПРОДУКТОВ ВТОРИЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ С РЕГЛАМЕНТИРОВАННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЛЮМИНИЯ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА РАЗНЫХ ЭТАПАХ ОБРАБОТКИ И РАЗЛИВКИ

В.П. Комшуков, Н.Г. Матвеев, А.А. Алексеенко*, Е.В. Байбекова*

ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат»

* ООО «Лаборатория специальной металлургии»

При разработке технологии производства качественных марок стали приходится уделять большое внимание ограничению так называемого вторичного окисления, которое повышает загрязненность оксидными включениями и оказывает негативное влияние на стабильность процесса разливки. Общие рекомендации для ограничения вторичного окисления хорошо известны:

- поддержание оптимальных режимов нагрева, шлакообразования и перемешивания в сталеразливочном ковше;
- надежная защита струи при переливе из сталеразливочного ковша в промежуточный ковш;
- хорошее изолирование металла в промежуточном ковше химически нейтральным покровным шлаком;
- исключение подсоса воздуха к струе внутри стаканов-дозаторов и погружных стаканов;
- защита зеркала ванны в кристаллизаторе.

Однако для реализации некоторых рекомендаций могут потребоваться дополнительные мероприятия, заметно увеличивающие себестоимость стали, например: использование более совершенных и дорогих шиберных затворов, более надежных защитных труб и уплотнений, дополнительных перегородок

в промежуточном ковше и устройств гашения энергии струи типа “Turbostop”, качественных разливочных стаканов, флюсов и т.д.

Поэтому важной задачей является определение действительно «слабых мест» действующих технологий и имеющегося оборудования, чтобы усилить защиту металла в первую очередь именно в них. Для этого требуется оценка вклада вторичного окисления на разных этапах внепечной обработки и разливки в загрязненность металла оксидными включениями.

Количественно интенсивность вторичного окисления определяется, как правило, по приросту общего содержания кислорода или азота, а также приросту неметаллических включений на единице площади шлифа (или в объеме металла).

В некоторых случаях необходимо кроме этого иметь информацию о характеристиках образующихся продуктов вторичного окисления: составе, размере и форме. Например, при выплавке сталей, в которых ограничен максимально допустимый размер включений, или при анализе возможных причин присутствия определенных оксидных фаз в дефектах проката. Последняя задача и явилась причиной выполнения настоящего исследования.

Общие закономерности образования продуктов вторичного окисления на границе жидкая сталь – атмосфера и их дальнейшей трансформации, при попадании в жидкий раскисленный металл известны [1-3]. Однако информация, имеющаяся в литературе по этой теме, не является исчерпывающей.

Цель настоящей работы состояла в исследовании состава, размера и формы продуктов вторичного окисления малоуглеродистой стали, раскисленной алюминием, образующихся на разных этапах обработки и разливки.

Для этого на серийных плавках в ККЦ-2 ОАО «ЗСМК» были отобраны дополнительные пробы металла по ходу внепечной обработки и непрерывной разливки (из промежуточного ковша). Часть плавков (сталь 08Ю, А36, СQ1) обрабатывались на агрегате ковш-печь (320 т) и разливались на слябовой

МНЛЗ, часть (3сп и 5сп) – на установке внепечной обработки стали и сортовой МНЛЗ. Из темплетов отлитых слябов, посередине широкой грани, были вырезаны образцы: с краю, из центра и из промежуточной зоны. Пробы жидкого металла из стальной ковша и промежуточного ковша отбирали стандартными пробоотборниками ПМ-0194-1200 ОАО «Теплоприбор» с глубины ~ 0,5 м. Дополнительно при разливке отбирали пробы с поверхности металла в промежуточном ковше металлической ложкой. При этом порция жидкого металла в ложке оставалась до затвердевания под покровным шлаком, используемым в промежуточном ковше. В этих пробах исследовали неметаллические включения, образующиеся при разливке вблизи границы металл – покровный шлак/ воздух.

Состав неметаллических включений определяли на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6460 LV *.

Отличительной чертой неметаллических включений – продуктов вторичного окисления стали является повышенное (сверх равновесного) содержание марганца. Как показывает практика, они могут быть представлены силикатами марганца, марганцовистой шпинелью, оксидными растворами на основе (MnO , SiO_2 , Al_2O_3) и др., в зависимости от состава стали.

Причины повышенного содержания марганца, обладающего малым сродством к кислороду, в продуктах вторичного окисления следующие. При контакте жидкой стали с воздухом происходит тотальное окисление участков ее поверхности, с образованием плен и включений, которые состоят из Fe_xO с примесью Mn, Si, Al и др. [2]. Одновременно с этим начинаются процессы растворения и восстановления Fe_xO , взаимодействующего с раскисленным металлом [1].

* М.В. Судариков и О.В. Самойлова, ЮУрГУ

Компьютерное термодинамическое моделирование (с использованием программы [4]) трансформации Fe_xO в сталях, раскисленных алюминием (% (масс.): 0,05 Al, 0,01 Si, 0,25 Mn, 0,09 C) и кремнием (% (масс.): 0,0005 Al, 0,45 Si, 1,1 Mn, 0,09 C) при 1550°C, позволило установить определенную закономерность.

Оксид железа начинает восстанавливаться преимущественно марганцем, и только после определенного увеличения содержания марганца в оксидной фазе он вместе с оставшимся железом замещается алюминием (рис. 1а), либо кремнием (рис. 1б). Эта последовательность обусловлена соотношением концентраций элементов в металле, их сродства к кислороду и коэффициентов диффузии в железе [4].

При этом трансформация может существенно замедляться или приостанавливаться из-за образования метастабильных оксидных включений. В рассматриваемых нами случаях это могут быть: твердые растворы шпинелей $[MnO \cdot Al_2O_3, FeO \cdot Al_2O_3]$ – в раскисленной алюминием низкокремнистой стали и силикаты марганца – в раскисленной кремнием стали. В первом случае метастабильное состояние наступает в результате образования твердой шпинели и замедления процессов диффузии катионов в оксидной фазе. Во втором случае увеличению содержания SiO_2 и снижению MnO препятствует необходимость дополнительной затраты энергии на образование твердой фазы – кристобалита, который должен выделиться, при превышении в оксидном растворе концентрации $SiO_2 \sim 50\%$. Поэтому включения с повышенным содержанием марганца существуют в раскисленной стали и фиксируются в пробах жидкого металла.

В пробах, отобранных при внепечной обработке, встречались единичные включения с повышенным содержанием марганца (табл. 1, рис. 2). Преимущественно они были представлены оксидными растворами на основе системы $Al_2O_3-SiO_2-MnO$, размером от 10 до 70 мкм.

При этом оксидные включения преобладающего типа (близкие по составу к равновесным с металлом) имели размер менее 8 мкм. До ввода

алюминиевой катанки такие включения были представлены тремя типами. В слабо раскисленном металле присутствовали включения шпинели $[\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$ (полупродукт 08Ю) и жидкие включения глобулярной формы, имеющие состав, % (масс.): 40-45 Al_2O_3 , 25-30 SiO_2 , 10-15 CaO , 10-15 MnO (полупродукт 3сп, табл. 1). В более раскисленном металле (08Ю и 3сп) – корундовые включения (табл. 1).

В пробах, отобранных непосредственно после ввода алюминиевой катанки, на всех 4-х плавках преобладали мелкие (менее 8 мкм) включения корунда.

В пробах жидкого металла из промежуточного ковша крупные (более 10 мкм) включения с повышенным содержанием марганца (рис. 3), или «шлаковые» (рис. 5) встречались редко. Преимущественно они сопутствовали нестационарным условиям разливки, характеризующимся повышенной турбулентностью потоков металла в промежуточном ковше или высокой интенсивностью вторичного окисления.

Обнаруженные включения от вторичного окисления были гетерогенными, с разным «набором» фаз (рис. 3). Так на рис. 3 (а) можно видеть включение, имеющее в своем составе фазы с высоким содержанием не только марганца, но и железа % (масс.): 1 – 20 FeO , 80 MnO ; 2 – 15 FeO , 28 MnO , 57 Al_2O_3 ; 3 – 9 FeO , 56 MnO , 25 SiO_2 , 10 Al_2O_3 . Это включение, по-видимому, было зафиксировано в начальной стадии его трансформации, описанной в общих чертах нами выше. На рис. 3 (б) показано другое характерное включение, представляющее группу, завершившую трансформацию. Оно состоит из зерен марганцовистой шпинели в центре, с прослойками фазы состава % (масс.): 33 MnO , 31 SiO_2 , 36 Al_2O_3 , и корундовой оболочки. Примечательно, что в центре включения имеет россыпь микрокапель металлического железа – возможно, восстановленного из первоначальных оксидных фаз. Подобную картину – фазы металлического железа в центре включения, матрица которого близка по составу к шпинели, % (масс.): 6 FeO , 28 MnO , 1 SiO_2 , 65 Al_2O_3 можно наблюдать на рис. 3 (в).

Трансформация первично образовавшихся от окисления жидкой стали оксидных фаз с более высоким содержанием кремния идет несколько иначе, чем низкокремнистых. На рис. 3 (г, д) можно видеть выпадение внутри жидких включений зерен не шпинели, а корунда. Подобные включения могут образовываться в сталях с концентрацией кремния более 0,1 %, а также в локальных участках низкокремнистой стали, например, вблизи шлака с повышенным значением $a_{(SiO_2)}$.

То, что на границе металл – покровный шлак в промежуточном ковше происходит достаточно интенсивный массообмен, кажется очевидным. Это подтвердил и анализ проб металла, отобранных с поверхности. В пограничном слое, толщиной 100 – 150 мкм, было обнаружено повышенное количество мелких включений (рис. 4). Их размер, как правило, не превышал 10 мкм, хотя встречались и более крупные экземпляры (рис. 5). В малоуглеродистой низкокремнистой стали преобладали включения близкие по составу к марганцевистой шпинели (рис. 5 а). Встречался также корунд в виде дендритных образований (рис. 5 б). В сталях, содержащих около 0,2 % кремния, на границе металл – шлак зафиксированы включения состава, % (масс.): 41-45 MnO, 39-50 SiO₂, 5-20 Al₂O₃.

Повышенная доля марганца и кремния в этих включениях, также как и форма кристаллов корунда свидетельствуют о поступлении кислорода и развитии в поверхностной пленке металла процессов вторичного окисления.

При движении мелких включений от вторичного окисления с потоками металла в промежуточном ковше, струе и ванне затвердевающей заготовки (сляба) они могут коагулировать и при этом значительно увеличиваться в размерах.

В пробах металла от слябов малоуглеродистой низкокремнистой стали, раскисленной алюминием, включения с повышенным содержанием марганца встречались крайне редко. Однако удалось обнаружить несколько макровключений, состоящих из коагулировавших микровключений марганцевистой шпинели и корунда в подкорковой зоне сляба (рис. 7), а

также круглое включение марганцовистой шпинели в оболочке корунда, Ø 25 мкм, в зоне внеосевой неоднородности другого сляба (рис. 8). Последнее по своей форме и структуре аналогично включениям в оболочке корунда, обнаруженных в пробах из промежуточного ковша (рис. 3 б).

Хрупкоразрушенные строчки включений корунда и марганцовистой шпинели являются одним из характерных типов неоднородности металла в области плен и расслоений на холодно- и горячекатаных листах.

Выполненная работа позволила установить происхождение в раскисленной алюминием стали неметаллических фаз с высоким содержанием марганца (и кремния). Обнаруженный состав фаз в гетерогенных включениях от вторичного окисления полностью соответствует предложенной схеме образования таких включений, сформулированной на основе компьютерного моделирования трансформации локально окислившейся пленки металла при ее взаимодействии с растворенными в стали раскислителями.

Определены особенности морфологии включений от вторичного окисления на разных этапах внепечной обработки и непрерывной разливки и, на основании этого, выявлены элементы технологии, требующие повышенного внимания и совершенствования.

Библиографический список

1. Поволоцкий Д.Я. Раскисление стали. М.: Металлургия.1972. 208 с.
2. Линденберг Х.-У., Форверк Х. Влияние атмосферного окисления на чистоту стали. В кн. Чистая сталь. Сб. научн. тр. Под ред. А.Г. Шалимова. М.: Металлургия. 1987. С. 176-188.
3. Исследование проблемы затягивания стаканов при разливке на сортовой МНЛЗ малоуглеродистой низкокремнистой стали, раскисленной алюминием. А.А. Алексеенко, Е.В.. Байбекова, С.Н. Кузнецов и др. Электрометаллургия. № . 2007. с.

4. О программе «Неметаллические включения». Алексеенко А.А. Веб-сайт <http://www.steelmaker.ru>.

Таблица 1

Типы неметаллических включений в пробах, отобранных при внепечной обработке стали 08Ю и 3сп

Марка	До ввода Al катанки			После ввода Al катанки		
	$a_{[O]},$ <i>ppm</i>	Тип включений		$a_{[O]},$ <i>ppm</i>	Тип включений	
		преобладающие	единичные		преобладающие	единичные
08Ю	60	Шпинель [MnO·Al ₂ O ₃ , FeO·Al ₂ O ₃]	1) % (масс.): 15 Al ₂ O ₃ , 40 SiO ₂ , 45 MnO (Ø 20 мкм). 2) «Шлаковые» (Ø 100 мкм)	2	Корунд	Шпинель MnO·Al ₂ O ₃ в оболочке корунда (Ø 15 мкм)
	12	Корунд	Гетерогенное (Ø 30 мкм): матрица % (масс.): 44 Al ₂ O ₃ , 28 SiO ₂ , 28 MnO + корунд (рис. 2 а)	2	Корунд	—
3сп	20-30	Гомогенные, % (масс.): 40-45 Al ₂ O ₃ , 25-30 SiO ₂ , 10-15 CaO, 10-15 MnO	1) Силикат марганца (Ø 40 мкм). 2) Гетерогенное (Ø 10 мкм): матрица % (масс.): 52 Al ₂ O ₃ , 31 SiO ₂ , 17 MnO + корунд (рис. 2 б)	4	Корунд	Гетерогенное (Ø 70 мкм): матрица % (масс.): 10-20% Al ₂ O ₃ , 1-3 CaO, 30-50 SiO ₂ , 20- 40 MnO + корунд
	8	Корунд	масс. %: 35-45 Al ₂ O ₃ , 25-35 SiO ₂ , 25-30 MnO (Ø 20 мкм).	3	Корунд	1) масс. %: 30-40 Al ₂ O ₃ , 30-40 SiO ₂ , 30-40 MnO, 3-5 CaO (Ø 30 мкм). 2) «Шлаковое» (Ø 110 мкм)

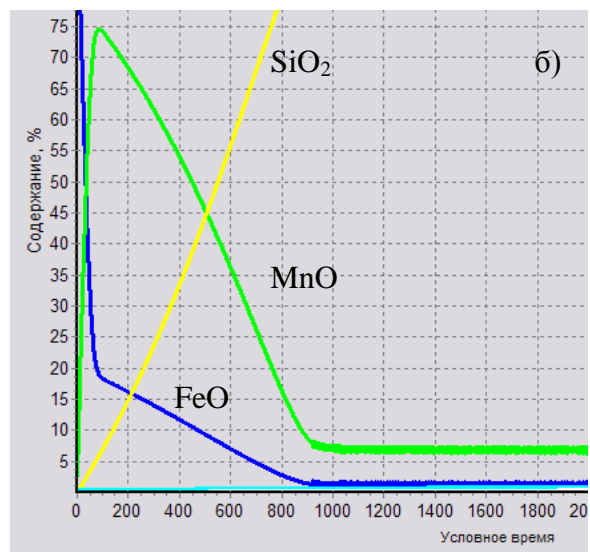
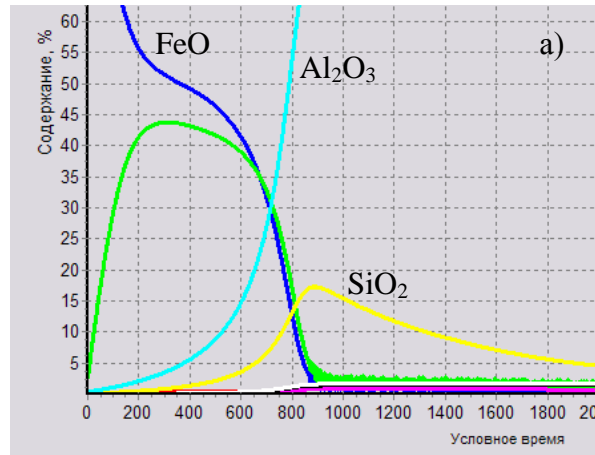


Рис. 1. Изменение содержания компонентов в жидком оксидном включении, образовавшемся при вторичном окислении а) стали типа 08Ю, б) стали типа 09Г2С (Компьютерное моделирование, $T = 1550^{\circ}\text{C}$)

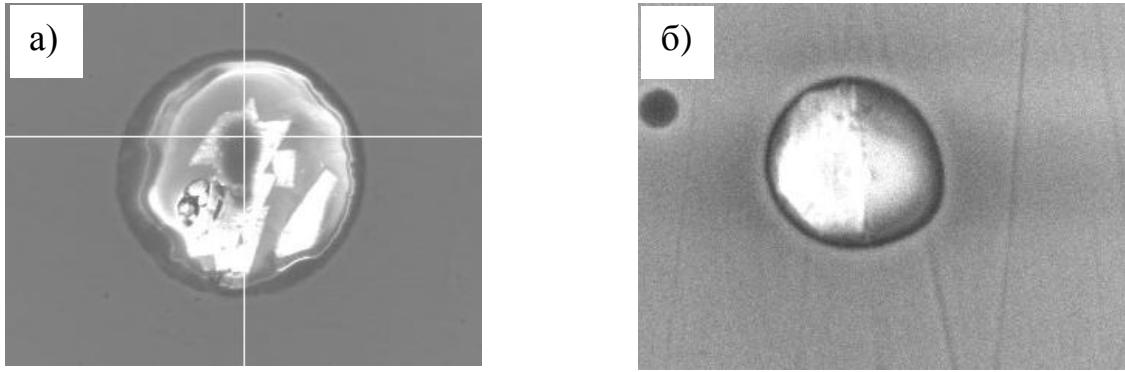


Рис. 2. Гетерогенные включения с повышенным содержанием Mn в стали до ввода Al катанки. **а)** сталь 08Ю, $a_{[O]} = 15 \text{ ppm}$. Состав матрицы, % (масс.): 44 Al_2O_3 , 28 SiO_2 , 27 MnO ; 2-я фаза – корунд. **б)** сталь 3сп, $a_{[O]} = 20\text{-}30 \text{ ppm}$. Состав матрицы, % (масс.): 52 Al_2O_3 , 31 SiO_2 , 17 MnO ; 2-я фаза – корунд.

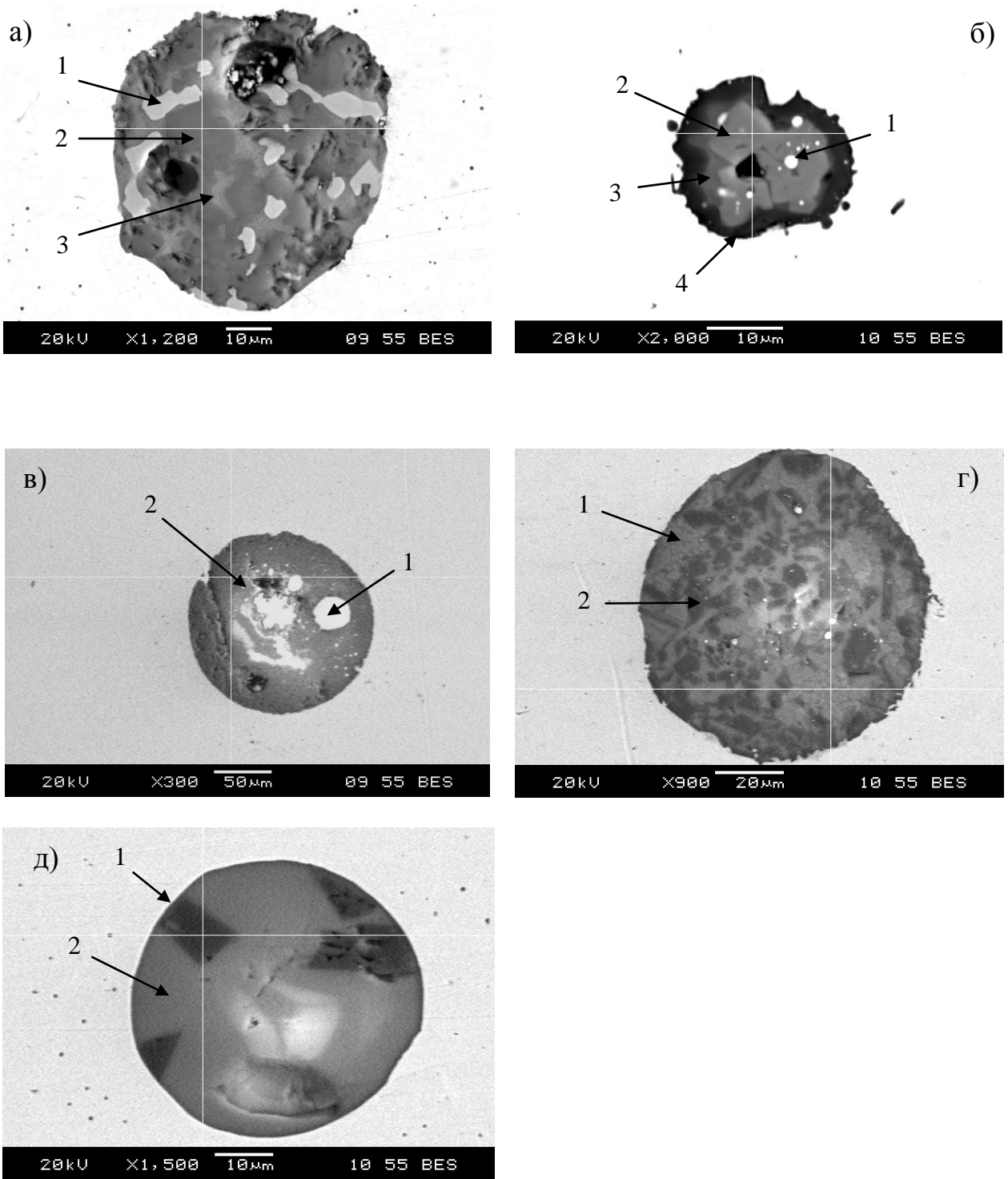


Рис. 3. Гетерогенные включения от вторичного окисления малоуглеродистой низкокремнистой стали. Пробы из промежуточного ковша. Состав фаз, % (масс.): **а)** 1 – 20 FeO, 80 MnO; 2 – 15 FeO, 28 MnO, 57 Al₂O₃; 3 – 9 FeO, 56 MnO, 25 SiO₂, 10 Al₂O₃. **б)** 1 – Fe; 2 – MnO·Al₂O₃; 3 – 33 MnO, 31 SiO₂, 36 Al₂O₃; 4 – Al₂O₃. **в)** 1 – Fe; 2 – 6 FeO, 28 MnO, 1 SiO₂, 65 Al₂O₃. **г)** 1 – 6 FeO, 27 MnO, 10 SiO₂, 57 Al₂O₃; 2 – Al₂O₃. **д)** 1 – Al₂O₃, 2 – 3 FeO, 29 MnO, 36 SiO₂, 32 Al₂O₃.

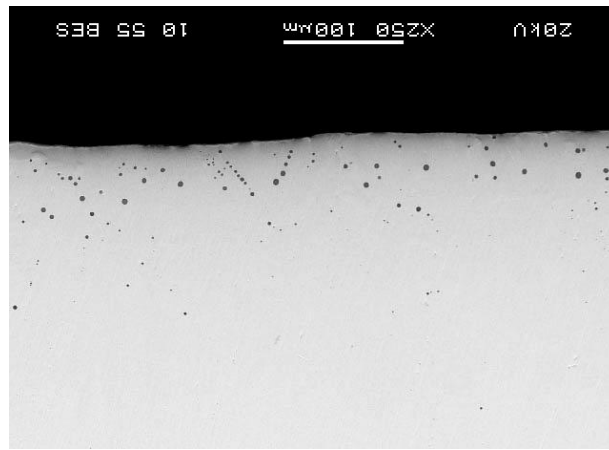


Рис. 4. Неметаллические включения вблизи границы раздела металл – покровный шлак. Проба ложкой из промежуточном ковша. Сталь А36.

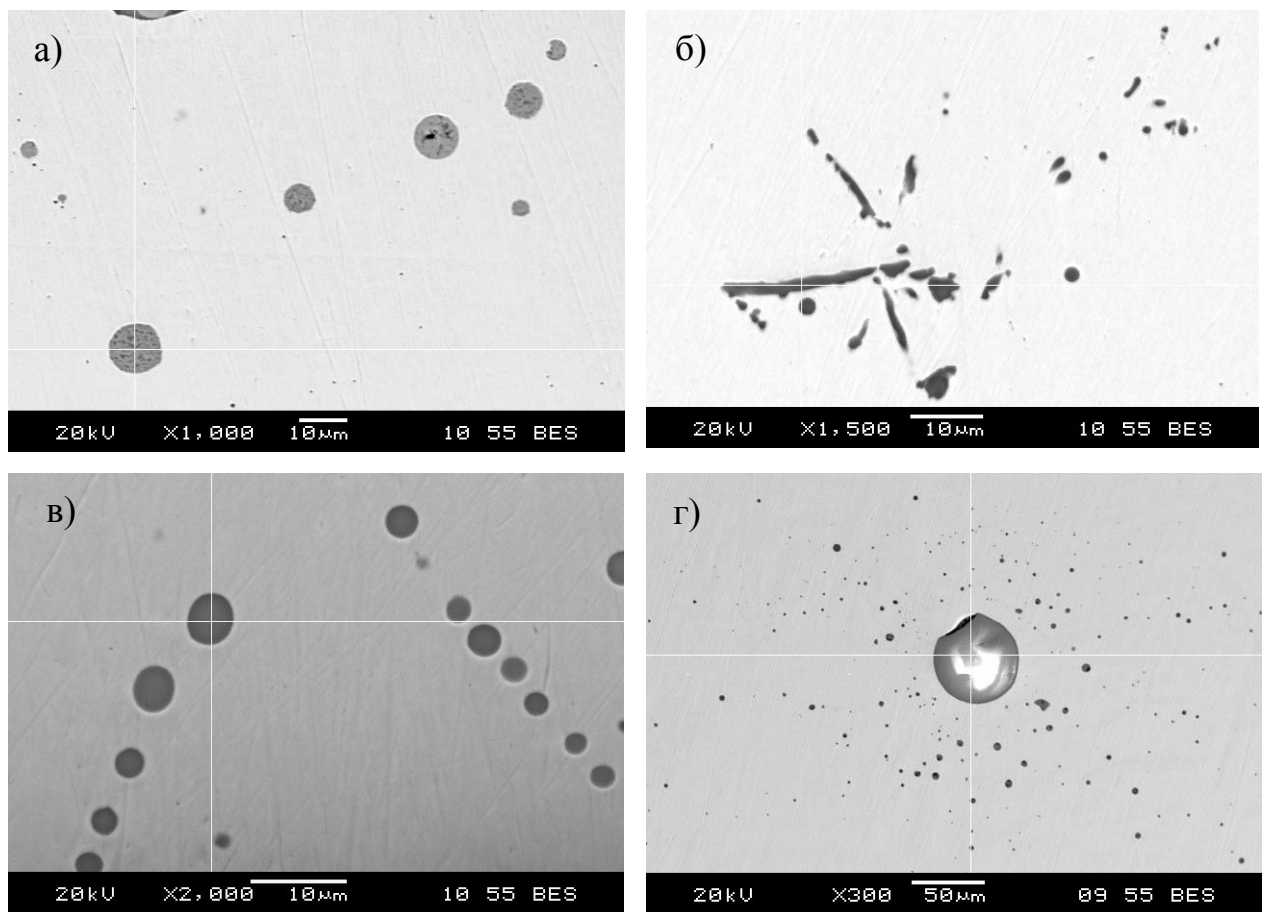


Рис. 5. Типы неметаллических включений вблизи границы раздела металл – покровный шлак в малоуглеродистых сталях, раскисленных алюминием, с низким содержанием кремния CQ1 (а, б) и обычным уровнем кремния А36 (в, г). Состав включений: а) близкий к шпинели $MnO \cdot Al_2O_3$, б) Al_2O_3 , в) % (масс.): 41 MnO, 39 SiO_2 , 20 Al_2O_3 , г) % (масс.): 45 MnO, 50 SiO_2 , 5 Al_2O_3 .

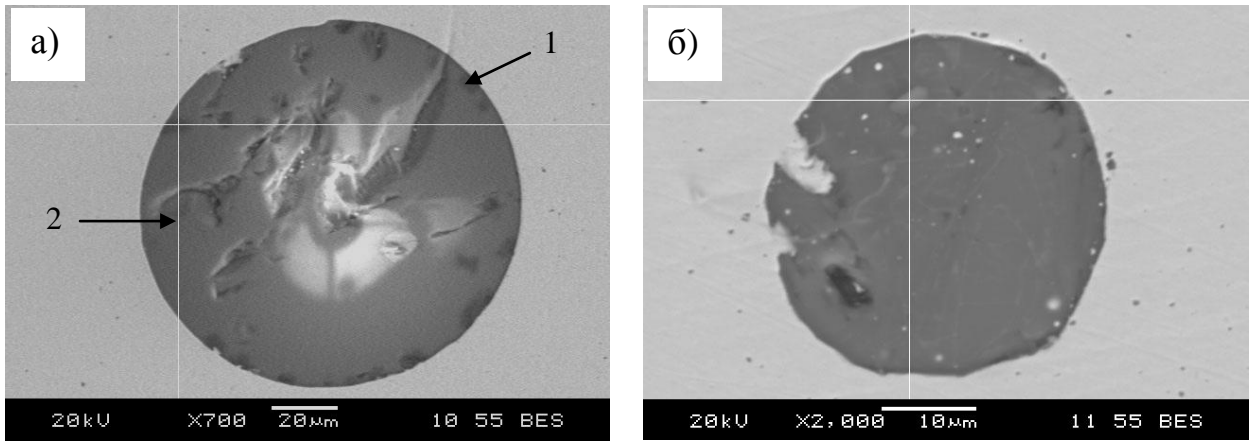


Рис. 6. «Шлаковые» включения в пробе стали 08Ю из промежуточного ковша. Состав, % (масс.): **а)** 1 – $MgO \cdot Al_2O_3$; 2 – 55 Al_2O_3 , 7 SiO_2 , 5 MgO , 32 CaO , 1 FeO , 1 CaS . **б)** 70 Al_2O_3 , 10 CaO , 8 SiO_2 , 3 MgO , 7 Na_2O , 1 MnO , 1 FeO .

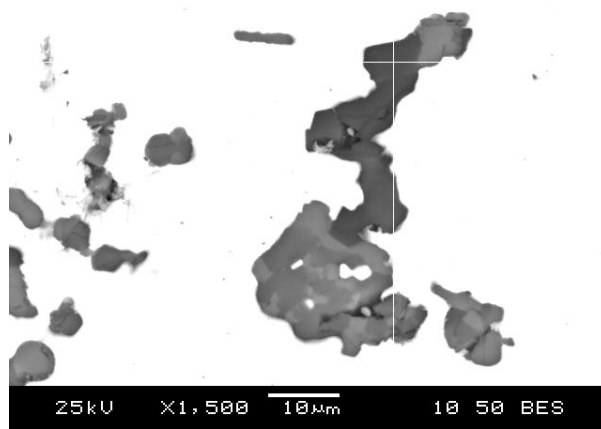


Рис. 7. Коагулировавшие включения от вторичного окисления в подкорковой зоне непрерывнолитого сляба 08Ю. Светло-серые – шпинель $[MnO \cdot Al_2O_3 \cdot FeO \cdot Al_2O_3]$, темные – корунд.

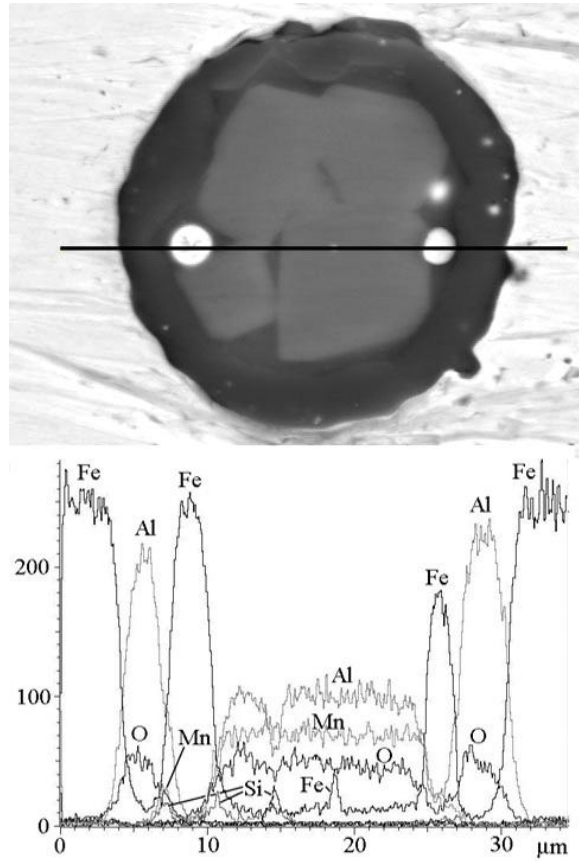


Рис. 8. Картографирование на SEM по линии с XPP-коррекцией гетерогенного включения в зоне внеосевой неоднородности сляба стали 08Ю