

## 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\**

Постоянно возрастающие требования к качеству металлопродукции являются мощным стимулом совершенствования технологии производства холоднокатаного листового проката. Для повышения качества листа необходимо контролировать состояние поверхности проката, правильно идентифицировать дефекты и принимать все возможные меры для устранения причин их образования. Однако из-за многообразия поверхностных дефектов листового проката их классификация носит слишком общий, а нередко противоречивый характер. Причины возникновения многих дефектов часто описываются неоднозначно, что мешает точно определить природу их образования. Сведения о происхождении дефектов, так или иначе связанных с неметаллическими включениями, являются наиболее противоречивыми. Вместе с тем правильно выявленная природа дефекта может быть использована не только для объективного разделения брака между сталеплавильным и прокатным производством, но и послужить основой совершенствования технологии этих производств и стать ключевой информацией для разработки систем мониторинга качества металлопродукции [1–8].

В настоящей статье показано, как комплексные исследования металла методами компьютерной металлографии и микрорентгеноспектрального анализа, в том числе интерпретированные с помощью термодинамического моделирования процессов фазообразования, протекающих в жидкой и затвердевающей стали, могут стать основой для выявления природы образования некоторых поверхностных дефектов, определяемых на всех этапах производства холоднокатаного листа. При этом особое внимание уделено дефектам, природа образования которых связана с неметаллическими включениями либо дефектам, природу образования которых ошибочно связывают с неметаллическими включениями. В данной статье рассмотрен один из наиболее часто встречающихся поверхностных дефектов холоднокатаного листа — «плена».

\*А. А. Казаков, П. В. Ковалев, А. Л. Мясников, А. А. Дробинин, С. Д. Зинченко, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, ОАО «Северсталь».

Среди дефектов холоднокатаного листа дефект «плена» однозначно трактуется как дефект сталеплавильного производства, однако в литературе отсутствует детальная информация о природе его образования и последующей эволюции по ходу всего металлургического передела от разлива и кристаллизации стали до холодной прокатки листа [2, 3, 8, 9]. Знания причин образования и особенностей эволюции дефекта по ходу производства могут быть основой для совершенствования технологии получения холоднокатаного листа, а также разработки системы управления качеством металлопродукции.

В данной работе исследовали литые образцы, отобранные по ходу сталеплавильного передела, напорты погружных стаканов, используемых при непрерывной разливке стали, темплеты, вырезанные из слябов, а также образцы, полученные из горячекатаного подката и холоднокатаных листов сталей марок 08Ю, 01ЮТ, ДС01, ДС03, ДС04, ДС05.

Для выявления морфологии и характера расположения поверхностных дефектов была разработана оригинальная методика подготовки шлифов с использованием современного оборудования для пробоподготовки фирмы Buehler. Образцы вырезали из листов вышеуказанных марок сталей в области дефекта площадью около 2 см<sup>2</sup>. Первоначально заготовки образцов запрессовывали в оптически прозрачные смолы, для того чтобы сохранить поверхность дефекта неповрежденной при последующей резке алмазным кругом на высокоскоростном прецизионном отрезном станке ISOMET 4000. Полученные таким образом неповрежденные срезы дефекта затем вторично заформовали в цилиндрические заготовки горячим прессованием на прессе SIMPLIMET 1000 или холодной заливкой в формы с использованием материалов VARIDUR 10, VARIDUR 3000 или EPO-KWICK. Высокое качество поверхности шлифов достигалось за счет многоступенчатой шлифовальной и полировальной обработки на установке PHOENIX 4000 или METASERV с использованием оригинальных алмазных паст и коллоидальных полировальных суспензий фирмы Buehler.

Для выявления микроструктуры дефектных образцов их подвергали травлению 3%-ным спирто-

вым раствором  $\text{HNO}_3$ . Металлографические и микрорентгеноспектральные исследования проводили на продольных и поперечных шлифах.

Для металлографических исследований методом оптической металлографии использовали микроскоп Nikon Epihot, оснащенный анализатором изображения Thixomet, который позволяет получать сколь угодно большие по площади панорамы изображений. Эти панорамы охватывают полностью весь макродефект с высоким разрешением, что является достаточным для правильного распознавания всех неметаллических включений, сопровождающих этот дефект. Панорамные изображения послужили основой для правильной идентификации неметаллических включений и для оценки их роли в образовании и развитии дефектов холоднокатаного листа. Металлографический анализ всех подготовленных образцов позволил создать базы данных изображений по всем дефектам холоднокатаного листа, а также по неметаллическим включениям, обнаруженным как в окрестности этих дефектов, так и в литых образцах, отобранных по ходу сталеплавильного передела.

С помощью микрорентгеноспектрального анализа на микроскопе REM ABT-55 (AKASHI), оснащенный микрозондом Link AN 10000/85S(GB), и микроскопе CamScan MV2300D SEM был определен состав более 200 различных неметаллических включений, обнаруженных во всех исследованных образцах.

Применение комплексной методики исследования дефекта «плен» и анализ технологических параметров производства холоднокатаного листа позволили определить причины образования данного дефекта.

Внешний вид дефекта «плен» представляет собой тонкие, чешуйчатые, языкообразные отслоения пластинок металла от поверхности листа (рис. 1). Цвет этих волнообразных отслоений может меняться от грязно-серого до светло-белого.

В ходе исследований была обнаружена разнообразная микроструктура дефекта «плен» как по глубине залегания, так и по числу составляющих его слоев и количеству декорирующих неметаллических включений. Такое разнообразие микроструктуры дефекта наблюдалось не только на разных исследованных образцах, но и при панорамном исследовании одного и того же образца вдоль дефекта. На рис. 2 показан фрагмент панорамного изображения дефекта «плен» с многослойным распределением неметаллических включений, расположенных вдоль дефекта.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа позволили установить, что включения, декорирующие дефект «плен», можно разделить на два типа: мелкие темно-серые оксиды размером 3–10 мкм, состоящие из ~30 % Al и ~3 % Fe; более крупные светлые оксиды размером до 25 мкм, содержащие до 20 % Al и до 20 % Fe. Включения с малым содержанием железа были обнаружены преимущественно в

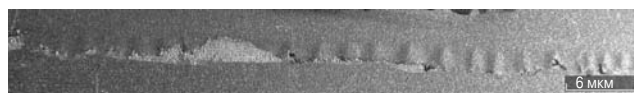


Рис. 1. Внешний вид дефекта «плен»



Рис. 2. Панорамное изображение дефекта «плен» (×500)

приповерхностных зонах дефекта, а включения с высоким содержанием железа располагались, как правило, дальше от поверхности (рис. 3, табл. 1).

Оба типа оксидов, обнаруженных в дефекте холоднокатаного листа «плен», являются продуктами раскисления, образовавшимися на этапе сталеплавильного передела. Это подтверждается близостью состава этих оксидов и состава неметаллических включений, обнаруженных в образцах, последовательно отобранных по ходу всего металлургического передела стали, начиная от ее внепечной обработки и разливки (рис. 4 а), далее из точечной неоднородности на малом радиусе сляба и, наконец из горячекатанного подката в одноименном дефекте «плен» (рис. 4 б), где включения вытянулись в строчки, а в отдельных местах вышли на поверхность листа.

Из результатов термодинамического расчета равновесия, представленных в виде поверхности растворимости компонентов в металле — ПРKM, (рис. 5) следует, что фигуративная точка состава, отвечающая реальному составу раскисленной стали, расположена в области существования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , т. е. при концентрации алюминия 0,01–0,04 % в жидкой стали должны образоваться продукты раскисления, состоящие исключительно из чистого

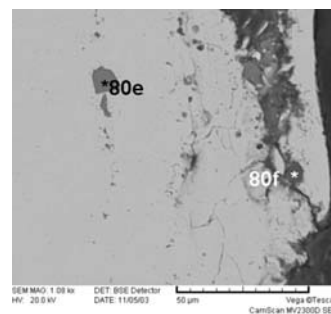
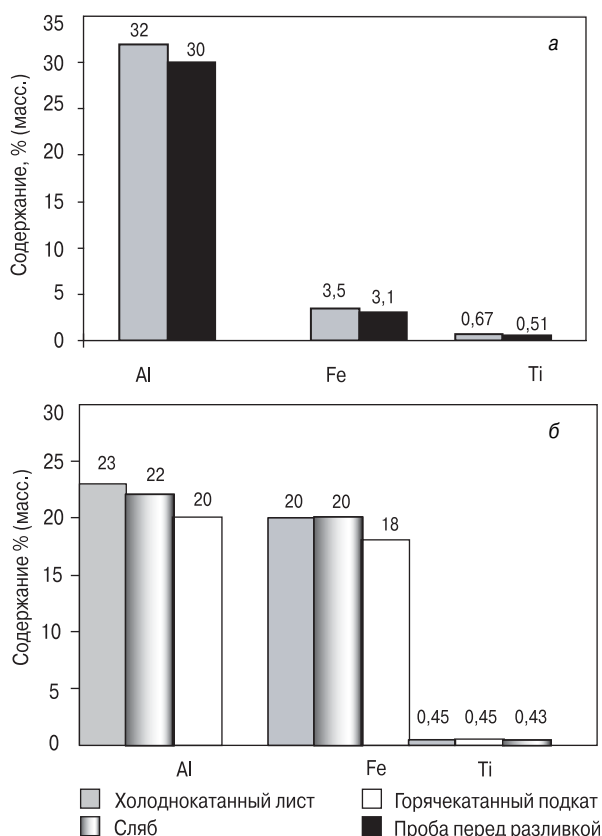


Рис. 3. Неметаллические включения в дефекте «плен»

Таблица 1.  
Содержание элементов в зоне дефекта «плен»

№ точки	Содержание элементов, % (масс.)					
	O	Al	Si	Cr	Ti	Fe
80e	58,34	19,72	0,08	—	0,12	21,64
80f	65,18	31,75	—	0,15	0,28	2,64

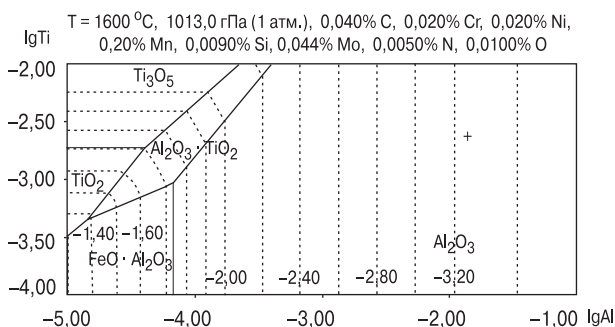


**Рис. 4. Сравнительный анализ состава неметаллических включений по ходу металлургического передела стали:**  
*a* — включения типа  $Al_2O_3 - FeO$  (~3% Fe) в холоднокатаном листе и пробе перед разливкой; *б* — включения типа  $Al_2O_3 - FeO$  (~20% Fe) в холоднокатаном листе, слябе и горячекатаном подкате

тается небольшое содержание алюминия, а переокисленность металла достаточно высока, образуются твердые включения шпинели  $FeO \cdot Al_2O_3$  или герценита. Эти включения, образовавшиеся в условиях локального равновесия в переокисленной стали со «следами» алюминия, под действием конвективных потоков расплава попадают в раскисленный металл, где становятся неравновесными. В таких областях растворенный в стали алюминий будет восстанавливать железо из его оксида с поверхности герценита, и за счет таких химических реакций на поверхности «сталь — включение» адгезия соединения  $mFeO \cdot nAl_2O_3$  к расплаву будет весьма значительной. Такие включения удалить из металла трудно. Напротив, включения, образовавшиеся в раскисленном металле и имеющие состав корунда, практически не взаимодействуют с расплавом, плохо смачиваются металлом и легко удаляются при его внепечной обработке и разливке. Иными словами, чем меньше оксида железа останется в составе включений  $mFeO \cdot nAl_2O_3$ , тем легче они удалятся из жидкого металла. Из-за низкой диффузионной подвижности реагентов скорость твердофазных реакций внутри включений невелика, поэтому степень восстановления железа из соединения  $mFeO \cdot nAl_2O_3$  при прочих равных условиях зависит от размера исходных включений герценита: чем больше размер исходного включения герценита, тем медленнее он восстанавливается до корунда и тем устойчивее в расплаве. Действительно, как было отмечено выше, мелкие оксиды содержали около 3% Fe, а содержание железа в крупных включениях достигало 20%.

Таким образом, образование включений различного состава  $mFeO \cdot nAl_2O_3$  в исследуемых сталях обусловлено ее переокисленностью перед вводом в расплав алюминия. В связи с этим перед присадками алюминия сталь следует предварительно раскислить, например кремнием, либо вводить алюминий таким образом, чтобы исключить взаимодействие небольших его концентраций с переокисленным металлом. Исключить образование включений системы  $FeO - Al_2O_3$  можно не только с помощью предварительного раскисления кремнием, но и небольшими присадками более сильных раскислителей, например мишметалла. Как следует из рис. 6, на котором представлено влияние церия на характер ПРКМ, область герценита здесь замещена областями церий-содержащих фаз  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3 \cdot Ce_2O_3$  и  $Ce_2O_3$ .

Загрязненность стали неметаллическими включениями была оценена с помощью анализатора изображения Thixomet в соответствии с ASTM E 1245. Как следует из этих результатов, по ходу внепечной обработки содержание неметаллических включений в стали значительно снижается, достигая 0,0006–0,0013% (объемн.) в пробе, отобранной из кристаллизатора (рис. 7). Если задаться средним интегральным составом стали, то при 1600 °C можно рассчитать равновесное содержание растворенного в стали кислорода, ко-



**Рис. 5. Поверхность растворимости компонентов в металле для низкоуглеродистой стали, раскисненной титаном и алюминием, при температуре 1600 °C**

$Al_2O_3$ . Однако в условиях реального производства стали невозможно ввести в нераскисленный расплав алюминий, распределив его равномерно по всему объему мгновенно. При вводе алюминия в виде чушек или проволоки в нераскисленный расплав в различных локальных точках этого расплава возникают всевозможные сочетания концентраций алюминия и кислорода, в том числе попадающие в область существования герценита [10–13].

Действительно, в расплаве на некотором расстоянии от зоны растворения алюминия, где все еще ос-

торое составит 2–6 ppm, что хорошо коррелирует с измерениями окисленности стали методом ЭДС, полученными на практике (3–4 ppm). Воспользовавшись далее методами термодинамического моделирования процессов фазообразования в жидком и затвердевающем расплаве [14–19], можно найти объемное содержание вторичных и третичных эндогенных включений, которое составит 0,0006–0,0010 %, что также практически совпадает с приведенными выше экспериментальными данными, полученными методами количественной металлографии.

Можно сделать вывод о достаточно полном удалении основной массы первичных неметаллических включений при существующей технологии внепечной обработки стали. Это подтверждается и составом включений в пробах металла при непрерывной разливке, в которых были обнаружены только мелкие включения с небольшим содержанием оксидов железа. В настоящем исследовании не были зафиксированы крупные первичные включения с повышенным содержанием оксидов железа в пробах перед разливкой (см. рис. 4, а), но они все же присутствовали в жидком металле, так как такие включения были обнаружены в точечной неоднородности сляба и в дефекте «плена» при последующих горячей и холодной прокатке непрерывнолитого сляба (см. рис. 4, б). Более того, скопления оксидов алюминия с повышенным содержанием оксидов железа были найдены в большом количестве в корольках металла, захлопнутых в наростах на поверхности погружного стакана машины непрерывного литья заготовок (МНЛЗ).

Детальные микрорентгеноспектральные исследования поверхности погружного стакана на уровне рассекателя показали, что на поверхности корундографитового стакана толщина наростов может достигать нескольких сантиметров. Наросты состоят из корундовых включений, ассимилированных шлаком и содержащих оксиды алюминия (до 40 %), кальция (до 20 %), магния (до 1 %) и железа (до 27 %). Принимая во внимание состав шлакообразующей смеси (ШОС), подаваемой в кристаллизатор (10 % С, 30 % SiO<sub>2</sub>, 6 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 34 % CaO, 1,5 % MgO, 6 % FeO), можно предположить механизм образования шлака такого состава как продукта взаимодействия компонентов ШОС между собой и с корундовыми включениями (рис. 8, 9, табл. 2).

Следует отметить, что корундовые включения, поглощенные шлаком, практически не содержат железа, тогда как включения на основе корунда в захваченных корольках металла наряду с единичными включениями практически чистого корунда содержат большое число включений на основе герценита. Это еще раз подтверждает трудность удаления герценитоподобных включений из стали из-за их хорошей смачиваемости. Корольки металла замкнуты в довольно грубой оболочке оксидов железа, что свидетельствует о наличии вторичного окисления при разливке.

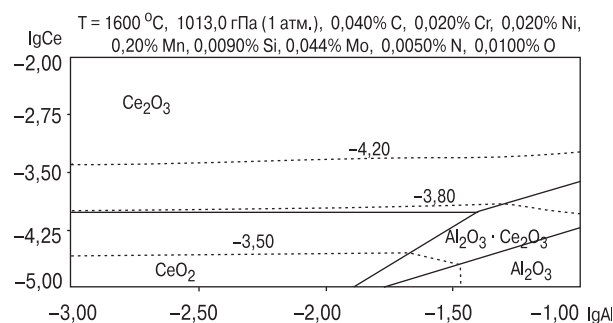


Рис. 6. Влияние церия на структуру поверхности растворимости компонентов в металле для низкоуглеродистой стали при температуре 1600 °С

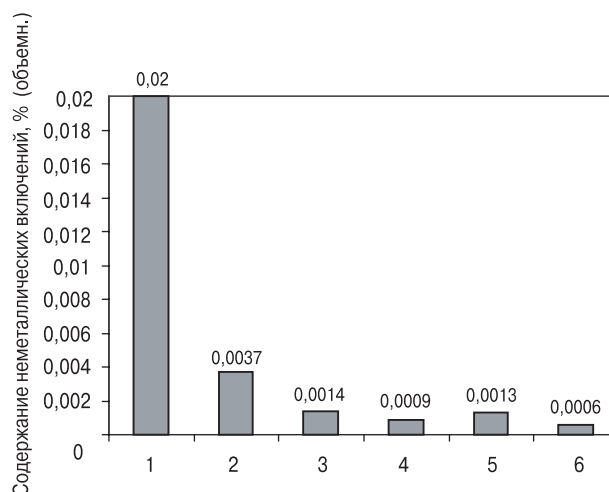


Рис. 7. Изменение содержания неметаллических включений в стали по ходу ее внепечной обработки и непрерывной разливки:

1 — усреднительная продувка аргоном; 2 — раскисление алюминием; 3 — обработка в установке доводки металла перед разливкой; 4 — ковшовая проба; 5 — 1-й непрерывнолитой сляб; 6 — 2-й непрерывнолитой сляб

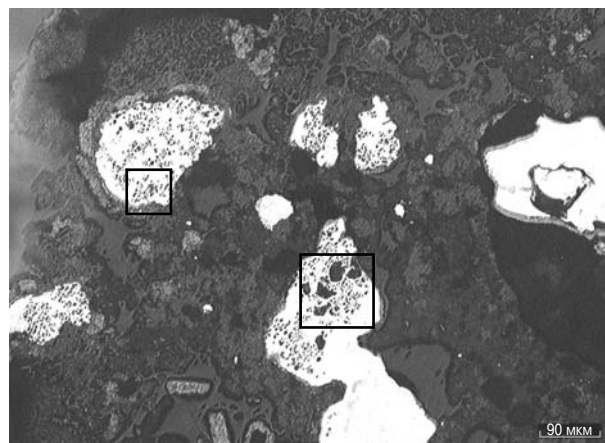
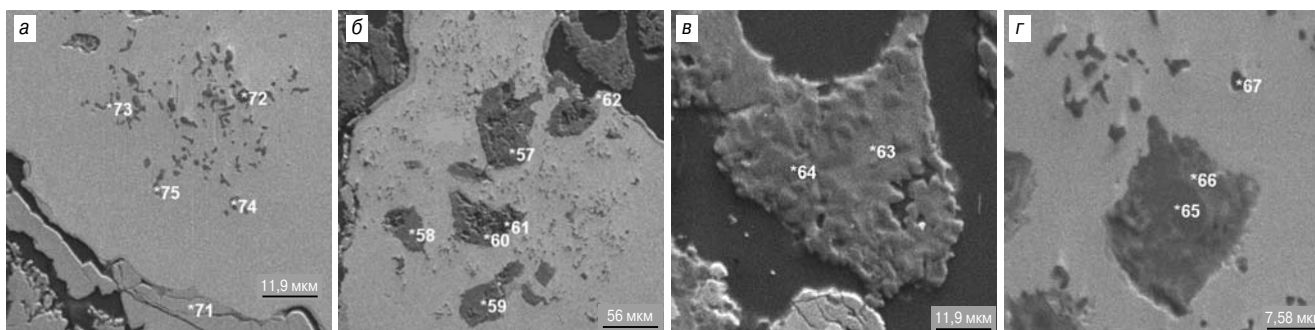


Рис. 8. Микроструктура поверхности погружного стакана (оптический микроскоп)

Главным источником появления частиц глинозема, прилипающих на стенки погружного стакана, являются продукты раскисления и вторичного окисления расплава. Непосредственно у поверхности



**Рис. 9. Состав наростов на поверхности погружного стакана:**  
*а, б* — микрорентгеноспектральный анализ фрагментов полей зрения, обведенных прямоугольниками на рис. 8;  
*в, г* — детализация состава структурных составляющих, изображенных на рис. 9, б

стакана из-за трения скорость потока металла практически равна нулю. Частицы глинозема, попадающие в этот практически неподвижный поверхностный слой, выходят на границу с огнеупорным материалом. Поскольку смачивание частицы  $Al_2O_3$  жидкой сталью невелико, а адгезия между включением и огнеупорным материалом значительна, то включения будут удерживаться на внутренней поверхности стакана. В результате такого взаимодействия частиц глинозема между собой и с огнеупором происходит высокотемпературное спекание включений с образованием наростов, уменьшающих живое сечение стакана и тормозящих поток металла [20–22]. Учитывая приведенные выше исследования состава наростов на поверхности погружных стаканов, можно добавить, что частицы шлакообразующей смеси, захваченные при разливке, а также ошлакованные продукты раскисления являются активными участниками формирования этих наростов. Достигнув значительных размеров, наросты в определенный момент времени отрываются от стенок стаканов и уносятся потоком в жидкий металл, образуя на слябе поверхностный дефект «неметаллические включения» или участвуя в формировании точечной неоднородности внутри сляба. В дальнейшем скопления неметаллических включений в точечной неоднородности при пластической деформации металлической матрицы дробятся и выстраиваются в виде строчек в направлении прокатки, образуя многослойную структуру дефекта «плена».

Исследование технологических параметров плавки, в которых на поверхности холоднокатаного листа был обнаружен дефект «плена» показало следующее. В этих плавках количество алюминия, введенного в жидкую сталь на разных этапах сталеплавильного передела, значительно превышало значения, указанные в технологических инструкциях. Вероятность образования дефекта «плена» повышается при превышении критического значения суммарного содержания введенного в сталь алюминия. Чем больше алюминия вводится в жидкую сталь на всех этапах сталеплавильного передела, тем больше неметаллических включений обнаруживается в самом дефекте, тем сложнее его морфология и грубее внешний вид. Повышенный расход алюминия на различных этапах сталеплавильного передела приводит к увеличению количества продуктов раскисления, которые при разливке способствуют зарастанию сталеразливочного и погружного стаканов. Данный факт подтверждается повышенными значениями окисленного в процессе разливки алюминия в плавках, пораженных дефектом «плена». В этих плавках концентрация алюминия, окислившегося в процессе разливки, достигает 0,051 %, тогда как в плавках без «плены» не превышает 0,005–0,010 %. Для предотвращения повышенного окисления алюминия при разливке необходимо минимизировать его расход и совершенствовать технологию защиты струи и зеркала металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах, а также в кристаллизаторе.

Таблица 2.  
**Состав наростов на поверхности погружного стакана**

№ точки	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	71	72	73	74	75
Si	0,19	0,48	0,32	0,25	0,41	—	0,9	0,16	0,68	0,4	0,53	0,24	0,21	0,15	0,25	0,7
Ti	0,18	0,23	0,36	0,19	0,27	—	0,17	—	—	0,19	—	—	—	—	—	—
Al	47,9	41,2	40,97	20,6	22,6	0,38	40,53	52,09	46,18	15,02	27,5	0,5	52,1	31,2	43,2	28
Fe	5,28	4,25	9,64	7,95	3,08	74	3,73	0,5	3,6	27,48	20,3	74,3	1,4	25,9	18,7	34
Mg	—	0,31	0,96	0,61	—	—	0,57	—	1,28	0,23	—	—	—	—	—	—
Ca	11,39	10,6	12,74	20,6	—	0,21	10,38	—	2,5	6,69	1,05	—	—	—	—	—
O,C	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.	Ост.

\* \* \*

Рассмотрена природа образования и эволюция дефекта «плена» по ходу всего металлургического периода от разливки стали до холодной прокатки листа. Разработана методика препарирования дефектов холоднокатаного листа, позволяющая наблюдать их первозданную морфологию. Уточнен механизм образования герценитоподобных включений при раскислении стали и их роль в формировании дефекта «плена». Подробно рассмотрен механизм зарастания погружного стакана и роль наростов в формировании дефекта «плена», наследуемого из точечной неоднородности сляба. На основе анализа результатов термодинамического моделирования и количественной металлографии исследована полнота удаления первичных продуктов раскисления из жидкой стали. Выявлены основные технологические параметры, ответственные за образование дефекта «плена», и даны рекомендации по снижению вероятности его образования.

#### Библиографический список

1. Термины и определения дефектов поверхности. Прокат черных металлов, ГОСТ 21014-88, Издательство стандартов, 1989 г.
2. *Беняковский М. А.* Дефекты поверхности автомобильного листа (альбом). 2-е изд. — М.: Металлургия, 1974. — 72 с.
3. *Новокщенова С. М.* Дефекты стали. Справочник. — М.: Металлургия, 1984. — 199 с.
4. Catalog of surface defects on hot deep metal coated steel sheet. StahlEisen. Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Hauptabteilung Umformtechnik. — 1996. — 69 p.
5. Catalog of surface defects on hot rolled flat steel production. StahlEisen. Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Hauptabteilung Umformtechnik. — 1997. — 45 p.
6. Catalog of surface defects on cold rolled uncoated sheet, StahlEisen, Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Hauptabteilung Umformtechnik. — 1998. — 47 p.
7. Атлас дефектов стали. Пер. с нем. — М.: Металлургия, 1979. — 188 с.
8. *Беняковский М. А.* Качество поверхности автомобильного листа. — М.: Металлургия, 1969. — 152 с.
9. *Дедек Вл.* Полосовая сталь для глубокой вытяжки. Пер. с чешск. — М.: Металлургия, 1970. — 208 с.
10. *Явойский В. И. и др.* Металлургия стали. — М.: Металлургия, 1983. — 584 с.
11. *Явойский В. И. и др.* Неметаллические включения и свойства стали. — М.: Металлургия, 1980. — 284 с.
12. *Лузгин В. П., Явойский В. И.* Газы в стали и качество металла. — М.: Металлургия, 1983. — 232 с.
13. *Явойский В. И., Близнюков С. А., Вишкарев А. Ф.* Включения и газы в сталях. — М.: Металлургия, 1979. — 272 с.
14. *Григорян В. А., Стомахин А. Я., Пономаренко А. Г. и др.* Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1987.
15. *Михайлов Г. Г., Танклевская Н. М., Павлов В. Г.* Термодинамика процессов взаимодействия титана с компонентами жидкой нержавеющей стали типа X18N10T // Изв. вузов; Черная металлургия, 1987. № 8. — С. 4–8.
16. *Тюрин А. Г., Михайлов Г. Г., Шишков В. И.* Термодинамические условия образования включений в металлических расплавах системы Fe–Al–C–O // Изв. АН СССР. 1982. № 6. — С. 49–51.
17. *Роцин В. Е., Поволоцкий Д. Я., Михайлов Г. Г.* Условия образования окисных включений на разных стадиях процесса раскисления стали комплексными сплавами. 1982. — С. 17–25.
18. *Вагнер К.* Термодинамика сплавов. Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1957. — 179 с.
19. *Ericsson G. and Hack K.* Met. Trans. B, 1990, V. 21B. P. 1013–1023.
20. *Поволоцкий Д. И.* Раскисление стали. М.: Металлургия, 1972. — 208 с.
21. *Шевченко В. П., Кондратюк А. М., Осипов В. Г.* Влияние технологии выплавки и разливки стали на затягивание стаканов промежуточных ковшей, Труды IV конференции «Проблемы стального слитка». М: Металлургия, 1969.
22. *Singh S. N.* Mechanism of alumina buildup in tundish nozzles during continuous casting of aluminum-killed steels. Met. Trans. 1974, V. 5. P. 2165–2178. // *Ericsson G. and Hack K.* Met. Trans. B, 1990, V. 21B, P. 1013–1023