

ISSN 0372-2929

ISSN 0132-0890

**ЦВЕТНЫЕ
МЕТАЛЛЫ**

**Черные
металлы**

www.rudmet.ru

• СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК •

2014

ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ • ЧЕРНЫЕ МЕТАЛЛЫ • СПЕЦИАЛЬНЫЙ ВЫПУСК • 2014



115 лет
*Санкт-Петербургскому
государственному
политехническому университету*



УДК 669.1.017

Исследование природы неметаллических включений в стали с помощью автоматического анализатора частиц



А. А. Казаков
Докт. техн. наук, профессор,
СПбГПУ,
kazakov@thixomet.ru



Д. А. Любочко
Инженер, СПбГПУ



С. В. Рябошук
Ассистент, СПбГПУ



Л. С. Чигинцев
Инженер, СПбГПУ

Повышение требований к металлургическому качеству готовой продукции является постоянным стимулом совершенствования инструментов и методов оценки неметаллических включений (НВ) в стали. Уже более 100 лет используют оптическую металлографию. Именно на ее основе проводят количественную оценку загрязненности стали НВ в соответствии с отечественными и зарубежными стандартами. Однако с помощью этого метода нельзя выявить точный химический состав обнаруженных включений, поэтому его результаты не могут стать основой детального анализа технологии раскисления и модифицирования стали.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) начали применять для исследования НВ в стали с середины прошлого века, а для анализа состава включений уже давно широко применяют методы локального микрорентгено-спектрального анализа [1–3]. Однако такие исследования дают информацию только об отдельных включениях. Из плавки в сотни тонн отбирают пробы в несколько граммов, затем изготавливают шлиф, на котором исследуют несколько включений, по составу которых делают выводы о плавке в целом. Такой подход дает весьма субъективную картину физико-химических процессов, протекающих в

На примере высокопрочной низколегированной стали показаны новые возможности автоматизированного метода рентгеновского микроанализа для оценки загрязненности стали неметаллическими включениями. Исследовали большое количество включений, которое можно сопоставить с этой характеристикой при анализе методами оптической микроскопии на площади 25 мм², что дало достоверную информацию не только об объемной доле и размеру, но и об элементном составе каждого из обнаруженных веществ. Все включения были разделены по составу на группы, для каждой из которых характерны соответствующая природа образования и особенности эволюции при прохождении по сталеплавильному переделу. Решая обратную задачу термодинамического моделирования в условиях локального равновесия, по среднему составу включений в каждой группе определили концентрации реагентов в стальном расплаве, из которого образовались включения определенного состава. Новизна подхода состоит в том, что полученные базы состава включений наряду с большим количеством анализируемых частиц в сочетании с методами термодинамического моделирования позволяют определить природу включений с учетом всего многообразия теплофизических, гидродинамических и физико-химических процессов, протекающих в жидкой и затвердевающей стали. Полученные данные по объемной доле, размеру и составу включений обеспечивают необходимое описание процессов раскисления и модифицирования по ходу сталеплавильного передела и могут быть использованы для обоснованного совершенствования технологии.

Ключевые слова: высокопрочная низколегированная сталь, рентгеновский микроанализ, неметаллические включения, автоматический анализ частиц, термодинамическое моделирование, совершенствование технологии, оценка.

© А. А. Казаков, Д. А. Любочко, С. В. Рябошук, Л. С. Чигинцев, 2014

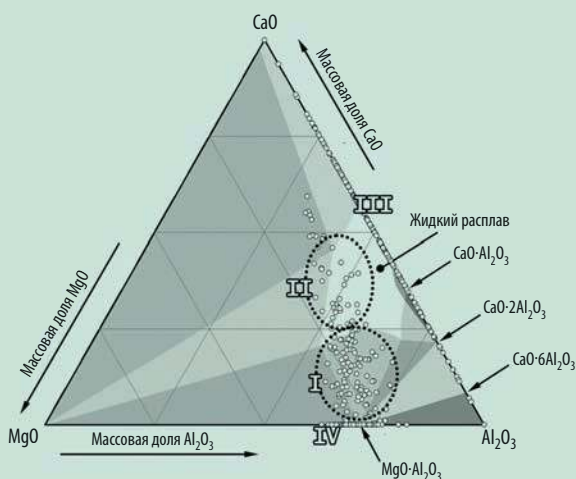


Рис. 1. Химический состав включений и фазовая диаграмма системы Al_2O_3 – MgO – CaO при $1550\text{ }^\circ\text{C}$

жидкой и затвердевающей стали, но не позволяет выявить всего многообразия составов НВ в готовом металле.

Несмотря на несомненные успехи в термодинамическом описании процессов образования НВ в жидкой и затвердевающей стали, детерминированное моделирование эволюции НВ при внепечной обработке, разливке и кристаллизации невозможно, так как слишком сложны сопряженные процессы образования НВ, их роста и удаления на фоне гидродинамики жидкого и затвердевающего расплава, дендритной и зональной ликвации, формирования различных структурных зон слитка. Поэтому объективная статистически значимая картина составов НВ, остающихся в готовом металле и оцененных экспериментальными методами, могла бы стать основой для детальной интерпретации технологии.

Для объективной оценки состава НВ в стали следует использовать автоматический анализ частиц методами рентгеновского микроанализа (РМА), при этом исследование большого количества частиц, сопоставимое с этой характеристикой при анализе методами оптической микроскопии, дает возможность получать достоверную информацию об элементном составе каждого из обнаруженных включений [4–6]. Массивы такой информации достаточно сложны, поэтому требуют разделения включений по составу на группы. Видимо, каждая такая группа имеет определенную природу образования и особенности эволюции НВ во время прохождения сталеплавильного передела. Решая обратную задачу термодинамического моделирования в условиях локального равновесия, можно по среднему составу НВ в каждой группе определить концентрации реагентов в стальном расплаве, из которого образовались включения такого состава. Таким образом, для соответствующих групп НВ будут автоматически учтены все вышеупомянутые сопряженные физико-химические процессы, протекающие в жидкой и затвердевающей стали.

Цель настоящей работы — исследование природы неметаллических включений, обнаруженных в образцах поковок и листов высокопрочной низколегированной стали, модифицированной силикокальцием, с помощью автоматического анализатора частиц.

Материалы и методика

Изготовление шлифов осуществляли на оборудовании для подготовки образцов фирмы Buehler Ltd. Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) неметаллических включений проводили на электронном микроскопе Zeiss Supra 55VP с приставкой Inca и на электронном микроскопе с автоматическим анализом частиц ASPEX AFA-MQ.

Автоматический анализ частиц дает важную информацию о химическом составе, количестве, размере и характере распределения НВ в стали. По сравнению с единичными измерениями отдельных включений, сделанными «вручную», автоматический анализ частиц позволяет исследовать массивы данных, содержащих эти количественные характеристики для сотен или тысяч включений для каждого образца.

При проведении физико-химических расчетов использовали коммерческий пакет для термодинамического моделирования FactSage [7], позволяющий рассчитывать диаграммы состояния исследуемых систем и на их основе моделировать процессы фазообразования в жидкой и затвердевающей стали в условиях локального равновесия.

Автоматический анализ загрязненности стали неметаллическими включениями

Чтобы использовать результаты автоматического анализа частиц в практической металлургии для описания эволюции НВ на всех стадиях сквозной технологии производства стали, необходимо найти правильные формы графического представления этих результатов и выбрать критерии для объединения обнаруженных включений в группы.

В настоящей работе базы данных по составу включений, полученные при автоматическом анализе образцов от поковок и листов высокопрочной стали, относятся к системе Al – Mg – Ca – S – O . Отметим, что в составе этих включений присутствуют также небольшие концентрации марганца и кремния.

Элементный состав включений пересчитаем, исходя из их содержания в соответствующих оксидах, в том числе с учетом расхода реагентов на образование сульфидов, если сера входит в состав обнаруженных включений. Все экспериментальные точки нанесем на тройную диаграмму системы Al_2O_3 – MgO – CaO , совмещенную с изотермическим ($1550\text{ }^\circ\text{C}$) разрезом ее фазовой диаграммы (рис. 1).

Из анализа результатов (см. рис. 1) следует, что все включения делятся на четыре основные группы: включения тройной системы Al_2O_3 – MgO – CaO , которые находятся в области существования твердой магниальной шпи-

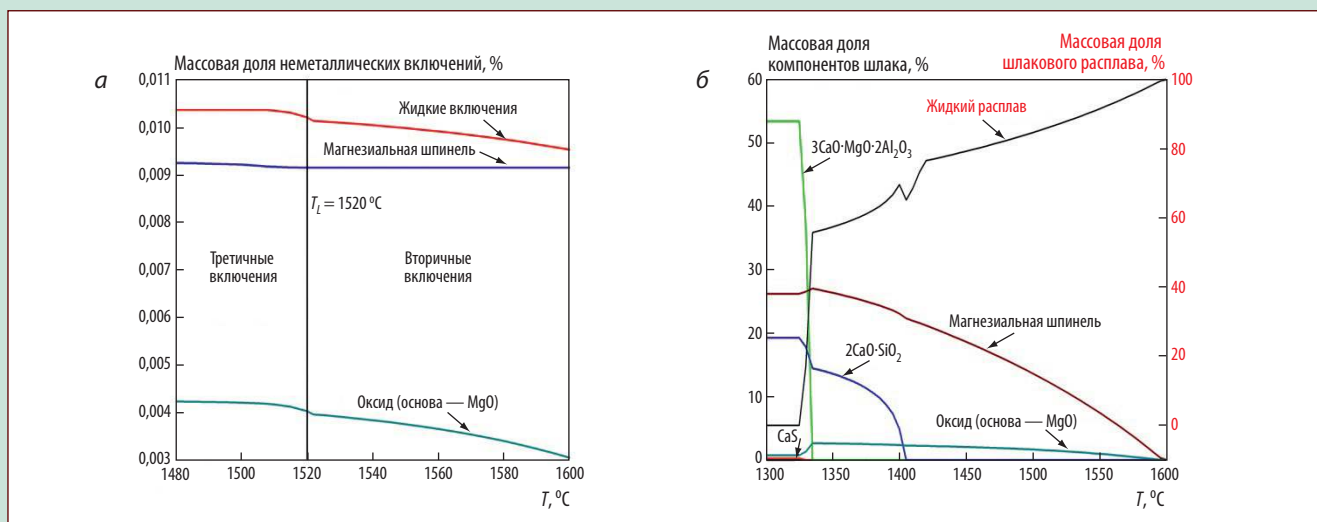


Рис. 2. Результаты термодинамического моделирования для НВ I группы:

а — фазообразование при охлаждении и затвердевании жидкой стали ([Mg] = 0,005 %; [Ca] = 0,0026 %; [Al] = 0,02 %);

б — кристаллизация включений оксисульфидного расплава ((CaO) ~42 %; (MgO) ~28 %; (Al₂O₃) ~23 %; (SiO₂) ~6 %; (S) ~0,12 %)

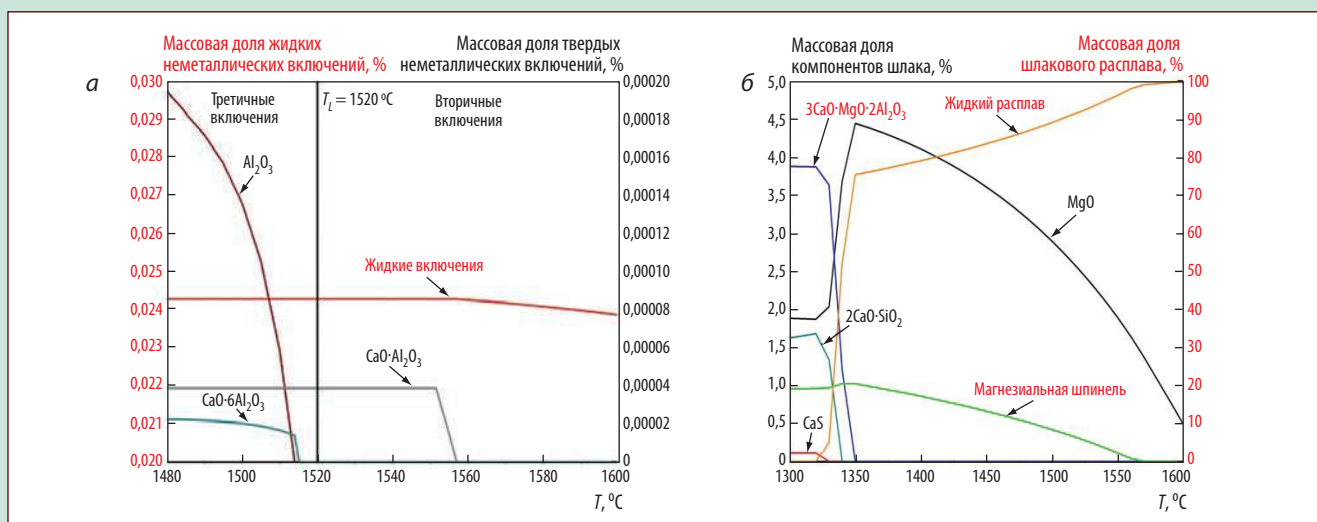


Рис. 3. Результаты термодинамического моделирования для НВ II группы:

а — фазообразование при охлаждении и затвердевании жидкой стали ([Mg] = 10⁻⁶ %; [Ca] = 0,007 %; [Al] = 0,02 %);

б — кристаллизация включений оксисульфидного расплава (Al₂O₃ ~25 %; CaO ~35 %; MgO ~32%; SiO₂ ~7 %; S ~0,05 %)

нели и жидкого оксидного расплава (I); включения той же системы, но в области существования только жидкого оксидного расплава (II); алюминаты кальция двойной системы Al₂O₃-CaO (III); соединения системы Al₂O₃-MgO (IV). Следует отметить, что практически во всех обнаруженных включениях встречается сера, причем по мере увеличения содержания магния доля сульфидов увеличивается: в присутствии магния у кальция больше возможностей для взаимодействия с серой.

При введении в расплав порошкообразного кальция при помощи трайб-аппарата в окрестности растворения проволоки происходит значительное пересыщение металла кальцием и образуется большое количество жидких шлаковых включений, богатых кальцием, которые легко

удаляются из расплава [8]. В остальном объеме металла содержание кальция заметно меньше, чем в месте ввода проволоки, поэтому здесь образуются включения с низким содержанием кальция, а также системы Al₂O₃-MgO. Известно [9], что магний может восстанавливаться до десятитысячных или даже тысячных долей процента из футеровки и технологического шлака при вакуумировании стали либо при ее раскислении алюминием или кальцием, образуя при этом магнезиальные шпинели. Поэтому магнийсодержащие включения в стали и отложения на поверхности фильтрационных перегородок и стелевыпускных стаканов встречаются даже в том случае, если сталь специально не раскисляли и не модифицировали лигатурами, содержащими магний. Далее рассмотрим бо-

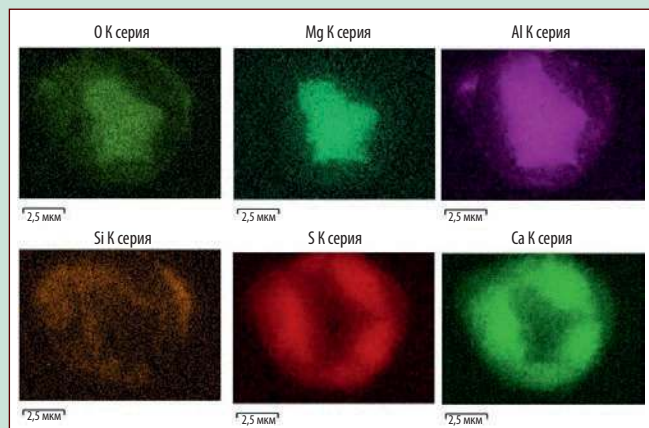


Рис. 4. Концентрационные карты (МРСА) характерного включения I группы

лее подробно включения I и II групп, как наиболее сложные по составу.

Термодинамическое моделирование процессов образования неметаллических включений

Термодинамическое моделирование позволяет определить состав, количество и последовательность образования различных НВ из жидкого и затвердевающего расплава. Найдем такие составы стального расплава, из которых образуются обнаруженные при автоматическом анализе I и II групп включений. Пример расчета процесса образования НВ в жидкой и затвердевающей стали приведен на рис. 2 и 3. Из этих результатов, как и из рис. 1, следует, что в I и II группах образуются жидкие оксисульфидные включения (см. рис. 2, а, рис. 3, а), поэтому для интерпретации их сложного многофазного состава, определенного экспериментально методами МРСА, изучали процессы кристаллизации оксисульфидного расплава (см. рис. 2, б, рис. 3, б). Состав этого расплава заимствован из предыдущих расчетов (см. рис. 2, а, рис. 3, а).

Раскрытие природы образования включений

С помощью концентрационных карт (рис. 4, 5), найденных для характерных включений при проведении МРСА, и результатов термодинамического моделирования (см. рис. 2, 3), раскроем природу образования неметаллических включений в группах I и II.

Включения I группы (см. рис. 1) в литом металле имеют округлую форму и размер до 15–30 мкм (рис. 6). При последующей деформации эти НВ выстраиваются в строчки. Механизм образования таких включений состоит в следующем. Вначале в расплаве формируются первичные и вторичные твердые включения магнезиальной шпинели и жидкие оксисульфиды (см. рис. 2, а). При кристаллизации этого оксисульфидного расплава ($\text{CaO} \sim 42\%$; $\text{MgO} \sim 28\%$;

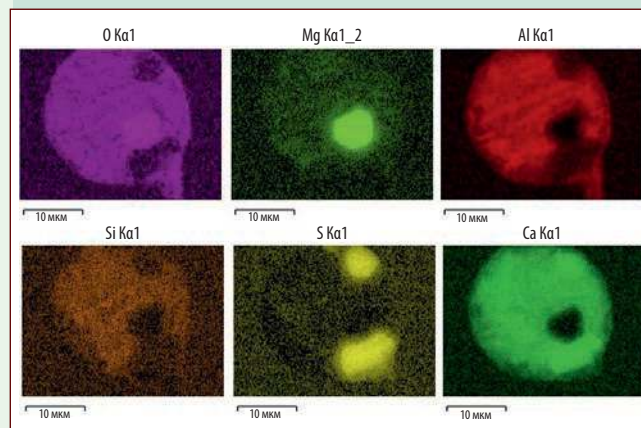


Рис. 5. Концентрационные карты (МРСА) характерного включения II группы

$\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 23\%$; $\text{SiO}_2 \sim 6\%$; $\text{S} \sim 0,12\%$) последовательно образуются: сначала $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и MgO , которые продолжают расти на поверхности шпинели, кристаллизовавшейся накануне из стального расплава, затем $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и, наконец, CaS (см. рис. 2, б). Именно эти оксиды и сульфид кальция мы видим на исследованном методом МРСА включении (см. рис. 4, б): массивная магнезиальная шпинель в центре включения, окруженная со всех сторон включениями, образовавшимися позже: силикаты кальция, $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и CaS .

Включения II группы (см. рис. 1) отличаются от включений I группы более высоким содержанием кальция, которое в некоторых случаях достигает 45%. Природа получения включений такого типа состоит в том, что в стальном расплаве вплоть до 1555 °C образуется только жидкий оксисульфидный расплав (см. рис. 3, а): $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 25\%$; $\text{CaO} \sim 35\%$; $\text{MgO} \sim 32\%$; $\text{SiO}_2 \sim 7\%$; $\text{S} \sim 0,05\%$. При более низких температурах из стального расплава последовательно выделяются твердые оксиды $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3 (см. рис. 3, а) и затвердевает образовавшийся накануне оксисульфидный расплав (см. рис. 3, б). Это затвердевание начинается с выделения оксида магния и магнезиальной шпинели, частицы которых в условиях свободного роста из жидкости имеют правильную огранку (рис. 7). При дальнейшем охлаждении выделяются силикаты кальция и $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и, наконец, CaS (см. рис. 3, б).

Термодинамические расчеты процессов образования неметаллических включений в жидком и затвердевающем стальном расплаве, включая процессы затвердевания образовавшихся оксисульфидных жидких включений (см. рис. 3), позволяют объяснить всё многообразие фаз в составе сложных многофазных включений (см. рис. 5, 7).

Выводы

- На примере высокопрочной низколегированной стали показаны новые возможности автоматизированного

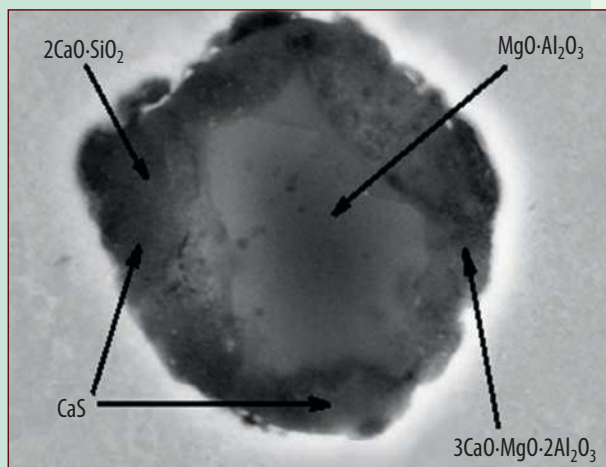


Рис. 6. Фазовый состав характерного включения I группы

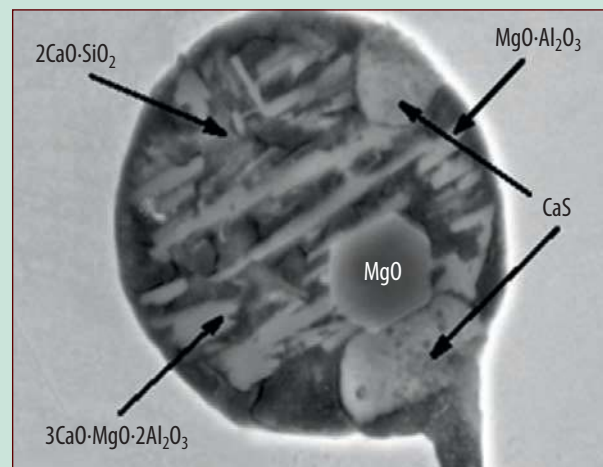


Рис. 7. Фазовый состав характерного включения II группы

метода рентгеновского микроанализа частиц для оценки загрязненности стали неметаллическими включениями.

- Исследовано большое количество включений, что дало достоверную информацию не только об объемной доле и размере, но и об элементном составе. Все включения были разделены по составу на группы, каждая из которых имеет определенную природу образования и особенности эволюции в зависимости от сталеплавильного процесса.

- Решая обратную задачу термодинамического моделирования в условиях локального равновесия, по среднему составу включений в каждой группе определены концентрации реагентов в стальном расплаве, из которого образовались включения. Новизна подхода состоит в том, что полученные базы по составу включений наряду с большим количеством анализируемых частиц в сочетании с методами термодинамического моделирования позволяют определить природу включений с учетом всего многообразия теплофизических, гидродинамических и физико-химических процессов, протекающих в жидкой и затвердевающей стали.

- Полученные данные по объемной доле, размеру и составу включений обеспечивают необходимое описание процессов раскисления и модифицирования на сталеплавильном переделе и могут быть использованы для обоснованного совершенствования технологии. ЧМ

Библиографический список

1. Григорович К. В., Красовский П. В., Трушников А. С. Анализ неметаллических включений — основа контроля качества стали и сплавов // Аналитика и контроль. 2002. Т. 6, № 2. С. 133.
2. Шахпазов Е. Х., Зайцев А. И., Зинченко С. Д., Родионова И. Г., Ефимов С. В., Шапошников Н. Г. Новые металлургические процессы и проблема неметаллических включений в стали // Сталь. 2005. № 11. С. 137.
3. Дуб А. В., Баруленкова, Н. В. Морозова Т. В., Ефимов С. В., Филатов В. Н., Зинченко С. Д., Ламухин А. М. Неметаллические включения в низколегированной трубной стали // Металлург. 2004. № 4. С. 67–73.
4. Vanovsek W., Bernhard C., Fiedler M., Posch G. Influence of aluminum content on the characterization of microstructure and inclusions in high-strength steel welds // Weld World. 2013. Vol. 57. P. 73–83.
5. Taniguchi T., Saton N., Saito Y. Investigation of Compositional Change of Inclusions in Martensitic Stainless Steel during Heat Treatment by Newly Developed Analysis Method // ISIJ International. 2011. Vol. 51, N 12. P. 1957–1966.
6. Maddalena R., Research V. Advanced SEM Methodology for Tracking Reoxidation in the Tundish // AISTech Conference Proceed. — Warrendale, 2013.
7. Bale C. W., Chartrand P., Degterov S. A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud R., Melançon J., Pelton A. D., Petersen S. FactSage Thermochemical Software and Databases // Calphad. 2002. Vol. 26. N 2. P. 189–228.
8. Жучков В. И., Шешуков О. Ю., Лозовая Е. Ю., Маршук Л. А. Современные методы ввода модификаторов в расплавы чугуна и стали // Сб. докладов Литейного консилиума № 1 «Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей». — Челябинск: Челябинский дом печати, 2006. С. 52.
9. Михайлов Г. Г. Фазовые превращения в жидкой магнийсодержащей стали // Вестник ЮУрГУ. Сер. Металлургия. 2005. Т. 43, № 3. С. 96–101.



INVESTIGATION OF THE NATURE OF NONMETALLIC INCLUSIONS IN HSLA STEELS USING AN AUTOMATIC PARTICLE ANALYZER

Kazakov A. A.¹, Dr. Eng., Prof.

Lyubochko D. A.¹, Engineer

Ryaboshuk S. V.¹, Assistant

Chigintsev L. S.¹, Engineer

¹ St. Petersburg State Polytechnic University (St. Petersburg, Russia)

E-mail: kazakov@thixomet.ru

Abstract: The capability of automated X-ray microanalysis for the evaluation and development of nonmetallic inclusion identification and rating of steel are demonstrated on HSLA steel as the example. A large number of nonmetallic inclusions were chemically analyzed and compared with the overall inclusion quantity determined by light optical microscopy image analysis methods within an area of 25 mm². This combination of techniques gave reliable information not only about the size and volume fraction, but also about the composition of each of the inclusions that were analyzed. All of these inclusions were divided into categories according to basic composition. Each of these categories can be associated with the corresponding formation nature and particularities of nonmetallic inclusion evolution during the steelmaking processing. Thus, an inverse problem of thermodynamic modeling in terms of local equilibrium has been solved. The concentrations of reagents in steel melt (where inclusions have been formed) were determined by an average composition of the inclusions inside each group. The novelty of this approach is that the databases of inclusion compositions obtained, together with number of analyzed particles and thermodynamic modeling methods, allows the steelmaker to determine the specific nature of inclusions created taking into account the thermal, hydrodynamic and physical-chemical processes occurring in the liquid and the solidifying steel. The data obtained about the volume fraction, size and composition of inclusions provides an adequate description of the processes of deoxidation and subsequent modification during the steelmaking processing that can be used for reasonable improvement of this technology.

Key words: HSLA steel, X-ray microanalysis, nonmetallic inclusions, automatic particle analyzer, thermodynamic modeling, improving of technology.

References:

1. Grigorovich K. V., Krasovskiy P. V., Trushnikova A. S. *Analitika i kontrol — Analytics and control*. 2002. Vol. 6, No. 2. pp. 133.
2. Shakhpazov E. Kh., Zaytsev A. I., Zinchenko S. D., Rodionova I. G., Efimov S. V., Shaposhnikov N. G. *Stal — Steel in Translation*. 2005. No. 11. pp. 137.
3. Dub A. V., Barulenkova, N. V. Morozova T. V., Efimov S. V., Filatov V. N., Zinchenko S. D., Lamukhin A. M. *Metallurg — Metallurgist*. 2004. No. 4. pp. 67–73.
4. Vanovsek W., Bernhard C., Fiedler M., Posch G. Influence of aluminum content on the characterization of microstructure and inclusions in high-strength steel welds. *Weld World*. 2013. Vol. 57. pp. 73–83.
5. Taniguchi T., Saith N., Saito Y. Investigation of Compositional Change of Inclusions in Martensitic Stainless Steel during Heat Treatment by Newly Developed Analysis Method. *ISIJ International*. 2011. Vol. 51, No. 12. pp. 1957–1966.
6. Maddalena R., Research V. *Advanced SEM Methodology for Tracking Reoxidation in the Tundish*. AISTech Conference Proceed. Warrendale, 2013.
7. Bale C. W., Chartrand P., Degterov S. A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud R., Melançon J., Pelton A. D., Petersen S. *Fact Sage Thermochemical Software and Databases*. *Calphad*. 2002. Vol. 26, No. 2. pp. 189–228.
8. Zhuchkov V. I., Sheshukov O. Yu., Lozovaya E. Yu., Marshuk L. A. *Sovremennye metody vvoda modifikatorov v rasplavy chuguna i stali (Modern methods of introduction of modifiers into cast iron and steel melts)*. *Sbornik dokladov Liteynogo konsiliuma No. 1 "Modifitsirovanie kak effektivnyy metod povysheniya kachestva chugunov i staley" (Collection of reports of Casting Meeting No. 1 "Modification as an efficient method of increasing of quality of cast irons and steels")*. Chelyabinsk: Chelyabinsk Printing House, 2006. p. 52.
9. Mikhaylov G. G. *Vestnik Yuzhno-Uralskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Seriya Metallurgiya — Bulletin of South Ural State University. Series: Metallurgy*. 2005. Vol. 43, No. 3. pp. 96–101.

