

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОВРЕМЕННОЙ ПРИРОДЫ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА ВЫСОКОПРОЧНЫХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ

А. А. КАЗАКОВ, П. В. КОВАЛЕВ, С. В. РЯБОШУК,  
А. Б. МИЛЕЙКОВСКИЙ, Н. В. МАЛАХОВ\*

*Настоящая статья посвящена разработке методики идентификации и раскрытию термовременной природы неметаллических включений, образующихся в высокопрочных трубных сталях категорий прочности К60-70, Х70-100, для поиска путей и средств их наиболее полного удаления из металла при его внепечной обработке (ВПО) и формирования оставшихся в готовом металле включений с благоприятной морфологией.*

*В качестве исследуемых материалов рассмотрены образцы горячекатаного листа, а также образцы, отобранные на различных этапах внепечной обработки действующего производства высокопрочных трубных сталей, включая установку доводки металла (УДМ); установку печь-ковш (УПК); установку вакуумирования стали (УВС); МНЛЗ.*

*Ключевые слова: неметаллические включения, трубные стали, расплав, шлак, микрорентгеноспектральный анализ, фазовый состав, загрязненность, раскисление, моделирование.*

Непрерывно возрастающие требования, предъявляемые к магистральным нефте- и газопроводам, являются мощным стимулом совершенствования технологии производства высокопрочных трубных марок сталей. В частности, неметаллические включения (НВ), которые остаются в готовом металле после его раскисления и модифицирования, оказывают существенное влияние на механические свойства стали. Регулирование количества неметаллических включений на различных этапах внепечной обработки и разлива может стать значительным резервом совершенствования технологии.

Настоящая статья посвящена разработке методики идентификации и раскрытию термовременной природы неметаллических включений, образующихся в высокопрочных трубных сталях категорий прочности К60-70, Х70-100 с целью нахождения путей и средств их наиболее полного удаления из металла при его внепечной обработке (ВПО) и формирования оставшихся в готовом металле включений с благоприятной морфологией.

В ходе исследований использовали образцы горячекатаного листа, а также образцы, отобранные на различных этапах внепечной обработки действующего производства высокопрочных трубных сталей, включая установку доводки металла (УДМ), уста-

новку печь-ковш (УПК), установку вакуумирования стали (УВС) и машину непрерывного литья заготовок (МНЛЗ).

Шлифы изготавливали на оборудовании для подготовки проб фирмы Buehler Ltd., металлографические исследования проводили на моторизованных микроскопах Nikon Epiphot TME и Zeiss Axiovert 200 MAT, оснащенных анализаторами изображения Thixomet Pro. Микрорентгеноспектральный анализ включений (МРСА) выполняли на электронном микроскопе REM ABT55 (Akashi), оснащенный микронзондом Link AN 10000/85S (GB), и на электронном микроскопе Zeiss Supra 55VP с приставкой Inca (Oxford Instruments).

Для термодинамических расчетов использовали оригинальное программное обеспечение, предназначенное для построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРКМ) и моделирования процессов формирования НВ в жидком и затвердевающем расплаве на всех этапах сквозной технологии получения стали [1, 2].

Дополнительные исследования проводили с использованием пакета FactSage, который в последние годы стал общепризнанным в мире программным продуктом для термодинамического моделирования в металлургии и материаловедении [3]. Базы данных, используемые в FactSage, получены путем сбора и оптимизации экспериментальных данных, предоставленных ведущими мировыми лабораториями. В частности, в настоящем исследовании использовали следующие базы данных [4–6]: *FSStel (FactSage steel*

\* А. А. Казаков, П. В. Ковалев, С. В. Рябошук, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет; А. Б. Милейковский, Н. В. Малахов, ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», Россия; kazakov@thixomet.ru

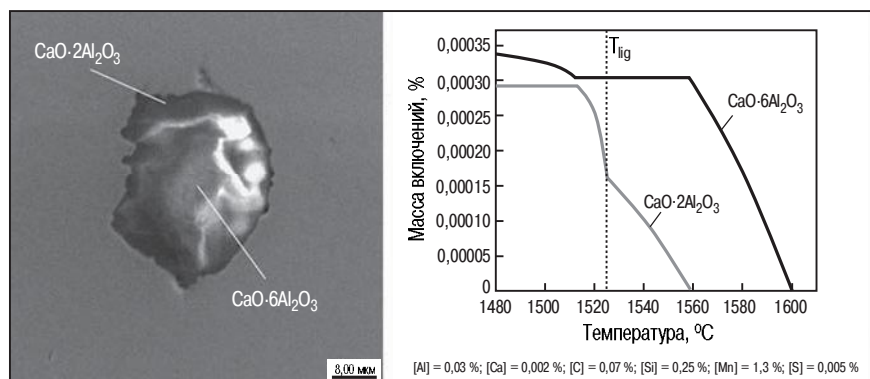


Рис. 1. Соединение гексаалюмината кальция, плакированного биалюминатом кальция

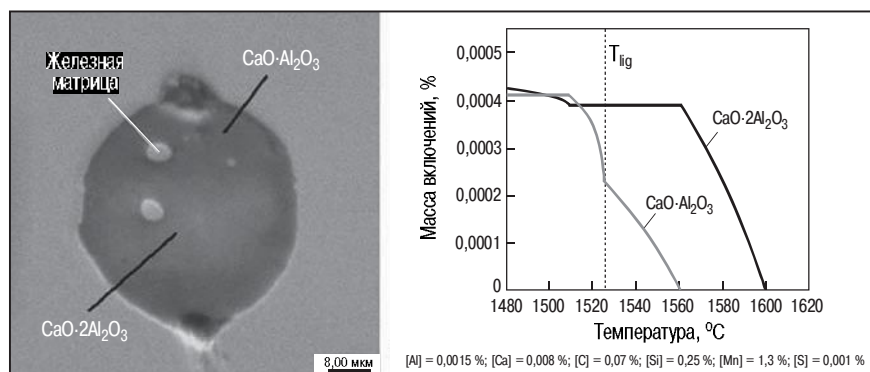


Рис. 2. Многофазное включение на основе биалюмината кальция, плакированного моноалюминатом кальция

database) — для твердых и жидких фаз в растворах на основе железа; *FToxid (FACT oxide database)* — для чистых оксидов и их растворов; *SGTE database* — для твердофазных превращений в растворах сталей и сплавов.

При экспериментальных исследованиях неметаллических включений в стали часто возникает вопрос об интерпретации результатов МРСА. В данной работе использовали методику интерпретации, состоящую из нескольких последовательных этапов. Вначале определяли состав оксидов во включениях. При обнаружении во включениях при МРСА таких сульфидообразующих элементов, как Са и Мп, перед расчетом состава оксидов содержание этих реагентов уменьшали на величину, необходимую для образования соответствующих сульфидов на более поздних этапах фазообразования после взаимодействия кальция и марганца с кислородом. Реальный фазовый состав включений и их агрегатное состояние при температурах проведения внепечной обработки (1550–1600 °С) определяли по положению фигуративной точки состава на изотермическом сечении соответствующей тройной оксидной системы (MgO–CaO–AlO<sub>3</sub> или SiO<sub>2</sub>–CaO–AlO<sub>3</sub>) [7]. Если фигуративная точка состава попадала в двухфазную область, то предполагали, что исследуемое НВ пред-

ставляет собой смесь двух различных оксидов, в противном случае зонд МРСА попадал на межфазную границу крупного включения сложного состава. В связи с этим для обоснованного заключения о составе НВ, как правило, анализировали несколько точек одного и того же включения.

Зная точный фазовый состав исследуемых включений, на ПРКМ находили такие области остаточных концентраций элементов — раскислителей в стали, при которых реализуется равновесие расплава именно с теми неметаллическими фазами, составы которых были найдены на предыдущем этапе исследований [2]. Затем методами термодинамического моделирования в предположении локального равновесия [8] проводили серию расчетов с различными концентрациями реагентов из области, найденной на ПРКМ. Выполненная таким образом уточненная оценка содержания остаточных концентраций реагентов в стали позволила окончательно объяснить состав и термовременную природу НВ, образующихся на различных этапах охлаждения и затвердевания расплава.

Именно термодинамическое моделирование является тем инструментом, который позволил определить термовременную природу исследуемых включений разработать методы управления процессом их образования.

Например, варьируя интегральным составом стали, включая остаточные концентрации реагентов в растворе, можно найти состав включений, образование которых с точки зрения их последующего удаления из металла в конкретных температурно-временных условиях внепечной обработки является наиболее благоприятным.

Далее на примерах рассмотрены интерпретации результатов МРСА основных типов неметаллических включений, обнаруженных в исследованных сталях.

Одним из распространенных типов НВ, встречающихся в трубных марках стали, раскисленных кальцием и алюминием, являются многофазные алюминаты кальция различного состава. Ядро таких включений, как правило, обеднено, а плакирующая оболочка обогащена кальцием.

На рис. 1 представлено НВ такого состава и результаты термодинамического моделирования, на основании которых можно сделать вывод о термо-

временной природе включения. Ядро включения состоит из соединения  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , плакированного  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При охлаждении расплава, содержащего  $[\text{Al}] = 0,03 \%$ ,  $[\text{Ca}] = 0,003 \%$ , из него сначала выделяются включения  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , а при дальнейшем охлаждении ниже  $1560^\circ\text{C}$  создаются условия для образования соединений  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  уже на готовой поверхности из гексаалюмината кальция. При кристаллизации происходит дальнейший рост НВ, при этом в конце затвердевания вновь возможно образование  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ .

На рис. 2 показано формирование включений в расплаве с более высоким содержанием кальция ( $[\text{Ca}] = 0,008 \%$ ) и более низким содержанием алюминия ( $[\text{Al}] \approx 0,002 \%$ ). Моноалюминат кальция  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  в этом примере плакировал поверхность ранее образовавшегося биалюмината кальция  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Из-за высокой температуры плавления подложка  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет неправильную форму, плакирующее соединение  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  более легкоплавкое, поэтому внешняя граница включения глобулярная. Как и в первом примере, при фазообразовании в затвердевающем металле фигуративная точка состава, «путешествуя» по поверхности растворимости, дважды пересекает фазовую границу, поэтому в конце затвердевания вновь образуется  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В ходе исследований был выявлен механизм формирования состава и термовременной природы окисульфидных включений, представляющих собой многофазные комплексы на основе моноалюмината кальция, плакированного сульфидом кальция, и на основе магнезиальной шпинели, последовательно плакированной моноалюминатом кальция и затем сульфидной оболочкой (рис. 3, 4).

При содержании магния  $[\text{Mg}] = 0,0001 \%$  образуются твердые включения магнезиальной шпинели, на поверхности которых на более поздних этапах фазообразования выделяются жидкие шлаковые включения, близкие по составу к моноалюминату кальция (см. рис. 4). На последних этапах затвердевания на поверхности таких многофазных включений, как на подложке, выпадают сульфидные включения  $\text{MnS}-\text{FeS}$ .

Описанные выше принципы исследования неметаллических включений легли в основу их классифи-

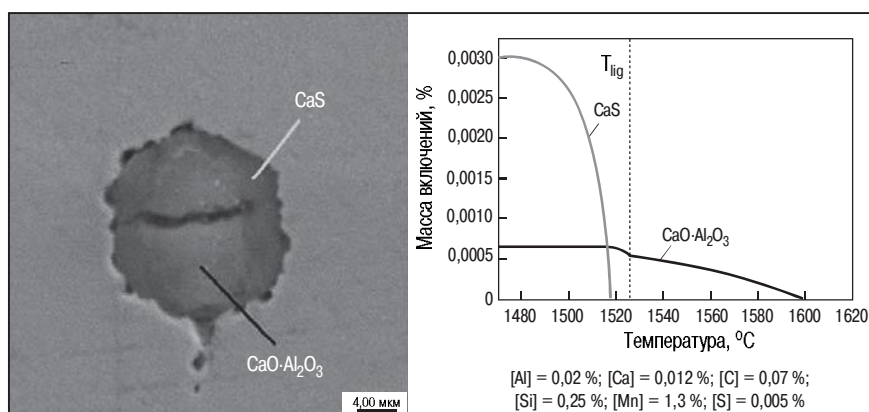


Рис. 3. Многофазное включение на основе моноалюмината кальция, плакированного сульфидом кальция

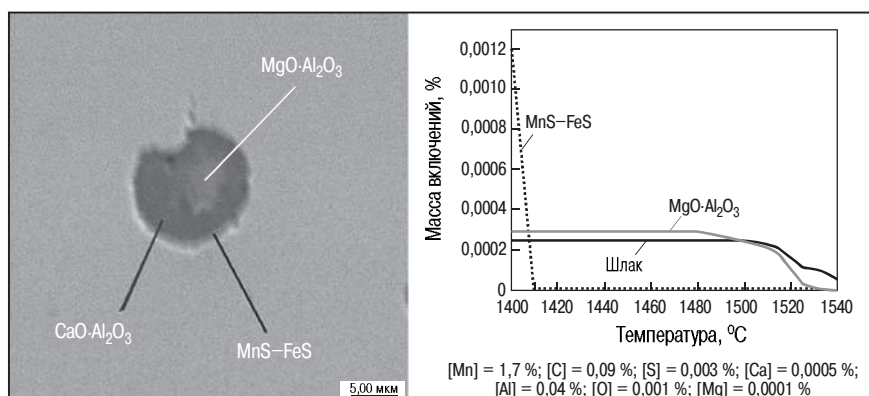


Рис. 4. Многофазное включение на основе магнезиальной шпинели, последовательно плакированной моноалюминатом кальция и сульфидной оболочкой

кации. Основные группы включений были классифицированы по следующим критериям: фазовый состав или тип включений; взаимное расположение; происхождение (экзогенная или эндогенная природа образования).

Классификация неметаллических включений в высокопрочных марках сталей по фазовому составу и расположению представлена в таблице, а по происхождению (природе образования) — ниже:

Природа образования	
Эндогенная	Экзогенная
Алюминаты кальция	Включения системы $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ ( $\text{FeO} > 15 \%$ )
Сульфиды	Периклаз ( $\text{MgO}$ )
Включения системы $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ ( $\text{FeO} < 15 \%$ )	Шлаковые включения, в том числе содержащие $\text{Na}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{O}$
Герцинит	
Магнезиальная шпинель	

Далее рассмотрены основные подгруппы включений, отличающиеся по фазовому составу.

Классификация неметаллических включений в высокопрочных марках сталей по фазовому составу и расположению											
Расположение включений	Тип включений										
	Алюминаты						Силикаты			Сульфиды	
	Трехкальциевый алюминат (3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Моноалюминат кальция (CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Биалюминат кальция (CaO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Гексаалюминат кальция (CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Герцинит (FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Магнезиальная шпинель (MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Кристаллит (SiO <sub>2</sub> )	Муллит (3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> )	Фаялит (2FeO·SiO <sub>2</sub> )	Сульфид кальция (CaS)	Сульфид марганца и железа (MnS-FeS)
Одиночные		*	*	*	*	*	*		*	*	
Строчечные		*	*			*					*
В составе многофазных включений	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

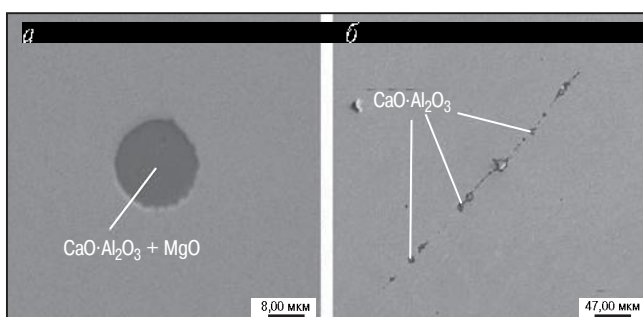


Рис. 5. Включения моноалюминатов кальция (а — глобулярные, б — строчечные)

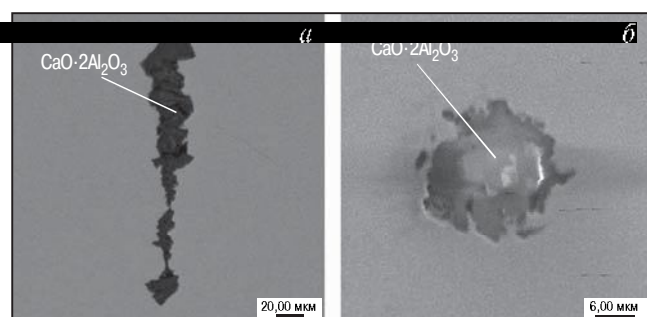


Рис. 6. Включения биалюминатов кальция (а — строчечные, б — одиночные)

**Моноалюминаты кальция (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).** По форме эти включения можно разделить на глобулярные и включения неправильной формы. По расположению моноалюминаты кальция подразделяются на одиночные, строчечные и в составе многофазных включений.

Глобулярные включения (рис. 5, а) имеют небольшие размеры (8–15 мкм), и при горячей прокатке их форма практически не меняется. Округлая форма включений указывает на то, что во время разлива стали они находились в жидком состоянии и, в отличие от крупных жидких глобулей, не успели удалиться из жидкого металла.

Моноалюминаты кальция в основном встречаются в чистом виде, однако встречаются включения, плакированные оболочкой из сульфидов кальция или оксидов кремния. Чистые соединения CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются твердыми и хрупкими, с температурой плавления 1605 °С. В процессе пластической обработки крупные включения моноалюминатов кальция разрушаются, выстраиваясь в строчки относительно направления деформации (рис. 5, б) [9].

Моноалюминаты кальция размером 15–100 мкм встречаются также в составе многофазных включений и образуются на подложках из периклаза (MgO) или магнезиальной шпинели (MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Биалюминаты кальция (CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).** Одиночные включения биалюмината кальция округлой формы встречаются достаточно редко и имеют небольшие размеры (8–10 мкм).

Биалюминат кальция более тугоплавкий (1745 °С), чем моноалюминат кальция, а значит, менее склонен к деформации при температурах прокатки, поэтому включения CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вытягиваются в более толстые строчки (рис. 6, а). Строчечные включения представляют собой слабдеформированные нагромождения конгломератов, а одиночные включения имеют рыхлые границы (рис. 6, б).

**Гексаалюминаты кальция (CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).** Включения этого типа имеют достаточно большие размеры (20–40 мкм). Поскольку для их образования достаточно небольшого количества кальция ([Ca] < 0,002 %), то они образуются на начальных этапах модифицирования стали силикокальцием. При дальнейшем растворении кальция на включениях CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как на подложке, могут выделяться би- и моноалюминаты кальция.

Механизм образования бедных по кальцию и пропитанных сталью пористых продуктов раскисления состоит в следующем. В зоне взаимодействия кальция с расплавом происходит образование гекса- и биалюминатов кальция. Скопления включений



коагулируют, спекаясь в конгломерат тугоплавких недеформирующихся включений, что исключает их полное спекание, и стальной расплав остается между отдельными частицами. Такие включения трудно удалить из расплава, так как они удерживаются в жидком металле за счет капиллярных сил.

**Сульфиды кальция (CaS).** Сульфиды кальция встречаются либо в виде одиночных включений, которые образуются при вводе силикокальция в металл (первичные включения), либо в виде включений, входящих в состав многофазных конгломератов (кристаллизационные третичные включения), представляющих собой оболочку, плакирующую оксиды более ранней термовременной природы [10].

**Сульфиды системы MnS–FeS.** Одним из основных параметров, влияющих на формирование структурной неоднородности и, как следствие, анизотропии свойств заготовки является деформируемость неметаллических включений. Сульфиды системы MnS–FeS появляются на конечных этапах затвердевания и, образуя пленочные выделения, повторяют сложный рельеф границы соседних дендритных ячеек. В процессе горячей деформации эти включения вытягиваются вдоль оси прокатки, что приводит к повышению анизотропии стали и, как следствие, ухудшению пластических свойств в Z-направлении (рис. 7) [11].

Сульфиды MnS–FeS, подобно сульфидам кальция, часто плакируют оксидные включения. Формирование их возможно по двум механизмам — это образование сульфида на поверхности уже существующего оксида и выделение сульфида из жидкого шлакового включения при его кристаллизации.

**Силикаты (SiO<sub>2</sub>–FeO).** Силикаты имеют как экзогенную, так и эндогенную природу образования. Включения с большим содержанием FeO имеют экзогенную природу. Путем термодинамического расчета показано, что в продуктах раскисления стали кремнием содержание FeO не может превышать 15 % даже при небольших концентрациях кремния в расплаве.

Эндогенные силикаты были обнаружены в стали в виде отдельных глобул или в составе многофазных включений.

**Периклаз (MgO) и магнезиальная шпинель (MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).** Магнийсодержащие включения, как и силикаты, по своей природе можно разделить на включения, образовавшиеся в расплаве в результате взаимодействия магния, восстановленного из футеровки, с кислородом и раскислителями (эндогенные), и на включения, привнесенные в металл извне (экзогенные), в основном из футеровки ковшей. Часто эти включения являются подложкой, на которой выделяются другие продукты раскисления стали, например алюминаты, силикаты или сульфиды (рис. 8).

**Шлаковые экзогенные включения, содержащие K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O.** В исследованных образцах металла были об-

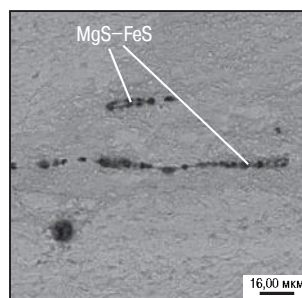


Рис. 7. Пластичные включения MnS–FeS в штрипсе

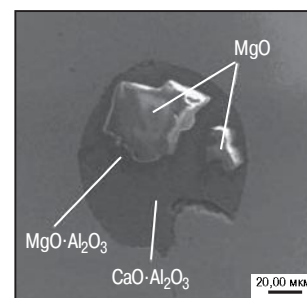


Рис. 8. Многофазное включение, образованное на экзогенной подложке из MgO

наружены вытянутые пластичные неметаллические включения, содержащие оксиды щелочных металлов (Na, K). Содержание этих компонентов в исследованных соединениях составляет (Na<sub>2</sub>O) = 4,5–11,5 % (масс.) и (K<sub>2</sub>O) = 1–4 % (масс.). Содержание Na<sub>2</sub>O в шлакообразующей смеси (ШОС) составляет около 8 %. Природа образования этих включений экзогенная и связана с затягиванием и запутыванием частиц ШОС при разливке стали в кристаллизаторе.

Низкий уровень металла в кристаллизаторе и остатки частиц ШОС на поверхности кристаллизатора способствуют попаданию шлаковых частиц в металл и их взаимодействию (ошлаковыванию) эндогенных включений — продуктов раскисления. Другой причиной попадания частиц ШОС в металл может быть плохое качество используемых смесей (высокая влажность и гетерогенность).

На эксплуатационные свойства сталей значительное влияние оказывает не только общее количество неметаллических включений, но и их морфология, определяемая в основном составом. Низкая загрязненность стали неметаллическими включениями наблюдается, если в готовом металле остаются только мелкие, глобулярные и равномерно распределенные включения CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaS (рис. 5, а). Можно предположить, что в этом случае образуются жидкие шлаковые включения, которые коалесцируют и всплывают, ассимилируясь шлаком при внепечной обработке; при этом они наиболее полно удаляются.

Наименее неблагоприятными с точки зрения удаления из стали и последующего влияния на свойства готового металла являются угловатые включения неправильной формы типа FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; одиночные конгломераты с металлическими прослойками типа CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также вытянутые вдоль линии прокатки включения MnS–FeS. Эти включения по разным причинам плохо удаляются из жидкого металла, поэтому вызывают его высокую загрязненность. Герцинитсодержащие включения остаются в готовом металле из-за высокой адгезии к стальному расплаву за счет

реакции взаимодействия метастабильного герцинита с расплавом. Соединения би- и гексаалюминатов кальция с металлической прослойкой внутри конгломератов этих включений удерживаются в расплаве благодаря капиллярным силам. Третичные сульфиды системы MnS–FeS образуются на конечных этапах затвердевания и поэтому остаются в металле.

Авторами были проведены комплексные исследования металлургического качества образцов металла, отобранных на различных этапах производства трубных марок сталей. Определены критические параметры технологии, оказывающие значимое влияние на загрязненность стали неметаллическими включениями.

Установлено, что при взаимодействии перекисленного металла ( $[O] \approx 0,07-0,1 \%$ ) с алюминием и кремнием в процессе раскисления и легирования стали на выпуске из конвертера образуются включения герцинита ( $FeO \cdot Al_2O_3$ ) и алюмосиликатов [12], которые за счет высокой адгезии с трудом удаляются из расплава [11]. Так, на одной из плавов стали X100 соединения  $FeO \cdot Al_2O_3$  были обнаружены в конце

стадии вакуумирования после суммарной обработки на УДМ, УПК и УВС длительностью до 211 мин. При использовании алюминия в схеме раскисления стали на выпуске средний уровень загрязненности НВ может достигать 0,05–0,06 % (об.). Поэтому первые присадки алюминия необходимо давать только после раскисления стали марганцем и кремнием, желательнее после продувки расплава аргоном на УДМ. В этом случае обеспечивается более низкая загрязненность стали включениями: 0,002–0,004 % (об.).

На этапе вакуумирования перед раскислением металла алюминием также следует проводить предварительное раскисление стали кремнием или марганцем, что позволит минимизировать количество неметаллических включений системы  $FeO \cdot Al_2O_3$  и снять исходную перекисленность стали.

Анализ технологии внепечной обработки высокопрочных сталей показал, что одним из параметров, оказывающих влияние на чистоту стали по включениям, является промежуток времени между присадками алюминия и кальция в расплав [13]. Низкая загрязненность стали включениями (0,002–0,005 % (об.)) обнаружена в тех случаях, когда этот промежуток времени минимален. Чем быстрее кальций присаживается в металл, тем полнее происходит перекристаллизация неблагоприятных алюминийсодержащих включений (герцинит, корунд) в жидкие алюминаты кальция и их быстрое удаление из расплава. В связи с этим были даны рекомендации повысить температуру ввода силикокальция до 1590–1600 °С для увеличения доли жидких включений, формирующихся при модифицировании, и сократить промежуток времени между присадками алюминия и силикокальция с целью нейтрализации образования недовосстановленных кальцием соединений системы  $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ .

Важную роль для удаления неметаллических включений из стали играет ассимилирующая способность рафинировочных шлаков по отношению к этим включениям, определяемая при прочих равных условиях вязкостью или гетерогенностью оксидного расплава. Расчет гетерогенности шлаков проводили с использованием программного обеспечения FactSage. При доле твердой фазы в шлаке не более 2 % в готовом металле наблюдалась низкая загрязненность включениями. Для того чтобы оптимизировать шлаковый режим на стадии вакуумирования, необходимо увеличить содержание глинозема в составе шлака с целью снижения степени гетерогенности и повышения ассимилирующей способности шлака по отношению к неметаллическим включениям.

Несмотря на высокую чистоту металла после внепечной обработки (содержание неметаллических включений составляет 0,001–0,003 % (об.)), в процессе непрерывной разливки загрязненность металла может увеличиться в три раза. В связи с этим реко-

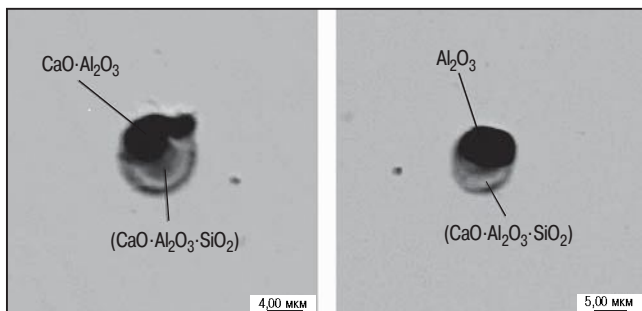


Рис. 9. Структура неметаллических включений, образовавшихся в результате ввода силикокальция в течение 112 мин после раскисления стали алюминием

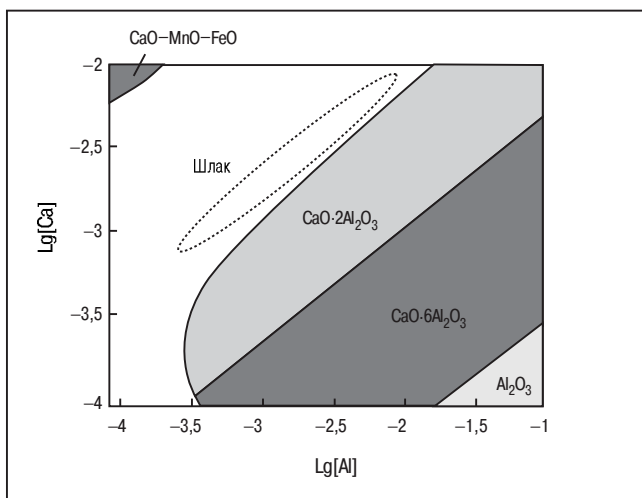


Рис. 10. Поверхность растворимости для стали (состав, %: [C] = 0,045; [Si] = 0,25; [Mn] = 1,65; [S] = 0,003) при температуре 1580 °С и область оптимальных составов раскислителей

мендовано усилить меры по защите струи металла при разливке от вторичного окисления, в частности, повысить интенсивность продувки аргоном на участке между сталеразливочным и промежуточным ковшами до уровня 140 л/мин, а между промежуточными ковшами и кристаллизатором — до 14 л/мин.

Установлено, что плавки, характеризующиеся низкой степенью гетерогенности шлака (до 2 %), малым промежутком времени между присадками алюминия и кальция, в процессе обработки которых не допускалось взаимодействие алюминия с перекисленным металлом, имели загрязненность НВ, оцененную по ASTM E-1245 менее 0,005 % (об.), что в 4–5 раз ниже по сравнению с плавками, где данные показатели не соответствовали оптимальным.

Результаты термодинамического моделирования показали, что в процессе модифицирования высокопрочных сталей кальцием при среднем соотношении  $[Ca]/[Al] = 0,04–0,09$  образуются в основном твердые включения биалюминатов кальция  $CaO \cdot 2Al_2O_3$ . В зависимости от быстроты присадки силикокальция после ввода алюминия в расплав структура образующихся включений меняется от чистых биалюминатов кальция до многофазных жидкотвердых соединений, продуктов неполной перекристаллизации имеющихся в стали глиноземных и кремнеземных включений кальцием (рис. 9).

Для получения благоприятных с точки зрения удаления из расплава жидких включений, близких по составу к моноалюминатам кальция, рекомендуется выдерживать соотношение  $[Ca]$  и  $[Al]$  в области составов, указанных на ПРКМ (рис. 10) и определяемых уравнением  $\lg[Ca] = (0,701 \cdot \lg[Al] - 0,709) \pm 0,125$ .

### Выводы

В статье на основе разработанного метода интерпретации данных микрорентгеноспектрального анализа неметаллических включений в высокопрочных сталях представлена природа и классификация наиболее характерных включений в трубных сталях по фазовому составу, морфологии и происхождению. С помощью термодинамического моделирования раскрыта термовременная природа основных групп неметаллических включений. Рассмотрены наиболее значимые производственные факторы, оказывающие влияние на загрязненность стали НВ. Даны технологические рекомендации, обеспечивающие высокую чистоту стали по НВ (0,0015–0,0055 % об.), включающие оптимизацию схемы раскисления металла на выпуске, внепечной обработке (порядок

ввода раскислителей, промежутков времени между отдельными присадками); совершенствование шлакового режима; защиту от вторичного окисления. Даны рекомендации по оптимальному соотношению количества вводимых алюминия и кальция для получения наиболее благоприятного состава образующихся жидких включений.

### Библиографический список

1. Рябошук С. В., Казаков А. А., Ковалев П. В. Физико-химическое моделирование как путь для решения технологических задач в металлургии // Сборник трудов конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали». Челябинск, 2007. С. 34–38.
2. Михайлов Г. Г. Термодинамические принципы оптимизации процессов раскисления стали и модифицирования неметаллических включений / Докт. диссертация, Челябинск, 1985. — 799 с.
3. Hack K. Thermodynamics at work // The Institute of Materials. 1996. — 227 с.
4. Официальный сайт SGTE, [www.sgte.org](http://www.sgte.org).
5. Официальный сайт Thermocalc, [www.thermocalc.com](http://www.thermocalc.com).
6. Официальный сайт Fact Sage, [www.crct.polymtl.ca/FACT/index.php](http://www.crct.polymtl.ca/FACT/index.php).
7. Visser H. H., Tiekink W. K., Koolwijk M. and al. Solid inclusions in calcium treated aluminium-killed steel // International Conference on Clean Steel 7, June 2007.
8. Казаков А. А. Управление процессами фазообразования в жидких и затвердевающих сталях и никель-хромовых сплавах с целью повышения их качества / Докт. диссертация, Ленинград, 1989. — 14 с.
9. Дуб А. В., Баруленкова Н. В., Морозова Т. В. и др. Неметаллические включения в низколегированной трубной стали // Металлург. 2005. № 4. С. 36–41.
10. Visser H. H., Tiekink W. K., Koolwijk M. and al. Solid inclusions in calcium treated aluminium-killed steel // International Conference on Clean Steel 7, June 2007. P. 85–95.
11. Казаков А. А., Ковалев П. В., Рябошук С. В. и др. Металлургическая экспертиза как основа определения природы дефектов металлопродукции // Черные металлы. 2007. Июль–август. С. 17–23.
12. Кнюппель I. Раскисление и вакуумная обработка стали // М.: Металлургия, 1973. — 310 с.
13. Kinetics of shape control of alumina inclusions with calcium treatment in line pipe steel for sour service. Yoichi Ito, Mamoru Suda // ISIJ International. V. 36. P. 148–150.