

УДК 621.746.01

DOI:10.35211/1990-5297-2023-7-278-65-68

*Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, М. В. Кириличев, М. С. Никитин
А. А. Шуклин, Я. Ю. Молоканова, Е. А. Косова*

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ ЗАГОТОВКИ ИЗ СТАЛИ МАРКИ С45Е

Волгоградский государственный технический университет
e-mail: drutskii@vstu.ru

В работе приведены результаты идентификации и особенности распределения неметаллических включений (НМВ) по сечению непрерывнолитой заготовки (НЛЗ) квадратного сечения 360х360 мм из стали марки С45Е. Идентификация включений методами оптической и электронной микроскопии показала, что в металле НЛЗ преобладают три основные группы неметаллических включений (НМВ): оксиды, сульфиды и оксисульфиды. Оксидные включения представлены включениями двух типов (алюмомагнезиальная шпинель в оболочке алюмината кальция типа $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, силикаты типа $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), сульфидные включения – сульфидами MnS и CaS , оксисульфидные включения (оксиды в оболочке сульфидов). Распределение включений по сечению – неравномерное, максимальную загрязненность имеют поверхностные и центральные слои НЛЗ. В работе показано, что причина повышения количества включений в центре НЛЗ вызвана увеличением количества сульфидных включений (третичных НМВ); высокое содержание включений в поверхностных слоях НЛЗ вызвано высоким содержанием оксидных и оксисульфидных включений (первичные и вторичные НМВ).

Ключевые слова: непрерывнолитая заготовка (НЛЗ), неметаллические включения (НМВ), оксиды, сульфиды, оксисульфиды, затвердевание.

*D. V. Rutskiy, N. A. Zyuban, M. V. Kirilichev, M. S. Nikitin
A. A. Shuklin, Ya. Yu. Molokanova, E. A. Kosova*

FEATURES OF THE STRUCTURE OF A CONTINUOUSLY CAST BLANK MADE OF C45E STEEL

Volgograd State Technical University

The paper presents the results of identification and features of the distribution of non-metallic inclusions (NMI) along the cross-section of a continuously cast blank (CCB) with a square cross-section of 360x360 mm made of C45E grade steel. Identification of inclusions by optical and electron microscopy showed that three main groups of NMI prevail in the CCB metal: oxides, sulfides and oxysulfides. Oxide inclusions are represented by inclusions of two types (aluminates spinel in a shell of calcium aluminate type $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, silicates of type $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), sulfide inclusions are represented by sulfides MnS and CaS , oxysulfide inclusions (oxides in a shell of sulfides). The distribution of inclusions across the cross-section is uneven, the surface and central layers of the CCB have the maximum contamination. The paper shows that the reason for the increase in the number of inclusions in the center of CCB is caused by an increase in the number of sulfide inclusions (tertiary NMI), the high content of inclusions in the surface layers of CCB, caused by a high content of oxide and oxysulfide inclusions (primary and secondary NMI).

Keywords: continuous cast billet (CCB), nonmetallic inclusions (NMI), oxides, sulfides, oxysulfides, solidification.

В настоящее время на большинстве металлургических заводов, специализирующихся на получении металлопроката, основным способом получения первичной заготовки для дальнейшего передела в прокат является непрерывная разливка стали. На данный момент способом непрерывной разливки получают до 90 % всей стали, выплавляемой в высокомошных сталеплавильных печах. Применение непрерывной разливки значительно снижает затраты на производство металлопроката. Однако возрастающие требования к металлопродукции

обуславливают необходимость получения сталей высокого качества. Авторами в работах [1–4] показано, что качество стали обеспечивается химическим составом и соответствующей макро- и микроструктурой. В настоящее время получение сталей с низким содержанием вредных примесей (S и P) возможно обеспечить путем применения современных высокотехнологичных способов внепечной обработки, а также использования методов переплава. Однако весь положительный эффект, который достигнут во время внепечной обработки, может быть

полностью утрачен во время непрерывной разливки и затвердевания. Одно из последствий разливки и затвердевания – развитие химической и физической неоднородности литого металла, а также загрязненность неметаллическими включениями (НМВ) [5, 6]. Загрязненность НМВ оказывает значительное влияние на качественные показатели металлопроката, такие как уровень механических свойств, коррозионная стойкость и т. д. [7–11]. Стадия разливки стали является не менее важной, так как во время разливки нет благоприятных условий для удаления включений, а яв-

ления ликвации и избирательная кристаллизация способствуют выделению в затвердевающем металле кристаллизационных НМВ, которые в дальнейшем неизбежно наследуются металлопрокатом.

Целью работы являлись идентификация и определение особенностей распределения неметаллических включений по сечению непрерывнолитой заготовки сечением 360х360 мм.

Сталь для НЛЗ выплавлялась по схеме: сталеплавильная печь → внепечная обработка → непрерывная разливка. Окончательный состав стали приведен ниже в таблице.

Химический состав стали С45Е

C	Si	Mn	S	Al	Cr	Ni	P
					не более		
Содержание элементов, % вес (EN 10083-2:2006)							
0,42–0,50	0,20–0,35	0,5–0,8	0,020–0,035	0,015–0,050	0,40	0,030	0,030
Содержание элементов, % вес (фактический)							
0,45	0,28	0,65	0,025	0,018	0,15	0,020	0,018

Исследование особенностей распределения НМВ проводили в пробах, отобранных от края к центру НЛЗ, через каждые 25 мм. Идентификацию неметаллических включений осуществляли совмещением сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной спектроскопии (EDS); обработка данных велась с помощью программного обеспечения Axalut Soft и EDAX Particle/Phase Analysis Software. Программа EDAX Particle/Phase Analysis. Анализ загрязненности НМВ проводился автоматизированным подсчетом с помощью программного обеспечения Axalut Soft, согласно ГОСТ 1778–70 (метод П).

Химический состав стали на образцах, отобранных с НЛЗ, определяли спектральным ме-

тодом на оптико-эмиссионном спектрометре «Spectrolab LAVM 10» по ГОСТ Р 54153.

Идентификация неметаллических включений показала, что большая часть включений в затвердевшей НЛЗ из стали С45Е представлена:

- силикатами (Si, Mn, Al)O (см. рис. 1, а), алюминатами (Ca, Al, Mg) O (см. рис. 1, б); их доля составляет 1,5–2,0 % от общего количества НМВ;
- сульфидами типа (Ca, Mn) S (см. рис. 1, в) их доля составляет до 80–90 %;
- окисульфидами (см. рис. 1, г) – 5,0–7,0 %;
- нитридными включениями (TiN) (см. рис. 1, д) – 1,0–2,0 %.

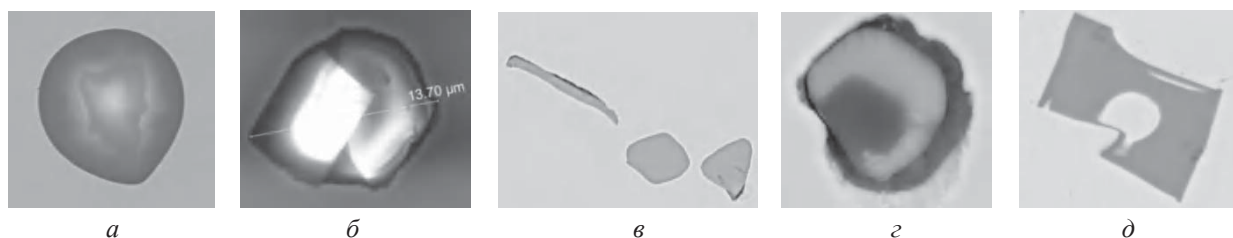


Рис. 1. Характерные НМВ, выявленные в НЛЗ, х10000:
а – силикатные включения типа $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$; б – алюмомагнезимальная шпинель $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ в оболочке алюмината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; в – сульфидные включения

Распределение неметаллических включений по сечению НЛЗ приведена на рис. 2.

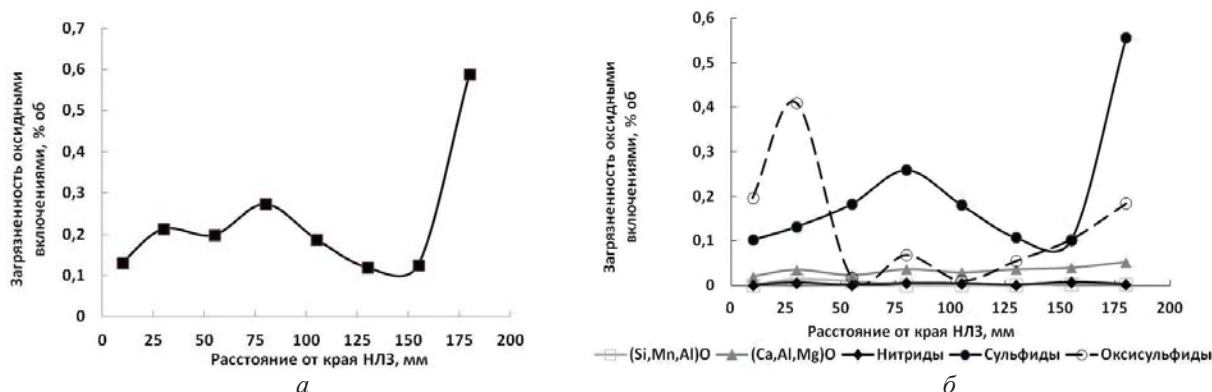


Рис. 2. Распределение неметаллических включений по сечению НЛЗ:
а – суммарная загрязненность НМВ; б – загрязненности различными типами НМВ

Суммарная загрязненность всеми типами НМВ имеет неравномерный характер. Суммарная загрязненность НМВ увеличивается на 1/3 радиуса заготовки и достигает максимального значения в центре НЛЗ, при этом содержание включений увеличивается до 0,60 % в центре заготовки (см. рис. 2, а).

Содержание сульфидов увеличивается до 0,3 % на расстоянии 75 мм от края заготовки (1/3 радиуса НЛЗ), что соответствует границе зон столбчатых и мелких равноосных кристаллов и достигает максимума (0,55 %) в осевой части НЛЗ (см. рис. 2, б). Неравномерное распределение сульфидов связано с явлением ликвации серы при переходе из жидкого в твердое состояние, что приводит к обогащению приграничного слоя расплава серой и образованию в нем сульфидов, преимущественно сульфидов MnS (см. рис. 1, в). Чистые сульфидные включения представлены MnS, это связано с наличием Mn в стали, содержание которого составляет 0,65 % вес и нормированным содержанием серы (не менее 0,025 % вес) (см. табл. 1). Высокое сродство Mn к S при переходе расплава из жидкого в твердое состояние приводит к образованию сульфидов MnS по реакции $[Mn] + [S] \rightarrow (MnS)$, при этом стандартная энергия Гиббса при 1600 °C (1873 K) образования MnS согласно [12] составляет $\Delta G^\circ = -158\,000$ Дж/моль. Сульфидные включения MnS имеют неблагоприятное расположение (по границам зерна), но их высокая температура плавления (1615 °C) не приводит к дальнейшей краснотомкости сталей при последующих переделах.

Оксисульфидные включения представлены сложными комплексными включениями, содержащими в основе тугоплавкие НМВ типа алюмомагнезимальной шпинели $Al_2O_3 \cdot MgO$

($T_{пл} = 2135$ °C) или алюмината кальция $CaO \cdot Al_2O_3$ ($T_{пл} = 1600$ °C) в оболочке CaS.

Распределение оксисульфидных включений носит противоположный сульфидным включениям характер распределения (см. рис. 2, б). Поверхностные слои имеют максимальную загрязненность оксисульфидными НМВ, при этом загрязненность сульфидами минимальная. Данное распределение объясняется тем, что при затвердевании поверхностных слоев НЛЗ на имеющихся тугоплавких оксидных включениях, как на подложках, образуется сульфидная фаза. При этом сульфидная фаза в оксисульфидных НМВ представлена преимущественно сульфидом CaS (см. рис. 1, з). Образование сульфида CaS вызвано наличием Ca в виде CaO в оксидных включениях, так как в стали содержание Ca составляет 0,0016 % вес. Высокое сродство Ca к S приводит к образованию сульфидов CaS по реакции $[Ca] + [S] \rightarrow (CaS)$, при этом стандартная энергия Гиббса при 1600 °C (1873 K) образования CaS согласно [12] составляет $\Delta G^\circ = -336\,130$ Дж/моль, для сравнения MnS значение $\Delta G^\circ = -158\,000$ Дж/моль, более высокое сродство кальция к сере приводит к образованию включений CaS на оксидах.

При дальнейшем затвердевании при отсутствии тугоплавких включений серы выделяется в виде чистых MnS (см. рис. 1, в), при этом загрязненность сульфидными включениями увеличивается, оксисульфидными – уменьшается (см. рис. 2, б).

Причиной такого распределения включений в поверхностных слоях НЛЗ являются первичные НМВ, образовавшиеся на стадии выплавки. К ним относятся преимущественно оксидные НМВ и вторичные НМВ, попавшие в НЛЗ при непрерывной разливке. Источником образова-

ния тугоплавких оксидных включений, кроме продуктов плавки, являются отложения на внутренней поверхности погружного разливочного стакана; включения, попавшие в результате колебаний зеркала металла в кристаллизаторе; включения, образовавшиеся при непрерывной разливке в промежуточном ковше.

В осевой части НЛЗ содержание оксисульфидных и сульфидных включений увеличивается, что связано с протеканием явлений ликвации и образованием зон концентрационного переохлаждения в затвердевающей НЛЗ.

Распределение оксидных и нитридных включений по сечению НЛЗ равномерное и колеблется в интервале 0,005–0,010 % об. Оксидные и нитридные включения расположены равномерно по сечению НЛЗ, максимальный размер не превышает 10 мкм.

Выводы

Идентификация включений показала, что в стали марки С45Е, имеющей согласно EN 10083-2:2006 нормируемое содержание серы, на 80 % включения представлены сульфидом MnS. Сульфиды имеют неблагоприятное расположение, но благоприятный химический состав; высокая температура плавления MnS препятствует развитию красноточности при последующей горячей деформации. Однако высокая загрязненность MnS может привести образованию горячих трещин на поверхности, при выходе из зоны I-го охлаждения при непрерывной разливке.

Поверхностные слои НЛЗ имеют минимальную загрязненность, а центральная часть заготовки имеет максимальную загрязненность сульфидными НМВ.

Поверхностные слои НЛЗ имеют максимальную загрязненность оксисульфидными НМВ со сложным химическим составом. Оболочка оксисульфидных НМВ представлена сульфидом CaS. Источником образования оксисульфидных включений являются тугоплавкие оксидные включения, попавшие в НЛЗ из сталеразливочного тракта.

Распределение оксидных и нитридных включений по сечению НЛЗ равномерное.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Особенности строения микроструктуры низколегированных трубных сталей / М. Ю. Чубуков, Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, Д. П. Усков // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. – 2018. – Вып. 1 (1417). – С. 73–77.
2. Влияние химического состава стали на особенности строения непрерывнолитой заготовки диаметром 410 мм / М. Ю. Чубуков, Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, М. В. Кириличев // *Черные металлы (Chernye Metally)*. – 2019. – № 4 (1048). – С. 15–21.
3. *Эфрон, Л. И.* Металловедение в большой металлургии. Трубные стали / Л. И. Эфрон. – М.: Металлургиздат, 2012. – 696 с.
4. Влияние перитектического превращения на характер затвердевания, структуру и свойства стальных отливок / В. И. Семенов, В. В. Назаратин, В. В. Андреев, Ф. А. Нуралиев // *Сталь*. – 2016. – № 11. – С. 58–64.
5. Исследование химической неоднородности металла непрерывнолитой заготовки диаметром 460 и 550 мм производства ЭСПК «Железный озон 32» / А. А. Сафронов [и др.] // *Сталь*. – № 8. – 2013. – С. 18–22.
6. Критерии оценки склонности стали к ликвации в кузнечных слитках / А. Н. Ромашкин, В. С. Дуб, Д. С. Толстых, И. А. Иванов, А. Н. Мальгинов // *Металлург*. – 2017. – № 10. – С. 35–40.
7. Влияние неметаллических включений на свойства труб из сталей категории прочности K48–K52 / Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, М. Ю. Чубуков, Д. П. Усков, В. Ф. Петрова, М. В. Кириличев // *Известия ВолгГТУ: научный журнал* № 7 (230) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. (Серия «Металлургия»). – С. 13–19.
8. Неметаллические включения в низколегированной трубной стали / А. В. Дуб [и др.] // *Металлург*. – 2005. – № 4. – С. 67–73.
9. Влияние неметаллических включений новых типов на качество непрерывнолитых заготовок и проката из высокопрочных низколегированных сталей / И. Г. Родионова [и др.] // *Металлург*. – 2016. – № 7. – С. 48–53.
10. Влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых низколегированных сталей для нефтепромысловых трубопроводов / И. Г. Родионова [и др.] // *Сталь*. – 2017. – № 10. – С. 41–48.
11. The effect of forging practices and sulfide inclusions on the mechanical properties and fatigue performance of large crank shafts / Jon R. Pales, William P. Edwards and W.H. Clay Beriger // *Proc. IFM 2011, 18 th International Forgemasters Meeting, Santander, Pittsburgh PA USA, 12–15 September 2011*, Pp. 443–448.
12. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: учеб. пособие для вузов / В. А. Григорян [и др.]. – М.: Металлургия, 1989. – 288 с.