

УДК 669.14.018.8:669.112.227.1

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ*

Токовой О.К.¹, д.т.н., профессор, академик РАЕН (otok@mail.ru)

Шабуров Д.В.², к.т.н., начальник технического отдела

¹ Южно-Уральский государственный университет

(454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76)

² ОАО «Челябинский металлургический комбинат»

(454047, Россия, г. Челябинск, ул. 2-я Павелецкая, д. 14)

Аннотация. Методом растровой электронной микроскопии изучены неметаллические включения в литых и катаных образцах аустенитной нержавеющей стали марок 03X18H10 и 08X18H10T. В стали, легированной титаном, вокруг включений глобулярного типа с выделением второй фазы расположены скопления нитридов и оксидов титана различной дисперсности. Включения в беститанистой стали имеют преимущественно глобулярную форму и являются включениями кислородного типа сложного состава. В стали 03X18H10 отсутствуют грубые скопления неметаллических включений, что обуславливает хорошее качество поверхности холоднокатаного листа. На поверхности холоднокатаного листа стали 08X18H10T встречаются грубые дефекты в виде отслоения, состоящие из нитридов титана и шлакообразующей смеси.

Ключевые слова: аустенитная нержавеющая сталь, неметаллические включения, нитриды титана, поверхностные дефекты.

Для проведения исследований исходный металл [1 – 3] выплавляли в высокоомощной дуговой электроплавильной печи ДСП-100М электроплавильного цеха № 6 (ЭСПЦ-6) Челябинского металлургического комбината. Полупродукт, содержащий около 1,5 % С и 18 % Cr, переливали в агрегат аргоно-кислородного рафинирования, где продували его аргоно-кислородной смесью газов до заданного содержания углерода, а затем сливали в сталеразливочный ковш и передавали на агрегат комплексной обработки стали (АКОС). Металл раскисляли ферросилицием, силикокальцием, а сталь марки 08X18H10T – еще и титаном марки ФТи-70 [4] со средним расходом 6,1 кг/т. Химический состав опытных плавов по содержанию марганца (0,85 – 1,25 %), кремния (0,33 – 0,47 %), серы (0,003 – 0,004 %), фосфора (0,028 – 0,030 %), хрома (17,28 – 18,32 %) и никеля (9,21 – 9,60 %) лежал в одних и тех же пределах, но отличался по содержанию углерода и титана. В стали 08X18H10T содержание углерода составляло 0,05 – 0,07 %, титана – 0,25 – 0,28 %, а в стали 03X18H10 – соответственно 0,019 – 0,035 % и 0,006 – 0,007 %.

После доведения металла до заданного химического состава и температуры нержавеющей сталь разливали на машинах непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) в слябы сечением 170×1100 мм. Разливку металла производили сериями по 4 – 5 плавов. Средняя температура металла составила 1491 – 1497 °С при средней скорости разливки 0,84 – 0,87 м/мин.

От трех плавов каждой марки стали отбирали литые пробы металла из сталеразливочного ковша после об-

работки на АКОСе и разливки на МНЛЗ, а также пробы горячекатаного листа толщиной 4 – 5 мм и холоднокатаного листа толщиной 1,0 мм.

Изучение неметаллических включений осуществляли в два этапа [5, 6]. На первом этапе на оптическом микроскопе НЕОРНОТ производили качественную оценку неметаллических включений и дефектов. Определяли и отмечали наиболее часто встречающиеся включения. Второй этап производили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV с энерго-дисперсионным спектрометром фирмы «Oxford Instruments» Южно-Уральского государственного университета.

Сталь 03X18H10

Неметаллическая фаза в литых пробах металла из сталеразливочного ковша после обработки на АКОСе представляет собой включения двух типов: глобулярные включения сложного состава и крупные (до 80 мкм) остроугольные включения кристаллов корунда. Преимущественный размер глобулярных включений 20 – 30 мкм, однако встречаются крупные глобулы размером до 150 мкм силиката и алюмосиликата кальция (рис. 1) с выделением второй фазы из хромистой шпинели, магнезии и кристаллов разнообразного состава. Среднее количество включений на просматриваемой площади шлифа (~180 мм²) составляло около 10.

В пробах металла с разливки большая часть неметаллических включений имеет размер 20 – 40 мкм. Изредка встречаются глобулярные включения до 85 мкм. Среднее количество включений на просматриваемой площади шлифа составляет около 12. Глобулярные неметаллические включения имеют состав, близкий к составу включений из ковша: это глобулы алюмосиликатов кальция с выделением кристаллов

* Исследование выполнено в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы», контракт № 14.574.21.0054.

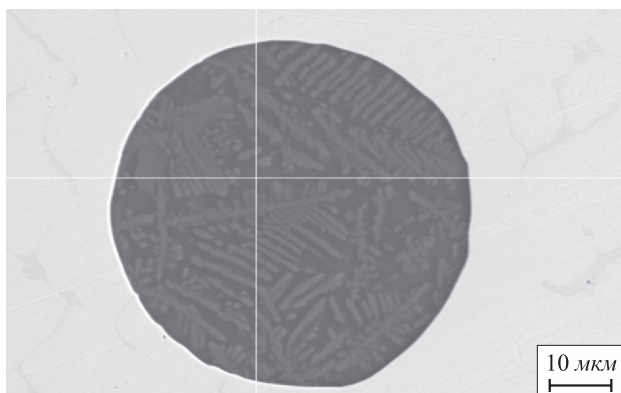


Рис. 1. Крупное глобулярное включение силиката кальция в литой пробе металла после обработки на АКОСе (здесь и на рис. 2 – 6 состав, % (по массе)): 38,95 O; 2,91 F; 8,77 Mg; 7,23 Al; 14,93 Si; 19,52 Ca; 3,30 Ti; 0,75 Cr; 3,16 Mn; 0,47 Fe

(рис. 2, *а*) или второй фазы хромомарганцевой шпинели (рис. 2, *б*).

Количественная оценка загрязненности неметаллическими включениями проб металла от горячекатаного листа толщиной 4 мм производилась по ГОСТ 1778 металлографическим методом Ш 1. Следует отметить, что исследованный металл достаточно чистый, в нем имеются небольшие строчки из оксидов кальция, алюминия и титана, а также единичные кристаллы корунда и нитридов титана. Загрязненность металла неметаллическими включениями оценена в 0,5 балла.

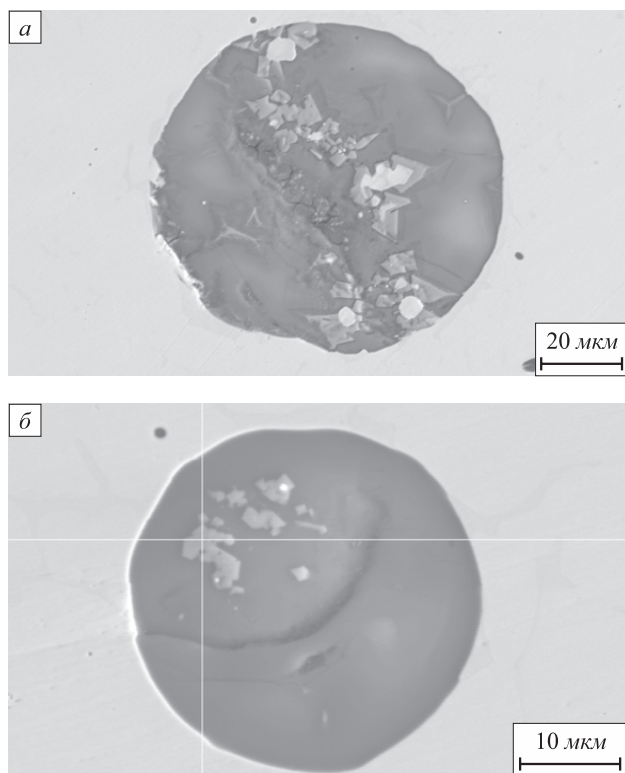


Рис. 2. Крупное глобулярное включение сложного состава с кристаллами и вкраплениями алюмохромомарганцевой шпинели в пробе металла с разливки (37,93 O; 0,65 Na; 2,94 Mg; 10,59 Al; 2,21 Si; 1,09 Ca; 2,31 Ti; 24,55 Cr; 16,71 Mn; 1,01 Fe)

Крупный размер неметаллических включений в литом металле способствовал, видимо, их достаточно полному удалению из жидкой стали. В связи с этим неметаллических включений в холоднокатаном листе толщиной 1,0 мм очень мало. Они представлены изредка встречающимися очень мелкими (3 – 5 мкм) глобулями (рис. 3, *а*) из алюмосиликата кальция и оксидов титана, а также небольшими строчками (рис. 3, *б*) сложного состава, близкими по химическому составу к глобулярным включениям в жидкой стали. Можно полагать, что это оставшиеся в стали глобули, деформированные при прокатке.

Сталь 08X18H10T

Неметаллические включения в литых пробах из сталеразливочного ковша после обработки на АКОСе представлены крупными глобулями (рис. 4, *а*) алюмината кальция с вкраплениями нитридов титана, скоплениями мелких включений алюмомагниево-шпинели, нитридов и оксидов титана (рис. 4, *б*).

В образцах металла, взятых из промежуточного ковша при разливке стали на МНЛЗ, встречаются очень крупные (более 100 мкм) включения глобулярной формы сложного состава, состоящие из оксидов титана, хрома, марганца, кальция и алюминия (отмечено поз. *а* на рис. 5). Вокруг глобулей расположены скопления нитридов титана (отмечено поз. *б* на рис. 5).

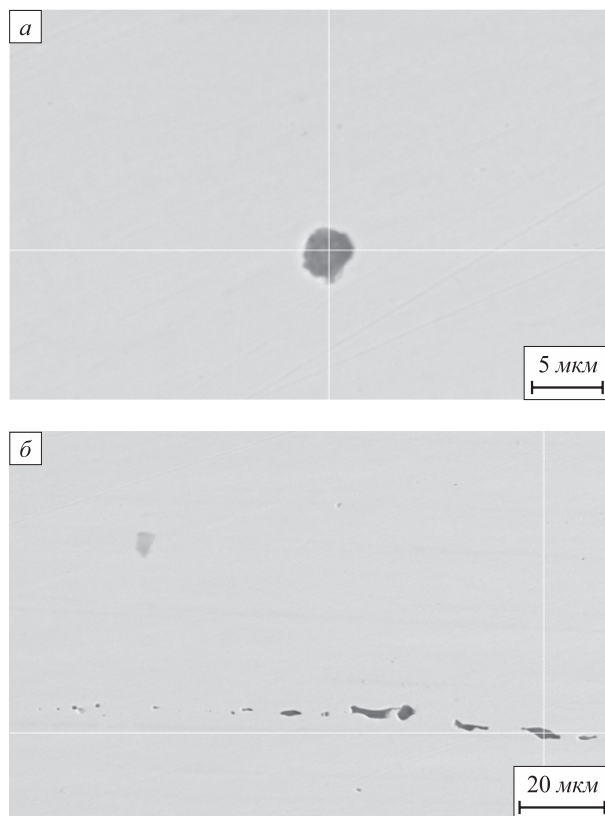


Рис. 3. Мелкое включение (*а*) состава 37,40 O; 0,98 Mg; 19,36 Al; 7,86 Si; 30,08 Ca; 1,25 Ti; 0,51 Cr; 3,07 Mn и строчки неметаллических включений (*б*) состава 27,10 O; 1,08 Mg; 11,63 Al; 10,38 Si; 13,63 Ca; 4,64 Ti; 6,95 Cr; 2,87 Mn в холоднокатаном листе нержавеющей стали толщиной 1,0 мм

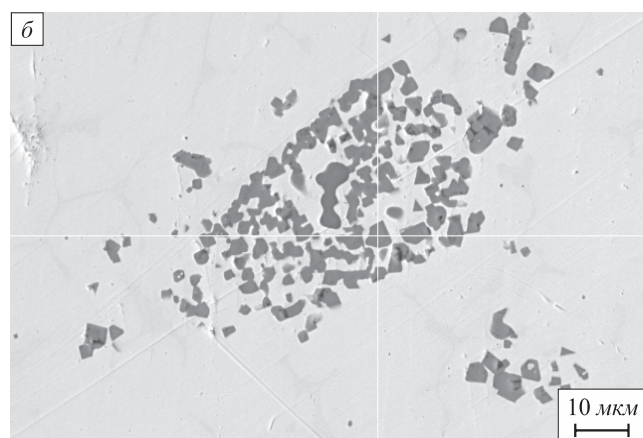
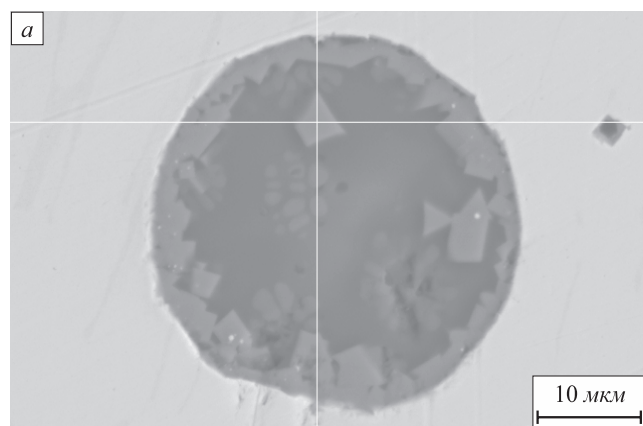


Рис. 4. Кристаллы оксидов титана в многофазном включении (а) состава 37,54 O; 2,94 F; 1,44 Al; 26,64 Ca; 30,47 Ti; 0,30 Cr; 0,68 Fe и скопление нитридов титана (б) состава 21,18 N; 76,82 Ti; 0,87 Cr; 1,13 Fe в пробе металла из ковша

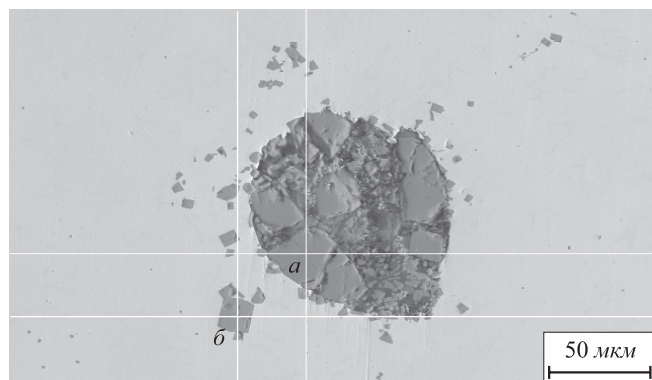


Рис. 5. Крупное включение из оксидов титана и кальция (а) состава 31,58 O; 2,45 F; 28,76 Ca; 34,97 Ti и нитрида титана (б) состава 73,35 Ti; 24,03 N; 1,48 Mg в пробе металла с разливки

Количественная оценка загрязненности неметаллическими включениями (метод Ш 1 по ГОСТ 1778) горячекатаного листа толщиной 5,0 мм показала, что в исследованном металле отсутствуют сульфиды и силикатные включения. Неметаллическая фаза представлена нитридами точечными и строчечными в совокупности со строчечными и точечными оксидами. Горячекатаный лист стали 08X18H10T больше загрязнен неметаллическими включениями по сравнению с ана-

логичным листом стали 08X18H10. Его загрязненность оценена в 2,5 балла.

В холоднокатаном листе стали 08X18H10T неметаллические включения располагаются строчками длиной 100 – 150 мкм. Они состоят из остроугольных кристаллов нитридов и оксидов титана, небольшого количества алюмомагниевого шпинели. В целом загрязненность этого листа не на много превышает загрязненность аналогичного листа из стали 03X18H10, однако на его поверхности располагаются раскатанные корочки (рис. 6, а) толщиной 70 – 108 мкм и шириной 2,0 – 2,4 мм. Корочка состоит из мелких кристаллов нитридов титана и алюмомагниевого шпинели (рис. 6, б). Можно полагать, что этот дефект образовался в результате раската крупных скоплений нитридов титана на связке из оксидов кальция, кремния и алюминия – компонентов шлакообразующей смеси, используемой при разливке стали на МНЛЗ. Эти конгломераты из стали и шлака принято называть «коржами».

Можно отметить, что металл исследованных плавов стали 03X18H10 достаточно чистый, так как содержит небольшое количество неметаллических включений. При обработке стали на АКОСе и при разливке на МНЛЗ в литых пробах металла неметаллические включения представляют собой очень крупные глобулы, которые в соответствии с законом Стокса всплывают и достаточно полно удаляются из металла.

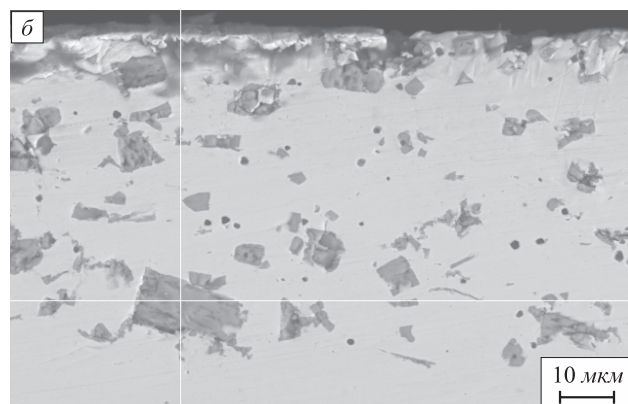
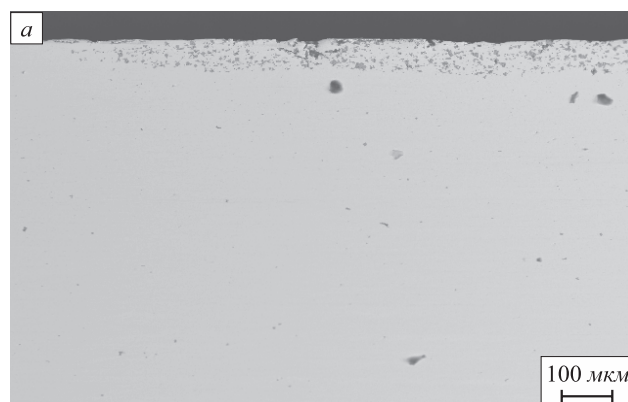


Рис. 6. Раскатанная корочка (а) и включения в ней нитридов титана состава 20,53 N; 0,75 Mg; 0,34 Al; 76,65 Ti; 0,80 Cr (б) на поверхности холоднокатаного листа

В горяче- и холоднокатаных листах всех исследованных плавов отсутствовали грубые неметаллические скопления. Неметаллическая фаза представлена небольшими строчками либо редко встречающимися мелкими глобулами. Холоднокатаный лист из такой стали имел поверхность хорошего качества [7]. Выход высшей марки стали М2А по качеству поверхности на всех плавках составил более 90 %.

Неметаллическая фаза в литых образцах стали 08X18H10T представлена такими же крупными глобулами, однако состав их иной. В глобулярных включениях имеются выделения кристаллов оксидов и нитридов титана, оксидов хрома, марганца и алюминия. Крупные глобулы окружены мелкими кристаллами нитридов титана. Горяче- и холоднокатаные листы стали этой марки, хотя несколько больше загрязнены неметаллическими включениями, которые располагаются строчками и состоят преимущественно из оксидов и нитридов титана, кристаллов корунда, однако это отличие не так велико. Главное, что отличает холоднокатаный лист стали марки 08X18H10T – это наличие грубых дефектов на поверхности проката [8, 9].

Поверхностные дефекты располагаются хаотично с двух сторон листа. Они ориентированы вдоль направления прокатки и представляют собой отслоения от металла в виде полос. Их ширина достигает 8 мм, протяженность – до 200 мм. Этот дефект классифицирован как «раскатанная корочка» и представляет собой деформированный конгломерат, состоящий из нитридов титана и шлакообразующей смеси.

Выводы. Методом растровой электронной микроскопии изучены неметаллические включения в литых и катаных образцах аустенитной нержавеющей стали марок 03X18H10 и 08X18H10T. Металлографическое и электронномикроскопическое исследования неметаллических включений показали зависимость типа включений от легирования стали титаном. В стали, легированной титаном, вокруг включений глобулярного типа с выделением второй фазы расположены скопления нитридов и оксидов титана различной дисперсности. Включения в беститанистой стали имеют преимущественно глобулярную форму и являются включениями

кислородного типа сложного состава. Неметаллическая фаза в стали обеих марок в литых образцах, взятых после внепечной обработки на АКОСе и при разливке металла на МНЛЗ, представлена крупными глобулярными включениями кислородного типа с выделениями второй фазы, которые хорошо удаляются из жидкой стали. Металл всех изученных плавов достаточно чистый и содержит небольшое количество неметаллических включений, однако сталь марки 08X18H10T несколько больше загрязнена неметаллической фазой по сравнению со сталью 03X18H10. В последней отсутствуют грубые скопления неметаллических включений, что обусловило практически полное отсутствие дефектов сталеплавильного происхождения и, как следствие, хорошее качество поверхности холоднокатаного листа. На поверхности холоднокатаного листа стали 08X18H10T встречаются дефекты в виде отслоения, состоящие из нитридов титана и шлакообразующей смеси.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бородулин Г.М., Мошквич Е.И. Нержавеющая сталь. – М.: Металлургия, 1073. – 319 с.
2. Бабаков А.А., Приданцев М.В. Коррозионностойкие стали и сплавы. – М.: Металлургия, 1971. – 320 с.
3. Поволоцкий Ф.Я., Гудим Ю.А. Производство нержавеющей стали. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1998. – 236 с.
4. Nunnington R.C., Sutcliffe N. The steelmaking and casting of Ti stabilized stainless steels. Present at the 59-th Electric Furnace Conference, Phoenix, Arizona, Nov., 2001, pp. 1 – 39.
5. Данков П.Д., Игнатов Д.В., Шишаков Н.А. Электронографическое исследование окисных и гидроокисных пленок на металлах. – М.: Изд АН СССР, 1953. – 200 с.
6. Акшенцева А.П. Металлография коррозионностойких сталей и сплавов. – М.: Металлургия, 1991. – 288 с.
7. Левада А.Г., Макаров Д.Н., Антонов В.И., Токовой О.К. Улучшение качества листов из коррозионно-стойкой стали без титана // Сталь. 2008. № 3. С. 74, 75.
8. Левада А.Г., Антонов В.И., Токовой О.К., Фомченко С.М. Совершенствование технологии производства стали 08-12X18H10T // Металлург. 2008. № 6. С. 43 – 45.
9. Левада А.Г., Антонов В.И., Токовой О.К., Фомченко С.М. Улучшение технологии производства стали 08-12X18H10T // Сталь. 2008. № 3. С. 40 – 43.

© 2014 г. Токовой О.К., Шабуров Д.В.

Поступила 17 июня 2013 г.

STUDY OF NONMETALLIC PHASE IN AUSTENITIC STAINLESS STEEL

Tokovoi O.K.¹, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academy of Natural Science (otok@mail.ru)

Shaburov D.V.², Cand. Sci. (Eng.), Head of Technical Department

¹ South Ural State University (76, Lenin pr., Chelyabinsk, 454080, Russia)

² JSC “Chelyabinsk Metallurgical Plant” (14, 2-ya Paveletskaya str., Chelyabinsk, 454047, Russia)

Abstract. Nonmetallic inclusions in the cast and rolled samples of austenitic stainless steel C0.03-Cr18-Ni10 and C0.08-Cr18-Ni10-Ti1 were studied by scanning electron microscopy. In steel alloyed with titanium, titanium nitrides and oxides of different dispersion were found around globular nonmetallic inclusions with separation of second phase. The inclusions in titanium-free steel have predominantly globular shape and represent oxide inclusions of complex composition. In C0.03-Cr18-Ni10 steel there is no big clusters of nonmetallic inclusions; that leads to high quality of cold-rolled sheet surface. On

a surface of a cold-rolled sheet of C0.08-Cr18-Ni10-Ti1 steel there are defects as delaminations from the surface of the sheet, containing titanium nitride and slag-forming mixture.

Keywords: austenitic stainless steel, nonmetallic inclusions, titanium nitride, surface defects.

REFERENCES

1. Borodulin G.M., Moshkevich E.I. *Nerzhavayushchaya stal'* [Stainless steel]. Moscow: Metallurgiya, 1073. 319 p. (In Russ.).
2. Babakov A.A., Pridantsev M.V. *Korroziionnostoikie stali i splavy* [Corrosion-resistant steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1971. 320 p. (In Russ.).
3. Povolotskii F.Ya., Gudim Yu.A. *Proizvodstvo nerzhavayushchei stali* [Stainless steel production]. Chelyabinsk: Izd-vo YuUrGU, 1998. 236 p. (In Russ.).
4. Nunnington R.C., Sutcliffe N. The steelmaking and casting of Ti stabilized stainless steels. *Present at the 59-th Electric Furnace Conference*, Phoenix, Arizona, Nov., 2001, pp. 1–39.
5. Dankov P.D., Ignatov D.V., Shishakov N.A. *Elektronograficheskoe issledovanie okisnykh i gidrookisnykh plenok na metallakh* [Elect-

ron diffraction studies of oxide and hydroxide layers on metals]. Moscow: Izd-vo AN SSSR, 1953. 200 p. (In Russ.).

6. Akshentseva A.P. *Metallografiya korroziionnostoikikh staley i splavov* [Metallography of corrosion-resistant steels and alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1991. 288 p. (In Russ.).
7. Levada A.G., Makarov D.N., Antonov V.I., Tokovoi O.K. Improving the quality of titanium-free corrosion-resistant steel sheet. *Steel in Translation*. 2008, vol. 38, no. 3, pp. 249–251.
8. Levada A.G., Antonov V.I., Tokovoi O.K., Fomchenko S.M. Improvement of production process for 08-12Kh18N10T steel. *Metalurgist*. 2008, vol. 52, no. 5–6, pp. 353–357.
9. Levada A.G., Antonov V.I., Tokovoi O.K., Fomchenko S.M. Technology improvement of 08-12Cr18Ni10Ti steel production. *Stal'*. 2008, no. 3, pp.40–43. (In Russ.).

Acknowledgements. The study was performed in the framework of the Federal Target Program “Research and Development in priority directions of scientific-technological complex of Russia for 2014 – 2020 years”, contract no. 14.574.21.0054.

Received June 17, 2013

УДК 669.18

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЯ АЛЮМОПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ КОВШЕВЫХ ОГНЕУПОРОВ*

Протопопов Е.В., д.т.н., профессор

Темлянцев М.В., д.т.н., профессор

Запольская Е.М., аспирант (beloglazova-ekat@mail.ru)

Максакова К.Е., аспирант

Дегтярь В.А., д.х.н., профессор

Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Представлены результаты исследования кинетики обезуглероживания алюмопериклазоуглеродистых огнеупоров, которые получили широкое распространение на металлургических предприятиях для выполнения рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей. Показана зависимость глубины обезуглероживания от температурно-временных факторов, а также от состава атмосферы. С точки зрения эксплуатационной стойкости алюмопериклазоуглеродистых смолосвязанных огнеупоров важное значение имеет не только пористость, но и наличие чешуйчатого графита и углеродных частиц в поверхностных слоях, поскольку они снижают смачиваемость поверхности огнеупора металлом и шлаком, а также уменьшают равномерность теплофизических и механических свойств огнеупора по сечению. Различие составов обезуглероженного и основного слоя огнеупора может привести к возникновению трещин и сколов, вызванных термическими напряжениями при нагреве и охлаждении футеровки. Изучено влияние температуры и состава атмосферы на пористость алюмопериклазоуглеродистых ковшевых огнеупоров. Проведенные исследования показали, что воздействие высоких температур приводит к увеличению пористости материала. Тепловая обработка огнеупоров в бескислородной атмосфере устраняет обезуглероживание, однако водопоглощение и пористость огнеупоров меняет незначительно.

Ключевые слова: алюмопериклазоуглеродистые огнеупоры, тепловая обработка, окислитель, глубина обезуглероживания, пористость.

В настоящее время углеродсодержащие огнеупоры получили широкое распространение как материал для выполнения рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей [1]. Наиболее высокий комплекс эксплуата-

ционных свойств показывают безобжиговые периклазоуглеродистые (ПУ) и алюмопериклазоуглеродистые (АПУ) огнеупоры [2, 3]. Одним из недостатков углеродсодержащих футеровок является взаимодействие при высоких температурах углерода, содержащегося в огнеупоре, с кислородом и другими газами (окислителями), в результате чего на поверхности футеровки образуется обезуглероженный слой. Характерно, что обезуглеро-

* Работа выполнена согласно заданию на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России НИР № 1622ПГЗ.