

УДК 669.15-194.2

Троцан А.И.¹, Карликова Я.П.², Бродецкий И.Л.³, Носоченко О.В.⁴

УЛУЧШЕНІЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОСЕВОЙ ЗОНЫ НЕПРЕРЫВНОЛИТОГО МЕТАЛЛА КОМПЛЕКСНЫМИ МИКРОДОБАВКАМИ

Проведен анализ результатов обработки стали на МНЛЗ порошковой проволокой с различными наполнителями. Установлено, что наиболее эффективным по влиянию на структуру и свойства стали в осевой зоне является ввод РЗМ и Nb порошковой проволокой в область стопора промежуточного ковша.

При затвердевании непрерывнолитых слябов условия кристаллизации вызывают образование зоны осевой ликвации. Происходит это вследствие неравномерности охлаждения заготовки и обогащения жидкости перед фронтом кристаллизации как примесями, так и легирующими элементами. Осевая ликвация проявляется в неоднородности структуры по толщине листа (z-направление) и морфологии неметаллических включений в этой зоне. Особенности строения слябов отражаются на структуре готового проката, в котором образуется осевая неоднородность. Ее свойства могут значительно отличаться от матрицы металла. Несмотря на незначительную толщину ликвационной зоны (от нескольких десятков до нескольких сот микрон), ее влияние на механические характеристики в направлении толщины проката оказывается решающим. Это связано с образованием в ней микротрешин, приводящих к низкоэнергетическому разрушению [1].

Для подавления процесса развития зоны осевой ликвации и снижения ее вредного действия могут использоваться различные варианты обработки: максимально глубокая (включая вакуумирование) очистка расплава; электрошлаковый переплав (ЭШП); введение в кристаллизатор МНЛЗ макрохолодильников; размытие осевой зоны ультразвуковыми импульсами; разделение литой заготовки на две половины вдоль этой зоны с последующей механической зачисткой поверхности и т.д. Однако, ни одна из вышеприведенных технологий не получила широкого распространения. Глубокая очистка стали вакуумированием, во-первых, существенно удлиняет готовый продукт, во-вторых, уменьшая общее содержание примесей, не снижает, в достаточной мере, ликвацию в осевую зону вредных элементов, которые способствуют образованию в ней неметаллических включений и квазибейнитных структур, инициирующих трещинообразование. ЭШП и применение макрохолодильников (ОАО «МК «Азовсталь») в виде стальной ленты, вводимой в кристаллизатор, тоже не получили широкого распространения из-за высокой себестоимости, а также сложности и трудоемкости процесса. Они используются лишь при разливке отдельных особо важных плавок. Применение ультразвука для размытия ликвационного шнура, также как и предлагаемое Nippon Steel разделение литой заготовки на две половинки остались на уровне экспериментов.

Исходя из изложенного, наиболее рациональной технологией, обеспечивающей размытие зоны осевой ликвации и ее модифицирование, представляется обработка расплава в процессе разливки химически активными микролигатурами, которые вводятся посредством порошковых проволок, что показано в работах [2-5], в которых установлено полезное действие силикокальция, РЗМ и их смесей на подавление осевой неоднородности в непрерывнолитых сталях.

Цель настоящей работы – провести сравнительную оценку влияния различного состава микролигатур из химически активных элементов и способов их ввода в расплав на МНЛЗ с помощью порошковой проволоки («под струю» и «в область стопора» промежуточного ковша; в

¹ПГТУ, д-р техн. наук, проф.

²ПГТУ, аспирант

³ІПІМ НАНУ, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.

⁴ОАО « МК « Азовсталь», д-р техн. наук, проф.

криSTALLизатор) на структуру и свойства толстолистового проката в осевой зоне и z-направлении.

Материалом исследования служил металл серии опытно-промышленных плавок ст. 09Г2С (0,08-0,10 % С; 0,48-0,56 % Si; 1,32-1,50 % Mn; 0,012-0,015 % Р; 0,004-0,007 % S; 0,025-0,036 % Al; 0,004-0,006 % Ti; 0,007-0,012 % Nb; 0,007-0,010 % N). Расплав при разливке обрабатывали порошковой проволокой Ø 13 мм с коэффициентом заполнения 46-58 %, содержащей различные виды лигатур (силикальций СК-25; смесь СК-25 и РЗМ в соотношении 1:1; сплав РЗМ с Nb на железокремниевой основе следующего состава: сумма РЗМ – 27,7 %, в т.ч. Се – 16,5 %; Si – 30,2 %; Al – 8,1 %; Ca – 6,4 %; Nb – 11,8 %; Fe – 15,8 %).

Для определения оптимального способа ввода была выбрана порошковая проволока с силикальцием СК-25 и опробованы следующие варианты ее ввода в металл: в промковш МНЛЗ под струю; в промковш МНЛЗ в область стопора; в кристаллизатор МНЛЗ. (табл.1).

Таблица 1 – Коэффициент усвоения кальция при различных способах ввода порошковой проволоки*

| Способ ввода | Содержание кальция в готовой стали, % | Коэффициент усвоения, % |
|-------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|
| Под струю в промковш | 0,001-0,002 | 10-18 |
| В область стопора в промковше | 0,002-0,004 | 16-24 |
| В кристаллизатор | 0,003-0,006 | 22-32 |

*) – усредненные данные по серии из 12 плавок.

Ввод порошковой проволоки под струю сталеразливочного ковша характеризуется повышенным расходом лигатуры и минимальной степенью усвоения кальция. Ввод проволоки в область стопора не нарушает консистенции шлака, обеспечивает оптимальный режим ее расплавления и степень усвоения 16-24 %. Обработка расплава в кристаллизаторе МНЛЗ, несмотря на высокую эффективность по степени усвоения кальция, осложняет процесс разливки. При этом интенсивные гидродинамические потоки отламывают проволоку, выносят ее на зеркало металла. Последнее приводит к локальному загущению шлака и нарушает режим разливки. Кроме этого, отмечается неравномерность распределения легирующего элемента по толщине сляба. Следовательно, наиболее рациональным является ввод порошковой проволоки в область стопора промковш МНЛЗ, который обеспечивает достаточно высокую степень усвоения лигатуры без нарушения процесса разливки и с экологической безопасностью.

Для выбора наиболее эффективной лигатуры серия плавок стали 09Г2С была обработана различными лигатурами, вводимыми порошковой проволокой в область стопора промковш МНЛЗ. Качество готового проката (толщиной ≥ 50 мм) оценивали по следующим критериям: степень осевой ликвации; структурно-чувствительные характеристики металла осевой зоны в z-направлении; загрязненность стали в зоне осевой ликвации неметаллическими включениями по ГОСТ 1778-70, III; (табл.2-4).

Содержание элементов в осевой зоне листа определяли с помощью специальной методики, описанной в работе [6]. На стандартных заготовках ударных образцов (ГОСТ 9454-78), вырезанных в Z-направлении, химическим травлением выявляется зона осевой ликвации. Острый надрез с концентратором напряжений (усталостная трещина) наносили по центру осевой зоны. Образцы охлаждали в жидким азотом (-196 °C) и разрушали на маятниковом копре ударным изгибом. При этом получается достаточно плоская поверхность разрушения (хрупкий скол), которая практически полностью проходит по металлу осевой зоны. На полученной поверхности излома проводили химический анализ на рентгенофлуоресцентном спектрометре «СПЕКТРОСКАН-V», обладающем чувствительностью до 0,0001 %; диаметр зоны возбуждения 5-8 мм. Ее глубина при используемых ускоряющих напряжениях от 10 до 30 кэВ не превышает нескольких микрон. Таким образом, анализу подвергали только металл зоны осевой ликвации, толщина которой значительно превышает глубину области возбуждения рентгеновского излучения. Из приведенных в таблице 2 результатов следует, что максимальное снижение степени ликвации по основным вредным примесям достигается при использовании сплава РЗМ с Nb на железокремниевой основе (скорость ввода порошковой проволоки 0,2-0,4 м/сек.).

Таблица 2 – Влияние состава лигатуры на коэффициент ликвации*

| Состав лигатуры | Коэффициент ликвации, % | | | | | | |
|--------------------------|-------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | C | S | Mn | P | N | O | Ti |
| Без обработки | 2,48 | 5,36 | 2,14 | 5,18 | 1,82 | 3,56 | 3,84 |
| СК-25 | 1,74 | 3,08 | 1,46 | 2,91 | 1,24 | 2,81 | 2,06 |
| СК-25+РЗМ (1:1) | 1,61 | 2,75 | 1,40 | 2,43 | 1,28 | 2,60 | 2,22 |
| РЗМ с Nb на Fe-Si основе | 1,72 | 1,86 | 1,52 | 1,64 | 1,17 | 2,22 | 2,04 |

*) усредненные результаты по 3-м опытно-промышленным плавкам для каждого варианта.

Загрязненность стали неметаллическими включениями в зоне осевой ликвации снижается при использовании всех трех видов обработки, однако лучший эффект наблюдали при применении порошковой проволоки с РЗМ и Nb на Fe-Si основе (табл.3).

Таблица 3 – Неметаллические включения в осевой зоне

| Состав лигатуры | Загрязненность стали НВ в баллах, ГОСТ 1778-70, III | | | | | | |
|--------------------------|---|-----------|----------|-------------|------------------|----------|---------|
| | оксиды | | силикаты | | | сульфиды | нитриды |
| | стро-чечные | точеч-ные | хруп-кие | пластич-ные | недефор-мируемые | | |
| Без обработки | 2,5 | 1,0 | 4,0 | 3,0 | 4,0 | 3,5 | 1,0 |
| СК-25 | 1,5 | 1,5 | 3,0 | 2,0 | 3,5 | 2,0 | 0,5 |
| СК-25 + РЗМ (1:1) | 1,0 | 1,0 | 2,0 | 2,5 | 2,5 | 2,0 | 1,0 |
| РЗМ с Nb на Fe-Si основе | 1,0 | 0,5 | 2,0 | 1,5 | 2,5 | 1,5 | 0,5 |

Современные испытания толстолистовой стали предусматривают обычно оценку ее свойств вдоль и поперек направления прокатки. Однако, в ряде случаев при определении надежности металла подобных испытаний недостаточно. Это связано с тем, что при высоких значениях механических характеристик на продольных и поперечных образцах свойства по толщине листа оказываются аномально низкими, причем разброс величин имеет большие значения. Из-за незначительной толщины области структурно-химической микронеоднородности невозможно определение механических характеристик металла в ней, за исключением микротвердости, несмотря на решающую роль ликвационной зоны в процессе разрушения в z-направлении. В работах [3-5] показано, что из общего набора определяемых механических характеристик, максимальное влияние зоны осевой ликвации оказывается на величине ударной вязкости и относительном сужении в направлении толщины проката.

Авторами разработана методика [7], позволяющая проводить определение механических свойств на одних и тех же стандартных образцах раздельно для матрицы и металла зоны осевой ликвации. Сущность методики состоит в следующем: на ударных (разрывных) образцах, вырезанных в z-направлении, после их разрушения, методами оптической или электронной фрактографии измеряют долю площади излома, прошедшего через зону осевой ликвации. Она по внешнему виду легко отличима от разрушения по основному металлу. Затем находят аналитическую зависимость механической характеристики от доли площади разрушения, прошедшего по ликвационной зоне. Экстраполяция полученных уравнений типа $y=f(x)$, где y – искомая механическая характеристика; x – доля площади излома, прошедшего через зону осевой ликвации, позволяет определить структурно-чувствительные (относительное сужение и ударную вязкость) свойства стали в z-направлении как для металла в зоне осевой ликвации ($x=100\%$), так и основного металла ($x=0$). В табл.4 приведены результаты, полученные с применением разработанной методики по определению механических характеристик проката толщиной 58,5 мм в z-направлении после обработки расплава различными лигатурами.

Из анализа таблицы 4 видно, что максимальное влияние на структурно-чувствительные свойства толстолистового проката в z-направлении достигается при обработке расплава по 4-му

варианту, т.е. порошковой проволокой с наполнителем из РЗМ с Nb на Fe-Si основе. Это хорошо коррелирует с результатами определения коэффициентов ликвации и степени загрязненности осевой зоны неметаллическими включениями после различных вариантов обработки

Таблица 4 – Механические (структурно-чувствительные) свойства стали металла в зоне осевой ликвации и основного металла стали 09Г2С в z-направлении

| Состав лигатуры | Структурно-чувствительные характеристики* | |
|--------------------------|---|--|
| | ψ , % | KCV ₂₀ , МДж/м ² |
| Без обработки | <u>6,9 – 8,8</u> 38,4-43,6 | <u>0,05 – 0,07</u> 0,74-0,95 |
| | | |
| СК-25 | <u>22,1 – 24,4</u> 60,2-64,8 | <u>0,12 – 0,15</u> 0,88-1,06 |
| | | |
| СК-25 + РЗМ (1:1) | <u>25,3 – 29,6</u> 68,8-78,9 | <u>0,14 – 0,18</u> 1,03-1,12 |
| | | |
| РЗМ с Nb на Fe-Si основе | <u>32,6 – 34,4</u> 72,2-76,8 | <u>0,17 – 0,22</u> 1,11-1,25 |
| | | |

*) – минимальные и максимальные значения по серии из 3-х плавок на каждый из вариантов; числитель – свойства металла зоны осевой ликвации; знаменатель – основной металл.

Выводы

Наиболее эффективным по уровню усвоения легирующих элементов и влиянию на структуру и свойства стали в z-направлении является ввод порошковой проволоки с наполнителем (РЗМ с Nb на Fe-Si основе) в область стопора промковша МНЛЗ.

Показано, что предлагаемый способ обработки позволяет в 1,5-3,0 раза снизить степень ликвации вредных примесей, существенно уменьшить загрязненность стали неметаллическими включениями и в 3,1 – 4,3 раза увеличить значения структурно-чувствительных свойств (KCV_z и ψ_z) металла осевой зоны в z-направлении при одновременном повышении механических свойств в основном металле на 15-20 %.

Перечень ссылок

1. Яеойский В.И. Неметаллические включения и свойства стали / В.И. Яеойский, Ю.И.Рубенчик., А.П. Окенко. – М.: Металлургия, 1989. – 176 с.
2. Структура и свойства в направлении толщины проката непрерывнолитой стали, обработанной SiCa и РЗМ / И.Л. Бродецкий, В.П. Харчевников, Б.Ф. Белов и др. // МиТОМ. – 1990. – №10. – С. 41 – 46.
3. Обработка конструкционной стали РЗМ и силикокальцием с целью повышения ее качества в z-направлении / В.П. Харчевников, И.Л. Бродецкий И.Л., А.И. Троцан и др. // Труды 3-го Международного конгресса сталеплавильщиков. – 1996. – С. 364 – 368.
4. Влияние кальция в зоне осевой ликвации на свойства стали 15ГБ в направлении толщины проката / И.Л. Бродецкий, Л.А. Позняк, А.И. Троцан, А.И. Иченко // Процессы литья. – 2002. – №3. – С. 77 – 82.
5. Подавление осевой неоднородности в непрерывнолитой стали путем ее модифицирования плакированным порошковым модификатором / В.П. Харчевников, И.Л. Бродецкий, А.И. Троцан и др. // Металлург. – №3. – 2002. – С. 48 – 51.
6. Патент 20369 Украина МПК 7 G01 N33/20. Способ определения химического состава и коэффициентов ликвации в осевой зоне металла, полученного методом непрерывного литья / Бродецкий И.Л., Крейденко Ф.С., Троцан А.И. и др. Опубл. 15.01.2007, Бюл. №1.
7. Патент 5206 Украина, МПК 7 G01 N3/30. Способ определения механических свойств металла зоны осевой ликвации толстолистового проката/ Бродецкий И.Л, Троцан А.И., Крейденко Ф.С. и др. Опубл.15.02.2005, Бюл. №2.

Рецензент А.М.Скребцов
д-р техн. наук, проф. ПГТУ.

Статья поступила 09.01.2007