

## Металлургическое производство

*New type of investigation of pollution with oxide non-metallic inclusions of rolled wire for metal cord production is examined.*

Н. В. ДУБОВЕЦ, Ж. Н. БАНЬКОВА, РУП «БМЗ»

УДК 669.

# НОВЫЙ ВИД ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ОКСИДНЫМИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ КАТАНКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛОКОРДА

### Введение

Характерной особенностью таких газовых примесей, как кислород, является их достаточно высокая растворимость в жидком металле. Это служит причиной выделения в процессах охлаждения и кристаллизации избыточных оксидных фаз – неметаллических включений, влияющих на служебные свойства сталей и сплавов.

Во многих работах показано, что наиболее опасными для стали под металлокорд являются включения оксида алюминия (корунд), алюмосиликата (муллит), магнезиальной шпинели и др., имеющие более низкий коэффициент теплового расширения, чем сталь и существенно влияющие на механические свойства.

Технологические свойства стали для производства металлокорда определяются ее способностью к деформации, которая во многом зависит от количества, типа распределения неметаллических включений. Поэтому оценка загрязненности неметаллическими включениями катанки играет существенную роль для прогнозирования ее технологичности при изготовлении металлокорда и механических свойств.

### Контроль неметаллических включений в катанке для металлокорда на РУП «БМЗ»

1. Металлографические исследования, указывающие на наиболее типичные неметаллические включения для конкретного образца катанки, осуществляются с помощью оптического микроскопа на продольных и поперечных образцах.

2. Методом электронно-зондового микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа с рентгеновским микроанализатором (РЭМ с РМА) контролируются оксидные неметаллические включения.

Метод электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) заключается в регистрации детектором интенсивности характеристического рентгеновского излучения, возникающего при бомбардировке образца пучком ускоренных электронов, что позволяет определить химический (элементный) состав в точке взаимодействия электронов с веществом. Образцы для анализа готовятся в виде полированного шлифа на основе фенольной электропроводящей смолы.

Согласно методике, на РЭМ с РМА определяются количество, размер и химический состав оксидных неметаллических включений размером  $\geq 1$  мкм в поперечных образцах катанки диаметром 5,5 мм. Результаты исследования обрабатываются и по полученным значениям строится тройная диаграмма  $Al_2O_3-SiO_2-(CaO+MgO+MnO)$  в виде треугольника, разбитого на три области (А, В, С) (рис. 1). В области А и В попадают включе-

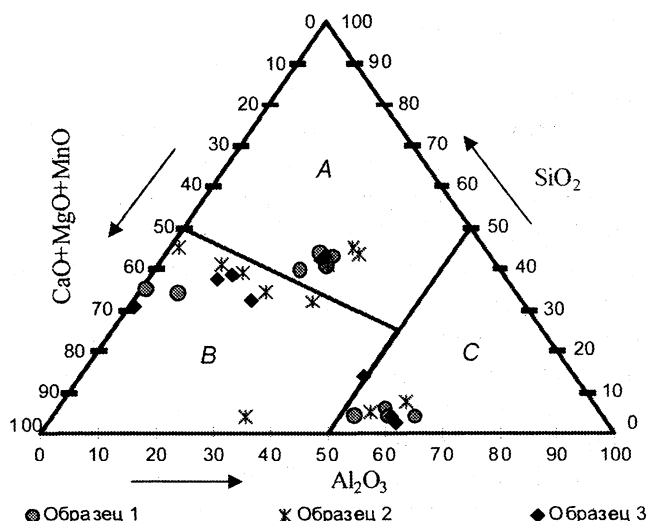


Рис. 1. Треугольная диаграмма распределения оксидных включений по химическому составу

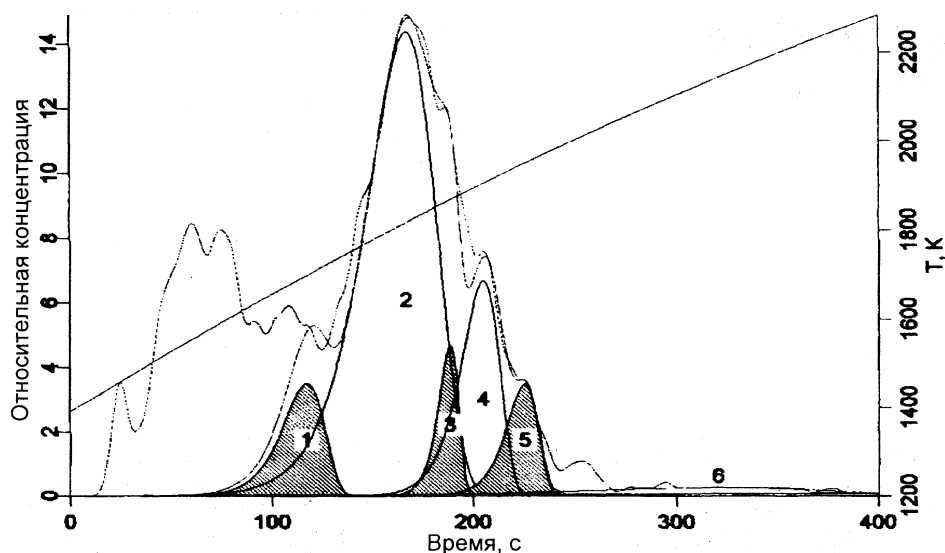


Рис. 2. Эвалограмма ФГА

ния с концентрацией  $Al_2O_3 < 50\%$  (включения кварцевого стекла, силикаты переменного состава, многофазные включения переменного состава), а в область С – с концентрацией  $Al_2O_3 > 50\%$  (оксиды алюминия, алюмосиликаты, алюминаты кальция, магнезиальные шпинели). При попадании включений в область С возрастает риск увеличения обрывов при свивке металлокорда. Также методика позволяет определить плотность распределения неметаллических включений в поперечном сечении катанки, распределение их по размеру.

Результаты ЭЗМА – характеристика для назначения катанки в производство металлокорда.

Анализ выполняется на сложном оборудовании и является достаточно затратным и продолжительным по времени, а каждое предприятие стремится к снижению себестоимости своей продукции. Поэтому поиск экспрессных и экономичных видов исследования на сегодня является актуальной задачей.

Одним из таких видов исследования служит фракционный газовый анализ.

**Фракционный газовый анализ.** В последнее время в промышленности нашли широкое применение методы экспресс-контроля газовых примесей. В работах [2, 3] было показано, что при восстановительном плавлении в условиях монотонного нагрева (фракционном газовом анализе) доступны для контроля параметры кривой скорости выделения  $CO$  из расплава, которые имеют непосредственное отношение к фазовому составу оксидных включений.

В ИМИМ им. Байкова были разработаны расчетные алгоритмы, реализованные в оригинальном программном обеспечении «OxSeP», встроенном в анализатор TC-436 фирмы LECO. Данное

программное обеспечение позволяет вычислять теоретические термодинамические температуры, при которых в процессе фракционного газового анализа (ФГА) восстанавливаются оксиды (неметаллические включения) в железоуглеродистой матрице с учетом концентрации легирующих элементов и раскислителей в стали. С помощью ФГА можно экспрессно определить средний фазовый состав и количество кислорода в основных группах оксидных включений. При этом массовая доля кислорода, находящегося в форме оксидов некоторого химического состава, определяется через площадь пика на кривой газовой выделенности  $CO_2$  – эвалограмме (кинетическая зависимость аналитического сигнала от заданного режима нагрева печи) (рис. 2).

Метод ФГА основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода.

Методика проведения анализа заключается в следующем. Металлический образец массой 1–3 г помещается в графитовый тигель в печь анализатора, где нагревается согласно заданному режиму в потоке газа-носителя (гелия). В контакте с графитовым тиглем образец плавится, насыщаясь углеродом, который взаимодействует с растворенным в металле кислородом и восстанавливает оксидные включения с образованием монооксида углерода. Газообразные продукты реакции вымываются из печи потоком гелия. В колонке с оксидом меди происходит доокисление  $CO$  до  $CO_2$  при  $400\text{ }^\circ C$ , далее поток попадает в анализатор, где регистрируется скорость поступления  $CO_2$  методом молекулярной абсорбционной спектроскопии в инфракрасной области.

**Постановка задачи.** Оценить возможность контроля оксидных неметаллических включений в катанке для металлокорда методом фракционно-газового анализа.

**Проведение эксперимента и обсуждение результата.** Для сравнительных исследований оксидных неметаллических включений использовали методы электронно-зондового микроанализа и ФГА. Были отобраны образцы 41 плавки высокоуглеродистой катанки для металлокорда диаметром 5,5 мм производства РУП «БМЗ».

Преимущества и недостатки методов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Преимущества и недостатки методов

Метод исследования	Предмет анализа	Подготовка образца и время анализа	Преимущества	Недостатки
ЭЗМА	Шлиф	2–3 ч	Локальность Анализ состава и морфологии включений	Влияние качества шлифа Субъективность результатов
ФГА	Образец 1–3 г	20 мин	Высокая точность определения Простота выполнения Экспрессность	Только интегральные характеристики

Электронно-зондовый микроанализ выполняли на растровом электронном микроскопе Cambridge Stereoscan 200 с рентгеновским микроанализатором EDS LINK AN 10000. Анализ проводили на 3–5 поперечных образцах каждой из отобранных плавки. Подсчет включений выполняли по 50–105 полям зрения при увеличении 500.

ФГА осуществляли на приборе ТС-436 LECO по трем параллельным образцам каждой из отобранных плавки. Массу образца для анализа выбирали в пределах 3 г.

В качестве примера приведем результаты исследования плавки № 307861 стали марки 80. Методом электронно-зондового микроанализа были получены следующие результаты: максимальная плотность включений – 591 вкл/см<sup>2</sup>, средняя плотность – 463 вкл/см<sup>2</sup>, плотность в зоне С –

140 вкл/см<sup>2</sup>, что составило 30% от общего числа найденных включений, максимальный размер обнаруженного включения 9 мкм. Включения, попавшие в зону С, это алюмосиликаты, магнетитовая шпинель.

Методом ФГА было определено, что общая концентрация кислорода в оксидных включениях 12,3 ppm, во включениях (алюминатах), влияющих на обрывность корда, – 10 ppm, что составило 81% от общего кислорода. Эвалограмма ФГА для исследуемой плавки приведена на рис. 2. Оценка характеристических температур начала восстановления для плавки № 307861 с учетом ее химического состава показывает, что пики 1, 5, 6 соответствуют включениям силикатов переменного состава с различным содержанием алюминия. Температуры начала восстановления пиков 2–4 соответствуют включениям алюминатов. При этом основной пик 2 (7,4 ppm) был идентифицирован как алюмосиликат.

По данным исследования плавки № 307861, можно отметить, что результаты ФГА и ЭЗМА подтверждают высокую концентрацию алюминатов.

Все плавки, отобранные для эксперимента, анализировали подобным образом. Результаты исследования приведены на рис. 3 в виде соотношения между долей кислорода, связанного в алюминатах, и долей алюминатов в зоне С.

Исходя из полученных значений, можно сделать вывод о существовании некой корреляции между результатами анализов обоих методов. Различие объясняется тем, что результаты электронно-зондового микроанализа зависят от вероятности попадания включений на исследуемую поверхность. Причем крупные включения содержат основное количество кислорода. Также в процессе ЭЗМА не учитываются включения менее 1 мкм. Разные источники утверждают, что включения менее 1 мкм в плавках достигают порядка 80%.

Необходимо отметить, что в ходе работы возникли сложности с идентификацией включений по результатам ФГА. Таблица температур восстановления оксидов и расчетных температур для конкретного состава стали, предложенная в ори-

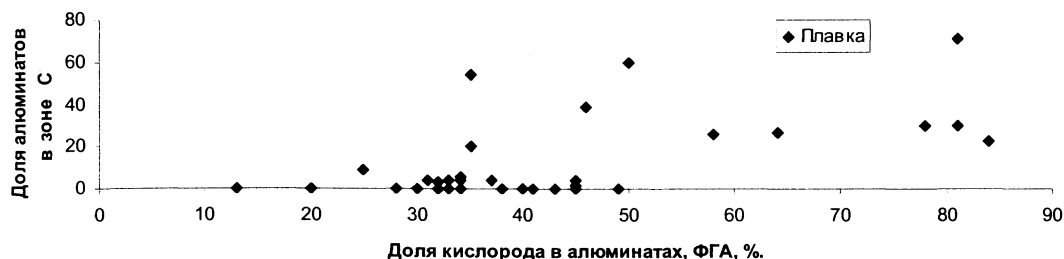


Рис. 3. Соотношение между долей кислорода, связанного в алюминатах, и долей алюминатов в зоне С

Таблица 2. Результаты исследования плавков

Номер плавки	Результаты ЭЗМА			Результаты ФГА
	средняя плотность включений, вкл/см <sup>2</sup>	максимальная плотность включений, вкл/см <sup>2</sup>	максимальный размер включений, мкм	общий кислород во включениях, ppm
307934	325	455	5	17,6
303292	170	273	5	13,4
305450	303	367	4	15,1
306104	2035	3030	24	47,5
Ст1сп	4261	6494	89	343

гинальном программном обеспечении «OxSeP», содержит химические формулы одно- и двухфазных оксидов, которые не могут в полной мере характеризовать включения, находящиеся в кордовой стали. Таким образом, идентификация включений носит предположительный характер. Также методом ФГА ни разу не удалось идентифицировать оксид  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  из-за отсутствия характерного пика, хотя результаты ЭЗМА указывают на наличие частиц такого состава в исследуемых плавках.

В процессе исследований было обнаружено, что в большинстве случаев, чем выше общая концентрация кислорода, тем больше плотность включений или их размеры, или то и другое. Для подтверждения этого факта была исследована плавка стали Ст1сп с высокой плотностью и размером неметаллических включений. Результаты исследования некоторых плавков приведены в табл. 2.

#### Выводы

1. В процессе исследования обнаружена связь между общей концентрацией кислорода и плотностью включений. Чем выше концентрация кислорода, связанного в оксидных неметаллических включениях, тем больше плотность включений либо их размер.

2. Для внедрения метода ФГА в решение производственных задач требуется доработка таблицы температур восстановления оксидов и расчетных температур для конкретного состава стали, предложенной в программном обеспечении «OxSeP» для более четкой расшифровки пиков эвалограммы.

3. Для получения достоверной и объективной информации о чистоте стали по оксидным неметаллическим включениям, об их качественных и количественных характеристиках необходимо совместное использование методов электронно-зондового микроанализа и фракционного газового анализа.