

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт  
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской  
академии наук и федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования "Национальный  
исследовательский технологический университет "МИСиС"**

На правах рукописи



**ГОРКУША ДМИТРИЙ ВИТАЛЬЕВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ВЫПЛАВКИ И КОВШЕВОЙ  
ОБРАБОТКИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ КЛАССА IF ДЛЯ  
ГЛУБОКОЙ ВЫТЯЖКИ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА  
ПРОДУКЦИИ**

**Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов**

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Научный руководитель:  
Академик РАН, Доктор технических наук,  
Григорович Константин Всеволодович**

**Москва – 2022**

## Оглавление

|   |    |
|---|----|
| Общая характеристика работы .....   | 6  |
| Глава 1 .....   | 11 |
| 1. Аналитический обзор литературы .....   | 11 |
| 1.1. Обзор сталей применяемых при производстве автомобилей. Стали класса IF и IF-BF. Пути достижения упрочнения стали при сушке ..... | 11 |
| 1.1.1. Определение эффекта упрочнения при сушке.....  | 12 |
| 1.1.2. Методы определения и факторы наличия ВН эффекта .....  | 14 |
| 1.1.3. Факторы, влияющие на величину упрочнения при сушке .....   | 15 |
| 1.1.3.1. Влияние содержания углерода эффективного .....   | 15 |
| 1.1.3.2. Влияние легирующих элементов .....   | 16 |
| 1.1.3.2.1. Легированные титаном IF-ВН стали.....  | 16 |
| 1.1.3.2.2. Легированные ниобием IF-ВН стали .....   | 17 |
| 1.1.3.2.3. Совместное легирование титаном и ниобием IF-ВН стали....   | 18 |
| 1.1.3.3. Влияние размера зерна .....  | 18 |
| 1.1.4. Требования предъявляемые к IF-ВН сталям.....   | 20 |
| 1.1.5. Мировой опыт производства IF и IF-ВН сталей.....   | 20 |
| 1.2. Неметаллические включения в IF и IF-ВН сталях. ....  | 23 |
| 1.2.1. Влияние неметаллических включений на качество IF сталей и технологичность производства.....                                    | 24 |
| 1.2.1.1. Дефекты холоднокатаного листа сталей класса IF.....  | 24 |
| 1.2.1.2. Технологичность производства – «зарастание» сталеразливочных стаканов .....  | 25 |
| 1.2.1.2.1. Морфология включений оксида алюминия .....   | 27 |
| 1.2.1.2.2. Сверхнизкоуглеродистые стали микролегированные титаном .....   | 28 |
| 1.2.2. Модификация неметаллических включений кальцием .....   | 31 |
| 1.3 Различные методы анализа неметаллических включений .....  | 35 |
| 1.3.1. Экспрессные методы для анализа неметаллических включений в стали.....  | 36 |
| 1.3.1.1. Металлография и микро рентгеноспектральный анализ .....  | 36 |

|  |    |
|--|----|
| 1.3.1.2. Методы мокрой химии при анализе НВ .....  | 37 |
| 1.3.1.3. Методы газового анализа .....   | 37 |
| 1.3.1.4. Метод оптической эмиссионной спектроскопии с<br>дискриминационным анализом (PDA) для определения неметаллических<br>включений .....                 | 38 |
| 1.3.4. Предельные концентрации вредных элементов в сталях и<br>сравнительный анализ различных методов определения неметаллических<br>включений .....         | 39 |
| 1.4. Комбинация методов фракционного газового анализа и<br>электролитического растворения для всесторонней оценки неметаллических<br>включений .....         | 42 |
| 1.5 Постановка цели и задач работы .....   | 43 |
| Глава 2 .....  | 46 |
| 2. Определение состава и морфологии неметаллических включений<br>комбинацией методов фракционного газового анализа и электролитического<br>растворения ..... | 46 |
| 2.1. Материалы для исследования .....  | 47 |
| 2.2. Электролитическое растворение образцов с последующим<br>анализом НВ на сканирующем электронном микроскопе .....   | 48 |
| 2.3. Исследование образцов методом фракционного газового анализа   | 54 |
| 2.4. Анализ результатов определения НВ в экспериментальных<br>образцах методами ЭР и ФГА .....   | 60 |
| 2.5. Выводы по главе 2 .....   | 65 |
| Глава 3 .....  | 67 |
| 3. Изменение содержания различных типов неметаллических<br>включений в процессе внепечной обработки низкоуглеродистой стали класса<br>IF .....               | 67 |
| 3.1. Описание методов и методик исследований .....   | 67 |
| 3.2 Анализ образования и модификации неметаллических включений<br>на предприятии 1 (без модификации кальцием) .....  | 69 |
| 3.2.1. Отбор проб для исследований по технологической цепочке<br>предприятие 1 .....   | 69 |
| 3.2.2. Анализ проб .....   | 69 |
| 3.2.2.1. Металлографический анализ шлифов .....  | 70 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.2.2.2. Оже-электронная спектроскопия .....  | 71  |
| 3.2.2.3. Метод электролитического растворения и анализ включений на растровом электронном микроскопе.....                                 | 75  |
| 3.2.2.4. Исследование образцов по методике ФГА.....   | 83  |
| 3.2.2.5. Результаты анализа НВ в пробах методами электролитического растворения и фракционного газового анализа .....                     | 84  |
| 3.2.3. Выводы по результатам анализа НВ в пробах металла отобранных по ходу внепечной обработки для предприятия 1 .....                   | 87  |
| 3.3. Анализ образования и модификации неметаллических включений на предприятии 2 (с модификацией кальцием).....                           | 88  |
| 3.3.1. Отбор проб для исследований по технологической цепочки предприятие 2 .....   | 88  |
| 3.3.2. Анализ проб .....  | 89  |
| 3.3.2.1. Анализ образцов на сканирующем электронном микроскопе ..   | 89  |
| 3.3.2.2. Результаты исследования образцов методом фракционного газового анализа .....   | 96  |
| 3.3.3. Выводы по результатам анализа НВ в пробах металла отобранных по ходу внепечной обработки для предприятия 2 .....                   | 98  |
| 3.4. Выводы по главе 3 .....  | 98  |
| Глава 4.....  | 101 |
| 4. Исследование ключевых параметров достижения ВН эффекта в сверхнизкоуглеродистых сталях для глубокой вытяжки.....                       | 101 |
| 4.1. Результаты экспериментов и обсуждение.....   | 101 |
| 4.1.1. Влияние содержания углерода эффективного и общего содержания углерода и азота на наличие и величину ВН-эффекта в IF-ВН сталях..... | 101 |
| 4.1.2. Влияние легирующих элементов .....   | 104 |
| 4.1.2.1. Расчет системы легирования IF-ВН стали для получения заданного содержания растворенного углерода .....                           | 104 |
| 4.1.2.2. Предлагаемая система легирования.....  | 107 |
| 4.2. Анализ влияния размера зерна на наличие площадки текучести .   | 108 |
| 4.3 Предложения по оптимизации технологии выплавки, внепечной обработки и легирования при производстве сталей класса IF и IF-ВН.....      | 111 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.3.1 Действующая технология выплавки стали класса IF на предприятии 1 .....                            | 111 |
| 4.3.2. Обезуглероживание стали на циркуляционном вакууматоре ....                                       | 115 |
| 4.3.3. Расчет комплексного раскисления стали класса IF .....  | 118 |
| 4.3.4. Предлагаемая схема корректировки технологии выплавки и внепечной обработки стали класса IF ..... | 125 |
| 4.4 Выводы по главе 4.....  | 132 |
| Выводы по работе .....  | 134 |
| Список литературы: .....  | 138 |

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность темы.**

Разработка новых более совершенных материалов для автомобильной промышленности позволяет производить более легкий кузов без потери прочностных характеристик конструкции. Это стало возможным благодаря созданию и последующему внедрению в производство таких марок стали как IF (Interstitial Free) – стали без свободных атомов внедрения и IF-ВН (Bake Hardening) – стали с упрочнением при горячей сушке. Поэтому совершенствование научных основ и технологических параметров достижения стабильного высокого качества сталей для глубокой вытяжки является актуальной задачей. В работе приведен краткий обзор истории появления IF стали и современное состояние производства IF стали в России. Изучение состояния вопроса показало, что стали класса IF производятся на предприятиях по различным технологическим схемам, в зависимости от наличия того или иного оборудования, однако обработка расплава на циркуляционном или камерном вакуумматорах является обязательной составляющей любой технологии. Качество произведенной стали зависит от многих параметров, одним из которых для IF-ВН сталей является достижение ВН-эффекта. В работе проведено исследование ключевых параметров достижения ВН эффекта в сверхнизкоуглеродистых сталях для глубокой вытяжки. Другим важнейшим критерием качества для сталей класса IF и IF-ВН - является чистота металла по неметаллическим включениям (НВ), которые негативно влияют на пластические свойства материала, приводят к образованию поверхностных дефектов плоского проката и снижают технологичность производства из-за уменьшения скорости разливки стали, так как вызывают «зарастание» сталеразливочных стаканов. В работе представлены результаты исследования содержания, состава, размеров и морфологии неметаллических включений в пробах металла отобранных на всех этапах технологического процесса производства стали класса IF и IF-ВН методами количественного металлографического анализ шлифа,

электролитического растворения (ЭР) с последующим рентгеновским микроанализом выделенных включений, Оже-электронной спектрометрии, фракционного газового анализа (ФГА). В результате анализа включений в исследованных образцах на сканирующем электронном микроскопе по морфологическим признакам выделены характерные типы включений, которые снижают эксплуатационные свойства и прочностные характеристики IF и IF-ВН сталей. Результаты анализа неметаллических включений в пробах металла, полученных методом ЭР и растровой электронной микроскопии находятся в хорошем соответствии с результатами определения оксидных неметаллических включений методом ФГА. Методом фракционного газового анализа показана динамика изменения содержания различных типов оксидных неметаллических включений в металле по ходу внепечной обработки стали. Показано, что применение метода ФГА позволяет проводить анализ причин образования НВ в металле и вносить корректирующие операции в технологический процесс.

Целью настоящей работы было исследование и оптимизация технологии внепечной обработки IF и IF-ВН сталей для стабильного достижения ВН-эффекта и снижения негативного влияния неметаллических включений, влияющих на механические и коррозионные свойства металла, на технологичность производства и качество готовой продукции. Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- 1) На образцах металла промышленных плавов, проведены исследования и установлены ключевые параметры достижения ВН эффекта в сверхнизкоуглеродистых сталях для глубокой вытяжки и предложены параметры промышленной технологии, обеспечивающие достижение стабильного качества конечного продукта.

- 2) Методами количественной металлографии, электролитического растворения образцов (ЭР) с последующим рентгеновским электрон-

зондовым микроанализом (ЭЗМА) выделенных неметаллических включений на растровом электронном микроскопе, Оже-электронной спектрометрии и фракционного газового анализа (ФГА) проведены исследования содержания, состава, размеров и морфологии неметаллических включений (НВ) в пробах металла отобранных на этапах выплавки, внепечной обработки, разлива по всей технологической цепочке производства стали класса IF.

3) Предложена и реализована комбинация методов ФГА и ЭР ЭЗМА для исследования количественного и качественного состава неметаллических включений и оценки чистоты сталей по неметаллическим включениям.

4) Проведены расчеты комплексного раскисления стали кальций содержащими лигатурами для модифицирования неметаллических включений с целью снижения их вредного влияния на технологичность процесса и качество готовой продукции. Сформулированы технологические параметры ввода кальция для модифицирования неметаллических включений.

5) Проведено изучение динамики изменения содержания различных типов оксидных неметаллических включений по ходу внепечной обработки и разлива стали для глубокой вытяжки на двух Российских металлургических предприятиях. Применение метода ФГА для анализа причин образования НВ в металле позволило разработать корректирующие мероприятия в технологическом процессе по предотвращению затягивания разливочных стаканов в процессе непрерывной разлива.

6) Проведенный анализ технологии выплавки и внепечной обработки IF и IF-ВН сталей на отечественных предприятиях позволил сформулировать рекомендации для оптимизации технологии для стабильного получения IF ВН стали заданного состава и высокого качества.



### **Научная новизна.**

В работе получены следующие новые научные результаты:

1) Определены ключевые технологические параметры достижения ВН – эффекта в сталях класса IF, выявлены оптимальные диапазоны значений  $C_{эфф}$ , общего углерода, азота, а также определено влияние размера зерна.

2) Впервые разработан и практически реализован метод количественного определения неметаллических включений различных типов совместным применением двух методов анализа неметаллических включений: фракционного газового анализа (ФГА) и электролитического растворения с последующим микрорентгеноспектральным анализом НВ на растровом электронном микроскопе (ЭР ЭЗМА). Разработанный метод исследований позволил доказать ключевую роль включений оксидов титана на процессы зарастания разливочных стаканов.

3) С применением методов ФГА и ЭР ЭЗМА количественно определено влияние различных технологических операций на формирование, модифицирование и удаление неметаллических включений различных типов в раскисленных алюминием сталях. Впервые количественно определено влияние операций разливки на рафинирование металла от неметаллических включений.

4) Впервые показано, что по результатам анализа образцов металла методом ФГА возможно прогнозировать вероятность затягивания сталеразливочных стаканов при разливке сталей класса IF, по пикам кривой газовыделения.

### **Практическая значимость работы.**

1) Разработанный метод определения количественного и качественного состава неметаллических включений комбинацией двух методов ФГА и ЭР ЭЗМА успешно использован для исследования промышленных образцов IF сталей и проходит апробацию для анализа других марок стали.

2) Ключевые параметры достижения ВН – эффекта при производстве IF-ВН стали и рекомендуемые диапазоны значений Сэфф, углерода, азота реализованы в практике производства IF-ВН сталей на двух отечественных предприятиях.

3) Проведенный анализ технологии выплавки и внепечной обработки IF и IF-ВН сталей на отечественных предприятиях позволил сформулировать рекомендации для корректировки промышленной технологии производства IF ВН стали с стабильным получением заданного состава и высокого качества.

Практическая значимость подтверждается полученной справкой от ПАО «Северсталь» об использовании результатов диссертационной работы в условиях ПАО «Северсталь».

#### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 20 научных работы: 5 статей опубликованы в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Результаты работы доложены на 14 международных и Российских научных конференциях.

#### **Объем и структура диссертации.**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы из 118 наименований. Работа изложена на 151 странице машинописного текста, содержит 57 рисунков и 21 таблицу.

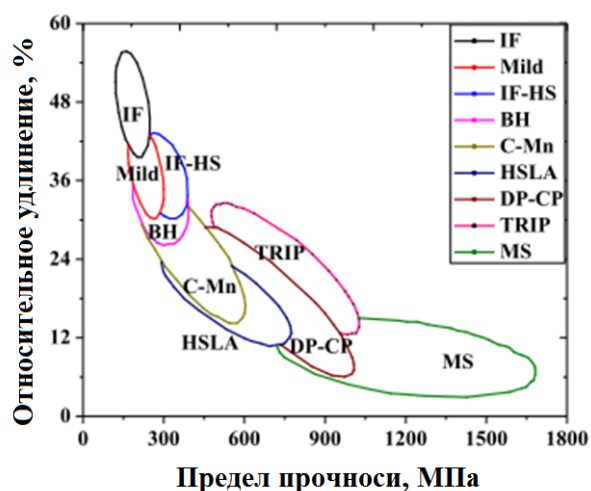
# Глава 1

## 1. Аналитический обзор литературы

### 1.1. Обзор сталей применяемых при производстве автомобилей. Стали класса IF и IF-BF. Пути достижения упрочнения стали при сушке

Производителям автомобилей необходимо соблюдать строгие нормы по безопасности и экологии. Одним из способов достижения данных целей является увеличение объема использования высокопрочных тонколистовых сталей при производстве автомобилей. К современным сталям, применяющимся в автомобилестроении, относят представленный ниже ряд сталей [1]:

- IF – сталь без свободных атомов внедрения;
- IF-HS – высокопрочная сталь без свободных атомов внедрения;
- Mild - Мягкая углеродистая сталь;
- BH – сталь с термоупрочнением;
- C-Mn - Марганцовистая сталь;
- HSLA - Низколегированная сталь повышенной прочности;
- TRIP - Метастабильная высокопрочная аустенитная сталь с высокой пластичностью;
- DP-CP - Двухфазные ферритомартенситные стали и многофазные стали;
- MS - Мартенситная сталь.



Автопроизводители при выборе материалов для производства деталей кузова автомобиля основываются на характеристиках, гарантирующих безопасность эксплуатации автомобилей, таких как: уровень прочности и пластичности, свариваемость, себестоимость [2,3]. Например, для производства внешних деталей кузова автомобиля требуется очень хорошая пластичность и поэтому используются IF стали (Interstitial Free – стали без свободных атомов внедрения), которые являются сверхнизкоуглеродистыми (содержание углерода в стали менее 30 ppm). Стали IF характеризуются высокой пластичностью и равномерным удлинением при штамповке. Сталь класса IF-ВН позволяет повышать прочность изготовленных из нее деталей за счет искусственного старения стали [4,5]. Аббревиатура ВН расшифровывается как *bake hardening* - эффект термоупрочнения стали при горячей сушке кузова автомобиля после покраски. Для проявления эффекта упрочнения стали при сушке, химический состав стали должен регулироваться таким образом, чтобы в стали оставалось 15-25 ppm *углерода эффективного* ( $C_{эфф}$ ) [6,7]. Углерод эффективный – это свободный углерод в матрице  $\alpha$ -Fe, превышающий предел растворимости углерода для данной (комнатной) температуры. Повышение прочности за счет упрочнения стальных деталей при сушке позволяет производителям использовать более тонкий стальной лист при производстве автомобильных кузовов без понижения уровня безопасности для водителя и пассажиров, что приводит к снижению массы всего автомобиля и уменьшению выбросов CO при его эксплуатации за счет сокращения расхода топлива [8].

### **1.1.1. Определение эффекта упрочнения при сушке**

Сталь IF-ВН - Interstitial Free - bake hardening является термоупрочняемой сталью. При производстве автомобилей, для внешних деталей кузова достигается повышение прочности при низкотемпературном

(200°C) нагреве во время сушки нанесенных на кузов лакокрасочных покрытий. Для получения такого эффекта нет необходимости в каких-либо дополнительных агрегатах на сборочном конвейере. Увеличение прочности достигается за счет соответствующего состава сплава при существующей технологии производства автомобилей. Фазовый состав металла стального листа IF-BH стали после холодной прокатки представляет собой твердый раствор углерода в  $\alpha$ -Fe. В процессе холодной деформации в металле образуются дислокации, при этом, за счет механического упрочнения повышается предел прочности. После нанесения лакокрасочных покрытий на готовой корпус автомобиля следует этап горячей сушки лакокрасочных покрытий в печи с температурой около 200°C. В процессе диффузии атомы углерода, находящиеся в твердом растворе  $\alpha$ -Fe закрепляются на дислокациях, за счет этого процесса искусственного старения предел прочности стальных деталей может увеличиться еще на 30 – 60 МПа [3,9-11] (рисунок 2).

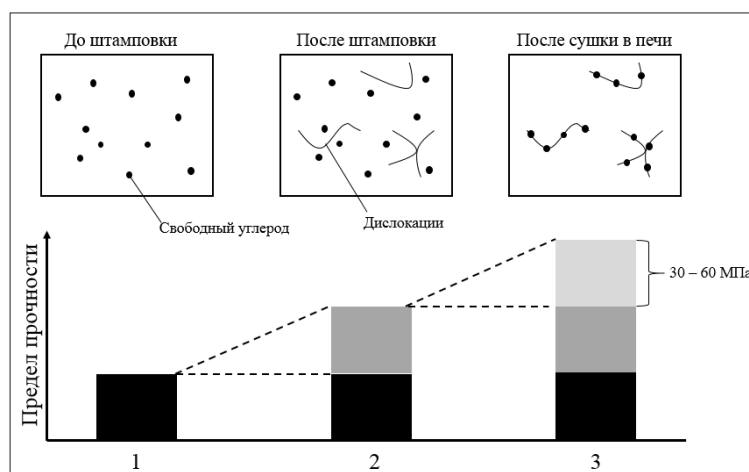


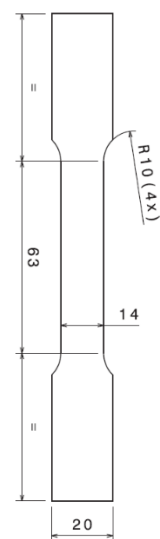
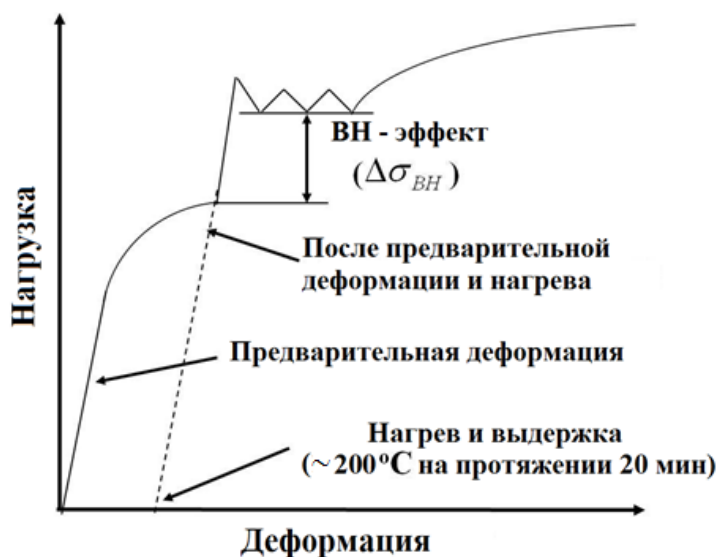
Рисунок 2. Схема процесса упрочнения IF-BH стали.

Одним из основных требований, предъявляемых к маркам стали IF-BH, является их "срок годности". Сталь не должна подвергаться старению и ухудшать свои свойства при транспортировке и хранении до конечного пользователя. Для автопроизводителей минимальный "срок годности" составляет не менее 3 месяцев. Данным параметром можно управлять,

контролируя концентрацию атомов внедрения углерода и азота. Так как диффузия азота в места дислокаций происходит даже при комнатных температурах [6], весь азот стараются связать в виде AlN и TiN и удалить из твердого раствора, а величиной ВН-эффекта управлять только за счет содержания растворенного углерода [12]. Содержание  $C_{эфф}$  имеет ключевое значение при достижении ВН-эффекта. Сталь IF-ВН должна содержать строго заданное содержание углерода, чтобы ВН-эффект проявлялся на заданном этапе технологического производства, а именно при горячей сушке лакокрасочных покрытий на готовых деталях кузова автомобиля.

### 1.1.2. Методы определения и факторы наличия ВН эффекта

Величину ВН эффекта измеряют на образцах, которые растягивают на 2% при комнатной температуре. Затем с образцов снимают нагрузку, выдерживают при заданной температуре (около 200°C) в течение 20 минут и затем снова подвергают испытаниям на растяжение при комнатной температуре. Разница между нижним пределом текучести после старения и напряжением течения в отсутствие нагрузки, которая присутствует из-за деформационного старения или ВН эффекта является величиной  $\Delta\sigma$  и определяет величину ВН-эффекта.



(а)

(б)

Рисунок 3. Определение величины ВН эффекта на образцах: (а) - типичная диаграмма растяжения для образца IF-ВН стали [13] (б) – типичный образец для испытаний на растяжение [14].

Для проявления ВН эффекта, должны выполняться следующие условия [15,16]:

1. В стали должны присутствовать подвижные дислокации;
2. В стали должна быть достаточная концентрация растворенных атомов внедрения, чтобы зафиксировать эти дислокации;
3. Растворенные атомы внедрения должны быть подвижными при температуре сушки лакокрасочных покрытий;
4. Восстановление дислокации должно быть достаточно медленным, чтобы предотвратить размягчение стали (снижение прочности).

### **1.1.3. Факторы, влияющие на величину упрочнения при сушке**

#### **1.1.3.1. Влияние содержания углерода эффективного**

Содержание  $C_{эфф}$  в растворе  $\alpha$ -Fe является главным фактором, определяющим наличие и величину ВН-эффекта. Растворенный углерод закрепляется на дислокациях при температуре сушки лакокрасочных покрытий тем самым вызывая упрочнение стали. Однако, увеличение углерода от 0 до 40 ppm увеличивает ВН эффект от 40 до 70 МПа, а дальнейшее увеличение растворенного углерода не оказывает влияния на величину ВН - эффекта. [17]

Содержание  $C_{эфф}$  в стали обычно рассчитывают по формуле:

$$C_{эфф} = (C_{общ} - \frac{12[Nb]}{93} - \frac{12[Ti]}{48} + \frac{12[N]}{14}) \times 10000 \quad (1)$$

где  $C_{эфф}$  - углерод эффективный, ppm;

$C_{общ}$  – общее содержание углерода в стали, масс%;

$[Nb]$  – содержание ниобия в стали, масс%;

[Ti] – содержание титана в стали, масс%;

[N] – содержание азота в стали, масс%.

В ряде работ показано, что содержание углерода эффективного в твердом растворе  $\alpha$ -Fe, находящегося в диапазоне от 12 до 25 ppm, дает оптимальный ВН-эффект при сушке и позволяет избежать процесса старения при комнатной температуре в течение длительного времени ( $\geq 3$  месяцев) [6,7,9].

### **1.1.3.2. Влияние легирующих элементов**

#### **1.1.3.2.1. Легированные титаном IF-ВН стали**

Титан очень эффективно удаляет азот, серу и углерод, легко образуя TiN во время кристаллизации и TiS во время нагрева сляба. Оставшийся Ti связывается в TiC во время прокатки. Образование карбидов и карбосульфидов затрудняет контроль количества титана, доступного для стабилизации углерода, и, следовательно, содержания растворенного углерода. Однако эффект упрочнения при сушке может быть получен при легировании Ti в случае, если растворенный углерод останется в растворе в количестве необходимом для проявления ВН-эффекта.

Контроль общего содержания углерода на уровне 15-25 ppm и титана на уровне  $\sim 0,01\%$  позволяет получать ВН-эффект при легировании стали только титаном [18,19]. Содержание марганца должно поддерживаться на низком уровне ( $\sim 0,3\%$ ), чтобы предотвратить образование MnS вместо образования TiS, а температура подогрева сляба должна быть высокой ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ), чтобы предотвратить образование  $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ . Другой метод достижения ВН-эффекта при легировании только Ti, предполагает снижение уровня серы для минимизации образования TiS, поскольку включения TiS могут являться гетерогенными центрами зародышеобразования для TiC, что может приводить к снижению содержания растворенного углерода в



отсутствие которого ВН-эффект проявляться не будет [20]. Также снижение уровня серы до 0,005%, путем увеличения содержания марганца до 1,0% может подавлять образование  $Ti_4C_2S_2$ , оставляя растворенный углерод необходимый для проявления ВН-эффекта.

### **1.1.3.2.2. Легированные ниобием IF-ВН стали**

Ниобий является сильным карбидообразователем, который может связать углерод в виде NbC при добавлении в соответствии со стехиометрическим соотношением:  $(\%Nb) = 7,75 (\%C)$  [12]. Алюминий в данном случае связывает азот с образованием AlN, который образуется при более высоких температурах, чем Nb (C, N), поэтому весь ниобий доступен для образования карбидов. Контроль содержания растворенного углерода в легированных ниобием IF-ВН сталях может быть достигнут двумя способами. Во-первых, для стабилизации углерода может быть добавлено определенное количество ниобия, чтобы в растворе после выплавки стали оставалось строго 15-25 ppm растворенного углерода. Этот способ требует жесткого контроля химического состава стали на этапе выплавки и внепечной обработки, при этом из-за присутствия растворенного углерода в стали может снизиться ее пластичность.

Второй метод требует полной стабилизации углерода при производстве стали. Затем растворенный углерод выделяется в виде раствора NbC во время отжига. При высокотемпературном отжиге (800-850°C) и охлаждении со скоростью 420 К/с, 15-25 ppm углерода может находиться в растворе [21]. Поскольку углерод полностью стабилизируется до конца отжига, пластичность в сталях такого типа сравнима с традиционными марками IF стали. Однако такой высокотемпературный отжиг может привести к дефектам листа, таким как тепловая деформация.

Снижая уровень серы и увеличивая содержание марганца, можно предотвратить образование TiS, оставляя весь титан доступным для

стабилизации азота, таким образом не допуская образования  $Ti_4C_2S_2$ , и контролировать содержание растворенного углерода только ниобием.

### **1.1.3.2.3. Совместное легирование титаном и ниобием IF-ВН стали**

Снижая уровень серы и увеличивая содержание марганца, можно предотвратить образование  $TiS$ , оставляя весь титан доступным для стабилизации азота [12]. Таким же образом можно предотвратить образование  $Ti_4C_2S_2$ , и управлять содержанием растворенного углерода только за счет контроля содержания ниобия. Контроль содержания растворенного углерода для достижения ВН-эффекта в легированных титаном и ниобием IF-ВН сталях может быть достигнут по аналогии с легированными только ниобием IF-ВН сталями. Совместное легирование титаном и ниобием IF-ВН сталей широко исследовано и применяется многими производителями [23,24].

### **1.1.3.3. Влияние размера зерна**

Влияние размера зерен на наличие и величину ВН-эффекта имеет противоречивые данные.

Было обнаружено [25], что перенасыщенность углерода в зернах выше для большего размера зерен, и в этом большом зерне имеет место выделение цементита при средней скорости охлаждения, а с увеличением скорости охлаждения, частицы цементита выделяются даже в мелких зернах. После выделения частиц цементита предел текучести материала увеличивается, но не остается атомов растворенного углерода для образования атмосферы Коттрелла. Таким образом, эффект упрочнения при сушке уменьшается. Из этого был сделан вывод, что эффект упрочнения стали при сушке уменьшается с увеличением размера зерна, при условии, что упрочнение при сушке определяется количеством углерода находящегося внутри зерен.

Также другими исследователями [17] было обнаружено, что большее количество цементита находится внутри больших зерен, при изменении размера зерна феррита от 8 мкм до 32 мкм путем изменения обжатия при холодной прокатке от 90% до 25%. После процедуры термоупрочнения (сушки в печи) мелкие зерна феррита дают более высокие значения ВН-эффекта. Из этого был сделан вывод, что, если карбиды присутствуют в зернах в процессе сушки, то доступный свободный углерод должен перейти в эти карбиды, а также в дислокации. Следовательно, эффект закрепления дислокаций меньше в крупных зернах, что приводит к снижению значения ВН-эффекта. Сделано предположение, что при нагревании до температуры сушки краски, атомы углерода, присутствующие на границах зерен диффундируют обратно внутрь зерен и приводят к увеличению предела текучести (увеличению ВН-эффекта) за счет закрепления дислокаций.

Работа [16] также подтверждает, что для данного содержания углерода, величина упрочнения при сушке увеличивается с уменьшением размера зерна, а зависимость от размера зерна возрастает с увеличением концентрации углерода.

Еще одна группа исследователей [26] доложила о проведенных исследованиях поведения деформационного старения в сверхнизкоуглеродистых ВН сталях, в зависимости от размера зерен. Они обнаружили, что изменение размера зерен влияет на распределение углерода как внутри, так и на границе зерна и это влияет на распределение дислокаций в зернах, что в свою очередь сильно влияет на поведение деформационного старения. Их расчеты моделирования и экспериментальные наблюдения показывают, что уменьшение размера зерен уменьшает матричное содержание углерода в сверхнизкоуглеродистых ВН сталях после непрерывного отжига и, следовательно, ВН эффект уменьшается. Из этого наблюдения был сделан вывод о том, что ВН эффект увеличивается с уменьшением размера зерна только в случае сверхнизкоуглеродистых ВН

сталей с критическим размером зерна и определенной предварительной деформацией.

#### **1.1.4. Требования предъявляемые к IF-ВН сталям**

Во время штамповки, детали, изготовленные из IF-ВН стали, подвергаются значительной деформации, что может привести к образованию дефектов, например, полос скольжения (линий Людерса-Чернова) и образованию площадки текучести на диаграмме растяжения. В местах с данными дефектами на поверхности нанесенное покрытие легко отслаивается и металл корродирует. Причинами образования данных дефектов является повышение концентрации атомов углерода и азота вокруг линий дислокаций – образование атмосфер Котрелла тормозящих скольжение дислокаций, что приводит к процессу естественного старения (при комнатной температуре) стали и снижению ее пластичности [27].

Одним из основных требований, предъявляемых к маркам стали IF-ВН, является их "срок годности". Сталь не должна подвергаться старению и ухудшать свои свойства при транспортировке и хранении до конечного использования. Для автопроизводителей минимальный "срок годности" составляет не менее 3 месяцев. Данным параметром можно управлять, контролируя концентрацию атомов внедрения: углерода и азота. Сталь IF-ВН должна содержать строго заданное содержание углерода, чтобы ВН-эффект проявлялся на заданном этапе технологического производства, а именно при горячей сушке лакокрасочных покрытий на готовых деталях кузова автомобиля.

#### **1.1.5. Мировой опыт производства IF и IF-ВН сталей**

Основная информация по производству IF и IF-ВН сталей относится к этапам проката и термической обработки, в то время как информации о

выплавке и внепечной обработке IF и IF-VH сталей в литературе приведено не большое количество.

IF-сталь выплавляется на предприятии Voest-Alpine Stahl Linz GmbH в 150 тонных конвертерах с последующей обработкой металла на установке циркуляционного вакуумирования [28]. Для оптимального протекания процесса вакуумирования с целью получить сверхнизкое содержание углерода из конвертера выпускается нераскисленный жидкий металл. На предприятии считается оптимальным иметь перед вакуумированием соотношение содержания углерода и кислорода в металле 200-300 ppm и 400-500 ppm соответственно, для этого перед выпуском стали из кислородного конвертера измеряется окисленность металла и в случае необходимости корректируется содержание углерода путем добавления присадок. За 15 минут вакуум-кислородного обезугроживания (VOD процесс) концентрация углерода в стали снижается до 18 ppm. За счет добавок раскислителей и легирующих элементов содержание углерода на разливке может увеличиваться до 22 ppm.

Низкий азот в IF стали получают сразу на этапе выплавки стали в кислородном конвертере, так как существенно снизить содержание азота во время внепечной обработки не получается. Низкие концентрации азота в стали во время выплавки на конвертере обеспечиваются за счет особых режимов донной продувки и на выходе из конвертера содержание азота не превышает 20-25 ppm.

Технология производства IF сталей также не предполагает этапа десульфурации металла во время проведения внепечной обработки стали, поэтому на предприятии используется специальный чугун с низким содержанием серы и отсортированный металлический лом, что позволяет получать сталь с содержанием серы в среднем 50 ppm.

Производство IF-стали на предприятии Thyssen Krupp Stahl (Беккервет) осуществляется в 265 тонных конвертерах [29]. На предприятии

используется динамическая модель продувки стали в конвертере, которая рассчитывает концентрацию углерода после продувки и по итогам расчета на выпуске в сталь добавляется определенное количество углерода для получения оптимального соотношения углерода и кислорода в стали перед этапом вакуум кислородного обезуглероживания. На предприятии Thyssen Krupp Stahl оптимальным содержанием углерода и кислорода считается 200-250 ppm и 450-500 ppm соответственно.

Если заданные содержания углерода и кислорода не достигаются на этапе вакуумирования стали при снижении давления, то в вакуум камеру добавляют углерод для предварительного раскисления, с целью получения минимально возможного содержания как углерода так и кислорода. После обработки на вакууматоре содержание углерода составляет не более 20 ppm при содержании кислорода в среднем 250 ppm.

Углерод и азот в стали связывают путем добавления в сталь присадок титана и ниобия, при этом для улучшения разливаемости стали содержание данных элементов стараются получить как можно более низкое, а это возможно только при низком содержании углерода и азота соответственно. Содержание азота в IF стали выплавляемой на данном предприятии в 75% случаев не превышает 25 ppm.

Предприятия, на которых установка циркуляционного вакуумирования оборудована кислородной топ-фурмой успешно используют такие водоохлаждаемые фурмы для подвода кислорода в вакуум камеру при выплавке сверхнизкоуглеродистых сталей типа IF, что позволяет активизировать химическую реакцию обезуглероживания посредством ввода дополнительной порции газообразного кислорода на начальной стадии процесса, когда основным фактором протекания процесса обезуглероживания является наличие кислорода, а также позволяет дожигать образующийся в процессе реакции обезуглероживания CO тем самым увеличивая температуру металла в вакуум камере.

На предприятиях с циркуляционными вакууматорами оборудованными кислородными топ-фурмами получается смягчить требования к выпускаемой из кислородного конвертера стали, а также получать более низкие содержания углерода на этапе вакуум кислородного обезуглероживания или получать заданные концентрации углерода за более короткое время обработки стали на вакууматоре. Также при использовании фурмы с продувкой кислородом сверху температура металла во время обработки может увеличиваться до 20 °С, что позволяет делать выпуск металла из конвертера с более низкими температурами, сохраняя при этом футеровку. Такая технология производства IF стали была применена на предприятии National steel [30].

В Таблица 1. приведены данные по химическому составу элементов, в IF и IF-ВН стали, производимой на зарубежных предприятиях [9,10,31-35]. Можно увидеть, что общее содержание углерода и азота не превышает 40 ppm каждого элемента в IF-ВН и IF сталях.

Таблица 1. – Химический состав IF и IF-ВН марок стали основанный на информации из различных источников.

| C, %          | Si, %  | Mn, %         | S, %   | Al, % | N, %          | Ti, %        | Nb, %       | IF-ВН/IF | Источник |
|---------------|--------|---------------|--------|-------|---------------|--------------|-------------|----------|----------|
| 0,0019-0,0039 | н/д    | н/д           | н/д    | н/д   | 0,0031-0,0039 | 0,009-0,0018 | 0,011-0,020 | IF-ВН    | [9]      |
| 0,0020        | 0,0050 | н/д           | 0,0080 | 0,035 | 0,0023        | 0,0600       | н/д         | IF-ВН    | [10]     |
| 0,0014-0,0018 | 0,0600 | 0,1400-0,1500 | 0,0100 | 0,027 | 0,0015        | 0,001        | 0,001-0,012 | IF-ВН    | [31]     |
| 0,002         | н/д    | 0,6000        | 0,0130 | 0,039 | 0,0011        | 0,002        | 0,008       | IF-ВН    | [32]     |
| 0,0032        | н/д    | 0,3900        | 0,0070 | н/д   | 0,0024        | 0,0400       | 0,001       | IF       | [33]     |
| 0,0027        | 0,0080 | н/д           | 0,0070 | н/д   | н/д           | 0,0400       | н/д         | IF       | [34]     |
| 0,0020        | 0,0100 | 0,1700        | 0,080  | 0,041 | 0,0027        | 0,0720       | н/д         | IF       | [35]     |

## 1.2. Неметаллические включения в IF и IF-ВН сталях.

В связи с возрастающими требованиями к качеству стали и контролю механических свойств чистота стали по неметаллическим включениям

становится ключевым параметром наряду с такими факторами, как химический состав стали, микро и макроструктура, а также однородность.

Неметаллические включения в стали в зависимости от их типа, размера, формы и распределения в матрице металла, могут отрицательно влиять на пластические свойства материала, приводить к образованию поверхностных дефектов плоского проката, снижению технологичности.

Стали класса IF относятся к сталям раскисленным алюминием. Для данных сталей важно избегать снижения технологичности производства, вызванного уменьшением скорости разливки стали по причине «зарастания» сталеразливочных стаканов неметаллическими включениями [42].

Для сталей класса IF характерно использование титана для связывания азота, при этом титан также может влиять на состав и морфологию неметаллических включений, образующихся в жидкой стали [43].

Как показано в ряде работ [44-46] ключевыми аспектами влияющими на удаление неметаллических включений из стали является обработка стали на циркуляционном вакууматоре, время выдержки в ковше и время очистительной продувки стали, а также способность наведенных шлаков поглощать неметаллические включения снижая тем самым количество включений в стали. Также сообщается [47], что скорость кристаллизации и наличие застойных зон при непрерывной разливке влияет на распределение неметаллических включений в твердом слябе и сказывается на качестве поверхности прокатанного листа.

## **1.2.1. Влияние неметаллических включений на качество IF сталей и технологичность производства**

### **1.2.1.1. Дефекты холоднокатаного листа сталей класса IF**

В качестве дефектов поверхности холоднокатаного листа исследователи выделяют такие как: «плена сталеплавильного производства»,



48]. Большинство из перечисленных дефектов поверхности образуются на этапе прокатного производства. Однако дефект «пленя сталеплавленного производства», который характеризуется наличием тонких, чешуйчатых отслоений металла от поверхности холоднокатаного листа и дефект «сквозные разрывы» представляющий собой сквозные несплошности металла в виде крупных разрывов поверхности листа обусловлены наличием неметаллических включений в стали, которые были образованы на этапе сталеплавленного производства [49].

На прочностные и пластические свойства стали может влиять форма неметаллических включений (рисунок 4). Пластинчатые неметаллические включения чаще приводят к разрушению стали чем глобулярные [50].

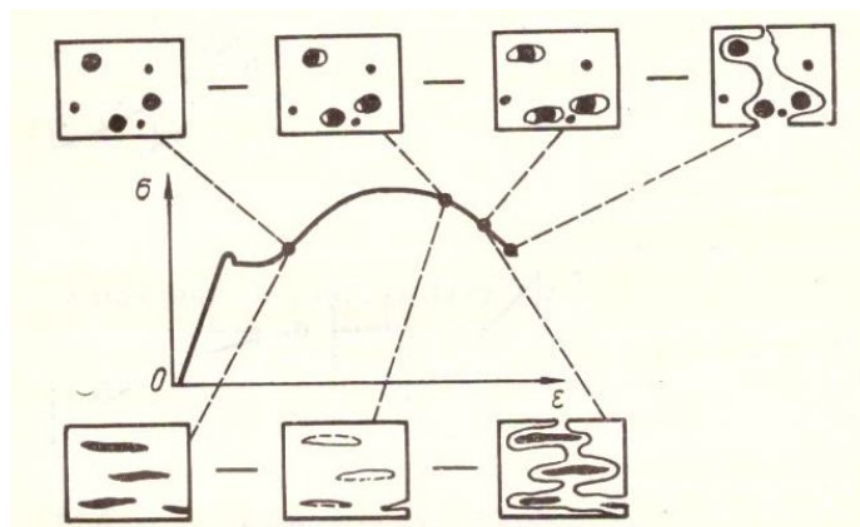


Рисунок 4. Изменение пластичности стали при изменении формы неметаллических включений [51].

### 1.2.1.2. Технологичность производства – «зарастание» сталеразливочных стаканов

Сталеразливочный стакан связывает промежуточный ковш с кристаллизатором машины непрерывного литья заготовок (рисунок 5).

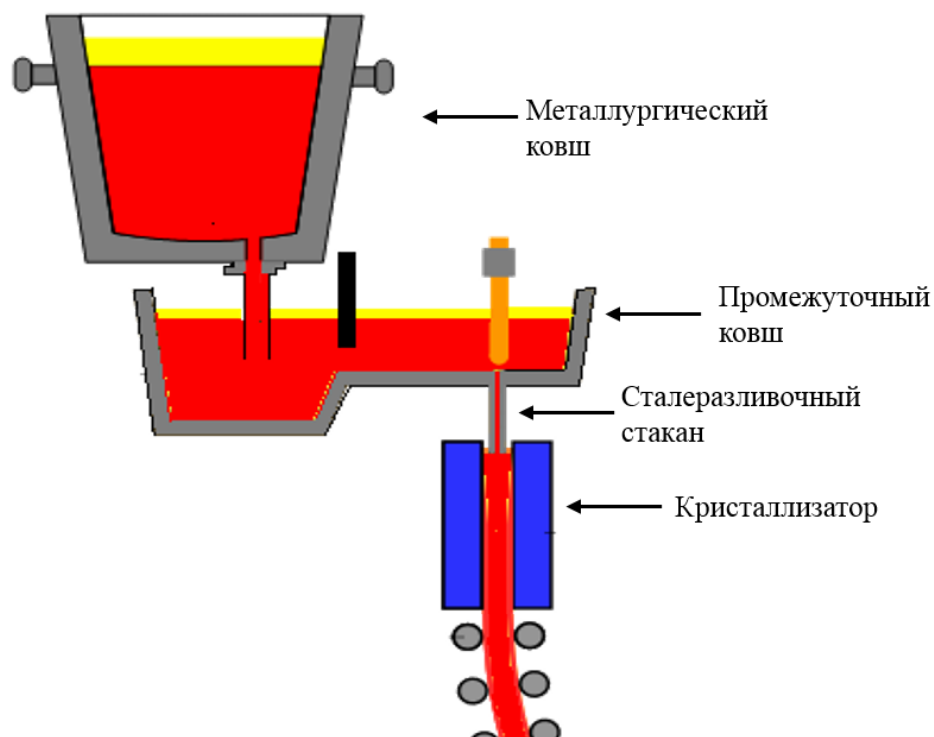


Рисунок 5. Сталеразливочный стакан на схеме машины непрерывного литья заготовок.

Обычно разливочная серия состоит из 3-6 последовательных плавов одной марки стали и соответственно срок службы сталеразливочного стакана должен быть больше или равен серии. При производстве низкоуглеродистых сталей раскисленных алюминием в процессе раскисления в расплаве образуется большое количество трудноудаляемых неметаллических включений, что приводит к налипанию данных включений на стенки сталеразливочных стаканов и дальнейшему «зарастанию» или «затягиванию» стаканов. Таким образом срок службы сталеразливочных стаканов, который во многом зависит от степени зарастания, снижается, что приводит к снижению технологичности процесса разлива, снижая заданную скорость разлива, уменьшая количество плавов в одной серии или приводя к аварийным случаям из-за полной закупорки стакана. На рисунке 6 показан сталеразливочный стакан после разлива серии плавов IF стали на одном из отечественных металлургических предприятий.



Рисунок 6. Заросший сталеразливочный стакан.

#### **1.2.1.2.1. Морфология включений оксида алюминия**

В 1970-х было опубликовано много статей, описывающих связь между морфологией и активностью растворенного кислорода и алюминия. При помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была исследована морфология неметаллических включений и показана трехмерная форма кластеров и дендритов оксида алюминия в сталях раскисленных алюминием [52]. Была исследована морфология дендритов в низкоуглеродистых сталях и обнаружено, что образование дендритов усиливается при высоких концентрациях алюминия, то есть 0,04-0,06 мас.% по сравнению с 0,01 мас.% алюминия [53]. Также было обнаружено, что количество дендритов резко уменьшается в процессе внепечной обработки стали. Было показано, что морфология образующихся неметаллических включений зависит не только от активности кислорода и алюминия, но и от относительного содержания данных элементов в расплаве (рисунок 7) [54]. При увеличении активности раскислителя и одновременном снижении активности кислорода происходит образование жидких включений алюминатов железа-герцинита, дендритов оксида алюминия и полиэдров оксида алюминия.

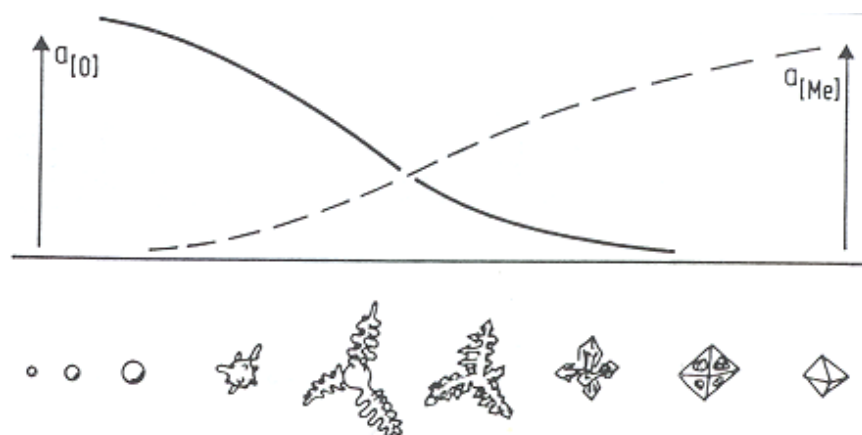


Рисунок 7. Трансформация оксидов зависимости от активности кислорода и раскисленности металла. Пунктирная линия – активность раскислителя (алюминия), сплошная линия – активности кислорода. При высокой активности кислорода образуется герцинит [54].

Скопление неметаллических включений на стенках сталеразливочных стаканов представляют собой продукты раскисления и вторичного окисления металла. Процесс затягивания сопла сталеразливочного стакана не является одностадийным процессом, это объясняется тем, что различные зоны заросшего погружного стакана имеют различную структуру, начиная от достаточно рыхлых зон и переходя в зону кристаллов [55-58]. Было показано, что заросший стакан как правило состоит из трех основных фаз: глинозема ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), шпинели ( $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ ) и алюмината кальция ( $\text{Al}_{12}\text{CaO}_{19}$ ) [59]. Шпинели и алюминат кальция считаются наиболее опасными в процессе разливки из-за их слабой склонности к кластеризации и флотации.

#### 1.2.1.2.2. Сверхнизкоуглеродистые стали микролегированные титаном

Затягивание сталеразливочных стаканов во время разливки сверхнизкоуглеродистых сталей раскисленных алюминием является широко известным фактом. Однако, опыт непрерывной разливки слябов в компании Tata Steel показал, что присутствие титана в низкоуглеродистых и сверхнизкоуглеродистых марках стали вызывает значительное увеличение степени зарастания сталеразливочных стаканов [60]. Также ранее

исследователи [61,62] уже отмечали, что присутствие титана в расплавленной стали раскисленной алюминием увеличивает вероятность зарастания сталеразливочных стаканов. Было сделано предположение, что причиной повышения вероятности зарастания сталеразливочных стаканов является то, что растворенный Ti в расплавленной стали реагирует с огнеупором погруженного стакана, что приводит к изменению качества его поверхности и далее к налипанию включений оксида алюминия на внутренней части стакана. Предполагается, что повышение вероятности зарастания стаканов вызвано следующими причинами:

а) Образованием жидких оксидов Al-Ti-O, вызванных вторичным окислением, которые могут быть связующим для включений глинозема в процессе разливки;

б) Ti может улучшать смачиваемость огнеупорных сталеразливочных стаканов жидкой сталью, в результате чего ускоряется изменение качества поверхности стакана, вызванное снижением содержания кремнезема в огнеупоре при взаимодействии с алюминием в жидкой стали;

в) Снижением активности кислорода в расплаве, что способствует распаду включений оксида алюминия и приводит к образованию большего количества мелких включений оксида алюминия.

Установлено, что засорение сопла может объясняться налипанием включений, которые образуются в результате реакции между расплавом локально перенасыщенным титаном, который является термодинамически нестабильным и комплексными переходными включениями, образованными при раскислении, а не из-за налипания включений  $Al_2O_3$  образованных при раскислении и являющихся термодинамически стабильными [60].

Некоторые лабораторные исследования показывают, что при раскислении стали титаном образуются сферические оксиды титана, но добавление алюминия после раскисления стали титаном приводит к тому, что ранее сформированные включения оксида титана затем

восстанавливаются алюминием до образования включений глинозема, и далее коагулируют в кластеры оксида алюминия. Результаты экспериментов подтвердили, что в раскисленной титаном и алюминием стали существуют сложные оксиды Ti-Al-O и двухфазные (состоящие из частиц оксида алюминия и оксида титана) включения.

Термодинамика системы Ti-Al-O в жидкой стали описана не полностью. Это связано с тем, что: 1) существует множество оксидов Ti и их общая растворимость в твердом состоянии не может быть определена в широком диапазоне концентраций; 2) возможные комплексные оксиды в системе Ti-Al-O до сих пор полностью не изучены и сообщения в существующих литературных источниках плохо согласуются. Например, в работе [63] представлена фазовая диаграмма равновесия Ti-Al-O при 1793 К, и показано что между стабильными фазами  $Ti_2O_3$  и  $Al_2O_3$  может находиться жидкая фаза, при этом фаза  $Ti_3O_5$  не была показана. В другой работе [64], где расчеты были сделаны с помощью программы FactSage и с использованием фазовой диаграммы равновесия Fe-Ti-Al-O при 1873 К, было показано что твердая фаза  $Ti_3O_5$  будет существовать в жидкой стали, однако жидкая фаза не была выделена.

Исследователями было обнаружено, что полное раскисление стали алюминием, завершается в течение 2 минут после добавления алюминия в расплавленную жидкую сталь вызывая образование сферических неметаллических включений [65]. Если алюминий и титан одновременно добавляются в расплавленную сталь, то первым образуется оксид алюминия, а оксид титана образуется позже на поверхности оксида алюминия, но в итоге практически полностью преобразуется в оксид алюминия. При этом оксид алюминия содержит до 20 мол.% Ti, в зависимости от содержания титана, и перемещается в стабильную область  $Al_2TiO_5$  или оксида титана. Оксид титана восстанавливается алюминием в жидкой стали, что приводит к изменению морфологии включений от сферической формы к многогранной или полиэдрической. Изменение формы таких включений способствует

образованию кластеров, которые могут вызвать затягивание сталеразливочных стаканов.

Было обнаружено, что затягивание стаканов сталью микролегированной титаном часто вызывается включениями Ti-Al-O с оксидом алюминия в качестве зародыша, образующегося при вторичном окислении [60]. Также было сделано заключение, что фаза Al-Ti-O, которая вызывает затягивание стаканов, скорее всего, является жидкой оксидной фазой, с твердым ядром в виде  $Al_2O_3$  [66].

### **1.2.2. Модификация неметаллических включений кальцием**

Для снижения возможного вреда которые могут нанести неметаллические включения как с точки зрения качества готовой продукции, так и с точки зрения снижения технологичности производства, применяется метод «модифицирования» неметаллических включений, то есть перевода включений из разряда «вредных» в разряд нейтральных включений, которые не влияют на качество продукции и технологичность процесса производства стали.

Модифицирование - это воздействие на расплав и неметаллические включения, находящиеся в расплаве, путем ввода элементов, которые при взаимодействии с неметаллическими включениями могут изменять их форму, размер, агрегатное состояние переводя их из твердой фазы в жидкую (рисунок 8).

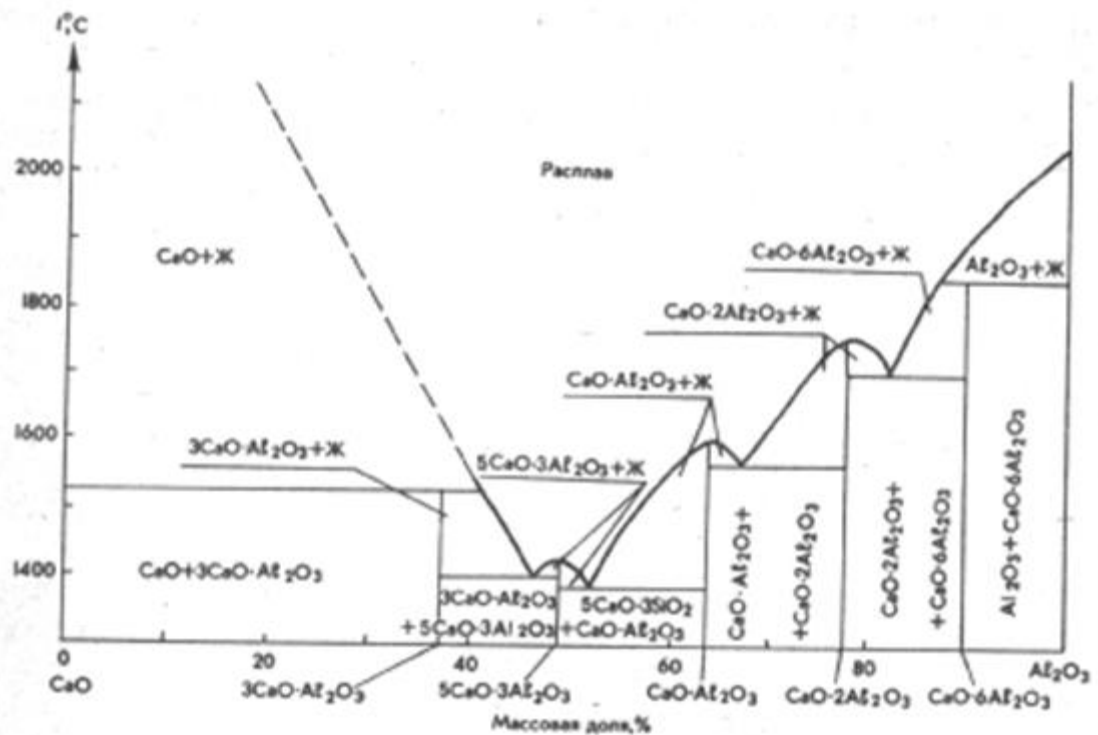


Рисунок 8. Диаграмма состояния CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Кальций обладает большим сродством к кислороду и поэтому может использоваться в качестве раскислителя. Однако использование кальция в качестве раскислителя осложняется его низкой температурой кипения 1439 °С и ограниченной растворимостью 0,032% Са в стали при 1600 °С, а также высоким давлением паров 1,81 атм при 1600 °С. По данным причинам кальций не используется в качестве единственного раскислителя. Однако при комплексном раскислении Са и Al образуются модифицированные включения с более низкой активностью и температурой плавления [67]. Комплексные включения оксида алюминия и кальция являются жидкими при температурах внепечной обработки. Жидкие глобулярные включения имеют лучшую способность к флотации и соответственно сталь лучше рафинируется от включений данного типа. Скорость всплывания включений можно вычислить с использованием уравнения Стокса [68]:

$$V_{ТВ} = \frac{2}{9} \cdot \frac{g}{\eta} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2 \quad (2)$$



$$V_{\text{Ж}} = \frac{2}{9} \cdot \frac{g}{\eta} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot \frac{\eta - \eta_0}{2 \cdot \eta + 3 \cdot \eta_0} \cdot r^2 \quad (3)$$

где,  $g$  – ускорение свободного падения (м/с),  $\eta$  – вязкость стали (Па·с),  $\eta_0$  – вязкость включения (Па·с),  $\rho$  – плотность жидкой стали (кг/м<sup>3</sup>),  $\rho_0$  – плотность включения (кг/м<sup>3</sup>).

Из неравенства ниже, видно, что при одинаковых плотностях включений, жидкое включение должно всплывать быстрее чем твердое:

$$\frac{V_{\text{Ж}}}{V_{\text{ТВ}}} = \frac{3 \cdot (\eta + \eta_0)}{2 \cdot \eta + 3 \cdot \eta_0} > 1 \quad (4)$$

Схематически процесс модификации включения из твердофазного в жидкофазное представлен на рисунке 9.

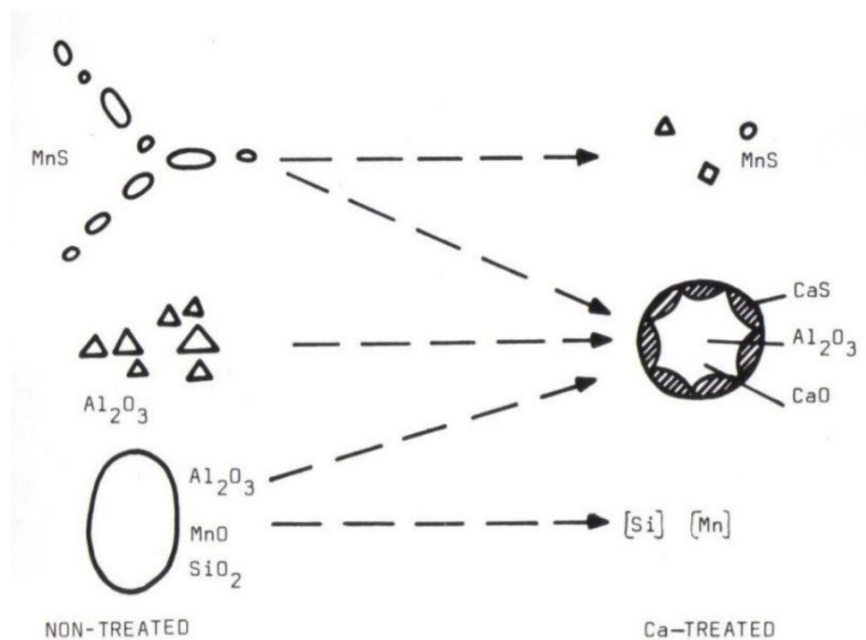


Рисунок 9. Схема модифицирования неметаллических включений при добавлении кальция [69].

На представленной схеме видно, что кальций модифицирует включения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  неправильной или кристаллообразной формы в сферические включения, которые лучше должны удаляться из жидкой стали. Также если

такие включения остаются в стали при разливке, то степень затягивания сталеразливочных стаканов должна снижаться, за счет того, что сферические включения менее подвержены налипанию на стенки стакана или уже на образованный слой включений.

Цель добавления кальция в качестве модификатора заключается в том, чтобы получить жидкое, при температуре внепечной обработки, включение алюмината кальция. В работе [70] было получено, что, например, для образования жидких алюминатов кальция в расплаве при  $[Al] = 0,05 \%$  концентрация Ca должна быть в диапазоне  $0,0018 - 0,0028 \%$  (рисунок 10 а). При добавлении в расплав Ca также необходимо учитывать возможность образования сульфидов CaS. В той же работе приведены диапазоны значений концентрации серы, при которых твердая оболочка CaS не образуется на жидких включениях алюмината кальция, например, при  $[Al] = 0,05\%$  концентрация серы не должна превышать  $0,008 \%$  (рисунок 10 б).

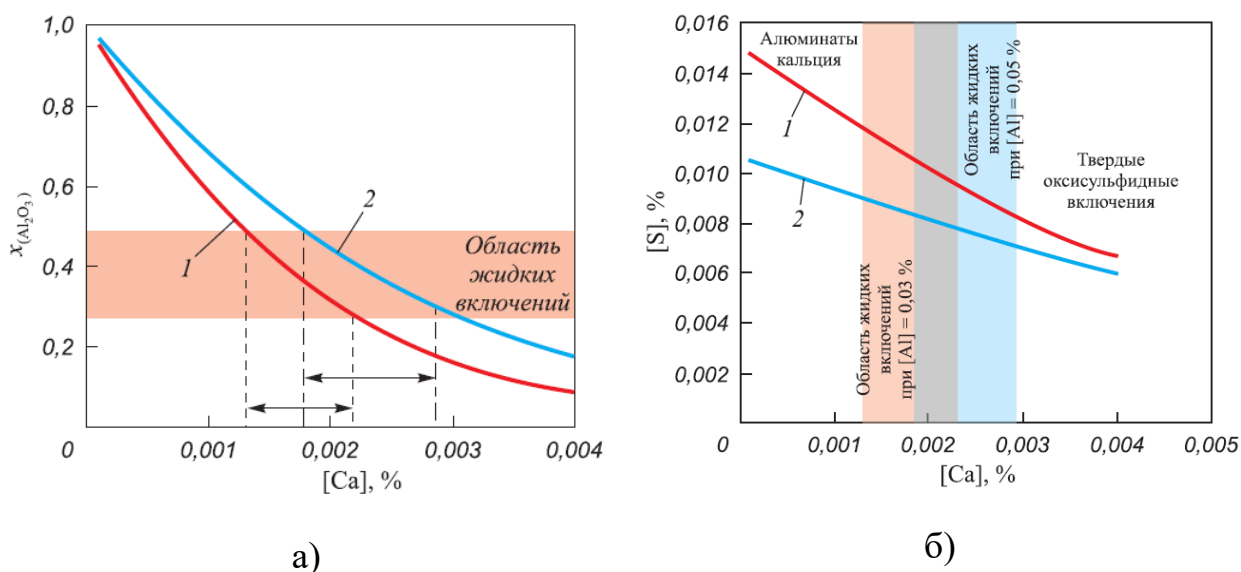


Рисунок 10. Результаты расчета для IF-сталей модифицированных кальцием: а) равновесного состава жидких включений  $Al_2O_3$ -CaO при различных концентрациях Al и Ca для граничной точки  $x_{(Al_2O_3)}^{max} = 0,5$  при  $[Al]$ , %: 1 – 0,03 и 2 – 0,05; б) линии концентрации серы в металле, равновесной с твердым CaS и жидким  $Al_2O_3$ -CaO с максимальной активностью CaO при  $[Al]$ , %: 1 – 0,03 и 2 – 0,05 [70].

### **1.3 Различные методы анализа неметаллических включений**

Количественная оценка неметаллических включений (НВ) и кластеров в образцах, взятых с разных стадий производства стали, очень важна для получения требуемого качества конечного продукта. Особенно это важно для контроля образования, модификации (с использованием модификаторов Са, Zr, редкоземельных элементов и т. д.) и удаления неметаллических включений в жидкой стали во время внепечной обработки при производстве различных марок стали.

Для количественного и качественного определения состава неметаллических включений в стали используется множество методов анализа. Одни из методов позволяют определить форму, размер, морфологию и распределение неметаллических включений в образе металла. Другие методы позволяют определить качественный состав включений: их состав и объемное распределение в образце. Различные методы отличаются между собой достоверностью анализа, скоростью и трудоемкостью. Для большей достоверности и определения большего количества характеристик и параметров различных НВ и кластеров, такие как состав, морфология, размерное распределение и объемная доля в образцах стали должны быть использованы комбинации различных современных аналитических методов.

Различные методы можно разделить на экспрессные и не экспрессные методы в зависимости от того могут ли методы анализа неметаллических включений быть использованы непосредственно во время сталеплавильного производства и внепечной обработки, чтобы по результатам проведенного анализа операторы могли скорректировать технологию для получения необходимого качества конечного продукта, а также для увеличения технологичности производственного процесса.

В качестве методов анализа неметаллических включений были рассмотрены методы которые обычно применяются для исследования неметаллических включений в сверхнизкоуглеродистых сталях

раскисленных алюминием, а также перспективные методы, которые могут быть использованы для анализа неметаллических включений в данных марках стали.

### **1.3.1. Экспрессные методы для анализа неметаллических включений в стали**

#### **1.3.1.1. Металлография и микро рентгеноспектральный анализ**

На промышленных предприятиях наиболее распространенным методом анализа неметаллических включений является металлографический метод. Для методов металлографического анализа приняты государственные стандарты, с помощью которых можно оценить загрязненность стали неметаллическими включениями по бальной шкале, размерное распределение, и по форме включений определить вид: оксиды, силикаты, сульфиды, нитриды [71]. Ограничениями данного метода является то, что сложно определить мелкодисперсные включения размером меньше предела оптического разрешения микроскопа, и крупные включения количество которых мало и с большой вероятностью включения могут не попасть в поле шлифа. Ограничениями данного метода можно считать зависимость результата анализа от опыта и квалификации оператора, а также длительность пробоподготовки и самого анализа.

Сканирующая электронная микроскопия с использованием рентгеноспектрального микроанализа позволяет дополнительно к методам металлографического анализа проводить качественный анализ, определяя химический состав включений [72]. Данный метод является трудоемким и при исследовании больших партий образцов, например, от плавки к плавке, на электронном микроскопе при более чем 500-кратном увеличении просматриваемая за анализ площадь шлифа мала, по сравнению с оптикой. Поэтому количественный анализ идет с большой относительной ошибкой равной более 10% и в связи с этим является менее представительным.

Данные методы являются методами локального анализа и могут дать информацию только об отдельных неметаллических включениях, попавших в поле шлифа.

### 1.3.1.2. Методы мокрой химии при анализе НВ

Методы мокрой химии при анализе неметаллических включений, в том числе метод электролитического растворения образца металла с последующим выделением осажденных неметаллических включений, позволяют исследовать химический состав, морфологию и размерное распределение анализируемых включений на растровом электронном микроскопе. Недостатками данного метода можно считать трудоемкость и длительность процедуры растворения образца. Также необходимо подбирать для растворения образцов электролиты такого состава, чтобы растворить только матрицу исследуемого металла без растворения неметаллических включений находящихся в нем.

Преимуществом анализа НВ методом мокрой химии и в частности электролитического растворения с последующим анализом изолированных неметаллических включений можно считать то, что данный метод является «3-D» методом и позволяет увидеть неметаллические включения именно в том виде в котором они находятся в жидкой стали (рисунок 11).

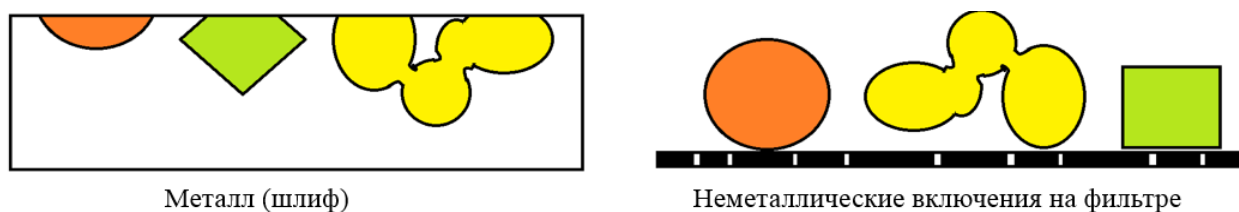


Рисунок 11. Вид неметаллических включений на полированном шлифе (слева) и на фильтре (справа).

### 1.3.1.3. Методы газового анализа

С помощью газоанализаторов возможно определение общего содержания кислорода, азота, водорода, углерода и серы в образце. При условии, что концентрация растворенного кислорода в металле мала и ее

можно не брать в расчет, весь выделившийся кислород можно считать кислородом, который связан во включениях. Данный метод достаточно прост, требует минимальной пробоподготовки и время анализа в стандартном режиме не превышает нескольких минут, в связи с этим можно считать, что данный метод является экспрессным методом.

Данный метод получил развитие и была предложена методика фракционного газового анализа (ФГА) [73-75]. ФГА метод, основан на том, что каждый оксид отличается определенной термодинамической стабильностью и имеет свою температуру начала карботермического восстановления в насыщенном углеродом аналитическом растворе в тигле газоанализатора. В связи с этим во время монотонного нагрева и восстановления оксидных фаз в образце, при анализе спектра газовой выделенной, при известных данных о химическом составе образца, возможно определить содержание кислорода в каждом из различных типов оксидных неметаллических включений.

Данный метод позволяет с высокой точностью определять объемное содержание неметаллических включений, но с помощью данного метода невозможно определить размерное распределение и морфологию неметаллических включений в стали [76].

#### **1.3.1.4. Метод оптической эмиссионной спектроскопии с дискриминационным анализом (PDA) для определения неметаллических включений**

С развитием анализа методом спектроскопии оптической эмиссионной спектроскопии (PDA-OES) с дискриминационным анализом единичных импульсов стало возможным определение включений в экспрессном (или даже онлайн) режиме. Это удачная попытка перевода спектрального анализа из элементного в область вещественного анализа методом сканирования искровым источником определенной площади образца с заданной частотой впервые была опубликована в работе опубликованной еще в 1978 году [77].

Метод основывается на обработке каждого единичного аналитического пика, при частоте импульсов 400 - 800 Гц., при этом данные для каждого спектра сохраняются в памяти компьютера. Обработка результатов проводится методом одновременного компьютерного анализа спектров таких «ключевых» элементов, как алюминий, кальций, магний, кислород, сера, с учетом подвеса массы, испаренного единичным разрядом вещества. Обнаружено, что сигналы, полученные из металлической матрицы, имеют нормальное распределение, в то время как неметаллические включения вызывают импульсы с более высокими интенсивностями [77-79] По результатам обработки делается вывод о количестве, типе и размерах обнаруженных оксидных включений, содержащих алюминий, магний и кальций в пределах площади сканирования, составляются карты включений. Также предполагается, что данным методом можно оценить размер включения, так, например, в литературе показано, что интенсивность сигнала включения глинозема пропорциональна размеру включения [80].

Однако, достоверность определения состава и размеров неметаллических включений данным методом сложно оценить из-за отсутствия стандартных образцов для проверки результатов анализа.

#### **1.3.4. Предельные концентрации вредных элементов в сталях и сравнительный анализ различных методов определения неметаллических включений**

Свойства металлов и сплавов, их качество и эксплуатационные характеристики во многом зависят от наличия некоторых вредных примесных элементов, таких как водород, азот, кислород, а также сера и углерод. Эти элементы образуют междоузельные включения и обладают значительной растворимостью в жидком металле, превышающей их растворимость в твердом. В таблице 2 указаны верхние пределы концентрации некоторых элементов в сталях и сплавах, а также критические размеры и тип НВ.

Таблица 2. Верхние пределы концентрации некоторых вредных элементов в сталях и сплавах, а также критические размеры и тип НВ [83].

| Стали и сплавы                               | Содержание примеси, не более, ppm | Критические типы и размеры НВ, мкм                | Источник |
|--|-----------------------------------|---|----------|
| Стали класса IF                              | H<2; N<15; C<10, O<15             | Деформируемые <100                                | [82]     |
| Кордовые стали                               | H<1,5; N<40; O<30; S<50           | Деформируемые оксиды <30<br>Недеформируемые <10   | [83]     |
| Стали для трубопроводов                      | H<1,5; O<10; S<8; P<50            | Деформируемые <100, Сульфиды марганца             | [84]     |
| Рельсовые стали                              | H<2,0; O<20                       | Недеформируемые <20                               | [85]     |
| Подшипниковые стали                          | H<2; N<20; O<15                   | Недеформируемые <15<br>Нитриды, Оксидные строчки  | [86]     |
| Высокопрочные низколегированные стали (HSLA) | H<1; N<30; O<12; S <10            | Недеформируемые <20<br>Нитриды, карбидные строчки | [87]     |
| Высокочистые алюминиевые сплавы              | H<0,5; C<5, N<40; O<10            | н/д   | [88]     |
| Ni-сплавы                                    | H<5; N<10; O<20; S <30            | Недеформируемые <15                               | [89]     |
| Ti-сплавы                                    | H<30; C<200, N<80; O<200          | н/д   | [90]     |

Существует ряд различных методов определения неметаллических включений в сталях и сплавах, в том числе описанные в данной главе. Однако наиболее часто используемые методы на металлургических предприятиях:

- Автоматизированные методы количественного металлографического анализа используются для определения количества, размера и типа неметаллических включений;

- для анализа морфологии и состава включений используются методы локального рентгеноспектрального анализа с использованием микрозондов или методы электролитического осаждения с последующим анализом методами влажной химии, петрографии и рентгеновской дифракции;



- Методы газового анализа используются для определения количества газообразующих элементов в стали, в том числе С, О, Н, N, S.

В таблице 3 представлено сравнение различных методов анализа неметаллических включений в сталях с точки зрения быстроты анализа и достоверности полученных результатов, преимуществ и недостатков данных методов.

Таблица 3. сравнение различных методов анализа неметаллических включений.

| Метод  | Предмет анализа              | Время анализа        | Преимущества  | Недостатки   | Источник |
|--|------------------------------|----------------------|---|--|----------|
| Микрохимический  | Осадок                       | 1 день               | Химический состав                                     | Трудоемкость, сложность и низкая точность  | [91]     |
| Электрохимическая или электролитическая экстракция с анализом осадка | Стальной образец 0,1-30 г    | От 3 часов до 3 дней | Анализ морфологии, размера и количества НВ,           | Трудоемкость, сложность, возможность потери части осадка                                       | [92]     |
| Металлография  | Шлиф, 10 мм <sup>2</sup>     | 30 мин               | Быстрота, анализ морфологии, размера и количества НВ, | Влияние возможностей микроскопа, качества шлифов, трудоемкость и субъективности оценок         | [93,94]  |
| Автоматические анализаторы изображений                               | Шлиф, 10-200 мм <sup>2</sup> | 2-3 часа             | Быстрота, репрезентативные данные                     | Влияние возможностей микроскопа, качества шлифов, а также влияние настроек и типа анализатора. |          |
| Петрография  | Шлиф                         | 30 мин               | Структура и фазовый состав                            | Мало информативно при анализе НВ   |          |
| Рентгеновский микроанализ  | Шлиф                         | 2-3 часа             | Анализ состава и морфологии включений                 | Влияние качества шлифов, субъективность результатов  | [95]     |

|                                |                          |         |   |  |      |
|--------------------------------|--------------------------|---------|---|--|------|
| Оптическая PDA спектрометрия   | Шлиф, 60 мм <sup>2</sup> | 2-3 мин | Анализ Al, Са во включениях, короткое время анализа | Низкая точность, полуколичественные результаты | [97] |
| Газовый анализ (С, О, Н, N, S) | Стальной образец 1-3 г   | 1-2 мин | Высокая точность, короткое время анализа            | Только интегральные характеристики             | [98] |

Видно, что каждый аналитический метод имеет ряд преимуществ и ограничений. Поэтому для получения достоверной и объективной информации о чистоте стали необходимо использовать несколько методов или их комбинацию.

#### **1.4. Комбинация методов фракционного газового анализа и электролитического растворения для всесторонней оценки неметаллических включений**

На основе преимуществ и ограничений изученных методов было сделано предположение, что комбинация методов фракционного газового анализа и электролитического растворения может дать всестороннюю оценку неметаллических включений в той степени, которая необходима для понимания природы зарождения, трансформации, модификации и удаления неметаллических включений из стали.

Метод электролитического растворения (ЭР) неметаллических включений из стального образца с последующим анализом выпавших в осадок НВ с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) успешно используется последние 20 лет для анализа морфологии, размерного распределения и химического состава НВ в различных сталях и сплавах [99-103]. Отличительной особенностью и преимуществом этого метода является то, что это трехмерный (3D) метод исследования НВ как трехмерных объектов после их извлечения из металлического образца. Этот метод позволяет извлекать НВ из образцов без изменения их формы и состава.

Используя метод ЭР, исследователи могут анализировать как включения модифицируются, изменяют форму и химический состав на разных этапах производства стали. Однако этот метод не позволяет с высокой точностью определять объем НВ в сталях и сплавах из-за объема анализируемого металла и потому, что только внешний слой образца растворяется в электролите и может быть исследован.

Фракционный газовый анализ (ФГА) - модифицированный метод газового анализа, который позволяет определять массовую долю различных оксидных включений в стальных образцах. При восстановлении оксидов при расплавлении образцов в графитовом тигле в условиях контролируемого монотонного нагрева можно измерить скорость выделения СО из расплава, что уже напрямую связано с фазовым составом восстановленных оксидных включений. Метод основан на том, что различные оксиды обладают собственной термодинамической стабильностью при высоких температурах [103-108]. Существенным преимуществом этого метода является то, что он позволяет быстро определять средний фазовый состав и количество кислорода в основных группах оксидных включений. Однако у ФГА метода также есть свои ограничения, такие как невозможность определения размера и формы включений, точный химический состав каждого включения и возможность получения только интегральных характеристик НВ.

## **1.5 Постановка цели и задач работы**

Из приведенных в главе 1 данных можно сделать следующие основные выводы:

1. Исходя из вышеизложенного в пунктах 1.1 главы 1, очевидно, что несмотря на то, что многое для понимания природы и параметров достижения ВН-эффекта было разработано, необходима дальнейшая работа, чтобы понять воздействие различных, влияющих на величину ВН-эффекта, управляющих параметров. Необходимо дальнейшее понимание влияния состояния старения, содержание свободного

углерода, общее содержание углерода и азота, изучить влияние легирующих элементов на ВН эффект, а также влияние размера зерна.

2. Неметаллические включения в сталях класса IF могут быть причиной дефектов стального листа, а также причиной снижения технологичности производства из-за затягивания сталеразливочных стаканов. Наиболее опасными включениями являются кластеры оксидов алюминия, при этом при совместном раскислении стали алюминием и титаном вероятность зарастания сталеразливочных стаканов повышается. Использование кальция в качестве модификатора, может изменить морфологию оксидных неметаллических включений.
3. Существует большое количество методов анализа неметаллических включений, однако все методы имеют как свои преимущества, так и ограничения. Для всестороннего анализа неметаллических включений необходимо использовать комбинации различных методов.

На основании проведенного анализа были определены цели и задачи диссертационной работы:

- Определить влияние различных управляющих параметров на величину ВН-эффекта. Определить влияние общего содержания углерода и азота в металле, содержания «эффективного» свободного углерода, изучить влияние легирующих элементов на ВН эффект, а также влияние размера зерна.

- Определить наиболее опасные типы неметаллических включений влияющих на затягивание сталеразливочных стаканов, а также на отбраковку и качество поверхности стального листа.

- Изучить процессы образования, модифицирования и удаления различных неметаллических включений при внепечной обработке низкоуглеродистой стали класса IF.

- Определить влияние кальция на процессы модифицирования неметаллических включений в расплаве IF стали раскисленной алюминием.

- Провести анализ технологии выплавки и внепечной обработки IF и IF-ВН стали на двух отечественных предприятиях и дать рекомендации по корректировке технологии с целью уверенного получения стали с заданным химическим составом по углероду и азоту, заданным содержанием «эффективного» углерода, достижения заданного ВН-эффекта и снижения вредного влияния неметаллических включений.

## Глава 2

### **2. Определение состава и морфологии неметаллических включений комбинацией методов фракционного газового анализа и электролитического растворения**

Обычно для оценки характеристик неметаллических включений используются обычные стандартные двумерные (2-D) исследования НВ на полированной поверхности шлифов металлических образцов. Однако в течение последних 10-20 лет все чаще новые методы трехмерной визуализации (3-D) применяются в дополнение к базовым 2-D методам для точной и быстрой оценки НВ для различных марок стали.

Объемную долю различных оксидных неметаллических включений в образцах металла можно оценить с помощью метода фракционного газового анализа (ФГА), который представляет собой модифицированный метод определения содержания кислорода в образцах металла. Данный метод основан на разнице в термодинамической стабильности оксидов, которые восстанавливаются при различных температурах. Последовательность восстановления для различных оксидов в насыщенном углеродом расплаве напрямую зависит от стандартной энергии Гиббса их образования. Отдельные пики газовой выделенной кислорода, которые можно обнаружить при восстановлении различных оксидов углеродом в расплаве при разных температурах и при монотонном нагреве металлического образца в графитовых тиглях, можно использовать для определения количества различных оксидов в расплаве. Комбинация фракционного газового анализа и количественной металлографии может быть использована для оценки и контроля различных оксидных включений в стальных образцах. Метод ФГА был успешно использован для определения содержания оксидных включений в различных марках стали (таких как колесные, рельсовые, кордовые и трубные стали).

В данной главе описано использование комбинации методов фракционного газового анализа и электролитического растворения при

исследовании образования, и модификации различных неметаллических включений для модельных сплавов системы Fe-10% Ni после раскисления Ti и последующего добавления Zr или Mg. Электронно-микроскопические исследования НВ и их кластеров после электролитического растворения (ЭР) стальных образцов были дополнены исследованиями с использованием фракционного газового анализа (ФГА). Опробованная на модельных сплавах комбинация методов может применяться и для анализа поведения неметаллических включений в сталях класса IF [109].

## 2.1. Материалы для исследования

В качестве материалов для последующего анализа были использованы образцы модельных сплавов, полученных в лабораторных условиях. Всего была выплавлено 7 образцов сплава Fe-10% Ni (70 г) в высокочистом тигле MgO в высокочастотной индукционной печи в атмосфере Ar, которые отличались условиями раскисления. После плавления и выдержки расплава для гомогенизации состава в течение 15 минут при температуре 1600 °C сплав раскисляли добавлением 0,03% Ti (эксперимент A1). Затем после механического перемешивания и выдержки в течение 1 минуты тигель с расплавом быстро охлаждали в воде. В экспериментах с Ti и Zr расплав предварительно раскисляли добавлением Ti (как описано выше), перемешивали, выдерживали в течение 1 минуты и раскисляли добавками 0,08% Zr. После раскисления, расплав в тигле выдерживали в печи при температуре 1600 °C в течение 1, 3 или 5 минут (эксперименты A2, A3 и A4 соответственно) и, затем быстро охлаждали в воде для сохранения включений в исходном состоянии. Основные схемы раскисления Ti и совместного раскисления Ti и Zr во время лабораторных экспериментов показаны на рисунке 12 (а). В экспериментах с совместным раскислением Ti и Mg после добавления 0,1% Mg (добавлением лигатуры Ni-10% Mg) и выдержки расплав в течение 1, 3 и 5 минут (эксперименты B2, B3 и B4

соответственно) при температуре 1600 °С, расплав охлаждали в воде, как показано на рисунке 12 (b).

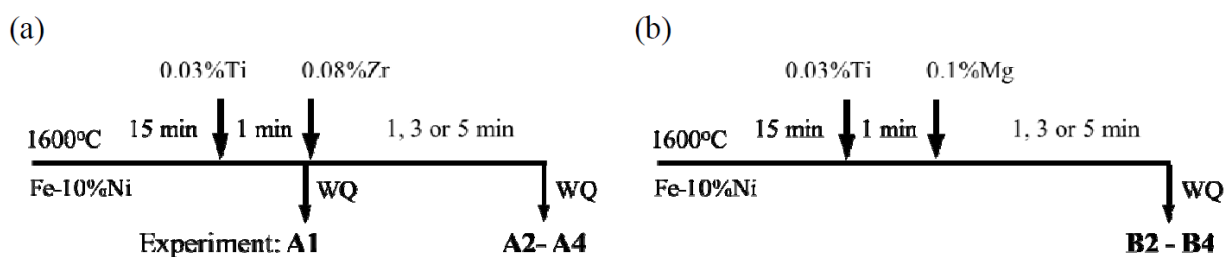


Рисунок 12. Схематическое изображение основных операций и процедур отбора проб в различных лабораторных экспериментах с Ti / Zr (a) и экспериментах с Ti / Mg (b).

Каждый полученный слиток был разрезан на две равные части по вертикальному сечению для последующего анализа химического состава металла, общего содержания кислорода и исследования неметаллических включений (НВ) с использованием электролитического растворения и фракционного газового анализа (ФГА).

## 2.2. Электролитическое растворение образцов с последующим анализом НВ на сканирующем электронном микроскопе

Исследования методом электролитического растворения образцов были проведены в KTH Royal Institute of Technology (Стокгольм, Швеция), на кафедре Materials Science and Engineering под руководством Карасева Андрея Владимировича.

На рисунке 13 представлена фотография рабочего места, где проводили электролитическое растворение образцов с последующей фильтрацией раствора электролита через фильтр для изоляции неметаллических включений.

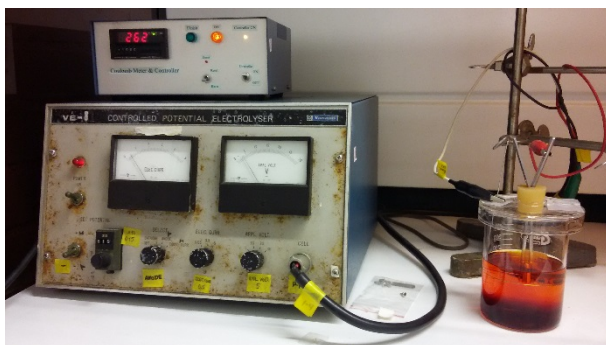




Рисунок 13. Рабочее место с установкой для проведения электролитического растворения.

Перед проведением электролитического растворения образцы были нарезаны в виде прямоугольников весом от 1,5 до 3 г и отшлифованы на карбидокремниевой шлифовальной бумаге с зернистостью 320. Далее образцы очищали в ультразвуковой ванне последовательно сначала в стеклянной таре, заполненной ацетоном в течение 3-4 минут и далее на протяжении 3-4 минут в стеклянной таре заполненной бензином.

После проведения процедуры электролитического растворения образцы закрепляли на специальных щипцах, и погружали в раствор электролита. В раствор погружали также специальное металлическое кольцо и, далее к щипцам и металлическому кольцу подключали электроды для задания электрического потенциала на образец. Фотография установки для электролитического растворения представлена на рисунке 14.



а



б

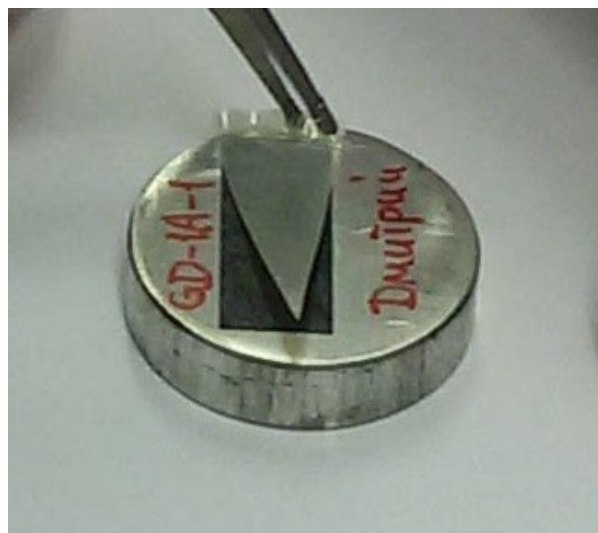
Рисунок 14. (а) процесс электролитического растворения образца в растворе электролита; (б) фильтрация электролита с целью осаждения неметаллических включений на фильтре.

Для электролитического растворения (ЭР) образцов использовались следующие растворы электролитов: 10% электролита АА (10 об. / Об.% Ацетилацетон-1 вес. / Об.% Тетраметиламмонийхлорид-метанол - (10v/v% acetylacetone-1w/v% tetramethylammonium chloride-methanol)) для электролитического растворения образцов раскисленных Ti и Ti / Zr и 2% электролит ТЕА (2 об.% Триэтаноламин - 1 вес. / Об.% Тетраметиламмонийхлорид – метанол - (2 v/v% triethanol amine – 1 w/v% tetramethylammonium chloride - methanol) для электролитического растворения образцов раскисленных Ti / Mg. Процесс растворения стальных образцов проводили с использованием следующих электрических параметров: ток - 50 ~ 70 мА, напряжение - 3,0-3,6 В и электрический заряд - 500 кулонов. Вес растворенного металла ( $W_{dis}$ ) для всех исследованных образцов варьировался от 0,13 до 0,15 г. Глубина растворенного слоя стальных образцов составляла около 0,19-0,26 мм. После электролитического растворения металлической матрицы стального образца неметаллические включения и кластеры (которые являются стабильными и не растворялись в растворе электролита) были отфильтрованы на поверхности поликарбонатных мембранных пленочных фильтров с размером открытых пор 0,4 мкм. Фотография фильтра с отфильтрованными на нем неметаллическими включениями показана на Рисунок 15 (а) Далее для исследований НВ на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) из

фильтра вырезали сектор, который клеили на металлическую подложку как показано на рисунке 15 (б).



а)



б)

Рисунок 15. Подготовка к исследованию включений на СЭМ: а) Поликарбонатный мембранный пленочный фильтр; б) Подготовка сектора фильтра для исследования на СЭМ

Характеристики НВ и их кластеров (такие как количество, размеры, химический состав и морфология) были оценены с помощью трехмерных исследований на пленочных фильтрах с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3700N (СЭМ), оборудованного энергодисперсионным рентгеновским детектором. Типичные неметаллические включения и кластеры, наблюдаемые на пленочных фильтрах после электролитической растворения, показаны на рисунке 16 (а и б соответственно).

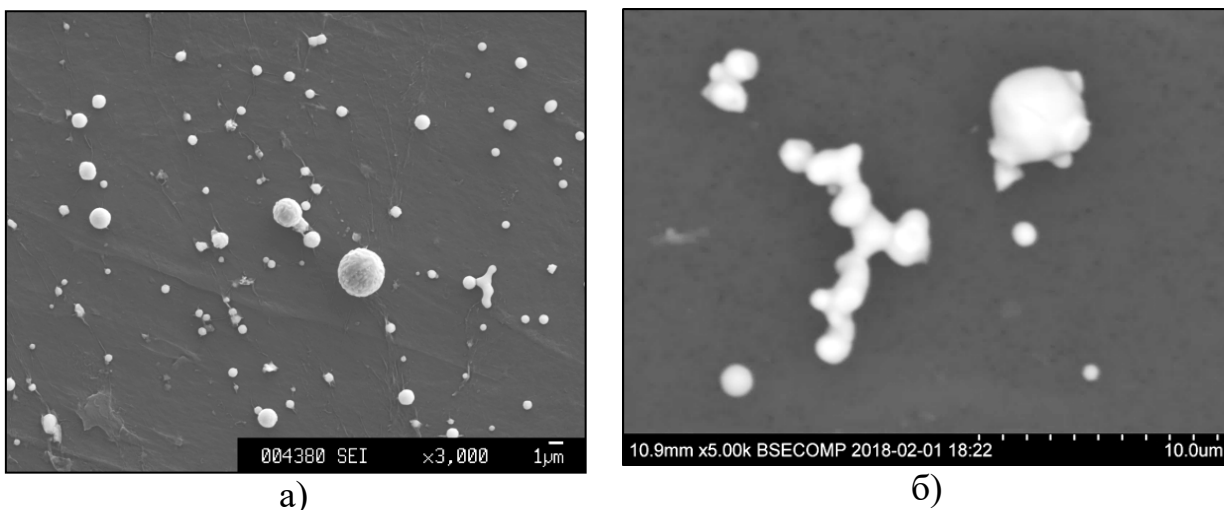


Рисунок 16. Типичные неметаллические включения (а) и кластеры (б) обнаруженные на пленочном фильтре после электролитического растворения.

Максимальная длина ( $l$ ) и ширина ( $w$ ) каждого исследуемого включения и кластера были измерены на полученных изображениях во вторичных электронах SE (рисунок 17).

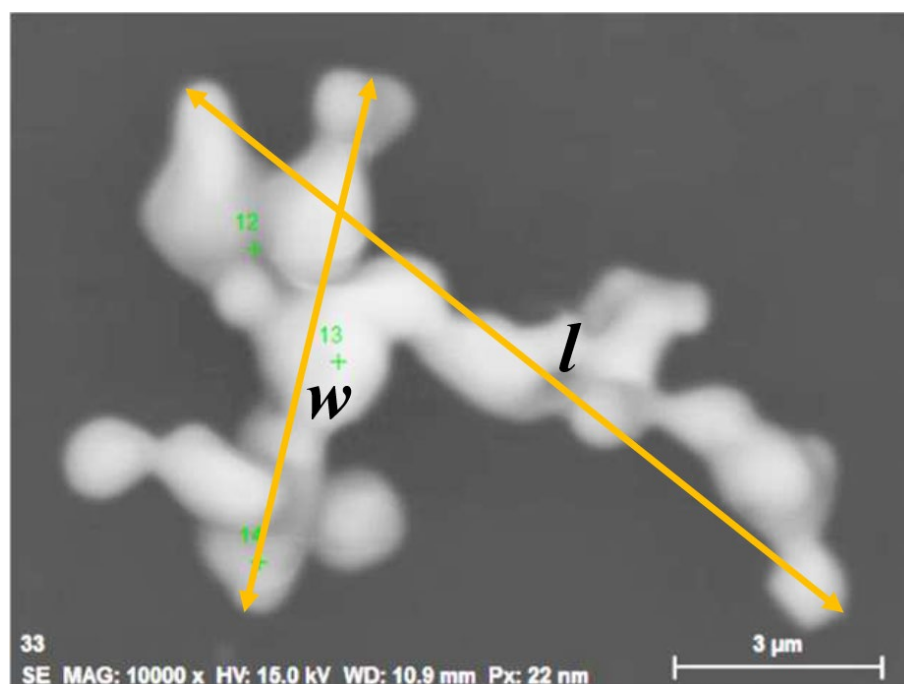


Рисунок 17. Измерение максимальной длины ( $l$ ) и ширины ( $w$ ) включения.

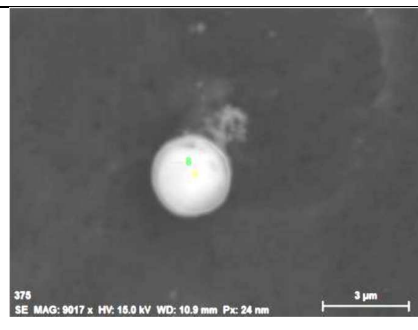
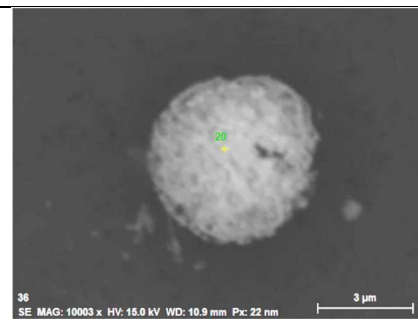
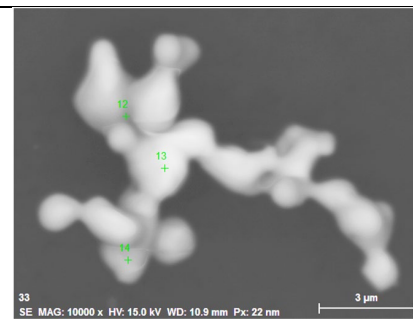
Количество включений и кластеров на единицу объема ( $N_V$ ) рассчитывали по следующему уравнению:

$$N_V = (n \cdot A_f / A_{\text{obs}}) \cdot (\rho_m / W_{\text{dis}})$$

где  $n$  - количество исследованных включений и кластеров,  $A_f$  - общая площадь пленочного фильтра с собранными включениями и кластерами ( $\sim 1200 \text{ мм}^2$ ),  $A_{\text{obs}}$  - общая площадь пленочного фильтра, наблюдаемого с помощью СЭМ,  $\rho_m$  - плотность металла ( $\sim 0,0078 \text{ г/мм}^3$ ), а  $W_{\text{dis}}$  - масса металла, растворенного во время экстракции (г). Соотношение сторон (AR – aspect ratio) включений и кластеров было рассчитано как соотношение между их длиной и шириной ( $AR = l / w$ ).

По итогам анализа было выделено три группы неметаллических включений, представленных в таблице 4.

Таблица 4. Типы неметаллических включений и их характеристики, выделенные по итогам электролитического растворения.

| Тип 1  | Тип 2  | Тип 3   |
|--|--|---|
|                           |                        |                        |
| <b>Состав (масс%):</b>   |  |   |
| 49-100% FeO,<br>0-39% ZrO <sub>2</sub> ,<br>0-36% TiO <sub>x</sub> ,<br>0-11% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18-94% FeO,<br>0-78% ZrO <sub>2</sub> ,<br>4-33% TiO <sub>x</sub> ,<br>0-7% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0-24% FeO,<br>64-100% ZrO <sub>2</sub> ,<br>0-36% TiO <sub>x</sub> ,<br>0-1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| <b>Размер включений (мкм):</b>   |  |   |
| 0,5 – 5,2  | 2,5 – 13,5   | 2,8 – 26,1  |
| <b>Соотношение сторон (AR):</b>  |  |   |
| 1 – 1,2  | 1 – 2,7  | 1 – 3,8   |

Химический состав для разных типов включений в экспериментах А2, А3 и А4 (рисунок 12) соответственно представлен на диаграммах на рисунке 18.

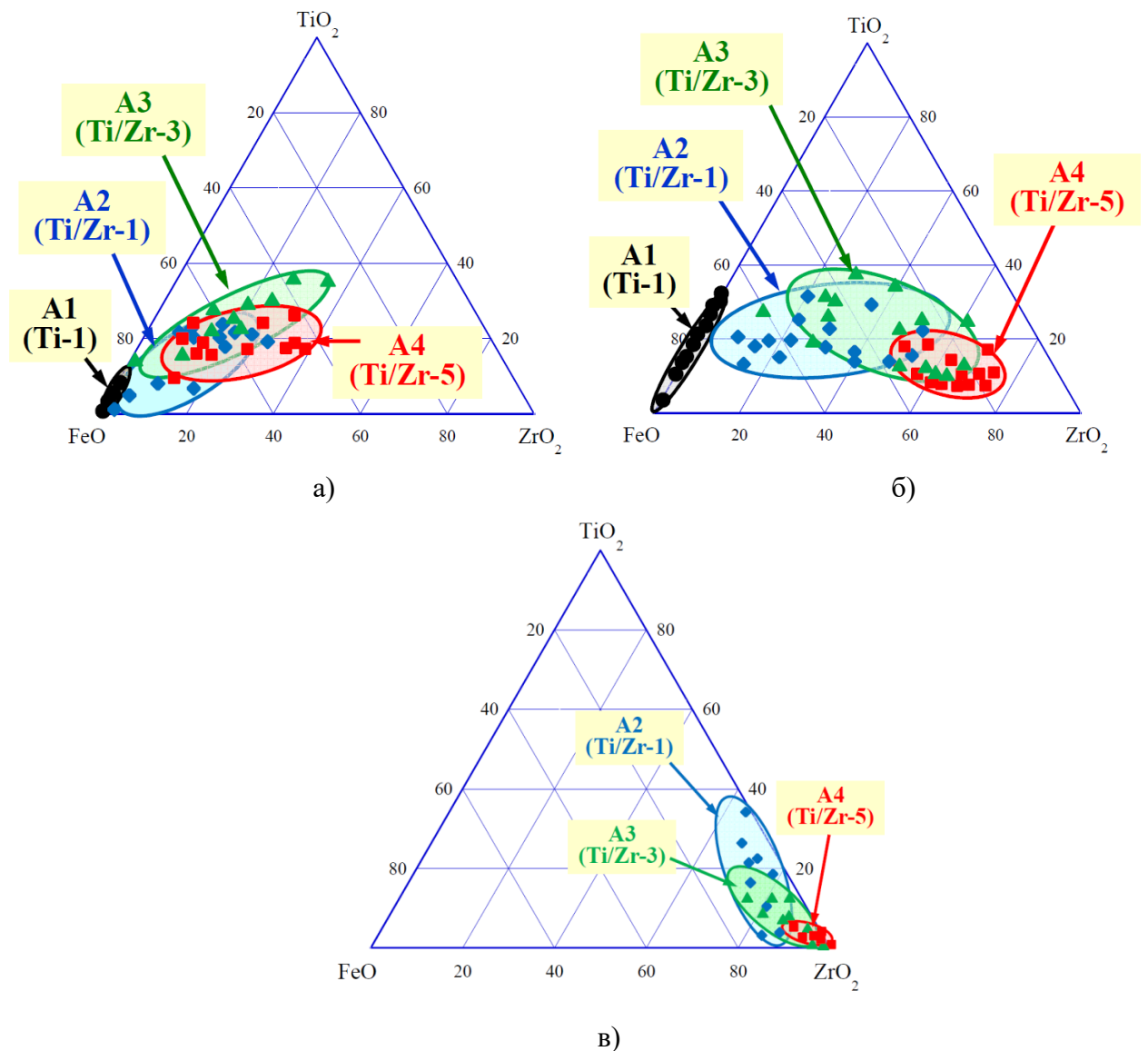


Рисунок 18. Химический состав включений разных типов для экспериментов А1-А4 на диаграмме FeO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: а) Тип 1; б) Тип 2; в) Тип 3.

### 2.3. Исследование образцов методом фракционного газового анализа

Общее количество различных оксидных включений в образцах оценивали с использованием метода фракционного газового анализа (ФГА).

Анализ ФГА проводили с использованием модифицированного газоанализатора LECO TC-600 в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова (РАН). Для каждого из исследованных образцов были подготовлены три пробы металла весом около 1,0-1,5 г. Для каждого

экспериментального образца среднее значение трех или более параллельных определений было использовано для характеристики различных типов НВ в металле.

Методика проведения фракционного газового анализа включала режим пробоподготовки «sample preparation» - предварительный нагрев и выдержку образцов в графитовом тигле в аналитической печи газоанализатора в при температуре 1100 °С в течение двух минут.

Фракционный газовый анализ проводили в потоке несущего газа- гелия (~ 300 мл / мин) в двойном графитовом тигле (сразу после режима «sample preparation») при скорости нагрева образца 2 °С/с в диапазоне температур нагрева 1100-2300 °С. Общее время ФГА анализа (с пробоподготовкой) составило 12-15 минут, время определения составляло около 10 минут. При повышении температуры образцы расплавлялись в графитовом тигле и оксиды (такие как FeO, TiO<sub>x</sub>, ZrO<sub>2</sub> и MgO), присутствующие в виде оксидных включений, восстанавливались в насыщенном углеродом аналитическом расплаве в различных температурных диапазонах, в зависимости от термодинамической прочности каждого типа оксидов.

Пример кривых газовой выделения (эволюграммы) для трех параллельных измерений экспериментального образца представлены на рисунке 19.

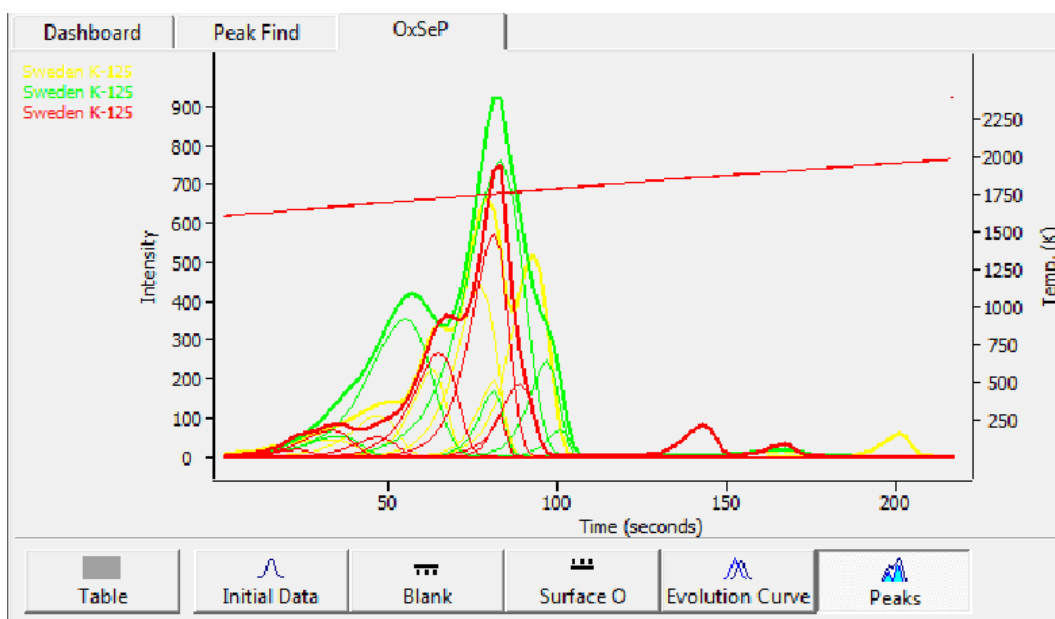


Рисунок 19. Пример кривых газовой выделения для трех параллельных исследований при последовательном нагреве образца на 2 °С/с.

Далее кривые газовыделения обрабатывали с помощью программного обеспечения OxSep (Oxygen Separation) [110], куда вводили химический состав образца для расчета температур начала и температуры максимума углетермического восстановления оксидов в аналитическом расплаве в тигле анализатора. На рисунке 20 представлены результаты обработки экспериментальной аналитической кривой ФГА для образца в программе OxSep с выделенными пиками оксидов.

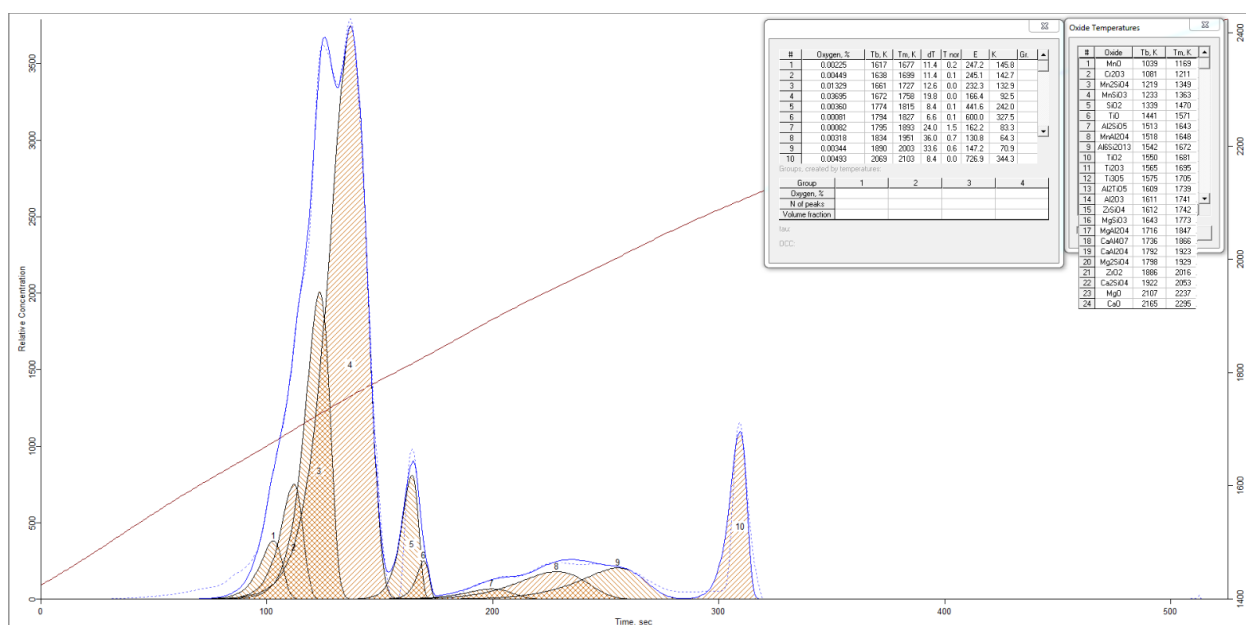


Рисунок 20.Обработанная в программе OxSep кривая газовыделения с выделенными пиками оксидов.

На рисунках 21 и 22 приведены результаты ФГА для образцов двух типов экспериментов с раскислением расплава Ti и Zr, и Ti и Mg при различных схемах выдержки (рисунок 12), можно видеть изменения содержания и состава неметаллических включений в металле в зависимости от типа раскисления и условий эксперимента. Пунктирная линия обозначает температуру начала плавления образца в тигле газоанализатора при проведении анализа.



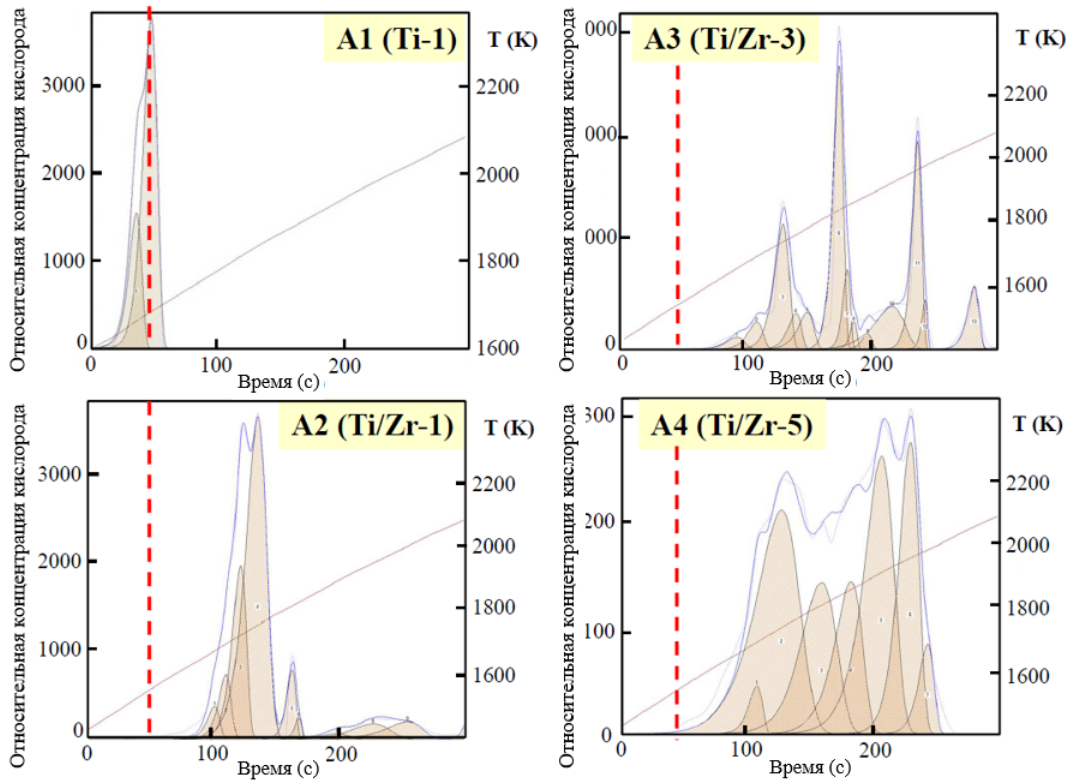


Рисунок 21. Типичные результаты ФГА при анализе неметаллических включений в образцах раскисленных Ti и Zr.

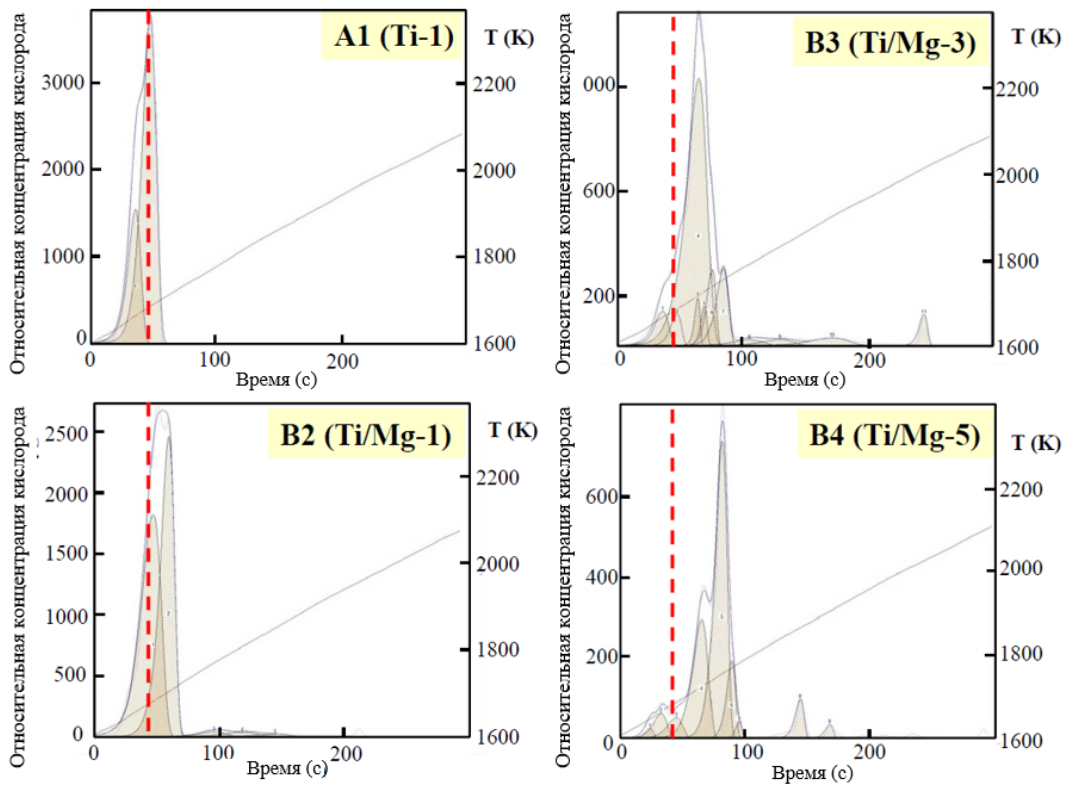


Рисунок 22. Типичные результаты ФГА при анализе неметаллических включений в образцах раскисленных Ti и Mg.

Все изображения кривых газовыделения, полученные для экспериментов с различными раскислителями Ti / Mg и Ti / Zr и разным временем выдержки, были проанализированы и на основании максимальных температур пиков газовыделения ( $T_m$ ) были идентифицированы группы оксидов, которые находятся в определенных диапазонах  $T_m$ . После наложения результатов анализов были определены три основные группы оксидов. По температурам восстановления оксидов каждая группа соответствует определенному составу оксидных включений, как показано в таблице 5 (Ti / Mg) и таблице 6 (Ti / Zr). Следует отметить, что температурные группы для разных раскислителей различаются: для экспериментов с Ti / Zr диапазон  $T_m$  на 30 градусов больше для группы 1, чем аналогичный диапазон для экспериментов с раскислителями Ti / Mg, и соответственно диапазоны  $T_m$  для групп 2 и 3 для Ti / Zr сдвинуты на 30 градусов выше, чем для экспериментов с раскислителями Ti / Mg. Некоторые типы оксидных включений, такие как  $TiO_x-ZrO_2$  и  $TiO_x-MgO$ , помещены в несколько групп, но пропорции компонентов в этих сложных оксидах различаются в группах 2 и 3.

Таблица 5. Группы оксидных включений в образцах сплава Fe-10% Ni с раскислителями Ti / Mg в зависимости от температуры восстановления ( $T_m$ ).

| Группа | $T_m$ , К   | $T_m$ , °С  | Состав оксидов  |
|--------|-------------|-------------|---|
| 1      | 1670-1770   | 1397 - 1497 | FeO, FeO-TiO <sub>x</sub> , Fe- TiO <sub>x</sub> -MgO           |
| 2      | 1770-1900   | 1497 - 1627 | TiO <sub>x</sub> , TiO <sub>x</sub> -MgO, TiO <sub>x</sub> -MgO |
| 3      | 1900 - 2150 | 1627 - 1877 | TiO <sub>x</sub> -MgO, MgO                                      |

Таблица 6. Группы оксидных включений в образцах сплава Fe-10% Ni с раскислителями Ti / Zr в зависимости от температуры восстановления ( $T_m$ ).

| Группа | $T_m$ , К   | $T_m$ , °С  | Состав оксидов   |
|--------|-------------|-------------|--|
| 1      | 1670-1800   | 1397 - 1527 | FeO, FeO-TiO <sub>x</sub> , FeO-TiO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> ,                         |
| 2      | 1800-1930   | 1527 - 1657 | TiO <sub>x</sub> , TiO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> , |
| 3      | 1930 - 2150 | 1657 - 1877 | TiO <sub>x</sub> -ZrO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> ,                                      |

На рисунке 23 показаны определенные температурные диапазоны на кривых газовыделения для образцов Ti / Mg (а) и Ti / Zr (б), которые были определены для  $T_m$  для каждой из 3 групп оксидов.

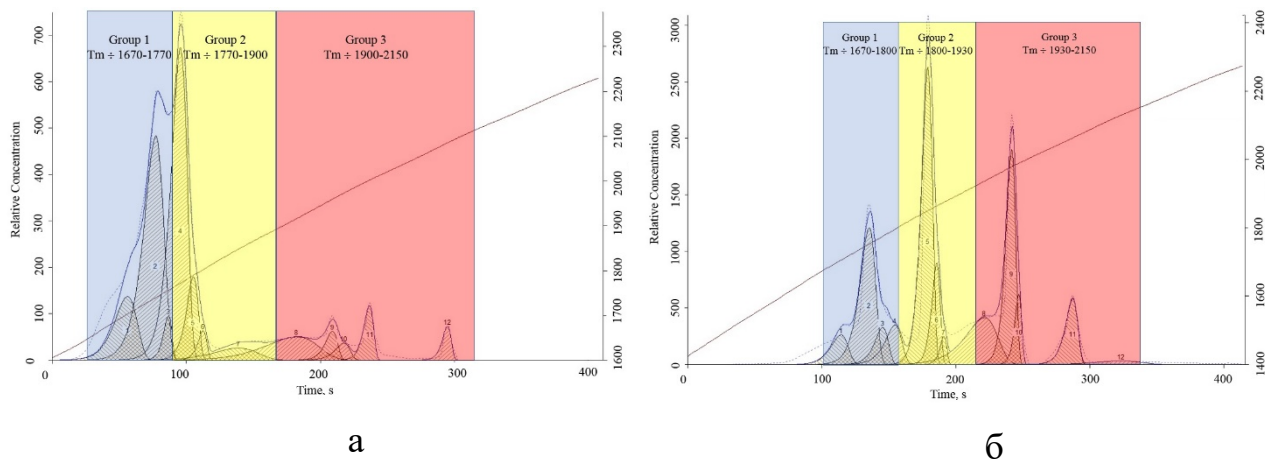


Рисунок 23. Определенные температурные группы оксидов наложенные на кривые газовыделения для образцов Ti / Mg (а) и Ti / Zr (б).

Был проведен анализ содержания общего кислорода для каждого из исследуемых образцов, чтобы проверить достоверность определения общего кислорода, полученного в трех параллельных определениях ФГА. На рисунке 24 представлен график где на оси абсцисс приведены результаты содержания общего кислорода при стандартном анализе на газоанализаторе, а на оси ординат приведены результаты содержания общего кислорода для идентичных образцов но при ФГА анализе. Видно, что полученные результаты соотносятся с высокой степенью точности, что говорит о том, что определение общего кислорода методом ФГА достоверно и соответствует содержанию общего кислорода, определенного стандартным методом.

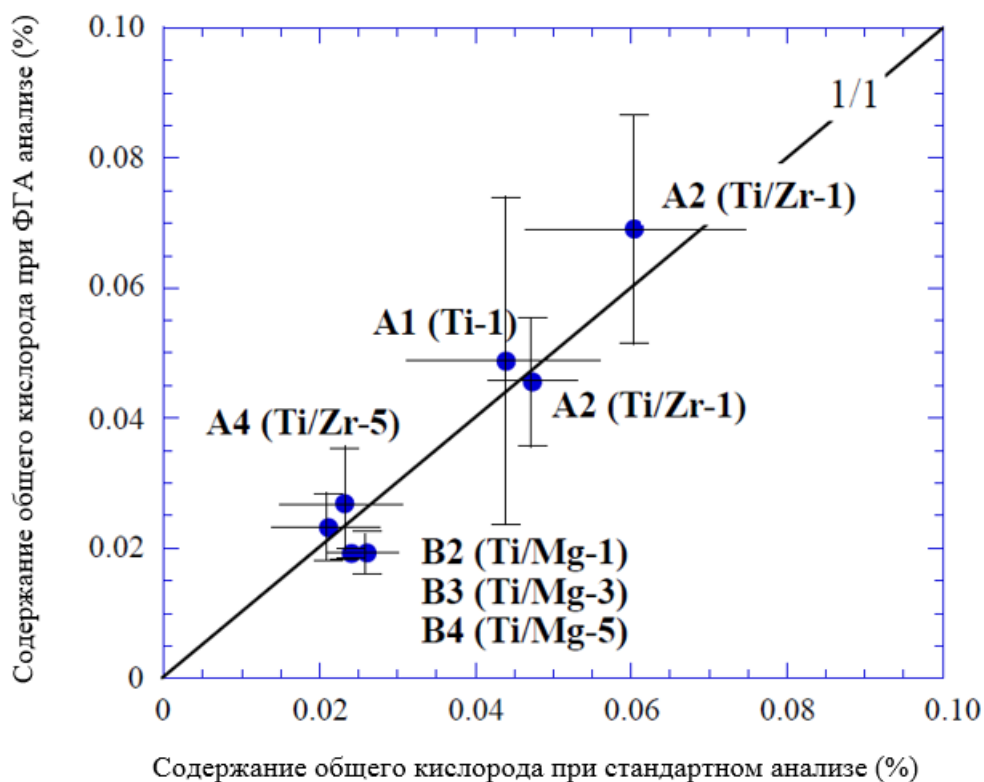


Рисунок 24. Сравнение результатов определения общего кислорода в образцах при анализе методом ФГА и по стандартной методике [111].

#### 2.4. Анализ результатов определения НВ в экспериментальных образцах методами ЭР и ФГА

На основании проведенных исследований НВ методом электронной микроскопии после электролитической экстракции типичные включения и кластеры в образцах стали были классифицированы по группам в соответствии с их морфологией и составом. Для каждой группы типичных неметаллических включений в образцах были точно определены их состав и распределение по размерам. Примерные химические составы, характеристические размеры и форма типичных включений и кластеров, обнаруженных в образцах сплава раскисленного 0,03% Ti (эксперимент A1) и с добавлением Ti / Zr (эксперименты A2 - A4), приведены в таблице 1. Было обнаружено, что во всех экспериментах большинство включений (~ 80-94%) в образцах представляют собой относительно небольшие сферические включения ( $\leq 5,2$  мкм), имеющие высокое содержание FeO (до 94%). Можно предположить, что эти включения типа 1 являются жидкими при 1600 °С.

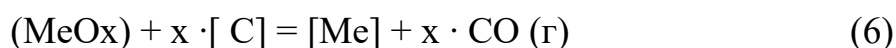
Включения типа 2 содержат ядро с высоким содержанием FeO и поверхностный слой, содержащий оксиды TiO<sub>x</sub> и ZrO<sub>2</sub>. Включения типа 3 представляют собой агломерированные включения (кластеры), которые содержат до 100% ZrO<sub>2</sub>. Хотя число этих кластеров невелико (всего 2-6% от общего числа включений в образцах из экспериментов А2-А4), максимальная длина кластеров может достигать 20-26 мкм. Небольшое содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в некоторых включениях может быть объяснено присутствием этого оксида в тигле MgO или в некоторых материалах, используемых для этих экспериментов.

Было установлено, что состав фаз в разных зонах каждого типа включений может варьироваться в широких пределах. Например, несмотря на то что включения типа 1 в одном и том же образце металла имеют сферическую форму, содержание FeO в этих включениях варьировалось от 49 до 100%. Схематические иллюстрации составов НВ в экспериментах с Ti и Ti / Zr для включений и кластеров различного типа показаны на тройной диаграмме FeO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> на рисунке 18 как функция времени выдержки после раскисления расплава. Можно видеть, что содержание TiO<sub>2</sub> во всех НВ и кластерах составляет менее 36%. Кроме того, содержание ZrO<sub>2</sub> во включениях и кластерах резко возрастает с увеличением времени выдержки расплава от 1 до 5 минут после добавления Zr. Это можно объяснить восстановлением фаз оксида FeO и TiO<sub>x</sub> во включениях после ввода Zr в расплав. Следует отметить, что число кластеров с более высоким содержанием ZrO<sub>2</sub> увеличивается с 2% в экспериментах А2 и А3 до 6% в эксперименте А4. Тем не менее, общее количество включений и кластеров в образцах металлов в экспериментах по раскислению Ti / Zr резко уменьшается с  $25,6 \times 10^5$  вкл/м<sup>3</sup> (в эксперименте А2) до  $0,9 \times 10^5$  вкл/мм<sup>3</sup> (в эксперименте А4).

Общее содержание кислорода (или объемной доли) в различных оксидных фазах (FeO, TiO<sub>x</sub>, ZrO<sub>2</sub> или MgO), содержащихся во включениях в образцах металлов, нельзя точно оценить, используя только трехмерные

исследования НВ после электролитического растворения. Это связано с ограничением растворенного количества металлического образца во время данного вида анализа (0,13-0,15 г) и широкими диапазонами содержания основных оксидных компонентов в каждом типе включений и кластеров (как было показано выше). Поэтому для определения общего содержания оксидных неметаллических включений в каждом образце металла был применен Фракционный газовый анализ. Типичная эволюграмма, полученная во время анализа ФГА образца металла из эксперимента А3 (Ti / Zr-3 мин), показана на рисунке 25.

На этом рисунке пики, соответствующие содержанию кислорода в различных типах оксидных включений (ось Y1), относятся к неизотермическому восстановлению различных оксидных фаз углеродом в аналитическом расплаве при различных температурах аналитического расплава (ось Y2) и времени анализа (ось X). Реакция восстановления для различных оксидных фаз (таких как FeO, TiO<sub>x</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> или MgO) может быть записана следующей реакцией:



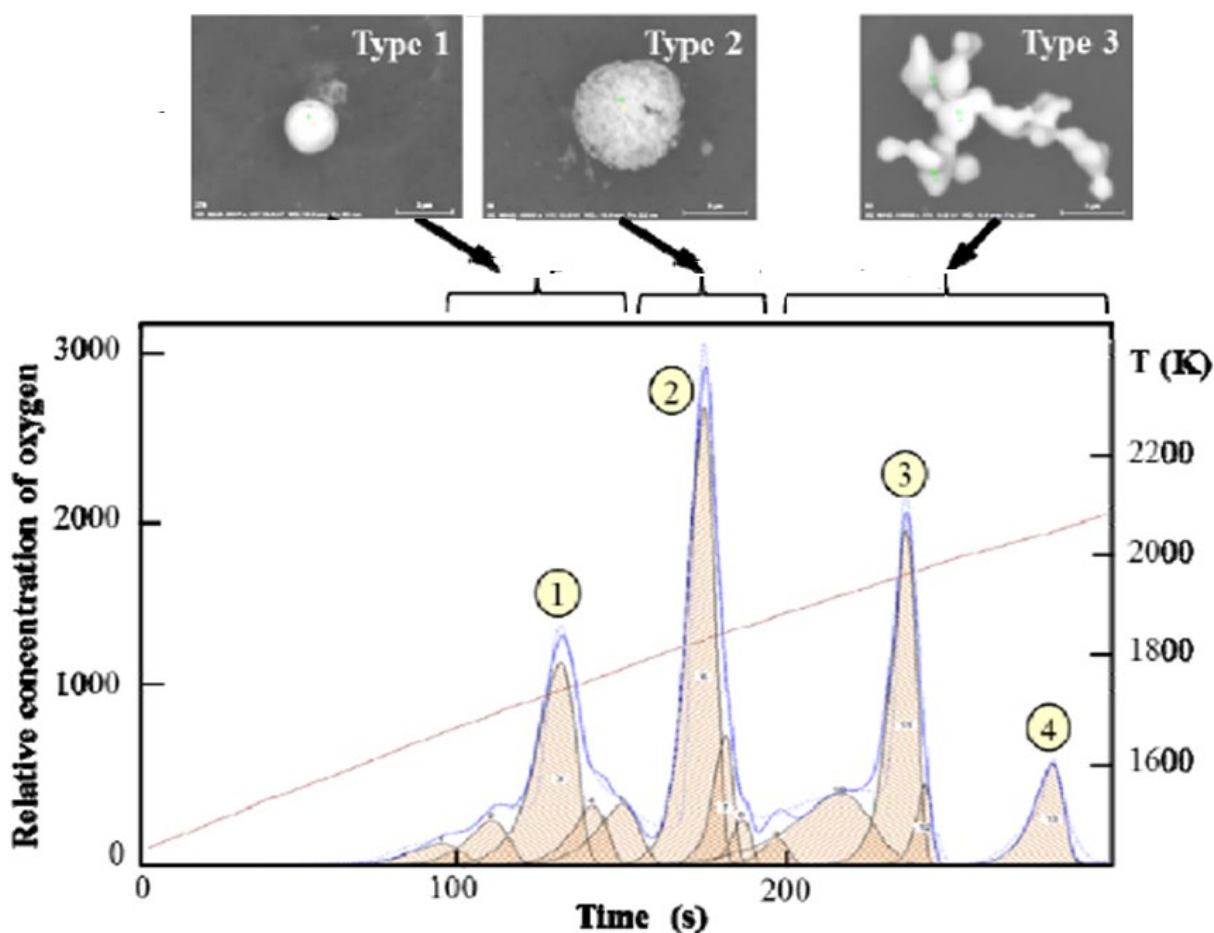


Рисунок 25. Типичная диаграмма ФГА образца металла из эксперимента А3 (Ti / Zr-3 выдержка 3 мин).

Можно видеть, что различным пикам на рисунке 25 соответствуют различные температуры начала восстановления углеродом и температуры максимума пика. В соответствии с математической моделью, использованной для идентификации результатов анализа ФГА, были обнаружены четыре основных пика с характерными температурами начала и максимума. Пик 1 соответствует оксидам, восстанавливаемым углеродом при низких температурах. Основываясь на результатах, полученных методом ЭР, можно предположить, что этот пик коррелирует с включениями типа 1, содержащими в основном FeO (группы 1) или более высокие содержания  $TiO_x$  (группы 2). Пик 2 соответствует включениям типа 2, имеющим относительно более высокое содержание  $TiO_x$  и  $ZrO_2$ . Пики 3 и 4 соответствуют высокотемпературным оксидам, таким как  $ZrO_2$ . Эти пики

могут быть получены при восстановлении кластеров типа 3, имеющих самое высокое содержание  $ZrO_2$ . Хорошие корреляции между результатами, полученными методами ФГА и ЭР, были установлены и для других образцов металлов в экспериментах с  $Ti / Zr$  и  $Ti / Mg$ .

Для подтверждения сходимости результатов, полученных двумя разными методами, были построены графики (рисунок 26), показывающие соотношение различных типов и групп оксидов, полученных: а) после электролитического растворения и б) после метода ФГА. Результаты представленные на рисунке 26 демонстрируют хорошую корреляцию в определении разных типов включений двумя методами ЭР и ФГА.

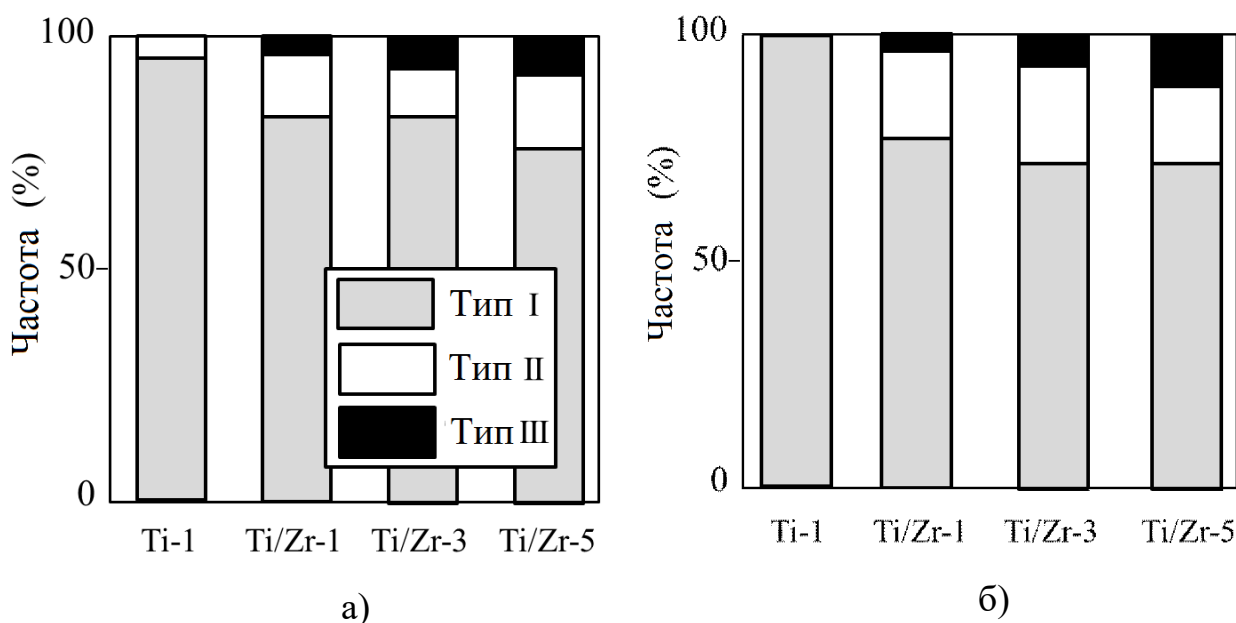


Рисунок 26. Частотное распределение типичных включений и кластеров в различных экспериментальных образцах, полученные с помощью методов ЭР (а) и ФГА (б).

Было показано, что общее количество и состав различных оксидных фаз во включениях и кластерах можно количественно анализировать с использованием метода ФГА. Важными преимуществами метода ФГА при оценке объемной доли НВ в образцах стали являются быстрый анализ (около 10-15 минут на образец), значительно большая масса анализируемого металла (около 3,0-3,5 г на образец) и более репрезентативные соотношения



между основными группами типичных оксидов присутствующих в образцах стали. Однако морфология, размер и количество различных типов включений и кластеров не могут быть определены с помощью этого метода. Таким образом, эти два современных аналитических метода (методы ЭР и ФГА) могут хорошо дополнять друг друга для количественной оценки НВ и кластеров в различных металлических образцах, полученных в лабораторных экспериментах. В диссертационной работе эти два метода были успешно применены для исследования неметаллических включений и кластеров в образцах металлов, отобранных на разных стадиях промышленного производства сталей из IF. Можно сделать вывод о том, что для определенных типов стали, например, стали класса IF возможно наработать базу данных совместных результатов полученных методами ЭР и ФГА, для определения основных типов включений в образцах и, далее, при технологическом контроле использовать только результаты метода ФГА для количественной оценки чистоты стали по различным типам включений.

## **2.5. Выводы по главе 2**

1. Результаты исследования неметаллических включений и кластеров в сплаве Fe-10% Ni, раскисленных добавлением Ti, Ti/Zr и Ti/Mg, полученных с использованием методов ЭР и ФГА, можно обобщить следующим образом:

- Показано, что неметаллические включения и кластеры в исследуемых образцах металлов можно классифицировать по трем основным группам по морфологии и составу: включения 1-го типа (~ 80-94%) - небольшие сферические включения (<5 мкм) с высоким содержанием FeO и низким содержанием  $TiO_x$ ,  $ZrO_2$  или MgO; Включения типа 2, содержащие ядро  $FeOTiO_x$  и твердый поверхностный слой, содержащий большее количество оксидов  $TiO_x$  и  $ZrO_2$  (или MgO); Включения типа 3 - кластеры больших размеров (до 26 мкм) с высоким содержанием  $ZrO_2$  (или MgO).

- Несмотря на резкое снижение общего количества НВ в расплаве с увеличением времени выдержки (с  $25,6 \cdot 10^5$  вкл / мм<sup>3</sup> до  $0,9 \cdot 10^5$  вкл / мм<sup>3</sup> в течение 1 и 5 минут времени выдержки в экспериментах Ti / Zr соответственно) доля кластеров в образцах металлов увеличивается с 2% до 6% соответственно. Более того, содержание ZrO<sub>2</sub> во всех типах включений увеличивается с увеличением времени выдержки.
- Пики кислорода для различных оксидов в исследованных методом ФГА образцах металла, хорошо соответствуют типам включений, наблюдаемых с использованием метода электролитического растворения (метод ЭР) с анализом выделенных осадков НВ на СЭМ в сочетании с использованием ЭДС.

2. Сочетание методов ФГА и ЭР с анализом выделенных осадков НВ на СЭМ хорошо дополняют друг друга для полного изучения неметаллических включений в образцах по таким параметрам, как оценка объемной доли различных типов неметаллических включений, морфологии, размеров и количество кластеров. При сочетании данных двух методов можно проследить трансформацию неметаллических включений по ходу металлургических процессов.

3. При использовании комбинации методов ФГА и ЭР с анализом выделенных осадков НВ на СЭМ для определенного класса сталей и наработке базы исследований возможно применять ФГА как экспресс метод технологического контроля, с помощью которого можно определять не только объемную долю каждого типа включений в стали по ходу процесса, но и предсказывать морфологию, размер и количество различных типов включений в стали.

## **Глава 3**

### **3. Изменение содержания различных типов неметаллических включений в процессе внепечной обработки низкоуглеродистой стали класса IF**

В данной работе была исследована технология производства стали класса IF на двух отечественных металлургических предприятиях. На предприятиях используются разные технологии выплавки и внепечной обработки данного класса сталей, обусловлено это различным набором агрегатов внепечной обработки стали. Однако наиболее интересным с точки зрения изучения изменения содержания различных типов неметаллических включений является разные подходы к раскислению и модификации неметаллических включений: на одном из предприятий используется кальций для модификации неметаллических включений, а на другом нет.

#### **3.1. Описание методов и методик исследований**

Для анализа процессов образования и трансформации неметаллических включений при внепечной обработке и разливке IF стали, по всей технологической цепочке были отобраны пробы металла на двух Российских предприятиях. Леденцовые пробы отбирали на агрегатах внепечной обработки стали, пробы металла отрезали также от слябов и от стального листа.

Отобранные пробы металла были исследованы с помощью методов: количественного металлографического анализа шлифов на оптическом микроскопе, анализа шлифов на сканирующем электронном микроскопе, и методом ОЖЕ-спектроскопии, методом фракционного газового анализа, электролитическое растворение с последующим рентгеновским микроанализом выделенных включений на сканирующем электронном микроскопе. Применение нескольких методов анализа отобранных проб металла позволило исследовать процессы образования, трансформации и

удаления неметаллических включений в ходе технологических процессов производства стали класса IF.

Количественный металлографический анализ шлифа на оптическом микроскопе является наиболее распространенным методом определения неметаллических включений в стали. Данный метод позволяет определить количество, тип, линейные размеры, объемную долю неметаллических включений [112]. Данный метод является достаточно трудоемким, на результат исследования оказывает сильное влияние качество шлифа, метод не позволяет определить точную форму неметаллических включений.

Сканирующая электронная микроскопия с использованием рентгеноспектрального микроанализа позволяет определить форму, линейные размеры, получить количественную информацию о химическом составе неметаллических включений на предварительно подготовленных шлифах.

Метод Оже-электронной спектроскопии позволяет определить форму, линейные размеры, элементный состав и сделать картирование мелких неметаллических включений [113,114].

Также для анализа была применена комбинация методов ФГА и ЭР описанная в главе 2. Данные методы хорошо дополняют друг друга для всестороннего анализа неметаллических включений по таким параметрам как оценка объемной доли различных типов неметаллических включений в образцах, морфологии, размеров и количество кластеров, а также при сочетании данных двух методов можно проследить трансформацию неметаллических включений по ходу металлургических процессов.

## 3.2 Анализ образования и модификации неметаллических включений на предприятии 1 (без модификации кальцием)

### 3.2.1. Отбор проб для исследований по технологической цепочке предприятие 1

Технологическая схема производства стали класса IF на предприятии 1 состоит из следующих этапов:

- использование чистой шихты с предварительной десульфурацией чугуна ( $[S] < 0,005\%$ );
- выплавка стали в кислородном конвертере;
- обработка стали на RH вакууматоре,
- обработка расплава на агрегат ковш-печь - раскисление алюминием, легирование титаном и ниобием, нагрев до заданной температуры;
- разливка на МНЛЗ.

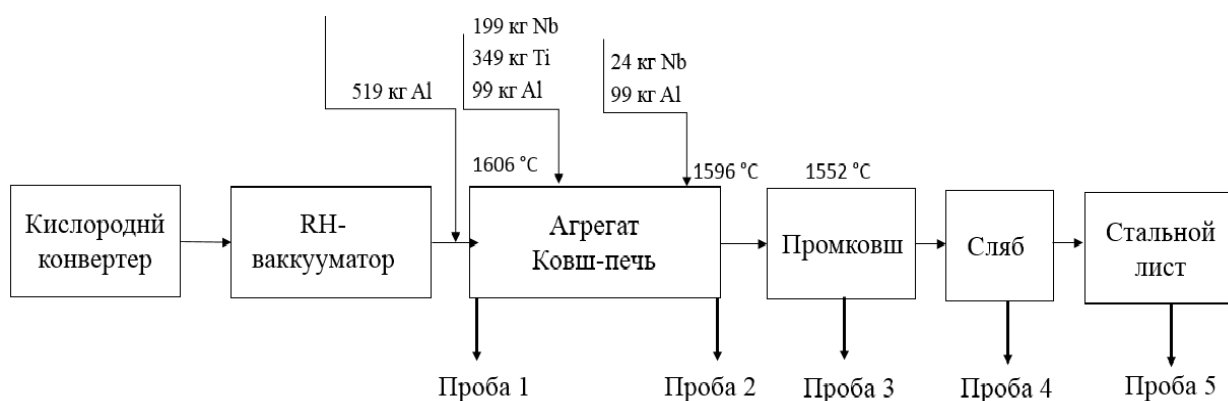


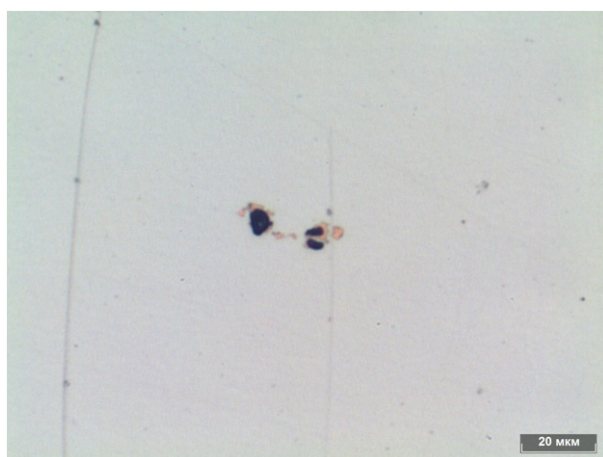
Рисунок 27. Схема отбора проб металла и технологии производства стали класса IF на предприятии 1.

### 3.2.2. Анализ проб

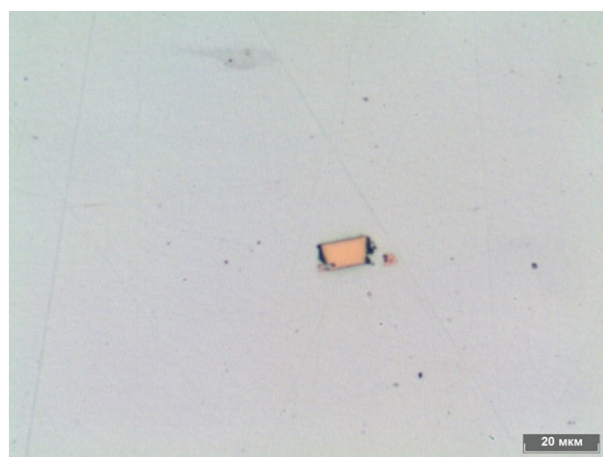
Исследования содержания, состава, размеров и морфологии НВ в отобранных пробах металла проводили методами количественного металлографического анализ шлифов на оптическом микроскопе, Оже-электронной спектроскопии, ФГА, ЭО с последующим рентгеновским микроанализом выделенных включений [42].

### 3.2.2.1. Металлографический анализ шлифов

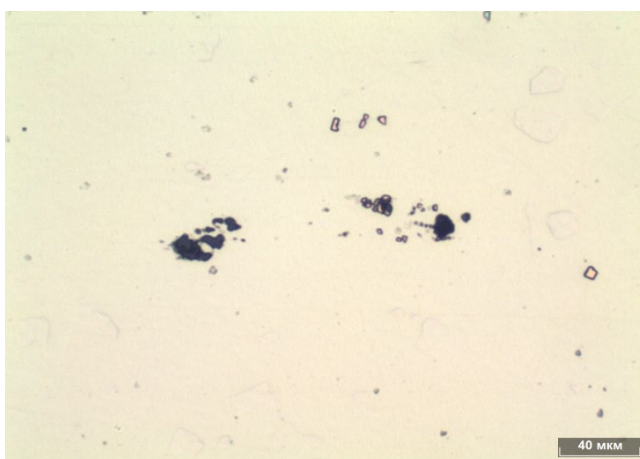
С помощью количественного металлографического анализа шлифов на оптическом микроскопе были исследованы образцы металла готовых слябов (проба №4) и выявлены строчки оксидных и нитридных НВ. Типичные неметаллические включения, обнаруженные на шлифах представлены на рисунке 28. Данный метод может показать загрязненность стали НВ и охарактеризовать наиболее опасные неметаллические включения. Однако, метод не дает ответа являются ли данные строчки скоплением мелких НВ или это видимая часть большого кластера-конгломерата размером более 40 мкм.



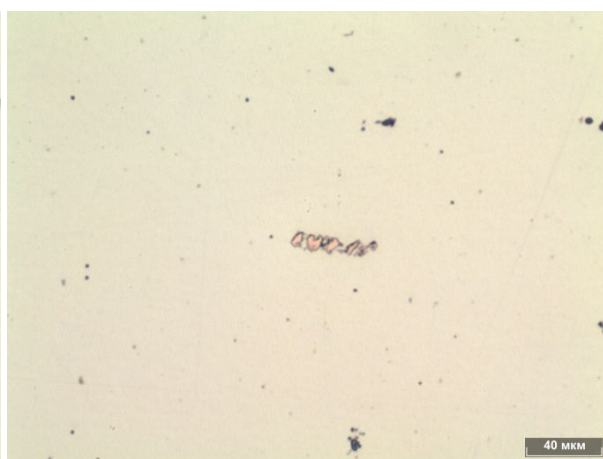
а)



б)



в)



г)

Рисунок 28. Одиночные оксидные (а) и нитридные (б) неметаллические включения. Кластеры оксидных (в) и нитридных (г) неметаллических включений в прокатанном стальном листе.

### 3.2.2.2. Оже-электронная спектроскопия

Для определения химического состава и морфологии типичных неметаллических включений в слябе использовали метод Оже-электронной спектроскопии. Исследования выполняли на электронном микроскопе высокого разрешения с Оже-спектрометром Jeol JAMP 9500F (Япония). Метод Оже-спектрометрии позволил проводить анализ и химическое картирование комплексных неметаллических включений размером менее 1 мкм.

С помощью Оже-микроанализатора были выявлены типичные формы присутствия неметаллических включений в образце сляба IF стали: нитриды, оксиды алюминия, в том числе оксиды в нитридной оболочке и кластеры неметаллических включений различного состава (рисунок 29).

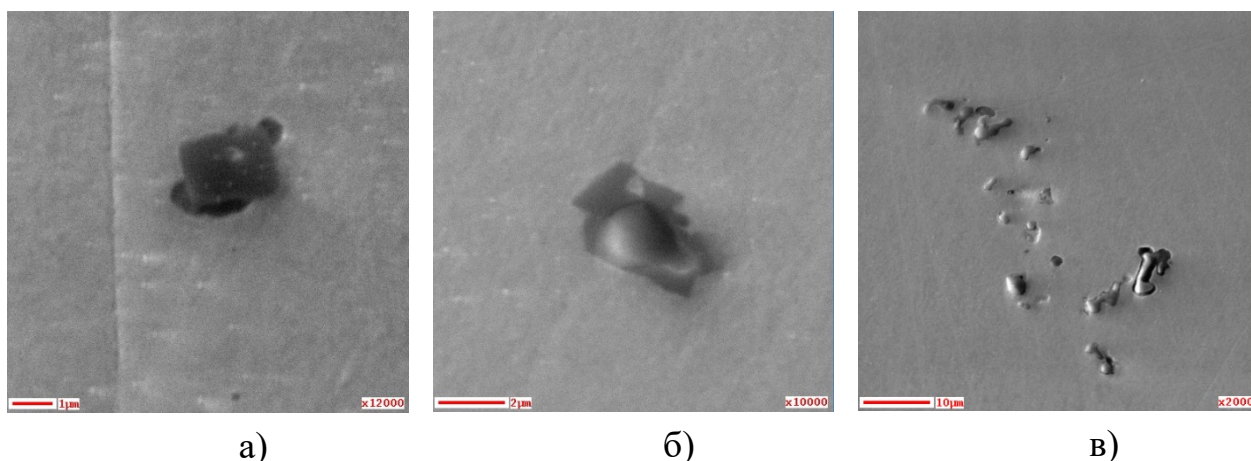
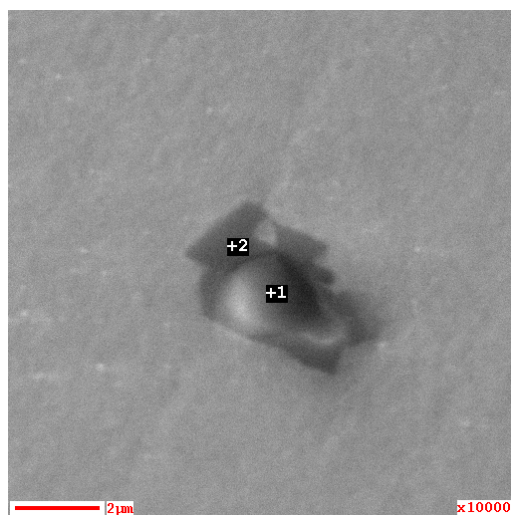
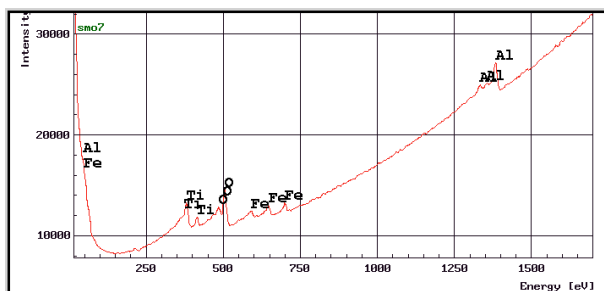


Рисунок 29. Типичные неметаллические включения, найденные в образце сляба: а) нитрид; б) оксид; в) кластер неметаллических включений

Спектральный анализ показал, что включения имеют сложный многофазный состав и по своей природе являются комплексными неметаллическими включениями, например оксидами в нитридной оболочке (рисунок 30). Предположительно зарождение и рост нитридов титана происходит в кристаллизованной стали на имеющихся частицах корунда, что приводит к увеличению среднего размера неметаллических включений.

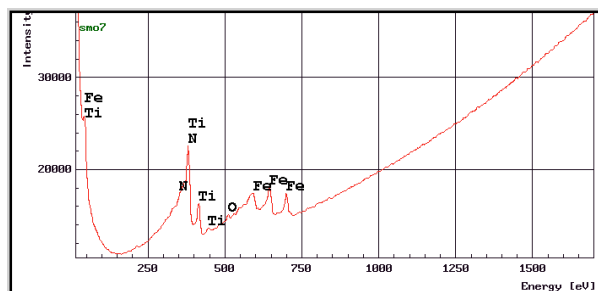


File Name : 253-b-011  
 PB Name :  
 Ep : 10.0 [keV]  
 Ip : 3.48 x10<sup>-8</sup> [A]  
 Tilting Angle : 30 [degree]  
 Analyzer Mode :  
 CEM :  
 Intensity Def. :  
 Dwell Time : [ms]  
 No. of Acc. : 3  
 No. of Pixels : 512 \* 512



File Name : 253-b-012\_01 Comments :  
 Date & Time : 2017/01/13 13:39:37 Ep : 10.0 [keV] Ip : 3.48 x10<sup>-8</sup> [A]  
 Tilting Angle : 30.00 [degree] Analyzer Mode : M4 MULTI

1)



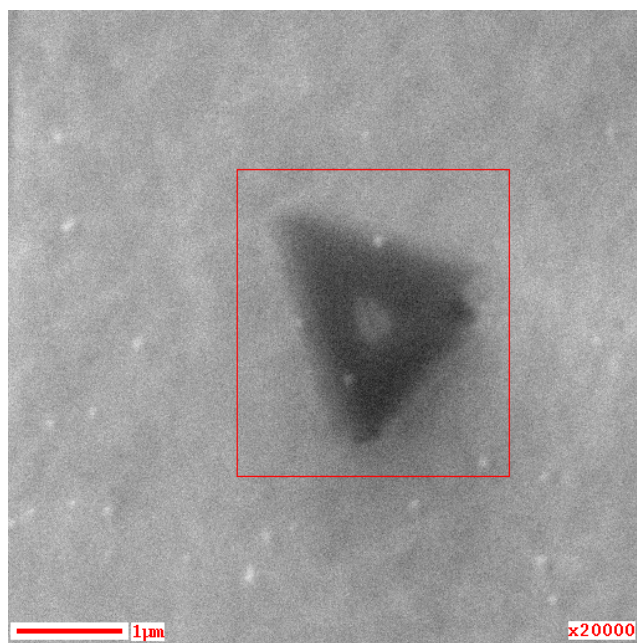
File Name : 253-b-012\_02 Comments :  
 Date & Time : 2017/01/13 13:40:56 Ep : 10.0 [keV] Ip : 3.48 x10<sup>-8</sup> [A]  
 Tilting Angle : 30.00 [degree] Analyzer Mode : M4 MULTI

2)

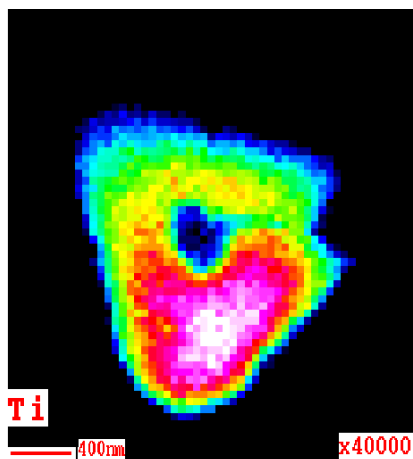
Рисунок 30. Оже-спектральный анализ неметаллического включения: 1) оксид алюминия 2) оксид титана.

С помощью ОЖЕ-микроанализатора были построены карты распределения элементов в поперечном сечении неметаллических включений (рисунок 31 и рисунок 32). Чем выше яркость на карте, тем выше содержание элемента в данной точке: черный – отсутствие элемента, красный – максимальное содержание. В связи с особенностями ОЖЕ-анализа при картировании невозможно разделение спектральных линий азота и титана, поэтому карта распределения азота не строилась.

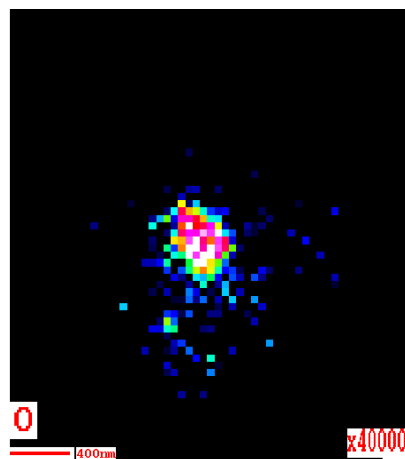




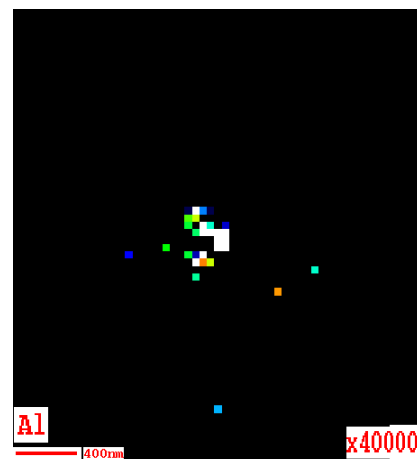
File Name : 253-b-013  
PB Name :  
Ep : 10.0 [keV]  
Ip : 3.48 x10<sup>-8</sup> [A]  
Tilting Angle : 30 [degree]  
Analyzer Mode :  
CEM :  
Intensity Def. :  
Dwell Time : [ms]  
No. of Acc. : 3  
No. of Pixels : 512 \* 512



a)



б)



в)

Рисунок 31. Картирование по химическим элементам. а) спектр титана б) спектр кислорода в) спектр алюминия.

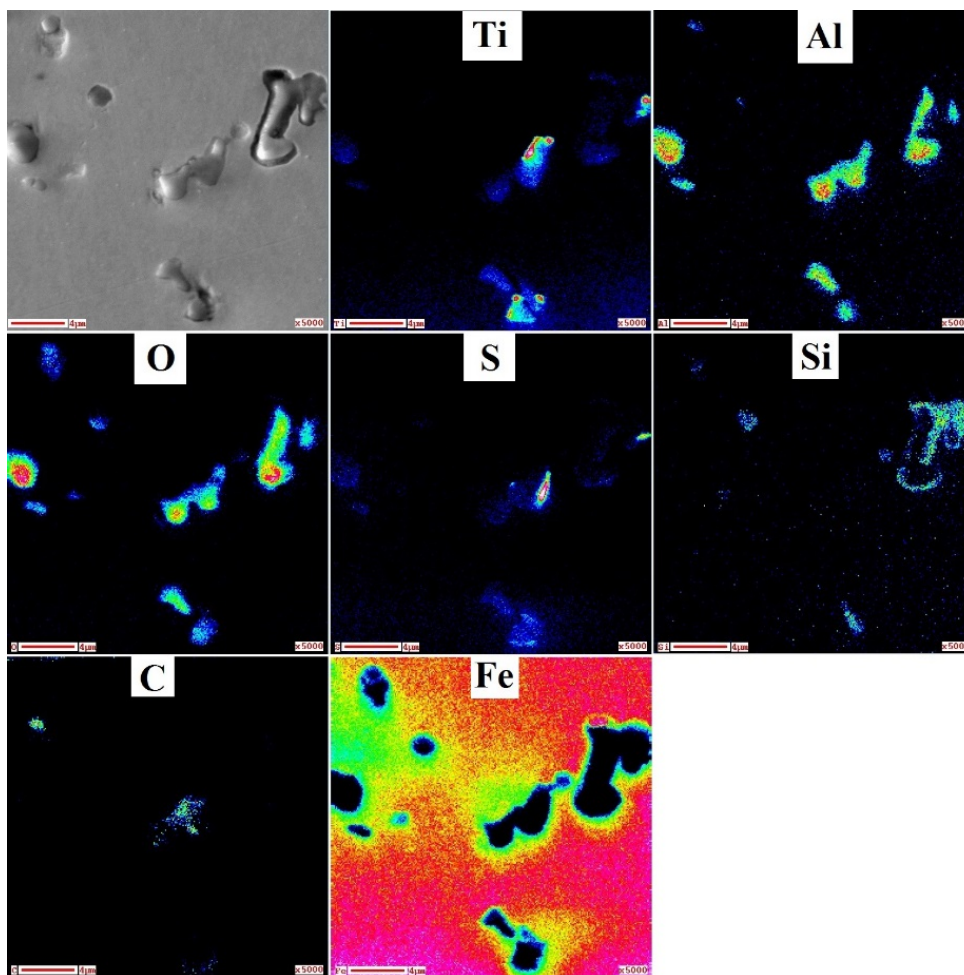


Рисунок 32. Результаты химического картирования неметаллических включений на Оже спектрометре JAMP – 9500f в образце, вырезанном из сляба IF стали.

По результатам анализа образца были выявлены типичные формы присутствия неметаллических включений в образце сляба, которыми являются нитриды титана, оксиды алюминия и комплексные неметаллические включения.

Также по результатам ОЖЕ-электронной спектроскопии было показано, что нитриды титана в слябе при кристаллизации стали зарождаются и растут на корундовых включениях, которые являются центрами выделения нитридов, и тем самым увеличивают средний размер неметаллического включения.

### 3.2.2.3. Метод электролитического растворения и анализ включений на растровом электронном микроскопе

Отобранные пробы металла (проба №1-№4) были исследованы с методом электролитического растворения с последующим анализом выделенных включений на растровом электронном микроскопе в лаборатории KTH Royal Institute of Technology (Стокгольм, Швеция). Для электролитического растворения были использованы те же пробы, в которых определяли включения методом ФГА. Растворение матрицы металла проводили в специально подобранном для данной марки стали растворителе-электролите 10%АА (с составом 10 объемные% ацетилацетон-1 масс. % тетраметиламмоний хлорид-метанол), при следующих электрических параметрах: ток 50-60 мА, напряжение 2,5-3,5 В, электрический заряд 500 или 1000 кулон. Масса растворенного металла образцов варьировалась от 0,15 г до 0,29 г. Неметаллические включения (после фильтрации раствора через специальный фильтр с размером пор 0,4 мкм) исследовали на сканирующем электронном микроскопе (Рисунок 33).

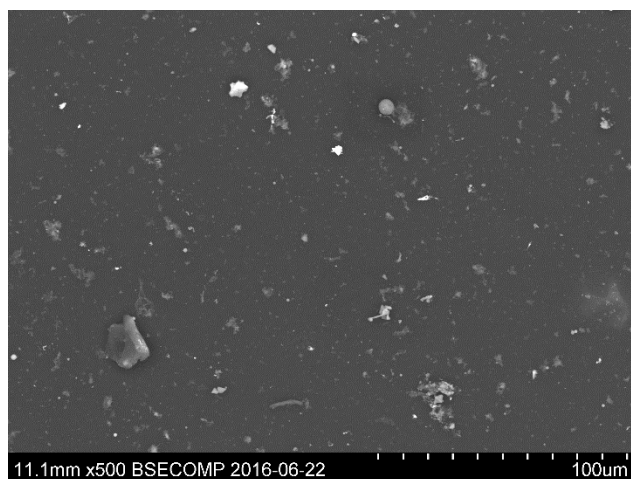
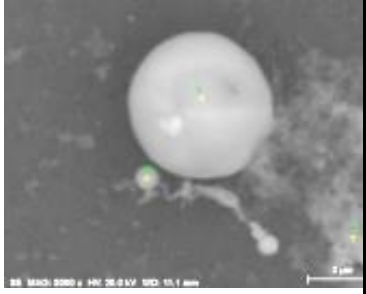
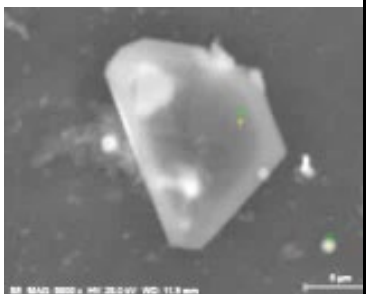
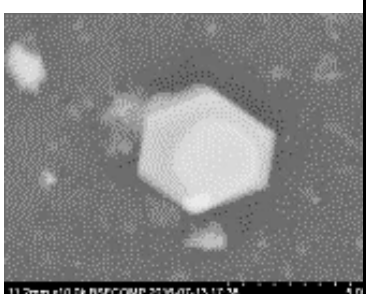
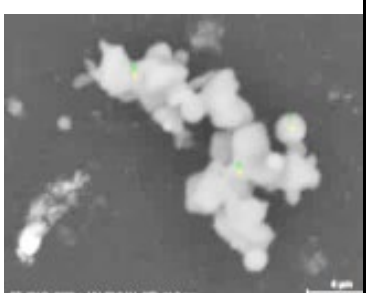
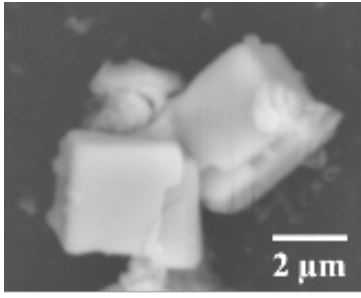


Рисунок 33. Типичный вид НВ на фильтре при увеличении x500.

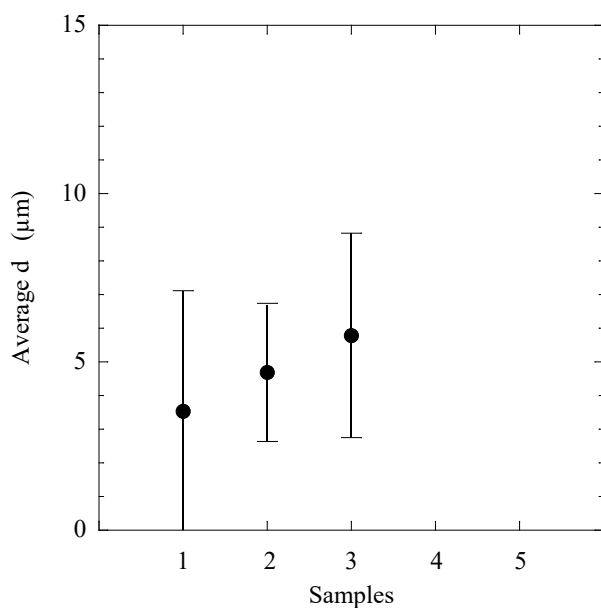
В результате исследования включений на сканирующем электронном микроскопе по морфологическим признакам было выделено 5 характерных типов неметаллических включений (таблица 7).

Таблица 7. Внешний вид, состав и характерные размеры неметаллических включений в пробах после электролитического растворения.

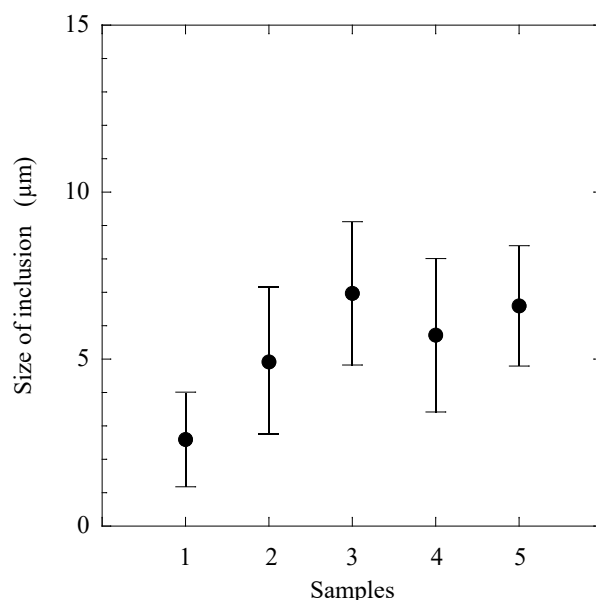
| Тип   | Изображение   | Состав НВ                                  | Длина НВ, мкм | Длина / Ширина | Проба |
|---|---|--|---------------|----------------|-------|
| Тип I,<br>Сферические НВ                      |    | $Al_2O_3$ ;                                | 1.1~11.2      | 1.0~1.3        | 1     |
|   |   | $Al_2O_3+TiO_x$ ;                          |               |                | 2     |
|   |   | $Al_2O_3+MgO+TiO_x$ ;                      |               |                | 3     |
|   |   | $Al_2O_3+MgO+TiO_x$                        |               |                | 4     |
| Тип II,<br>Пластинчатые НВ                    |   | $Al_2O_3$                                  | 4.8~15.3      | 1.0~2.9        | 1     |
|   |   |  |               |                | 2     |
| Тип III,<br>Регулярные НВ,<br>Иррегулярные НВ |  | $Al_2O_3$                                  | 1.3~10.4      | 1.0~2.3        | 1     |
|   |   |  |               |                | 2     |
|   |   |  |               |                | 3     |
|   |   |  |               |                | 4     |
| Тип IV,<br>Кластеры - оксиды                  |  | $Al_2O_3$ ;                                | 3.5~31.5      | 1.0~3.1        | 1     |
|   |   | $Al_2O_3+TiO_x$ ;                          |               |                | 2     |
|   |   | $Al_2O_3+MgO+TiO_x$ ;                      |               |                | 3     |
|   |   | $Al_2O_3+MgO+TiO_x$ +<br>$+(Ti,Nb)N,C+MnS$ |               |                | 4     |

|                                     |   |   |         |         |   |
|-------------------------------------|---|---|---------|---------|---|
| <b>Type V,</b><br>Кластеры -нитриды |  | $(\text{Ti,Nb})\text{N}+(\text{Al,Mg})\text{O}$ | 1.0~4.6 | 1.0~1.5 | 2 |
|                                     |   |   |         |         | 3 |
|                                     |   |   |         |         | 4 |
|                                     |   |   |         |         |   |

Включения типа I, имеющие сферическую форму, были обнаружены в основном в образцах 1-3. В образце 1 были обнаружены неметаллические включения чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (до 5,3%  $\text{SiO}_2$ ). Размер большинства сферических включений в образце 1 варьировался в диапазоне от 1 до 3,5 мкм. В образцах 2 и 3 после добавления Ti и Nb большая часть сферических неметаллических включений состояла из  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x$  (25–42%  $\text{TiO}_x$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x\text{-MgO}$  (1–14%  $\text{TiO}_x$  и 1–11% MgO). Содержание  $\text{SiO}_2$  в этих сферических включениях варьировалось от 0 до 2,6%. Большинство сферических включений в образцах 2 и 3 имеют размер в диапазоне от 2 до 8,5 мкм. Средний размер включений типа I имеет тенденцию к увеличению во время внепечной обработки и разливки, как показано на рисунке 34 а. Было обнаружено, что все сферические включения превращаются во время литья и затвердевания стали в регулярные и неправильные включения и кластеры типов III и IV, как показано в таблице 8.



(a)



(б)

Рисунок 34. Средний размер сферических включений типа I (а), регулярных и иррегулярных включений типа III (б) в различных образцах.

Таблица 8. Трансформация сферических неметаллических включений типа I при обработке, разливке и кристаллизации IF стали в форму регулярных и Иррегулярных включений и кластеров типа III и IV.

| Образец 1<br>(После вакумирования и раскисления алюминием)                          | Образец 2<br>(После добавления всех легирующих Ti, Nb и Al, перед разливкой) | Образец 3<br>(Промковш / разливка)                    | Образец 4<br>(Сляб)  |
|---|--|---|--|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>x</sub>                             | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>x</sub> -MgO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>x</sub> -MgO + (Ti,Nb)N,C + MnS |
|   |  |   |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
|   |  |   |  |

Пластинчатые (или хлопьевидные) включения типа II, которые являются почти чистым  $Al_2O_3$ , были обнаружены в образцах 1-3 и не наблюдались в слябе и стальном листе (образцы 4 и 5). Более того, было обнаружено, что размер и количество этих включений снижается в процессе внепечной обработки. Например, средний размер пластинчатых включений значительно уменьшается с  $11,4 \pm 2,3$  мкм в образце 1 до  $8,6 \pm 2,6$  мкм в образце 3.

Во всех образцах металлов наблюдались регулярные и иррегулярные включения типа III, состоящие из чистого  $Al_2O_3$ . Размер этих неметаллических включений увеличивается в процессе внепечной обработки с  $1,3 \sim 4,3$  мкм в образце 1 до  $3,4 \sim 10,0$  мкм в образце 3. Однако средний размер включений типа III в образцах 4 и 5 после разливки и кристаллизации немного уменьшается или аналогичен показателю в образце 3, как показано на рисунке 34 б.

Кластеры оксидов (тип IV) наблюдались во всех пяти образцах стали. Как показано на рисунке 35, химический состав агломерированных включений в этих кластерах показал значительную разницу в разных образцах. В то время как образец 1 содержит только кластеры с чистыми включениями  $Al_2O_3$ , во всех последующих образцах по технологической цепочке химический состав кластеров включений усложняется, включая такие составы как  $Al_2O_3-TiO_x$ ,  $Al_2O_3-TiO_x-MgO$  и  $(Al_2O_3-MgO-TiO_x) + (Ti, Nb)N, C + MnS$ . Более того, некоторые включения в кластерах содержали до 3%  $SiO_2$ , как видно на рисунке 35 в. Образец 3 имел наибольшее количество кластеров с более высоким содержанием  $MgO$  ( $6 \sim 14\%$ ), тогда как количество таких кластеров в образцах 4 и 5 снизилось. Следует отметить, что средняя длина измеренных кластеров значительно уменьшается с  $14,3$  и  $14,7$  мкм в образцах 1 и 2 до  $10,8$  и  $6,5$  мкм в образцах 4 и 5 соответственно, как показано на рисунке 36 а. Самые большие кластеры (до 51 мкм) были обнаружены в образце 2 после обработки стали в ковше перед разливкой. Это можно объяснить интенсивным образованием и ростом кластеров,

агломерацией оксидных включений после добавления Al (образец 1) и во время обработки на печи-ковше (образец 2). Последующее уменьшение размера и количества кластеров обусловлено флотацией кластеров больших размеров из расплава во время разливки жидкой стали (образцы 3 и 4) и последующим разрушением кластеров во время прокатки (образец 5).

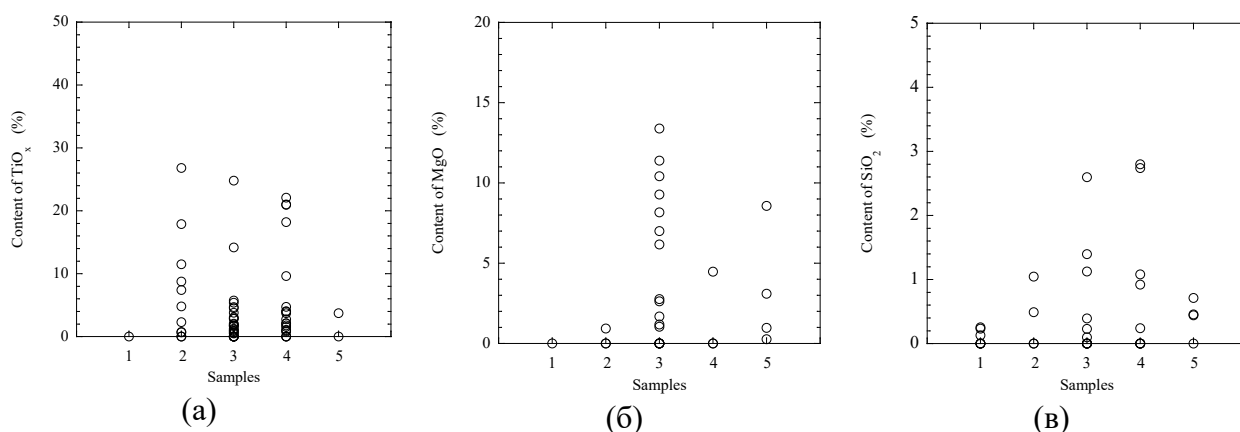


Рисунок 35. Содержание TiO<sub>x</sub> (а), MgO (б) и SiO<sub>2</sub> (в) во включениях типа IV (кластеры) в разных образцах стали.

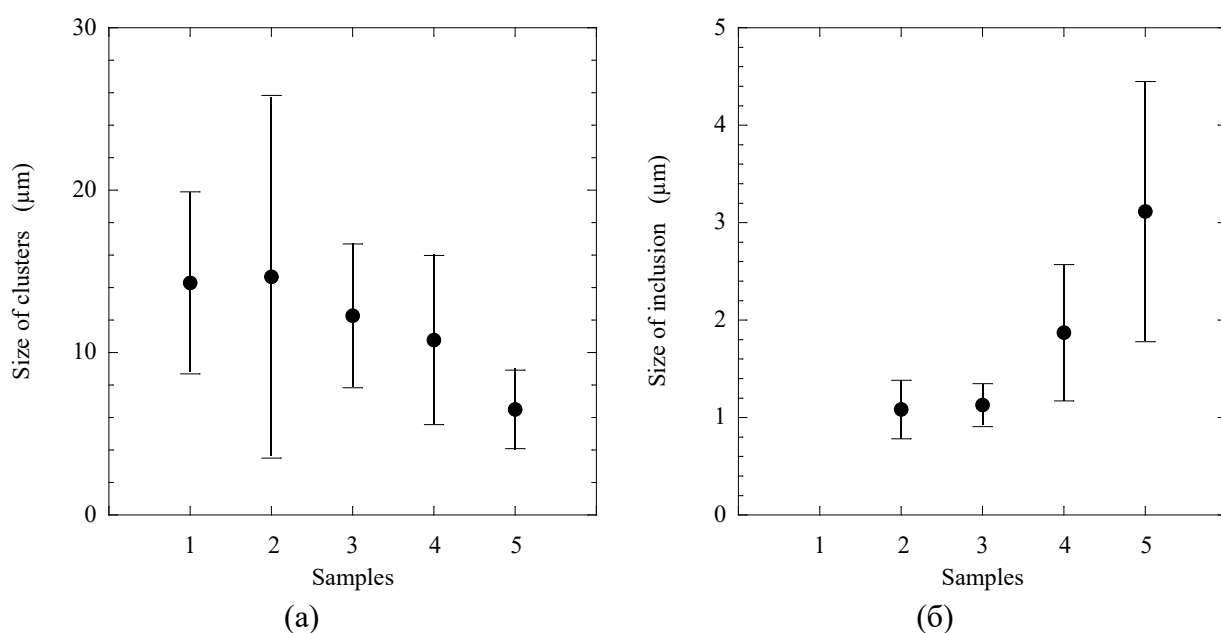


Рисунок 36. Средний размер кластеров типа IV (а) и включений и кластеров типа V (б), наблюдаемых в различных образцах стали.

Морфология и составы типичных кластеров, наблюдаемых в различных образцах стали после электролитического извлечения, показаны в таблице 7. Видно, что чистые включения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кластерах растут и приобретают более

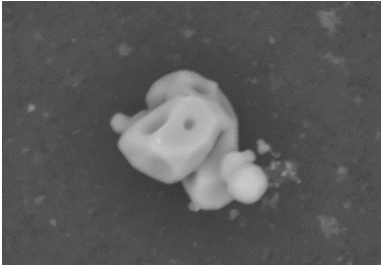
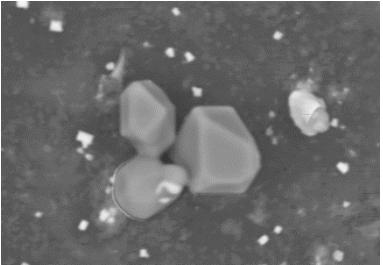
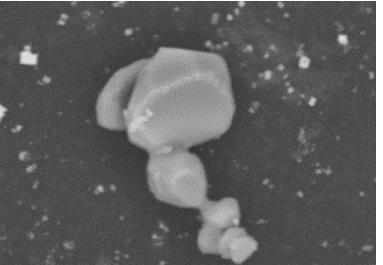
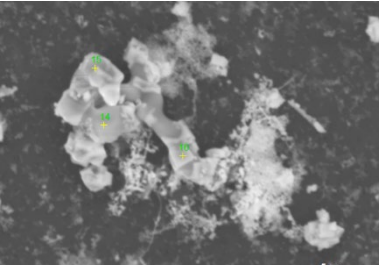
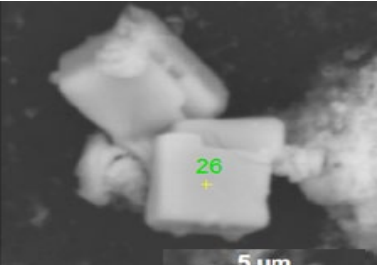
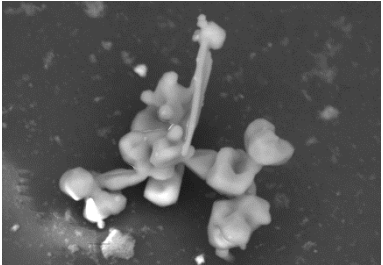
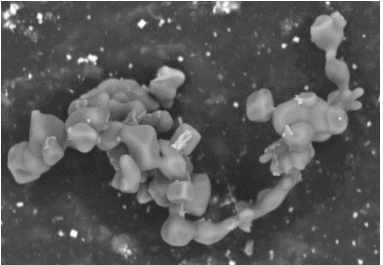
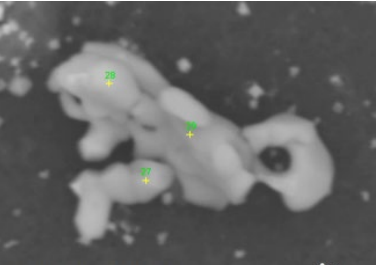
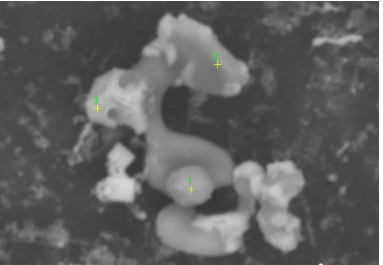
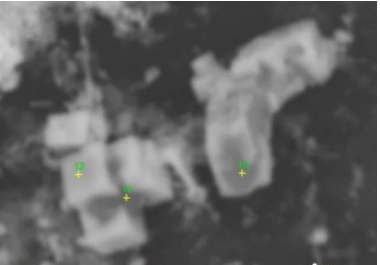


правильную форму (с плоскими гранями) во время обработки в ковше (образцы 2 и 3) с последующим покрытием включений  $Al_2O_3$  осажденными на них (Ti, Nb) N, C. Однако, хотя сложные оксиды в кластерах образцов 2 и 3 (такие как  $Al_2O_3-TiO_x$  и  $Al_2O_3-TiO_x-MgO$ ) имеют гладкую поверхность, они приобрели более правильную/неправильную форму после осаждения на них TiN или (Ti, Nb) N, C (Образцы 4 и 5). Трансформация кластеров неметаллических включений типа IV при обработке, разливке и кристаллизации IF, наблюдаемых в различных образцах стали после электролитической экстракции представлена в таблице 9.

В образцах 2–5 были обнаружены нитридные включения и кластеры типа V, содержащие в основном Ti и небольшое количество Nb и C. Тем не менее, следует отметить, что оксидные включения также часто обнаруживаются в качестве ядра в этих включениях. Средний размер нитридных включений в образцах 2 и 3, взятых из жидкой стали, составляет около 1 мкм из-за быстрого затвердевания этих образцов, как показано на рисунке 36 б. Увеличение размера нитридов до 3-4,5 мкм в образце 5 можно объяснить их неоднородным осаждением на оксидах и значительным ростом при кристаллизации жидкой стали в слябах и при последующей термообработке на этапах прокатки.

Однако точное определение объемных долей для каждого типа включений и кластеров в этой стали с использованием метода электролитической экстракции ограничено из-за большого разброса составов включений и ограничения объема анализируемого металлического образца. Для исследований изменения объемных долей для каждого типа включений был использован метод фракционного газового анализа.

Таблица 9. Трансформация кластеров неметаллических включений типа IV при обработке, разливке и кристаллизации IF, наблюдаемых в различных образцах стали после электролитической экстракции.

| Образец 1<br>(После вакумирования и раскисления алюминием)  | Образец 2<br>(После добавления всех легирующих Ti, Nb и Al, перед разливкой)  | Образец 3<br>(Промковш / разливка)   | Образец 4<br>(Сляб)  | Образец 5<br>(Стальной лист)  |
|---|---|--|--|---|
| <p>Кластеры регулярной формы</p>  <p>11.0mm x5.00k BSECOMP 2016-06-22 10.0um</p> <p><math>Al_2O_3</math></p> |  <p>11.1mm x5.00k BSECOMP 2016-07-12 19:21 10.0um</p> <p><math>Al_2O_3</math></p>        |  <p>12.1mm x4.00k BSECOMP 2016-06-27 10.0um</p> <p><math>Al_2O_3</math></p>                |  <p>SE MAG: 5000 x HV: 15.0 kV WD: 11.1 mm 5 μm</p> <p><math>Al_2O_3</math><br/>+ (Ti,Nb)N,C + MnS</p>            |  <p>SE MAG: 10000 x HV: 15.0 kV WD: 11.1 mm 5 μm</p> <p>TiN + <math>Al_2O_3</math></p>                     |
| <p>Кластеры сложной формы</p>  <p>11.0mm x3.50k BSECOMP 2016-06-22 10.0um</p> <p><math>Al_2O_3</math></p>   |  <p>11.1mm x2.50k BSECOMP 2016-07-12 19:37 20.0um</p> <p><math>Al_2O_3-TiO_x</math></p> |  <p>SE MAG: 8000 x HV: 20.0 kV WD: 12.1 mm 3 μm</p> <p><math>Al_2O_3-TiO_x-MgO</math></p> |  <p>SE MAG: 9000 x HV: 15.0 kV WD: 11.1 mm 3 μm</p> <p><math>Al_2O_3-TiO_x-MgO</math><br/>+ (Ti,Nb)N,C + MnS</p> |  <p>SE MAG: 10000 x HV: 15.0 kV WD: 11.1 mm 2 μm</p> <p><math>Al_2O_3-TiO_x-MgO</math><br/>+ (Ti,Nb)N</p> |

### 3.2.2.4. Исследование образцов по методике ФГА

Методом ФГА были исследованы все отобранные пробы металла (проба №1-№4). Фракционный газовый анализ проводили на газоанализаторе LECO TC-600 со специально предустановленными параметрами нагрева (таблица 10). Из каждой пробы металла были вырезаны по три образца массой 1,2-1,6 г для проведения параллельных определений. Для удаления поверхностных загрязнений проводили предварительную подготовку образцов в графитовом тигле анализатора в режиме «Sample preparation».

Таблица 10. Параметры ФГА.

|                                  |                |
|----------------------------------|----------------|
| «Sample preparation» время       | 2 мин          |
| «Sample preparation» температура | 1150 °С        |
| Диапазон нагрева                 | 1200 – 2400 °С |
| Скорость нагрева                 | 2 °С/сек       |

По интервалам температур начала восстановления оксидов в насыщенном углеродом металлическом расплаве, пики на кривых газовой выделения были разделены на три основные группы, соответствующие определенному составу оксидных неметаллических включений (таблица 11).

Таблица 11. Группы неметаллических включений, содержащиеся в пробах металла.

| Группа   | Состав оксидов   | T <sub>m</sub> , К | T <sub>m</sub> , °С |
|----------|--|--------------------|---------------------|
| Группа 1 | Проба 1: FeO – SiO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1700 – 1900        | 1427 - 1627         |
|          | Проба 2,3,4: SiO <sub>2</sub> – TiO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;<br>TiO <sub>x</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                    |                     |
| Группа 2 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1900 - 2010        | 1627 - 1737         |
| Группа 3 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – MgO – TiO   | 2010 - 2100        | 1737 - 1827         |

### **3.2.2.5. Результаты анализа НВ в пробах методами электролитического растворения и фракционного газового анализа**

Было обнаружено, что результаты для оксидных включений и кластеров в образцах металла полученные методом ЭО, хорошо согласуются с результатами метода ФГА. На рисунке 37 показана типичная кривая газовой выделенности при ФГА-анализе образца и соответствующие пикам оксидные включения, и кластеры, наблюдаемые на электронном микроскопе после электролитического растворения. Однако следует отметить, что различные типы включений и кластеров оксидов, наблюдаемых после ЭО, которые по морфологическому признаку были классифицированы на 4 типа, могут присутствовать в одном пике или группе пиков газовой выделенности оксидов в соответствии с составом, полученным с помощью анализа ФГА, и наоборот. Видно, что группы 1 и 2 содержат в основном глобулярные включения типа I ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), имеющие более низкие температуры плавления и температуры восстановления. Чистые включения и кластеры  $\text{Al}_2\text{O}_3$  типов I-IV соответствуют одному пику группы 3. Комплексные включения  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_x\text{-MgO}$  и кластеры типов I, IV и V соответствуют группе 4. Согласно выводам, сделанным по литературному обзору, оксидные кластеры больших размеров и включения групп 3 и 4 являются наиболее вредными для свойств готовой продукции ИФ-стали по сравнению с группами 1 и 2.

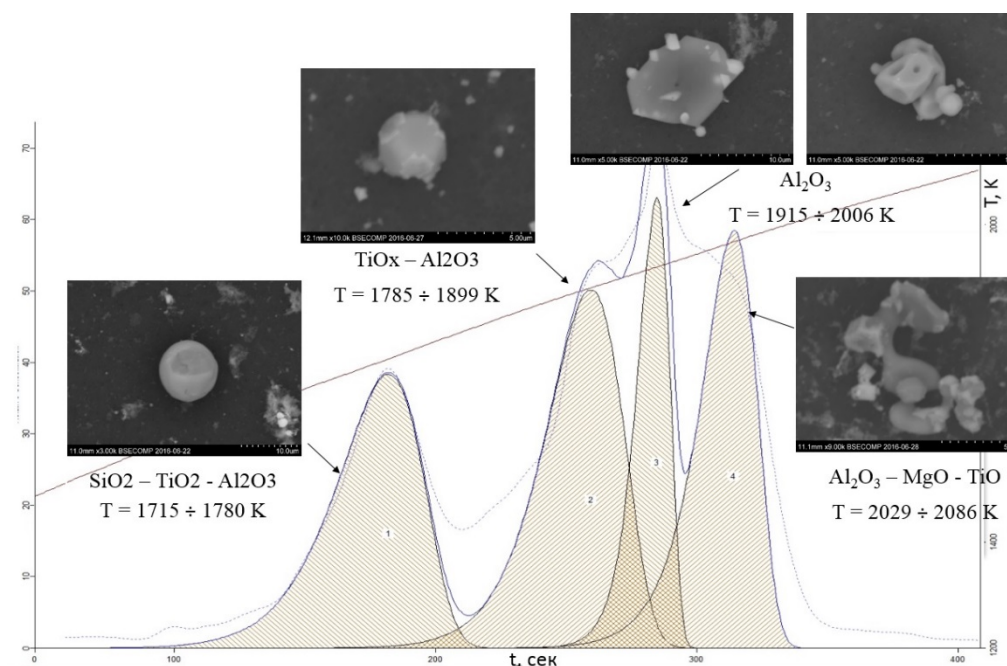


Рисунок 37. Результаты определения содержания оксидных неметаллических включений в пробах металла методом ФГА и соответствие типов включений полученных методом ЭО.

Пики ФГА, соответствующие содержанию кислорода в различных типах неметаллических включений, позволили оценить объемные доли соответствующих оксидных включений и кластеров в образцах стали на разных стадиях производства стали. На рисунке 38 показаны результаты ФГА с содержанием кислорода в различных типах оксидных включений в образцах стали, полученных в процессе производства стали IF. Содержание кислорода в образцах на этом рисунке соответствует объемным долям соответствующих групп оксидных включений в каждом из исследованных образцов, которое может быть рассчитано по формуле:

$$V_{\text{окс}} = \frac{\rho_{\text{стали}}}{100} \sum_{i=1}^n \frac{O_{\text{окс}} M_{\text{окс}}}{\rho_{\text{окс}} y M_{\text{O}}} \quad (7)$$

Где  $\rho_{\text{стали}}$  и  $\rho_{\text{окс}}$  - плотность стали определенного химического состава и оксидов в данной стали соответственно,  $M_{\text{O}}$  - атомная масса кислорода,  $M_{\text{окс}}$  - молекулярная масса оксида;  $y$  - стехиометрический коэффициент, а  $O_{\text{окс}}$  - определяемое ФГА содержание кислорода в оксиде (масс.%).

На основании данных ФГА, могут быть оценены изменение состава и объемные долей различных оксидных неметаллических включений в образцах стали, взятых на разных стадиях производства стали ИФ. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации внепечной обработки при производстве ИФ-сталей.

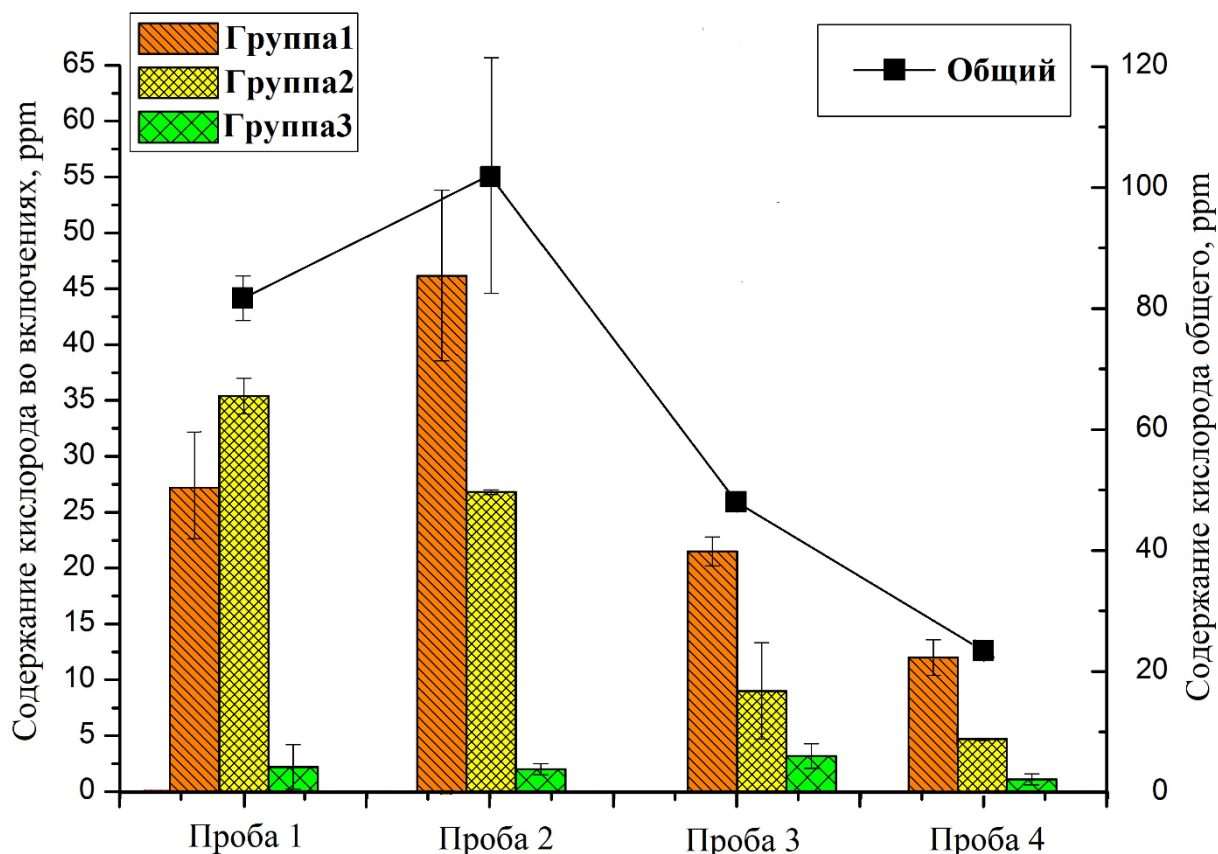


Рисунок 38. Результаты исследования, отобранных проб металла, с помощью метода ФГА (предприятие 1).

Из рисунка 38 видно, что чистые оксиды алюминия (группа 2, ~ 55%) и включения состава  $Al_2O_3-SiO_2$  (группа 1, ~ 42%) являются основными типами включений в пробе 1 (сталь в ковше после вакуумирования была раскислена алюминием до отбора пробы). Затем после добавления Ti во время обработки стали на ковше-печи количество чистых включений  $Al_2O_3$  значительно уменьшается до 35%, а количество включений  $TiO_x-Al_2O_3$  (группа 1) увеличивается до ~ 62%. Однако после добавления Al и Ti в конце обработки стали на агрегате ковш-печь содержание O во всех оксидных включениях

увеличилось с 65 ppm в образце 1 до 76 ppm в пробе 2. Общее содержание оксидных неметаллических включений в пробе 3, взятой из промковша снижается до 33 ppm (более чем на 30 ppm), и наибольшее количество оксидных неметаллических включений соответствует составу  $TiO_x-Al_2O_3$  (~63%) и чистому оксиду  $Al_2O_3$  (27%). Было обнаружено, что количество сложных включений и кластеров  $Al_2O_3-MgO-TiO_x$  и  $MgO-Al_2O_3$  (группа 4) в проанализированных образцах было небольшим и варьировалось от 3 до 10% в зависимости от этапа по технологической цепочки производства. Таким образом, модификация и удаление включений в жидкой стали во время обработки и разливки в ковше способствовали снижению содержания O в наиболее вредных неметаллических включениях и кластерах групп 2 и 3 с ~38 ppm в образце 1 до 6 ppm в пробе 4 отобранной из сляба. При этом общее содержание кислорода во всех оксидных включениях в слябе составляло 18 ppm. Снижение содержания кислорода, находящегося в виде неметаллических включений, указывает на то, что идет рафинирование от неметаллических включений и кластеров при внепечной обработке, в промковше и при непрерывной разливке. При этом наиболее существенное рафинирование от неметаллических включений произошло на этапе непрерывной разливки стали в промковше и кристаллизаторе машины непрерывного литья заготовок.

### **3.2.3. Выводы по результатам анализа НВ в пробах металла отобранных по ходу внепечной обработки для предприятия 1**

Проведены исследования содержания, состава, размеров и морфологии неметаллических включений (НВ) в пробах металла отобранных на этапах выплавки, внепечной обработки, разливки, технологической цепочки производства стали класса IF методами количественного металлографического анализ шлифов, электролитического растворения (ЭР) с последующим рентгеновским микроанализом выделенных включений,

Оже-электронной спектроскопии, фракционного газового анализа (ФГА). В результате исследования по морфологическим признакам было выделено 5 основных типов неметаллических включений присутствующих в образцах металла.

Метод фракционного газового анализа показывает динамику изменения содержания различных типов оксидных неметаллических включений на этапе внепечной обработки и разливки стали. Показано, что наиболее значительное рафинирование металла на стадии непрерывной разливки стали наблюдали в промковше и кристаллизаторе. Около половины общего количества неметаллических включений и кластеров в жидкой стали удаляется на этапе разливки стали на машине непрерывного литья заготовок. Было показано, что промковш является эффективным рафинировочным агрегатом этапа внепечной обработки.

Результаты, полученные с использованием комбинации методов ЭО и ФГА, могут быть использованы для анализа причин образования вредных неметаллических включений и кластеров в металле и проведения корректирующих операций с точки зрения оптимизации внепечной обработки марок стали IF.

### **3.3. Анализ образования и модификации неметаллических включений на предприятии 2 (с модификацией кальцием)**

#### **3.3.1. Отбор проб для исследований по технологической цепочки предприятие 2**

Технологическая схема производства стали класса IF на предприятии 2 состоит из следующих этапов:

- использование чистой шихты с предварительной десульфурацией чугуна ( $[S] < 0,005\%$ );
- выплавка стали в кислородном конвертере;
- подогрев стали на установке ковш-печь до заданной температуры;



- вакуумирование стали на установке вакуумирования стали с последующей обработкой стали в ковше: раскисление стали алюминием, микролегирование титаном и ниобием, ввод кальция с целью модификации неметаллических включений;
- разливка на МНЛЗ.

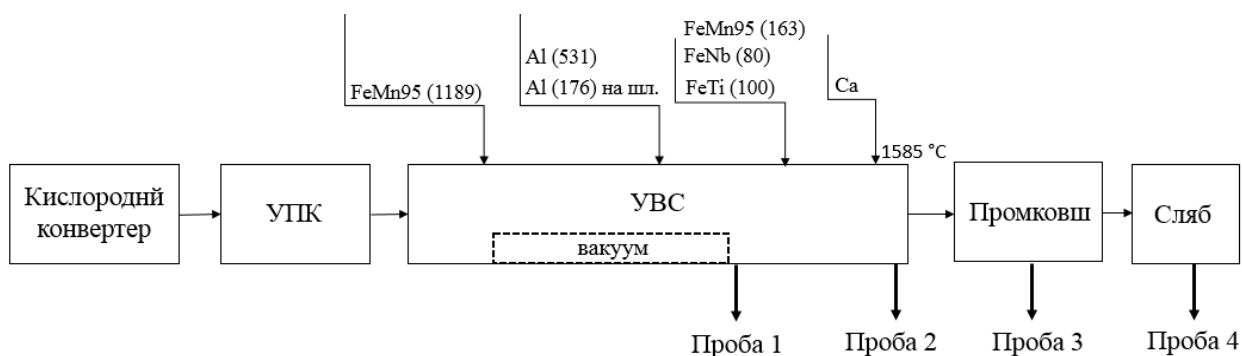


Рисунок 39.Схема отбора проб металла и технологии производства стали класса IF на предприятии 2.

### 3.3.2. Анализ проб

Исследования содержания, состава, размеров, морфологии и объемного распределения НВ в отобранных пробах металла проводили с использованием рентгеноспектрального микроанализа образцов на сканирующем электронном микроскопе и методом фракционного газового анализа.

#### 3.3.2.1. Анализ образцов на сканирующем электронном микроскопе

Анализ образцов представляющих собой полированные шлифы металла был проведен на сканирующим электронном микроскопе. Были получены изображения участков на поверхности шлифа при разных увеличениях. Для определения элементного состава, найденных на шлифе неметаллических включений был использован рентгеноспектральный микроанализ. С помощью данного метода была изучена морфология

включений в различных образцах, отобранных на этапах технологии производства стали IF-ВН на предприятии 2. Также был изучен химический состав и морфология типичных неметаллических включений, найденных в данных образцах.

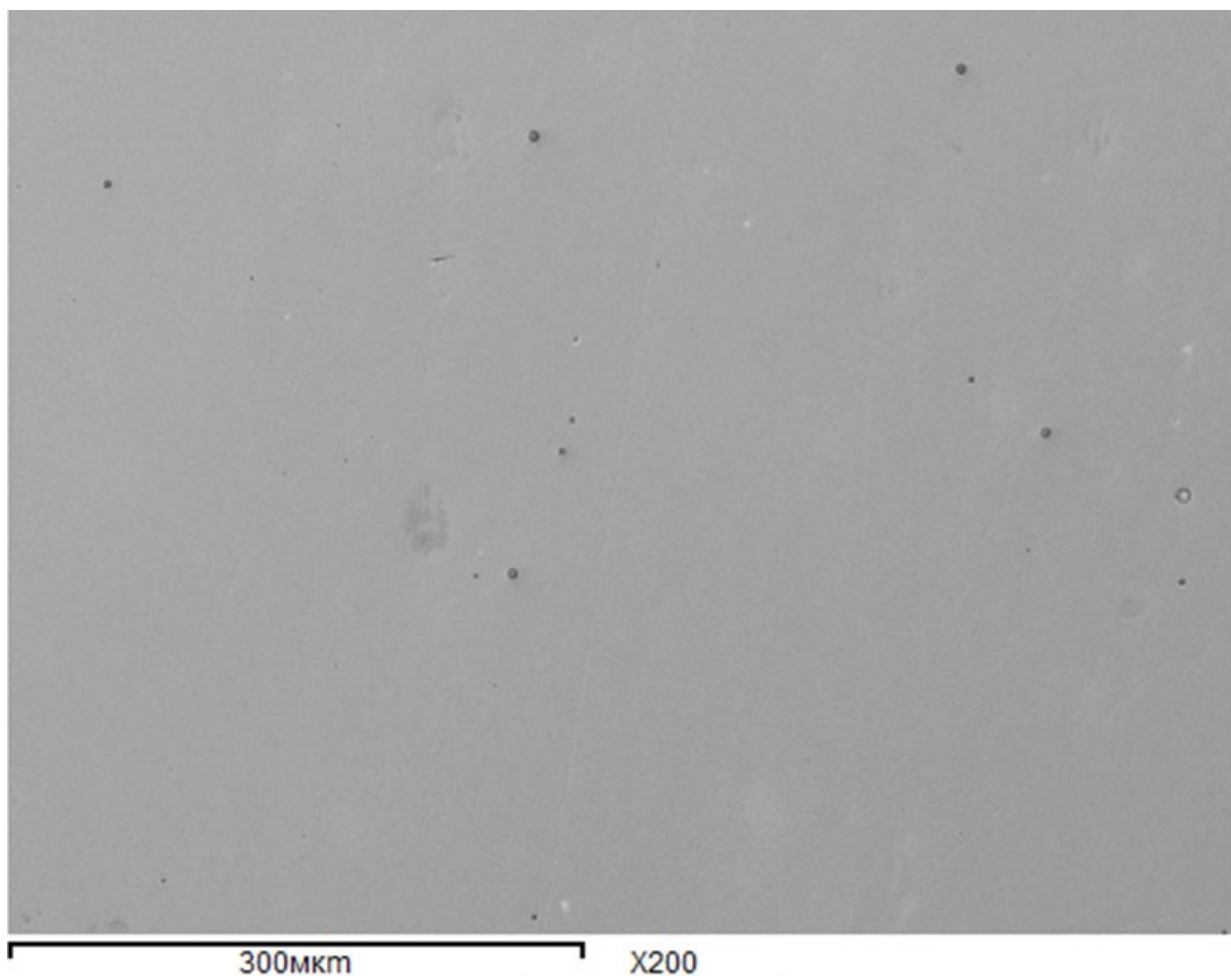
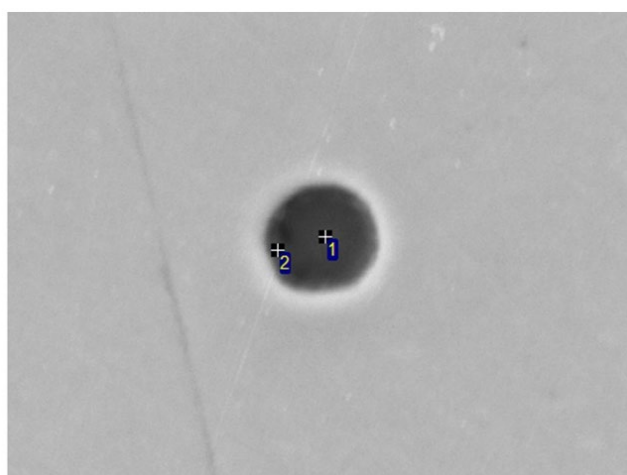


Рисунок 40. Панорамный снимок неметаллических включений на полированном шлифе (X200).

Методом рентгеноспектральный микроанализа были определены элементные составы типичных неметаллических включений, обнаруженных в исследуемых образцах. В образце 1 отобранном после вакуумирования и раскисления металла алюминием были найдены в основном оксидные включения чистого  $Al_2O_3$  с небольшим количеством Mg (от 1,8 до 3,7%). В образце 2 отобранном после микролегирования стали титаном, ниобием, марганцем и модифицирования кальцием (проба была отобрана практически

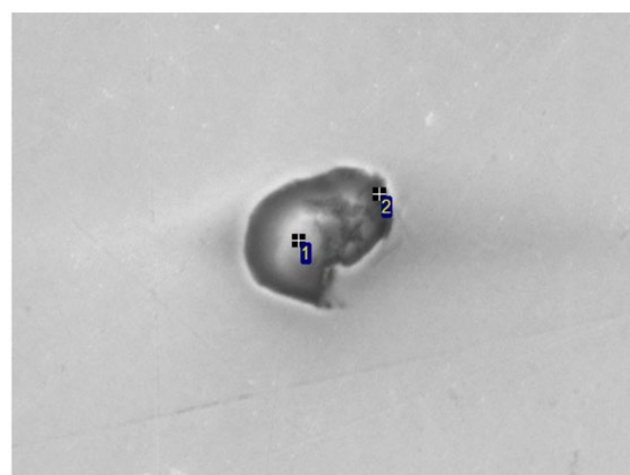
сразу после добавления Са) элементный состав включений изменился значительно и представлял собой включения  $Al_2O_3$  с значительным количеством оксидов Са (от 14 до 18%) и небольшим количеством оксидов Mg (от 0,8 до 1,5%) и Ti (0,5 до 1%), также во включениях присутствовали сульфиды Mn, которые составляли оболочку неметаллического включения (рисунок 41 а). Элементный состав включений в образце 3 также представлял собой включения  $Al_2O_3$  с возросшим по сравнению с образцом 2 содержанием оксидов Са (от 14 до 23%) и Ti (от 0,5 до 1,5%) и аналогичным содержанием оксидов Mg (от 0,8 до 1,5%). В образце 3 в нескольких включениях было найдено до 1% оксидов Si (в других проанализированных образцах кремний найден не был). Включения образца 3 включали в себя сульфиды Mn, при этом как показано на рисунке 41 б сульфиды марганца образуются на подложке из оксидов, расположены в виде оболочки неметаллического включения и находятся на границе включение - матрица металла. Неметаллические включения в образце 4 по элементному составу аналогичны включениям в образце 3, но со сниженным содержанием оксидов Ti (0,4 до 1,2%). Также на внешней стороне неметаллических включений на границе включение- матрица металла не было обнаружено (или обнаружены в пределах погрешности) оксиды Mg.



9мкм      x7000

| Спектр | O     | Mg   | Al    | S     | Ca    | Ti   | Mn   | Итого  |
|--------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|--------|
| 1      | 48.69 | 0,87 | 29.67 | 3.29  | 15.85 | 0.93 | 0.70 | 100.00 |
| 2      | 44.12 | 0.61 | 15.07 | 12.02 | 26.59 | 0.33 | 1.28 | 100.00 |

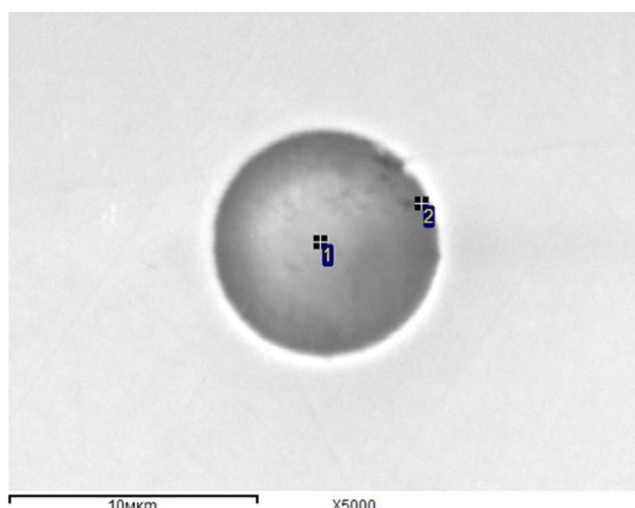
а)



20мкм      x3000

| Спектр | O     | Mg   | Al    | S    | Ca    | Ti   | Mn   | Итого  |
|--------|-------|------|-------|------|-------|------|------|--------|
| 1      | 45.29 | 1.58 | 30.53 | 0.35 | 21.47 | 0.56 | 0.23 | 100.00 |
| 2      | 46.08 | 1.32 | 24.32 | 4.78 | 22.52 | 0.55 | 0.43 | 100.00 |

б)



10мкм      x5000

| Спектр | O     | Mg   | Al    | S    | Ca    | Итого  |
|--------|-------|------|-------|------|-------|--------|
| 1      | 45.91 | 1.72 | 28.76 | 0.35 | 23.26 | 100.00 |
| 2      | 46.75 | 1.18 | 26.65 | 1.96 | 23.46 | 100.00 |


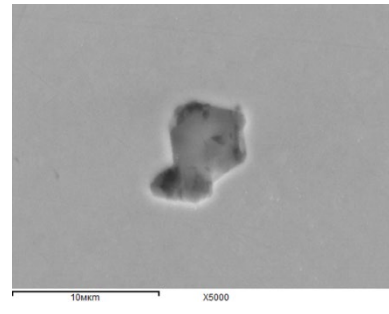
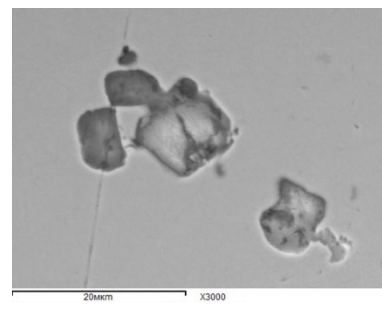
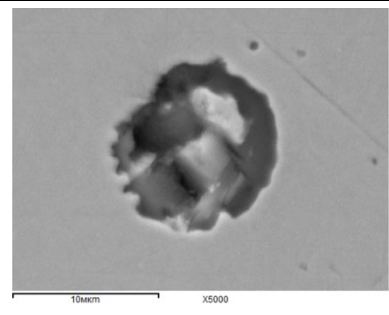
в)

Рисунок 41.Элементный состав неметаллических включений найденных в пробах: а) перед разливкой (после всех этапов раскисления, микролегирования и ввода модификатора Ca); б) из промковша; в) из сляба

В результате исследования включений на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) на полированных шлифах по морфологическим признакам было выделено 4 характерных типа неметаллических включений

(таблица 12). Для разделения на типы была использована классификация, ранее представленная по итогам электролитического растворения.

Таблица 12. Внешний вид, состав и характерные размеры неметаллических включений в полированных образцах исследованных на СЭМ.

| Тип   | Изображение   | Состав НВ  | Длина НВ, мкм | Проба       |
|---|---|--|---------------|-------------|
| Тип I,<br>Сферические НВ                    |    | $Al_2O_3$ ;<br>$Al_2O_3+CaO+TiO_x$ ;<br>$Al_2O_3+CaO+MgO+TiO_x$<br>+(Ca,Mn)S | 1~12          | 2<br>3<br>4 |
| Тип II<br>Регулярные НВ,<br>Иррегулярные НВ |   | $Al_2O_3$ ; $Al_2O_3+MgO$  | 2~9           | 1<br>2      |
| Тип III,<br>Кластеры - оксиды               |  | $Al_2O_3$ ;<br>$Al_2O_3+CaO$ ;<br>$Al_2O_3+CaO+MgO+TiO_x$<br>+(Ca,Mn)S       | 10~40         | 1<br>3      |
| Тип IV,<br>Нитриды                          |  | TiN+(Al,Mg,Ca)O  | 1~5           | 2<br>3      |

В образце 1 были найдены 3 типа включений: сферические типа I размером от 1 до 5 мкм, регулярные и иррегулярные включения типа II, которые составляли основную массу включений в образце 1 с размером от 3 до 9 мкм и также были найдены кластеры  $Al_2O_3$  с размеров от 10 до 40 мкм. В образце 2 были найдены оксидные включения типа I с размером от 2 до 6 мкм и небольшое количество включений типа II с размером от 2 до 5 мкм. В образце 3 основная масса включений относилась к типу I с размером от 2 до 10 мкм и также были найдены кластеры (вытянутой глобулярной формы) с размером от 9 до 12 мкм. В образце 4 наблюдали только сферические включения типа I при этом размер включений не превышал 9 мкм, а средний размер включений был ~5 мкм. В образцах 2 и 3 также были найдены нитриды кубической формы (в том числе в кластерах включений) с размером от 1 до 5 мкм.

В целом можно сказать, что после добавления Са в качестве модификатора, неметаллические включения трансформировались в сферические (типа I) или вытянутые кластеры сферической формы (типа III). Также наблюдалось снижение размера включений: в образце 1 максимальный размер включений достигал 40 мкм, в образце 3 из промковша максимальный размер был 12 мкм, а в образце 4 отобранном из сляба были найдены только сферические включения размером меньше 9 мкм. Это говорит о хорошем рафинировании металла за счет флотации неметаллических включений, модифицированных Са. Также можно сказать, что глобулярная форма включений является наименее вредной с точки зрения затягивания сталеразливочных стаканов. Размер включений в слябе меньше 9 мкм также не является критичным с точки зрения влияния на качество поверхности конечного продукта – стального листа.

### 3.3.2.2. Результаты исследования образцов методом фракционного газового анализа

Для исследования образцов методом ФГА были применены аналогичные параметры анализа, описанные в пункте 3.2.4. Соответственно неметаллические включения были разбиты на группы по аналогичным температурным интервалам, однако состав оксидов в данных температурных диапазонах был изменен в соответствии с элементным составом включений полученном рентгеноспектральным микроанализом на сканирующем электронном микроскопе.

Группа 1 — это легковосстановимые комплексные оксиды  $Al_2O_3$  примесями оксидов титана и кремния. Группа 2 — это оксиды чистого  $Al_2O_3$ , а также комплексные оксиды состава  $Al_2O_3$  (с низким содержанием оксидов кальция и магния). Группа 3 — это комплексные оксиды шпинели состава  $Al_2O_3$  и оксидов кальция, магния и титана.

Таблица 13. Группы неметаллических включений, содержащиеся в пробах металла (предприятие 2).

| Группа   | Состав оксидов                             | $T_m$ , К   | $T_m$ , °С  |
|----------|--|-------------|-------------|
| Группа 1 | $Al_2O_3 - TiO_2$ ; $Al_2O_3 - SiO_2$ ;    | 1700 - 1900 | 1427 - 1627 |
| Группа 2 | $Al_2O_3$ ; $Al_2O_3 - (CaO) - (TiO)$      | 1900 - 2010 | 1627 - 1737 |
| Группа 3 | $Al_2O_3 - CaO$ ;<br>$Al_2O_3 - CaO - MgO$ | 2010 - 2100 | 1737 - 1827 |

По итогам проведенного ФГА отобранных проб был построен график (рисунок 42) из которого видно, что общее содержание кислорода, а также кислорода во включениях после вакуумирования стали и раскисления алюминием (проба 1) низкое (<20 ppm), что говорит об эффективном вакуум-углеродном раскислении и раскислении стали путем ввода алюминия. В пробе 2, после модифицирования кальцием возрастает общий кислород и доля включений алюминатов кальция. Общее содержание кислорода растет и



в пробе 3 отобранной из промковша и составляет 48 ppm, причем возрастает содержание включений оксидов алюминия. На основе этого можно сделать вывод о наличии процесса вторичного окисления стали при переливе ее из основного ковша в промковш. При этом возрастает содержание кислорода в неметаллических включениях в особенности группы 1 и группы 2 легковосстановимых включений и чистого глинозема соответственно. Конечное содержание включений в слябе в два раза ниже (28 ppm) чем в пробе отобранной из промковша, что говорит о том, что промковш является дополнительным рафинировочным агрегатом, на котором уходит до половины всех неметаллических включений, из металла попавшего в промковш.

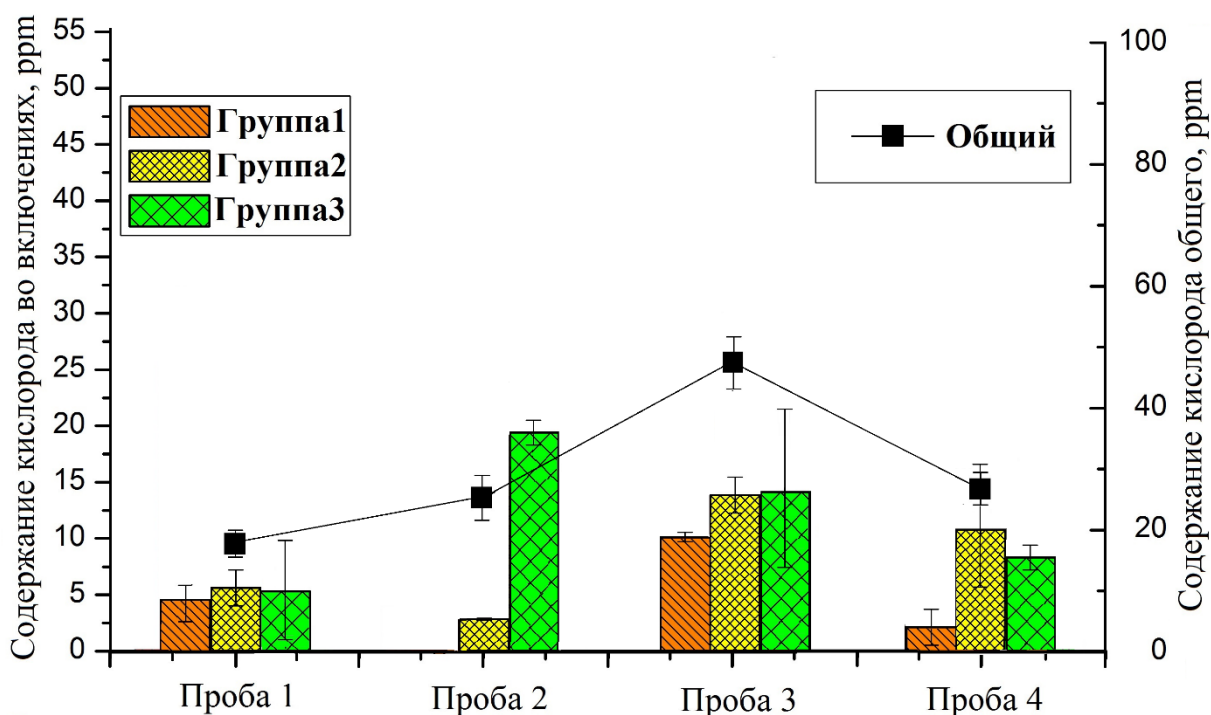


Рисунок 42. Результаты исследования, отобранных проб металла, с помощью метода ФГА (предприятие 2).

### **3.3.3. Выводы по результатам анализа НВ в пробах металла отобранных по ходу внепечной обработки для предприятия 2**

Методами рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе и ФГА проведены исследования содержания, состава, размеров и морфологии неметаллических включений (НВ) в пробах металла отобранных на этапах выплавки, внепечной обработки, разливки, технологической цепочки производства стали класса IF-VH на предприятии 2. В результате исследования по морфологическим признакам было 4 основных типов неметаллических включений присутствующих в образцах металла.

Установлено, что наиболее значительное рафинирование металла наблюдается на стадии, разливки стали в промковше и кристаллизаторе. Около половины общего количества неметаллических включений и кластеров в жидкой стали удаляется на этапе разливки стали на машине непрерывного литья заготовок.

Модифицирование неметаллических включений кальцием приводит к тому что большинство включений приобретают наименее вредную глобулярную форму, а также размер включений в слябе ( $< 9$  мкм) показывает то, что более крупные включения глобулярной формы, хорошо удаляются из металла в результате флотации, что положительно отражается на процессе рафинирования стали.

### **3.4. Выводы по главе 3**

1. Были определены наиболее опасные типы неметаллических включений, которыми являются крупные кластеры неметаллических включений, а также регулярные и иррегулярные неметаллические включения, которые при разливке стали могут затягивать сталеразливочные стаканы из-за

способности цепляться за стенки сталеразливочных стаканов и за друг друга.

2. Метод ФГА отражает картину трансформации разных типов оксидных неметаллических включений на этапе внепечной обработки и разливки стали. Для сталей класса IF было выделено 3 группы оксидов, которые соответствуют температурным диапазонам найденных в образцах легковосстановимых оксидов, оксидов чистого  $Al_2O_3$  и  $Al_2O_3$  с малым количеством оксидов Mg и Ca, а также группа комплексных трудно восстановимых оксидов.
3. По результатам сравнения плавов на предприятии 1 где включения не модифицируются с помощью добавления кальция и предприятия 2 где добавление кальция применяется можно сделать вывод, что кальций положительно влияет на морфологию включений, модифицируя их в глобулярные/сферические включения которые являются наименее вредными как для технологичности процесса (затягивание сталеразливочных стаканов) и для конечного продукта.
4. Было показано, что промковш является рафинировочным агрегатом этапа внепечной обработки. Половина неметаллических включений рафинируется из стали на этапе разливки.
5. Результаты, полученные с использованием комбинации методов ЭО и ФГА, а также СЭМ и ФГА, могут быть использованы для анализа причин образования вредных неметаллических включений и кластеров в металле и проведения корректирующих операций с точки зрения оптимизации внепечной обработки марок стали IF.
6. Разные технологические схемы производства IF стали и раскисления, а именно на предприятии 1 не применяется комплексное раскисление, а на предприятии 2 применяется комплексное раскисление алюминием и кальцием приводит к образованию разных типов неметаллических включений. При том, что общее содержание кислорода во всех оксидных включениях в пробах в слябе составляло 18 ppm на предприятии 1 и 28

ppm на предприятии 2, крупные включения типа кластеры, которые отнесены к разряду вредных включений, на предприятии 1 обнаружены, а на предприятии 2 нет. Это говорит об эффективном применении комплексного раскисления путем добавления модификатора кальция, который модифицирует включения типа кластеры в сферические включения.

## Глава 4

### 4. Исследование ключевых параметров достижения ВН эффекта в сверхнизкоуглеродистых сталях для глубокой вытяжки

Для анализа технологии производства сверхнизкоуглеродистых IF-ВН сталей для глубокой вытяжки на предприятии 2 были отобраны образцы по ходу ковшевой обработки и разливки. Определение химического состава образцов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850A, фирмы LECO, методика – ГОСТ Р54153 [36], определение содержания углерода и азота проводили на газоанализаторах фирмы «LECO» CS-400 и TC-600 (таблица 14).

Таблица 14. Средний химический состав проб металла с разливки.

| C, %               | Si, %              | Mn, %              | S, %                | Al, %              | N, %               | Ti, %              | Nb, %              |
|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0,0045 ±<br>0,0006 | 0,0178 ±<br>0,0070 | 0,5520 ±<br>0,0900 | 0,00688 ±<br>0,0016 | 0,0495 ±<br>0,0060 | 0,0048 ±<br>0,0006 | 0,0179 ±<br>0,0030 | 0,0172 ±<br>0,0020 |

#### 4.1. Результаты экспериментов и обсуждение

##### 4.1.1. Влияние содержания углерода эффективного и общего содержания углерода и азота на наличие и величину ВН-эффекта в IF-ВН сталях

Из сравнения данных таблиц 1 (Глава 1), 14 и ранее опубликованных работ [37-42] видно, что содержание углерода и азота в отечественных сталях класса IF и IF-ВН выше, чем на зарубежных образцах суммарно на 40-50 ppm.

В работе были проведен анализ влияния общего содержания углерода, азота и  $C_{эфф}$  на величину ВН-эффекта и наличие площадки текучести для холоднокатаного и отожженного листа в исходном состоянии. Полученные результаты представлены на рисунке 43. Для диапазона  $C_{эфф}$  7–20 ppm величина ВН-эффекта изменялась в пределах 30–53 МПа. В данном диапазоне изменения  $C_{эфф}$  наблюдали максимальный рост ВН-эффекта, МПа при увеличении  $C_{эфф}$ . При величине  $C_{эфф}$  в диапазоне 23–37 ppm,

вероятность наличия площадки текучести в исходном состоянии превышала 60%, при этом увеличения ВН-эффекта практически не наблюдали (рисунок 43).

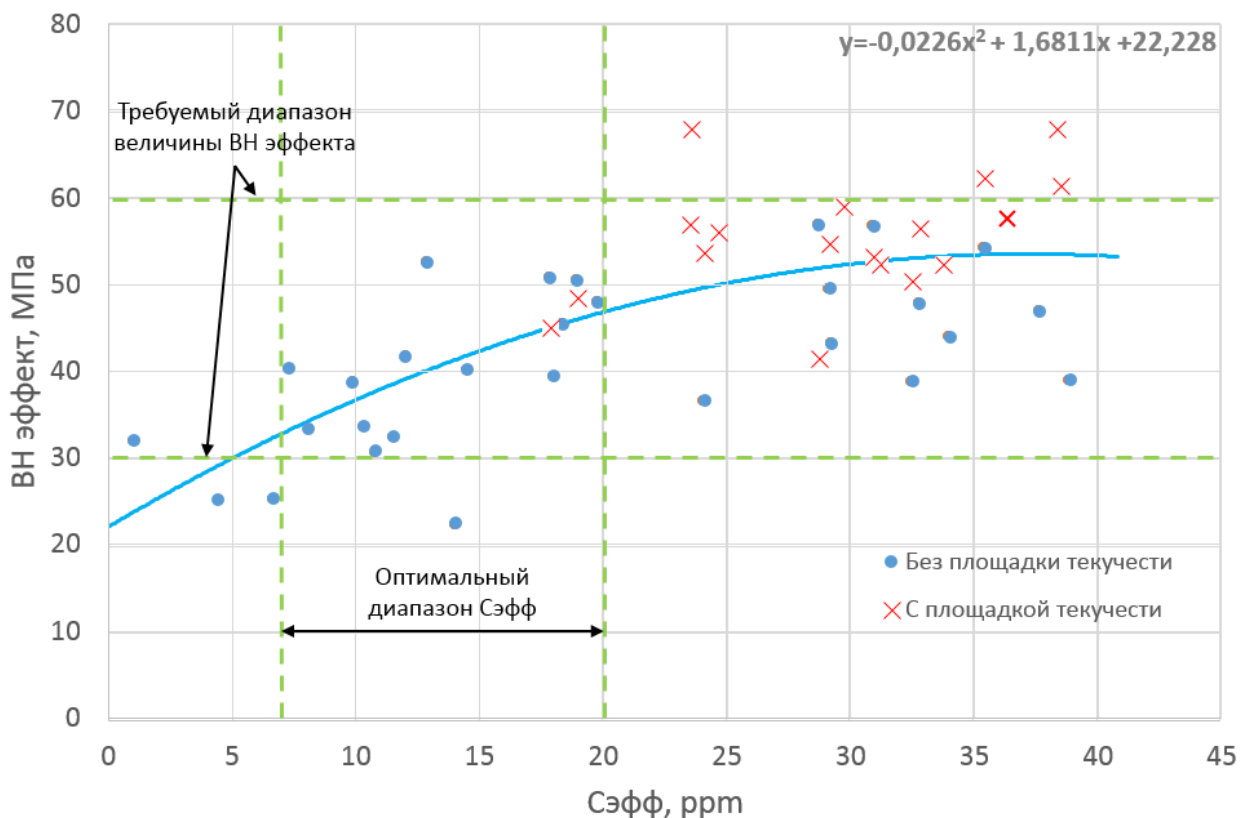


Рисунок 43. Зависимость величины ВН эффекта от Сэфф в листе.

Был проанализирован выход годных рулонов холоднокатаной стали в зависимости от величины полученного ВН-эффекта (рисунок 44). При величине ВН-эффекта в 30–40 МПа - площадку текучести наблюдали менее чем в 5% случаев. С увеличением ВН-эффекта вероятность наличия площадки текучести возрастала: при величине ВН-эффекта 40 - 50 МПа вероятность наличия площадки текучести составляла более 25%; при величине ВН-эффекта 50 - 60 МПа вероятность наличия площадки текучести составляла 45%, при величине ВН-эффекта более 60 МПа вероятность наличия площадки текучести составляла уже 75%.

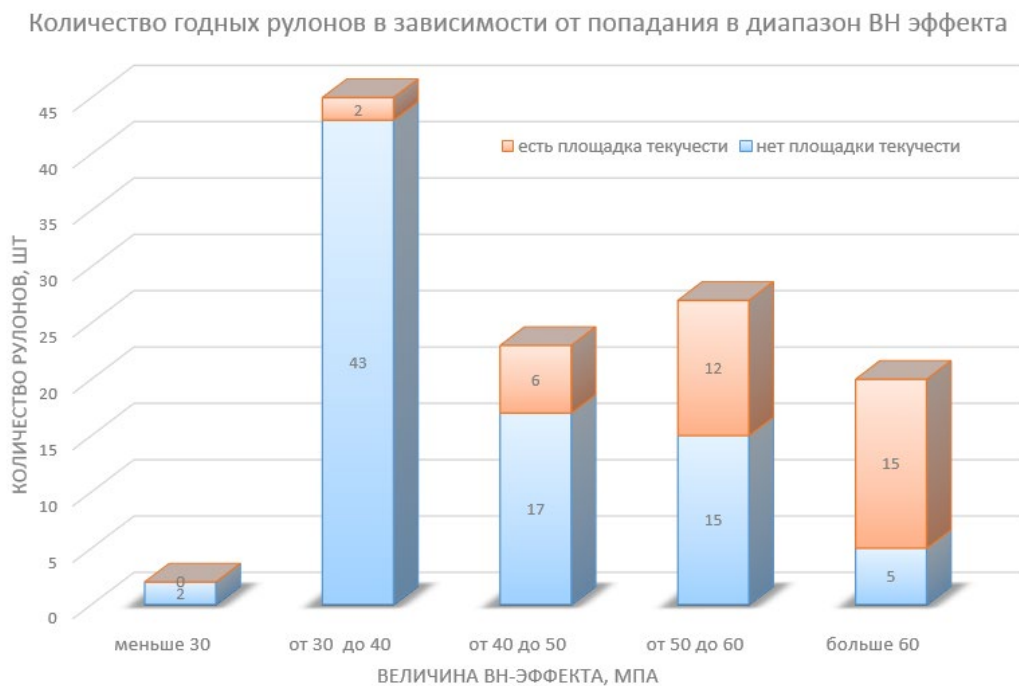


Рисунок 44. Количество годных рулонов в зависимости от попадания в диапазоны по величине ВН-эффекта.

Была проанализирована вероятность появления площадки текучести в сталях IF-VN в зависимости от общего содержания углерода и азота в металле. Исследовали образцы, отобранные из слябов. Диапазон содержания углерода в образцах был 0,0033% - 0,006%, азота 0,0032% - 0,0066%. Было замечено, что при содержании углерода менее  $0,0042 \pm 0,0002\%$  и азота менее  $0,0043 \pm 0,0002\%$  площадка текучести в исследуемых образцах не появлялась (рисунок 45).

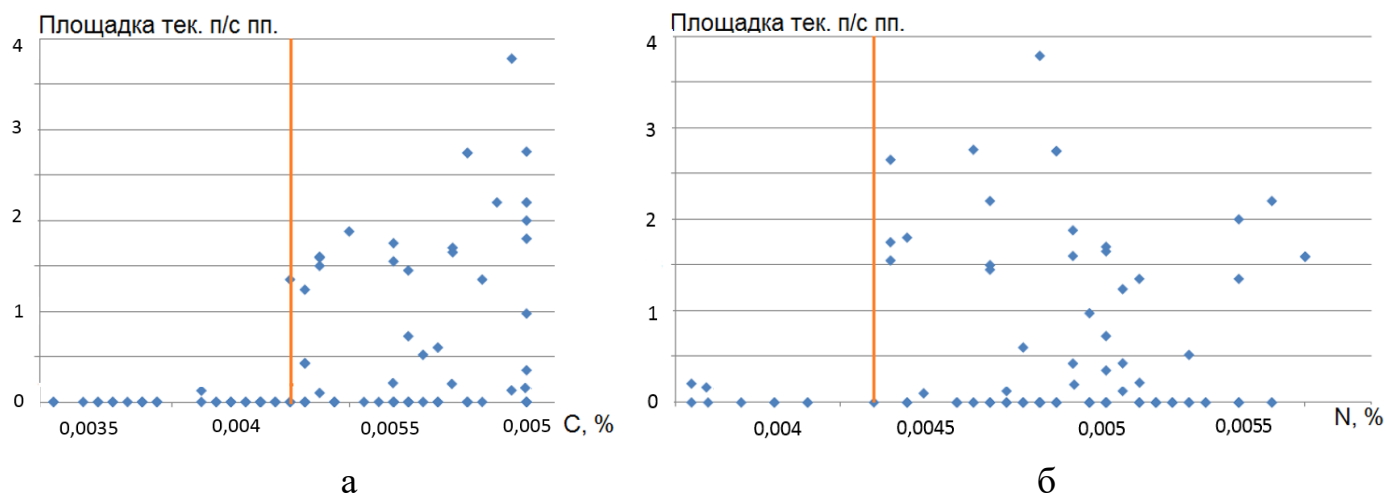


Рисунок 45. Зависимость величины площадки текучести от содержания углерода (а) и азота (б).

В образцах стали с площадкой текучести наблюдали содержание суммарного углерода и азота более 86 ppm. При суммарном содержании углерода и азота менее 80 ppm в слябе наблюдали отсутствие площадки текучести в листовой стали. Таким образом, установлено, что для обеспечения отсутствия площадки текучести в холоднокатаном листе IF-VN стали необходимо выполнение четырех условий по содержанию углерода и азота на пробе, отобранной из сляба:

- содержание общего углерода в металле менее  $40 \pm 2$  ppm;
- содержание общего азота в металле менее  $40 \pm 2$  ppm;
- суммарное содержание углерода и азота менее 80 ppm;
- содержание углерода эффективного в диапазоне 7-20 ppm.

Выполнения условия по суммарному содержанию углерода и азота не более 80 ppm было выполнено менее чем для 30% образцов, отобранных от слябов/рулонов из проанализированных промышленных плавок.

## **4.1.2. Влияние легирующих элементов**

### **4.1.2.1. Расчет системы легирования IF-VN стали для получения заданного содержания растворенного углерода**

При помощи моделирования равновесного фазового состава в программе Thermocalc были проанализированы различные варианты легирования стали. Для расчетов использовали усредненный химический состав проб, приведенный в таблице 14.

Результаты моделирования в программе Thermocalc равновесного фазового состава стали приведены в таблице 15.



Таблица 15. Равновесный фазовый состав стали с ВН-эффектом при микролегировании Ti и Nb.

| Фаза                           | Кол-во, г. | Химический состав фазы, массовая доля % |       |       |        |         |       |       |       |
|--------------------------------|------------|---|-------|-------|--------|---------|-------|-------|-------|
|                                |            | Fe                                      | C     | N     | Mn     | Al      | Ti    | Nb    | S     |
| BCC                            | 55,75      | 0,9948                                  | -     | -     | 0,0047 | 0,00047 | -     | -     | -     |
| TiCN                           | 0,0120     | -                                       | 0,068 | 0,149 | -      | -       | 0,782 | -     | -     |
| NbC                            | 0,0108     | -                                       | 0,108 | -     | -      | -       | 0,011 | 0,880 | -     |
| MnS                            | 0,0106     | -                                       | -     | -     | 0,631  | -       | -     | -     | 0,369 |
| M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | 0,0098     | 0,00008                                 | 0,054 | -     | 0,946  | -       | -     | -     | -     |
| AlN                            | 0,0021     | -                                       | -     | 0,342 | -      | 0,658   | -     | -     | -     |

Как следует из таблицы 15, ввод Ti и Nb позволяет связать весь азот в карбонитриды титана и нитриды алюминия. Показано отсутствие свободного углерода в составе феррита. Наличие карбидной фазы M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> с температурой образования 150 °С, говорит о том, что ниже данной температуры углерод находится в связанном виде, а выше данной температуры соединение диссоциирует, поэтому содержащийся в M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> углерод, можно рассматривать как углерод эффективный растворенный в феррите при температуре выше 150 °С.

Полученное расчетное количество углерода в фазе M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> в стали составило 10 ppm. Расчётное значение Сэфф по формуле (1) при этом составляет 19 ppm, что обеспечивает требуемый ВН-эффект без наличия старения при комнатной температуре. Были рассмотрены другие системы микролегирования, обеспечивающие получение 10 ppm углерода в фазе M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

Поскольку титан может одновременно связывать и азот и углерод возможно рассмотреть вариант микролегирования только титаном. В таблице 16 приведён равновесный фазовый состав стали с ВН-эффектом при легировании только титаном.

Таблица 16. Равновесный фазовый состав стали с ВН-эффектом при микролегировании только титаном.

| Фаза                           | Кол-во, г. | Химический состав фазы, массовая доля % |       |       |        |         |       |    |       |
|--------------------------------|------------|---|-------|-------|--------|---------|-------|----|-------|
|                                |            | Fe                                      | C     | N     | Mn     | Al      | Ti    | Nb | S     |
| BCC                            | 55,74      | 0,9952                                  | -     | -     | 0,0044 | 0,00047 | -     | -  | -     |
| TiCN                           | 0,0120     | -                                       | 0,069 | 0,148 | -      | -       | 0,783 | -  | -     |
| MnS                            | 0,0106     | -                                       | -     | -     | 0,631  | -       | -     | -  | 0,369 |
| M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | 0,0310     | 0,00008                                 | 0,054 | -     | 0,946  | -       | -     | -  | -     |
| AlN                            | 0,0021     | -                                       | -     | 0,342 | -      | 0,658   | -     | -  | -     |

Как следует из таблицы 16, отказ от легирования ниобием, при неизменном содержании титана (0,0179%), приводит к увеличению количества свободного углерода в фазе M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. На рисунке 47 (а) приведена зависимость содержания массовой доли фазы M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> от содержания титана.

Моделирование также показывает способность алюминия связывать азот в нитриды, поэтому возможно легирование только алюминием и ниобием – без титана. В таблице 17 приведён равновесный фазовый состав стали с ВН-эффектом при легировании только ниобием.

Таблица 17. Равновесный фазовый состав стали с ВН-эффектом при микролегировании только ниобием.

| Фаза                           | Кол-во, г. | Химический состав фазы, массовая доля % |       |       |        |         |    |       |       |
|--------------------------------|------------|---|-------|-------|--------|---------|----|-------|-------|
|                                |            | Fe                                      | C     | N     | Mn     | Al      | Ti | Nb    |       |
| BCC                            | 55,74      | 0,9951                                  | -     | -     | 0,0045 | 0,00041 | -  | -     | -     |
| NbC                            | 0,0106     | -                                       | 0,107 | -     | -      | -       | -  | 0,893 | -     |
| MnS                            | 0,0106     | -                                       | -     | -     | 0,631  | -       | -  | -     | 0,369 |
| M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> | 0,0255     | 0,00008                                 | 0,054 | -     | 0,946  | -       | -  | -     | -     |
| AlN                            | 0,0073     | -                                       | -     | 0,342 | -      | 0,658   | -  | -     |       |

Как следует из таблицы 17, отказ от легирования титаном, при неизменном содержании ниобия (0,0172%), приводит к увеличению количества свободного углерода в фазе M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, а весь азот при этом связан в нитрид алюминия. На рисунке 46 (б) приведена массовая доля фазы M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> от содержания ниобия.

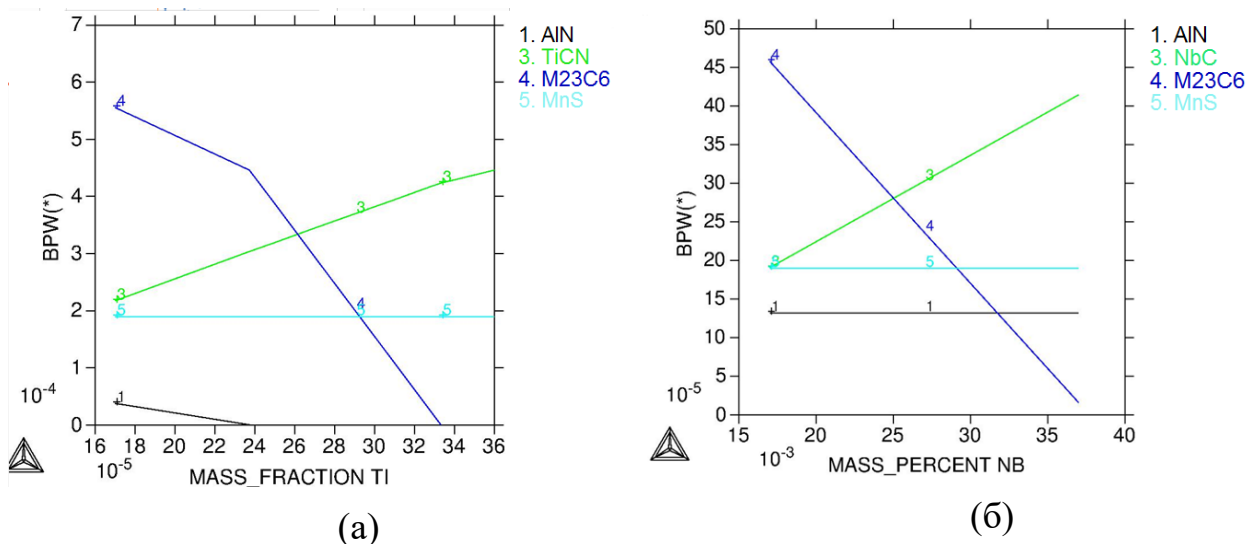


Рисунок 46. Зависимость массовой доли фазы M23C6 (а) от содержания титана и (б) от содержания ниобия.

Как видно из рисунка 46 (а) для получения 10 ppm свободного углерода (массовая доля фазы M23C6  $\approx 1,75 \cdot 10^{-4}$ ) необходимо легирование титаном в количестве 0,030%. При такой схеме титан свяжет весь азот и обеспечит необходимое для ВН-эффекта содержание свободного углерода.

Как видно из рисунка 46 (б) для получения 10 ppm свободного углерода (массовая доля фазы M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>  $\approx 1,75 \cdot 10^{-4}$ ) необходимо легирование ниобием в количестве примерно 0,037%. При такой схеме алюминий свяжет весь азот, а ниобий обеспечит необходимое для ВН-эффекта содержание свободного углерода.

#### 4.1.2.2. Предлагаемая система легирования

Легирование IF и IF-ВН сталей титаном и ниобием является наиболее предпочтительным вариантом по сравнению с легированием только титаном или только ниобием. Избыток содержания титана в стали может привести к образованию такого дефекта как полосы Людерса-Чернова - следы в виде тонких тёмных линий, появляющиеся на полированной или шлифованной поверхности стального образца при достижении предела текучести в процессе холодной пластической деформации. При легировании стали

титаном не должно оставаться избытка титана в твердом растворе. Титан необходим в данной стали для полного связывания азота, и управление ВН-эффектом должно происходить только за счет свободного углерода в стали. Для полной стабилизации азота титаном необходимо ввести в сталь следующее количество Ti:

$$[Ti] = 3,42[N] \quad (8)$$

Далее после расчета необходимого содержания Ti вводят Nb по расчету, преобразовав формулу (1) таким образом, чтобы можно было посчитать содержание необходимого Nb в зависимости от требуемого  $C_{эфф}$ :

$$[Nb] = \left( (C_{общ}) - \frac{(C_{эфф})}{10000} \right) \times 7,75 \quad (9)$$

где  $(C_{эфф})$  – задаваемый параметр необходимого в стали углерода эффективного.

При действующей технологии производства IF-ВН стали среднее содержание составляет: углерода  $45 \pm 6$  ppm и азота  $48 \pm 6$  ppm, следовательно, для достижения ВН-эффекта требуется 160-180 ppm Ti и 170-190 ppm Nb из расчета  $C_{эфф}$  равного 20 ppm. Снизив содержание углерода и азота в стали до рекомендуемых значений  $42 \pm 2$  ppm для получения  $C_{эфф}$  равного 20 ppm для микролегирования будет необходимо уже менее 140 ppm Ti и около 155 ppm Nb. При достижении значений углерода и азота менее 30 ppm каждого, как в зарубежных аналогах (таблица 1), для получения  $C_{эфф}$  равного 20 ppm для микролегирования необходимо менее 100 ppm Ti и менее 80 ppm Nb.

## **4.2. Анализ влияния размера зерна на наличие площадки текучести**

В работе исследовали 3 типа образцов металлопроката с целью определения влияния размера зерна на свойства: образцы с площадкой текучести (брак); образцы с отсутствием площадки текучести и отсутствием ВН эффекта (брак); образцы с наличием ВН эффекта и отсутствием

площадки текучести. Всего было проанализировано по 2 образца в 7 партиях рулонов холоднокатаной IF-VH стали из них в четырех партиях наблюдали площадку текучести, на одной партии отсутствовала площадка текучести и VH-эффект и на двух партиях наблюдался VH-эффект и отсутствовала площадка текучести.

Изображения микроструктуры для трех типичных образцов при увеличении x200 приведены на рисунке 47. Можно видеть, что все образцы имеют рекристаллизованную структуру с преимущественно равноосными зернами.

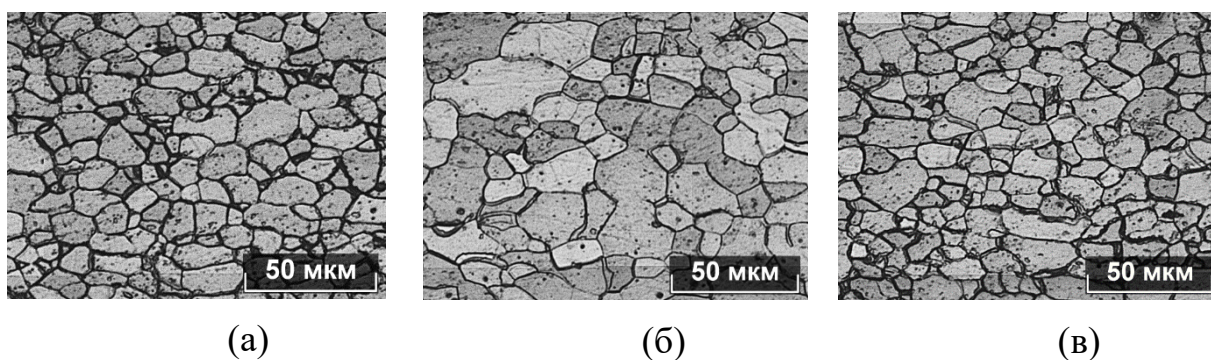


Рисунок 47. Микроструктура образцов при x200: (а) - образец с площадкой текучести, (б) - образец с отсутствием площадки текучести и отсутствием VH эффекта, (в) – образец с наличием VH эффекта и отсутствием площадки текучести.

Для определения размера зерна при помощи программы «Thixomet» были сняты панорамные снимки всех образцов при x200 на всю толщину листа поперек направления прокатки, и на них методом секущих были определены средний размер зерна и его балл по ASTM E112. На рисунке 48 приведен пример определения среднего размера зерна методом секущих. На изображение панорамного снимка накладывается изображение трех concentric окружностей, в ручном режиме отмечаются точки пересечения concentric окружностей и границ зерен. В каждом образце было измерено более 200 зерен.

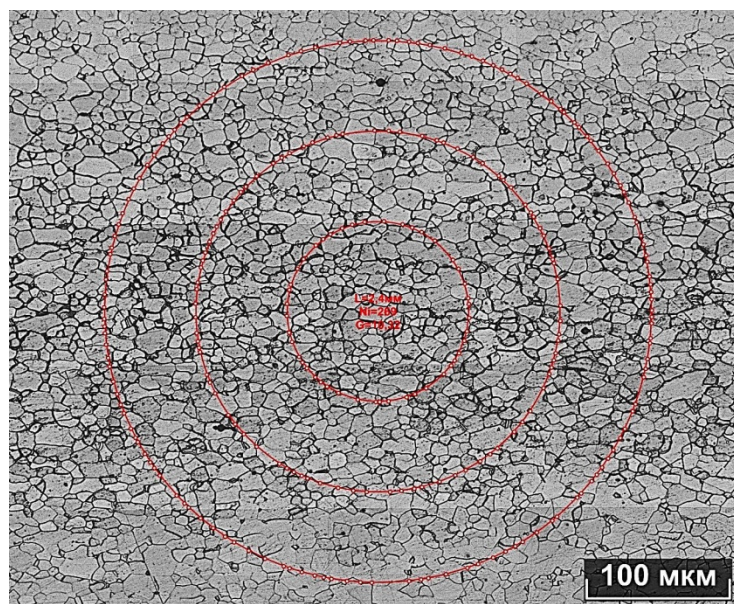


Рисунок 48. Пример измерения размера зерна методом секущих.

Таблица 18 показывает результаты измерения размера зерен методом секущих.

Таблица 18. Размер зерен, содержание углерода и азота, углерода эффективного, наличие/отсутствие площадки текучести и ВН эффекта в образцах холоднокатаного оцинкованного металлопроката IF-ВН стали.

| Образец | Количество измеренных зерен, шт. | Средний диаметр зерна, мкм | Балл (номер) зерна G по ASTM E112 | [C]             | [N]             | Сэфф, ppm | Наличие/отсутствие площадки текучести и ВН эффекта |
|---------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------|--|
| а       | 315                              | 8,7±0,4                    | 10,42                             | 0,0050 ± 0,0004 | 0,0061 ± 0,0004 | 35,9      | площадка текучести                                 |
| б       | 241                              | 12,9±0,4                   | 9,27                              | 0,0044 ± 0,0003 | 0,0036 ± 0,0001 | -3,0      | Нет площадки текучести, нет ВН эффекта             |
| в       | 294                              | 9,9±0,5                    | 10,02                             | 0,0050 ± 0,0002 | 0,0046 ± 0,0001 | 15,4      | есть ВН, нет площадки текучести                    |

Средний диаметр зерна в 7 партиях составляет 8,2-9,9 мкм (G10 – 11 по ASTM E112), за исключением образцов с отсутствием площадки текучести и ВН-эффекта, в которых средний диаметр зерна больше и составлял 12,8 мкм (G9 по ASTM E112).

В пределах партии размер зерна различается незначительно, что свидетельствует о стабильности технологического процесса прокатки.

Как видно из результатов (таблица 18) отсутствует взаимосвязь наличия/отсутствия площадки текучести и размера зерна для сталей с наличием ВН-эффекта, а для образцов с отсутствием площадки текучести и отсутствием ВН эффекта размер зерна больше, чем в других партиях.

### **4.3 Предложения по оптимизации технологии выплавки, внепечной обработки и легирования при производстве сталей класса IF и IF-VN**

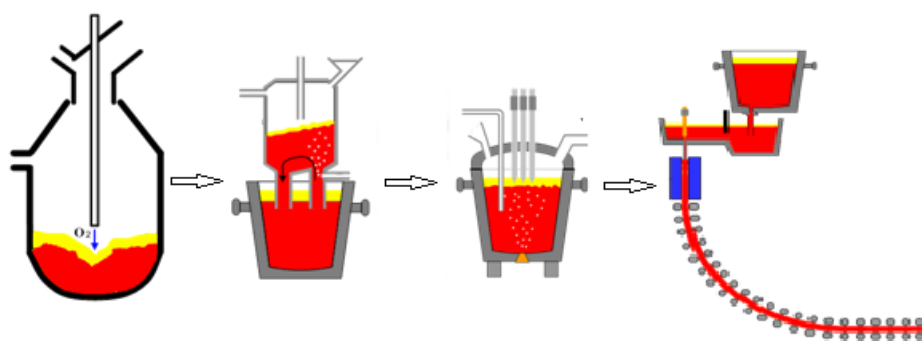
По результатам анализа зарождения, трансформации и удаления неметаллических включений для предприятий 1 и 2, описанных в главе 3 и исследования и определения ключевых параметров достижения ВН-эффекта на предприятии 2, для предприятия 1 с целью получения стали с заданным химическим составом по углероду и азоту, достижения заданного ВН-эффекта, снижения вредного влияния неметаллических включений типа кластеры была предложена альтернативная схема внепечной обработки стали исключая обработку стали на агрегате-ковш печь, а также произведены физико-химические расчеты комплексного раскисления стали кальций содержащими лигатурами.

#### **4.3.1 Действующая технология выплавки стали класса IF на предприятии 1**

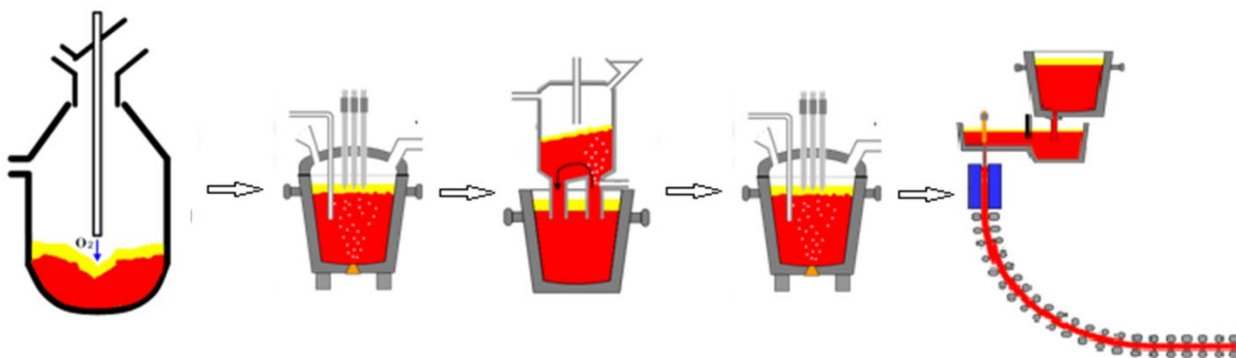
Производство IF-стали в кислородно-конвертерном цехе предприятия 1 производится согласно действующей технологической инструкции [115] по выплавке, внепечной обработке и разливке IF сталей где утверждена следующая последовательность агрегатов: кислородный конвертер, внепечная обработка на установке вакуумирования стали (УВС), установке печь-ковш (УПК) и разливка на МНЛЗ (рисунок 49 а):

- 1) Выплавка стали производится в 370 тонном кислородном конвертере
- 2) Вакуумная обработка металла производится на установке циркуляционного вакуумирования стали
- 3) Раскисление и легирование стали на установке ковш-печь
- 4) Разливка стали на МНЛЗ

На основании анализа более чем 100 паспортов промышленных плавок обнаружено, что в большинстве случаев после выпуска полупродукта ковш с расплавом отправляется на установку ковш-печь до этапа вакуумирования (рисунок 49 б).



а)



б)

Рисунок 49. Последовательность агрегатов при выплавки, внепечной обработки стали и разливки ИГ в кислородно-конвертерном цехе предприятия 1, где (а) - кислородный-конвертер, установка вакуумирования стали, установка ковш-печь, разливка, (б) - кислородный-конвертер, установка ковш-печь, установка вакуумирования стали, установка ковш-печь, разливка.



## **Требования к шихтовым материалам**

Перед заливкой чугуна в конвертер проводят его десульфурацию гранулированным магнием с целью получения массовой доли серы не превышающей 50 ppm. Перед заливкой обработанного чугуна в конвертер, производится удаление шлака из заливочного ковша. В качестве металлического лома используется листовая обрезь из цехов холодной прокатки.

## **Выплавка стали в кислородном конвертере**

Температура выпуска должна быть в диапазоне от 1690 до 1720°C.

Свежеобожженная известь используется как шлакообразующий материал в пропорции обеспечивающей основность шлака не менее 3,2. Для улучшения рафинирования металла применяется промежуточное скачивание шлака по израсходованию от 6000 до 8000 м<sup>3</sup> кислорода. Продувка металла заканчивается при опущенной "юбке" с максимально возможной интенсивностью подачи кислорода.

Содержание углерода в полупродукте не должно превышать 600 ppm, серы и фосфора - не более чем 20 ppm. Во время выпуска металла максимально ограничивается попадание в ковш конвертерного шлака. Под выпуск используются ковши с нагретой футеровкой.

Толщина шлака в ковше составляет 100 мм

Для снижения насыщения металла азотом присаживается известь в количестве от 1 до 1,5 т двумя порциями.

## **Вакуумная обработка стали**

Температура металла перед вакуумной обработкой должна составлять от 1600 до 1650°C. Вакуумирование проводится в течение не менее 10 минут при достижении давления разрежения в вакуум-камере до 0,13 кПа.

Вакуумное обезуглероживание металла производится до снижения значений в отходящих газах CO до нуля и CO<sub>2</sub> менее 2%. Кислородная топ фурма используется только в случаях содержания углерода перед вакуумированием не менее 500 ppm при достижении значения давления разряжения в вакуум-камере от 10 до 13 кПа.

### **Обработка стали на агрегате ковш-печь**

Плавка переводится на другую марку стали, если содержание азота по приходу на ковш печь составляет более 50 ppm.

Сталь раскисляется алюминием, после чего производится микролегирование стали ниобием и титаном. Массовая доля алюминия в металле не менее 0,040%.

Ввод титансодержащих материалов производится после окончания последнего электронагрева. После ввода микролегирующих проводится продувка металла аргоном. Если расход алюминия составляет более 1200 кг на плавку, то проводят оценку макроструктуры слябов.

### **Разливка стали**

Разливка стали производится с температурой металла в промежуточном ковше от 1545 до 1565°C. При разливке металла в кристаллизаторе используется малоуглеродистую шлакообразующую смесь с массовой долей углерода не более 3%.

Химический состав стали в пробах, отобранных из кристаллизатора, в соответствии с действующей технологической инструкцией должен соответствовать указанному в таблице 19.

Таблица 19. Требуемый химический состав стали в пробе металла из кристаллизатора в соответствии с действующей на предприятии 1 технологической инструкцией (массовая доля), %.

| Марка  | C                        | Si   | Mn        | S     | P     | Cr   | Ni   | Cu   | N           | Al          | Ti                                      | Nb   |
|--------|--------------------------|------|-----------|-------|-------|------|------|------|-------------|-------------|---|--|
|        | не более или в диапазоне |      |           |       |       |      |      |      |             |             |   |  |
| 006/IF | 0,007                    | 0,02 | 0,10-0,18 | 0,010 | 0,012 | 0,03 | 0,03 | 0,05 | 0,007       | 0,030-0,060 | (2,4xS+3,43xN) -<br>(2,4xS+3,43xN)+0,03 | 7,75xC -<br>7,75xC+0,02  |
| IF-BH  | 0,002-0,006              | 0,02 | 0,10-0,20 | 0,012 | 0,020 | 0,03 | 0,03 | 0,05 | 0,003-0,006 | 0,030-0,060 | 3,43xN-0,01 – 3,43xN                    | н.б. 0,011 при С 0,002; 0,015-0,025 при С 0,003; 0,020-0,030 при С 0,004; 0,025-0,035 при С 0,005; 0,030-0,040 при С 0,006 |

Средний химический состав стали на этапе разливки полученный при обработке более 100 паспортов плавов IF стали представлен в таблице 20.

Таблица 20. Средний химический состав стали на этапе разливки на предприятии 1 (ppm).

| C      | Si      | Mn         | S       | Al     | Ti     | Nb     | N    |
|--------|---------|------------|---------|--------|--------|--------|------|
| 42 ± 9 | 60 ± 22 | 1180 ± 400 | 80 ± 15 | 528±56 | 495±67 | 425±52 | 47±6 |

#### 4.3.2. Обезуглероживание стали на циркуляционном вакууматоре

Ключевой технологической операцией для достижения низкого содержания углерода является обработка стали на вакууматоре. Анализ паспортов плавов для предприятия 1 показал, что на МНЛЗ происходит увеличение содержания углерода в металле в среднем на 15 ppm. Соответственно, для обеспечения содержания углерода в готовой продукции менее 25 ppm, необходимо получать металл после операции вакуумирования менее 15 ppm. Данное содержание углерода в металле после операции вакуумирования необходимо для компенсации прироста углерода на МНЛЗ.

На циркуляционное вакуумирование сталь приходит с содержанием углерода в диапазоне от 0,03 до 0,06% С. Для снижения количества вводимого раскислителя (Al) оптимальная концентрация углерода перед обработкой на вакууматоре является 0,06%..

а) Содержание углерода 0,03%

$$\Delta m_{[C]} = \frac{([C]_{\text{н}} - [C]_{\text{к}})}{100\%} \cdot G_{\text{ст}} = 216,5 \text{ кг} \quad (13)$$

$$\Delta m_{[O]} = \frac{\Delta m_{[C]}}{M_{[C]}} \cdot M_{[O]} = 288,6 \text{ кг} \quad (14)$$

Количество кислорода, необходимое для удаления углерода на циркуляционном вакууматоре с 300 до 15 ppm, составляет 380 ppm.

На основе данных из проанализированных паспортов плавов о значениях окисленности стали на выпуске из кислородного конвертера построена зависимость окисленности от содержания углерода в стали (рисунок 50).

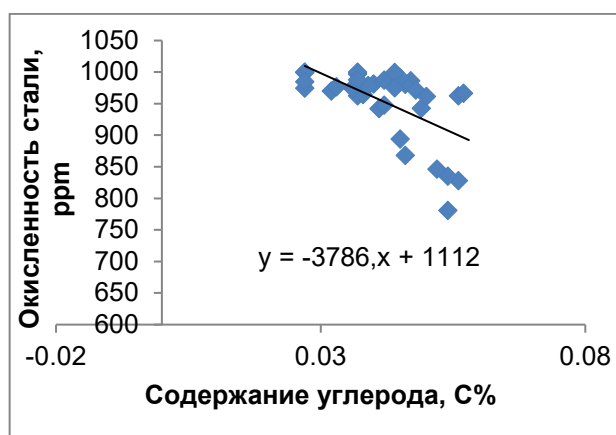


Рисунок 50. Зависимость окисленности стали от содержания углерода построенная по данным паспортов плавов.

Химическая реакция обезуглероживания расплава представлена следующим уравнением:



Константа равновесия реакции:

$$K_{CO} = \frac{p_{CO}}{f_C[C]f_O[O]} \quad (11)$$

Уравнение температурной зависимости константы равновесия реакции:

$$\lg K_{CO} = \lg \frac{p_{CO}}{f_C[C]f_O[O]} = \frac{1168}{T} + 2,07 \quad (12)$$

Коэффициенты активности рассчитаны для усредненного состава стали параметры взаимодействия взяты из таблицы 21.

Таблица 21. Параметры взаимодействия первого порядка  $e_i^j$  в железе при 1873 К [116].

|    | C           | Mn          | Si          | Al     | S      | P      | Cr          | Ca     | Ba  | O          |
|----|-------------|-------------|-------------|--------|--------|--------|-------------|--------|-----|------------|
| C  | 0,243       | -<br>0,0084 | 0,08        | 0,043  | 0,044  | 0,051  | -0,024      | -0,097 | н.д | -0,32      |
| Mn | -<br>0,0538 | 0           | -<br>0,0327 | -0,031 | -0,048 | -0,06  | 0           | 0,0004 | н.д | -<br>0,083 |
| Si | 0,18        | -<br>0,0146 | 0,103       | 0,058  | 0,066  | 0,09   | -<br>0,0003 | -0,066 | н.д | -<br>0,119 |
| Al | 0,091       | -0,013      | 0,056       | 0,043  | 0,035  | 0,033  | 0           | -0,047 | н.д | -1,98      |
| Cr | -0,12       | 0           | -<br>0,0043 | 0      | -0,02  | -0,053 | -<br>0,0003 | 0      | н.д | -0,14      |
| Ca | -0,34       | 0,0015      | -0,096      | -0,072 | -0,283 | -0,215 | 0           | -0,002 | н.д | -580       |
| Ba | н.д         | н.д         | н.д         | н.д    | н.д    | н.д    | н.д         | н.д    | н.д | -445       |
| O  | -0,421      | -0,021      | 0,066       | -1,17  | -0,133 | 0,07   | -0,04       | -515   | -52 | -0,17      |

Равновесное содержание кислорода равно 0,0009% (9 ppm) для усредненного состава стали на основе более чем 100 проанализированных паспортов плавов.

Из проанализированных паспортов обработки стали на циркуляционном вакууматоре видно, что среднее время обработки под

вакуумом составляет от 30 до 35 мин и никак не связано с содержанием углерода в металле перед обработкой, и нет зависимости от получаемого конечного содержания в конце обработки.

### 4.3.3. Расчет комплексного раскисления стали класса IF

Реакцию раскисления стали можно представить в следующем общем виде:



Применение комплексных раскислителей позволяет обеспечить оптимальный состав неметаллических включений при достижении требуемой низкой концентрации кислорода.

Для растворов кислорода в жидком железе при 1873 К  $Ke_o^0 = -0,17$ , и растворимость кислорода соответственно составляет 0,238% масс. Параметры взаимодействия первого порядка в железе приведены в таблице 21.

В случае присутствия в расплаве металла нескольких элементов раскислителей для каждого можно записать реакции взаимодействия с кислородом [119]:



Активности продуктов реакции комплексного раскисления будут меньше единицы и при одном и том же содержании элемента раскислителя может быть достигнута меньшая концентрация кислорода в расплаве, чем при отдельном введении каждого раскислителя в металл.

Константы равновесия для реакции выражаются через следующие уравнения:

$$K_{R'} = \frac{a_{R'_n O_m}}{a_{R'}^n \cdot a_O^m} = \frac{a_{R'_n O_m}}{f_{R'}^n \cdot [R']^n \cdot f_O^m \cdot [O]^m} \quad (18)$$

$$K_{R''} = \frac{a_{R''_k O_p}}{a_{R''}^k \cdot a_O^p} = \frac{a_{R''_k O_p}}{f_{R''}^k \cdot [R'']^k \cdot f_O^p \cdot [O]^p} \quad (19)$$

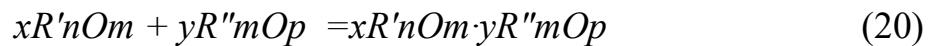
где:  $a_{R'_n O_m}$ ,  $a_{R''_k O_p}$  - активности продуктов реакции;

$[R']$ ,  $[R'']$ ,  $[O]$  - массовые содержания элементов раскислителей и кислорода, соответственно;

$f_{R'}$ ,  $f_{R''}$ ,  $f_O$  - коэффициенты активности по Генри элементов раскислителей и кислорода, соответственно,

$n, m, k, p$  - стехиометрические коэффициенты.

При совместном раскислении расплава двумя элементами  $R'$  и  $R''$  преимущественное участие в реакции принимает более сильный  $R'$ , однако если в процессе получают сложные оксидные соединения  $xR'_n O_m \cdot yR''_m O_p$ , то это способствует участию в реакции более слабого раскислителя  $R''$ . Реакцию образования сложного оксидного соединения  $xR'_n O_m \cdot yR''_m O_p$  можно записать в следующем виде:



Константа равновесия для реакции (55) имеет следующий вид:

$$K_{R'R''} = \frac{a_{xR'_n O_m \cdot yR''_m O_p}}{a_{R'_n O_m}^x \cdot a_{R''_m O_p}^y} \quad (21)$$

Если образующийся комплексный оксид  $xR'_nO_m \cdot yR''_mO_p$ , является единственным, то его активность  $a_{xR'_nO_m \cdot yR''_mO_p}$  принимается равной единице, и уравнение принимает вид:

$$K_{R'R''} = \frac{a_{xR'_nO_m \cdot yR''_mO_p}}{a_{R'_nO_m}^x \cdot a_{R''_mO_p}^y} = \frac{1}{a_{R'_nO_m}^x \cdot a_{R''_mO_p}^y} \quad (22)$$

Из прологарифмированных уравнений для констант равновесия можно определить зависимость активности кислорода в расплаве от концентрации каждого раскислителя:

$$\lg(f_O \cdot [O])_{R'} = \frac{1}{m} \cdot (\lg a_{R'_nO_m} - \lg K_{R'} - n \cdot \lg(f_{R'} \cdot [R'])) \quad (23)$$

$$\lg(f_O \cdot [O])_{R''} = \frac{1}{m} \cdot (\lg a_{R''_mO_p} - \lg K_{R''} - n \cdot \lg(f_{R''} \cdot [R''])) \quad (23)$$

В случае совместного комплексного раскисления обоими раскислителями активности кислорода:

$$\frac{1}{m} \cdot (\lg a_{R'_nO_m} - \lg K_{R'} - n \cdot \lg(f_{R'} \cdot [R'])) = \frac{1}{p} \cdot (\lg a_{R''_mO_p} - \lg K_{R''} - n \cdot \lg(f_{R''} \cdot [R''])) \quad (25)$$

Уравнение (25) показывает взаимосвязь между активностями раскислителей  $R'$ ,  $R''$  и активностями оксидов-продуктов реакции  $R'_nO_m$  и  $R''_mO_p$ . Совместное решение уравнений (25) и (22) позволяет установить зависимость активностей оксидов  $R'_nO_m$  и  $R''_mO_p$  от концентрации элементов раскислителей:

$$\lg a_{R'_nO_m} = \frac{mpy}{py + xm} \cdot \left( \frac{1}{m} \lg K_{R'} + \frac{n}{m} \cdot \lg(f_{R'} \cdot [R']) \right) - \frac{1}{py} \lg K_{R'R''} - \frac{1}{p} \lg K_{R''} - \frac{k}{p} \cdot \lg(f_{R''} \cdot [R'']) \quad (26)$$

$$\lg a_{R''_mO_p} = \frac{mpx}{py + xm} \cdot \left( \frac{1}{p} \lg K_{R''} + \frac{k}{p} \cdot \lg(f_{R''} \cdot [R'']) \right) - \frac{1}{xm} \lg K_{R'R''} - \frac{1}{p} \lg K_{R'} - \frac{k}{p} \cdot \lg(f_{R'} \cdot [R']) \quad (27)$$

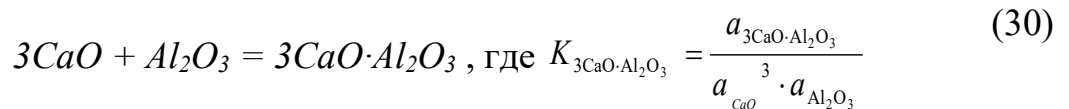


Замена активностей продуктов реакции в уравнениях (23) и (24) Через выражения (26) и (27) позволяет рассчитать концентрацию кислорода в стали равновесную с элементами раскислителями:

$$\lg[O]_{R'R''} = -\frac{1}{py + xm} \lg K_{R'R''} - \frac{x}{py + xm} \lg K_{R'} - \frac{y}{py + xm} \lg(f_{R'} \cdot [R']) - \frac{ky}{py + xm} \lg(f_{R''} \cdot [R'']) \quad (28)$$

### Комплексное раскисление алюминием и кальцием

При вводе в жидкий расплав кальций испаряется - пары кальция, проходя через толщу металла, взаимодействуют с кислородом и восстанавливают глинозем, образовавшийся в металле при предварительном раскислении алюминием, образуя комплексные оксиды типа  $xCaO \cdot yAl_2O_3$ , температура плавления которых, в зависимости от состава может быть ниже температуры плавления стали. Рассмотрим два случая: в первом случае продуктом совместного раскисления кальцием и алюминием является соединение  $CaO \cdot Al_2O_3$  (вариант 1), во втором -  $3CaO \cdot Al_2O_3$  (вариант 2). Реакции образования и выражения для констант равновесия сложных алюминатов кальция приведены ниже:



На основании данных рассчитаны значения приведенных выше констант равновесия реакций образования сложных алюминатов кальция из оксидов при температуре 1873 К  $\lg K_{CaO \cdot Al_2O_3} = 6,262$  и  $\lg K_{3CaO \cdot Al_2O_3} = 2,772$ . Реакция взаимодействия алюминия с кислородом, а также константа равновесия этой реакции может быть записана в следующем виде:

$$2[Al] + 3[O] = Al_2O_3, \text{ где } K_{Al_2O_3} = \frac{a_{Al_2O_3}}{a_{Al}^2 \cdot a_O^3} = \frac{a_{Al_2O_3}}{f_{Al}^2 \cdot [Al]^2 \cdot f_O^3 \cdot [O]^3} \quad (31)$$

Согласно термодинамическим данным для свободной энергии Гиббса рассчитаны следующие значения для константы равновесия реакции (31) при температуре 1873 К:  $\lg K_{Al_2O_3} = 14,020$ .

При активностях соединений  $CaO \cdot Al_2O_3$  и  $3CaO \cdot Al_2O_3$  равных единице и используя уравнения (31) и (29) для реакции образования  $CaO \cdot Al_2O_3$  и уравнения (31) и (30) для реакции образования  $3CaO \cdot Al_2O_3$ , а так же соответствующие значения констант реакций образования данных соединений, уравнение (31) для расчета концентрации кислорода при комплексном раскислении алюминием и кальцием можно записать в виде:

$$\lg[O]_{CaAl_2O_3} = -\frac{1}{4} \lg K_{CaAl_2O_3} - \frac{1}{4} \lg K_{CaO} - \frac{1}{4} \lg K_{Al_2O_3} - \frac{1}{4} \lg(f_{Ca} \cdot [Ca]) - \frac{1}{2} \lg(f_{Al} \cdot [Al]) \quad (32)$$

$$\lg[O]_{3CaAl_2O_3} = -\frac{1}{6} \lg K_{3CaAl_2O_3} - \frac{1}{2} \lg K_{CaO} - \frac{1}{6} \lg K_{Al_2O_3} - \frac{1}{2} \lg(f_{Ca} \cdot [Ca]) - \frac{1}{3} \lg(f_{Al} \cdot [Al]) \quad (33)$$

По полученным уравнениям (32) и (33) рассчитываем равновесную концентрацию кислорода при комплексном раскислении алюминием и кальцием расплава состава стали класса IF выплавляемой на предприятии 1 при 1873 К при условии образования сложных алюминатов кальция  $CaO \cdot Al_2O_3$  и  $3CaO \cdot Al_2O_3$ . Результаты данных расчетов приведены на рисунке 51.

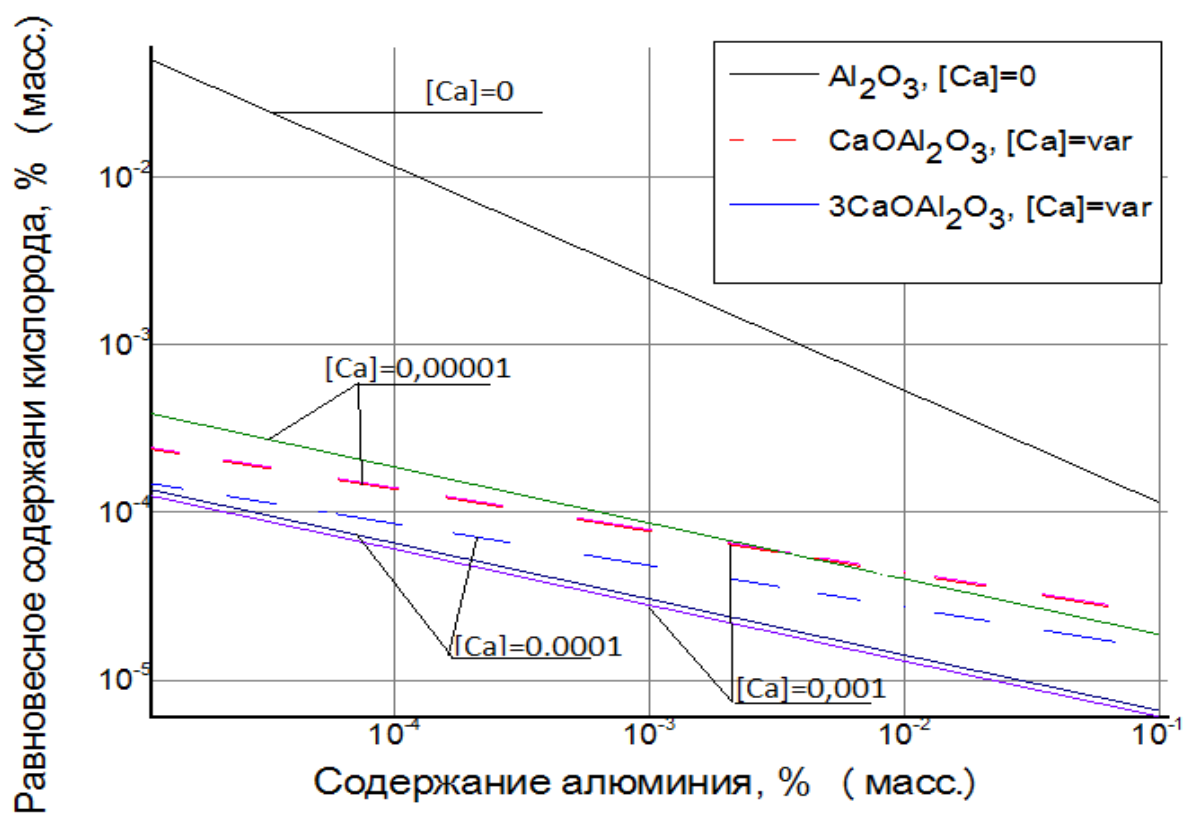


Рисунок 51. Зависимости растворимости кислорода в расплаве состава стали IF выплавляемой на предприятии 1 при температуре 1873 К от концентрации алюминия и кальция.

Результаты расчетов комплексного раскисления стали усредненного химического состава представленного в таблице 20 алюминием и кальцием представлены на рисунке 52.

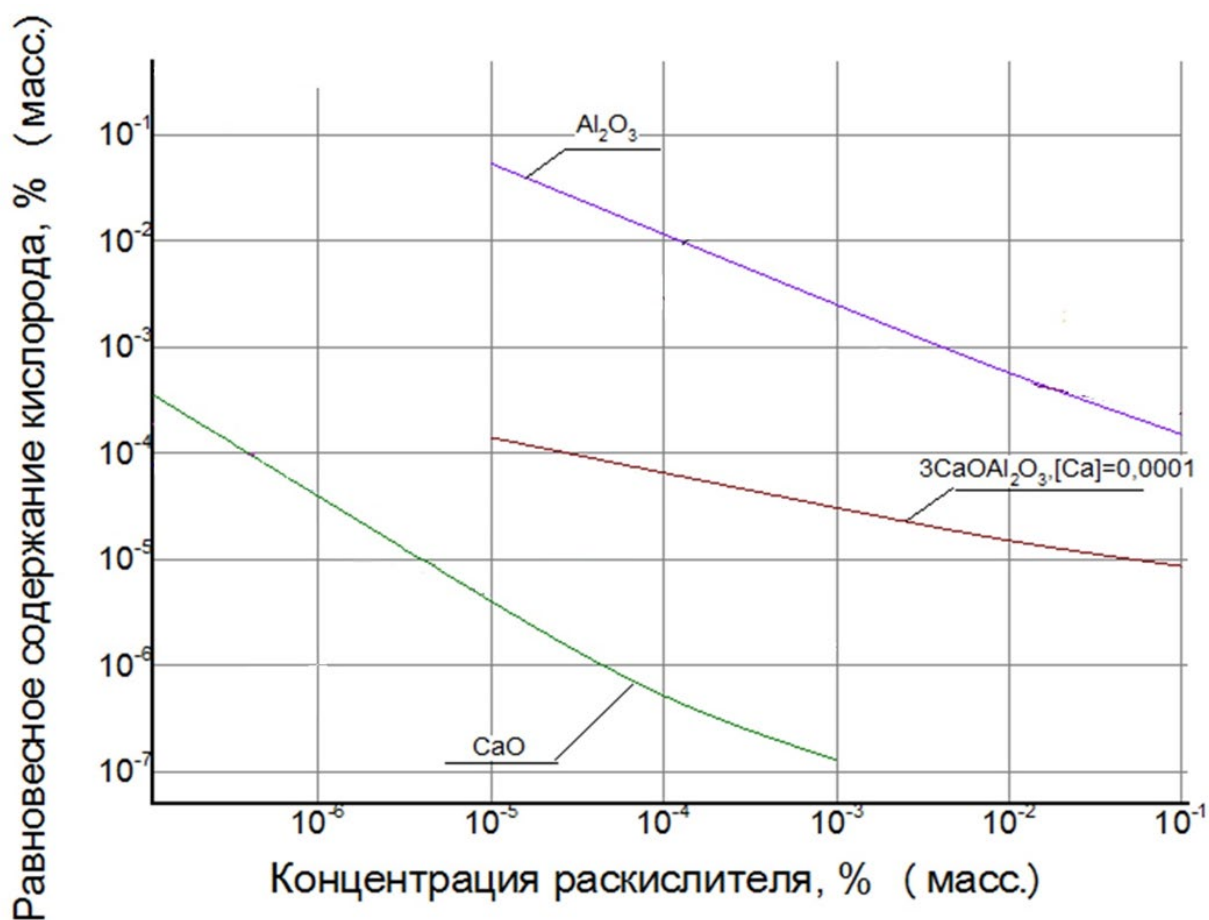


Рисунок 52. Обобщенные результаты комплексного раскисления стали класса IF для предприятия 1.

По результатам представленным на рисунке 52 видно, что использование комплексного раскисления алюминием и кальцием позволяет получать более низкое равновесное содержание кислорода в стали и соответственно наиболее полно проводить раскисление стали. Также по выводам сделанным в главе 3 видно, что использование кальция в качестве модификатора на предприятии 2 позволяет получать менее вредные глобулярные включения оксидов, которые меньше влияют на снижение технологичности процесса, чем неметаллические включения типа кластеры наблюдаемые в пробах металла отобранных на предприятии 1 и которые с большей вероятностью являются причиной повышенного зарастания стаканов, что не позволяет проводить серию плавов больше 3 за раз на предприятии 1.

#### **4.3.4. Предлагаемая схема корректировки технологии выплавки и внепечной обработки стали класса IF**

Анализ существующей технологии выплавки и внепечной обработки стали класса IF на предприятии 1 показал, что технология должна быть скорректирована с целью стабильного получения в готовом металле заданного низкого содержания углерода и азота менее 40 ppm каждого. Определено, что увеличение содержания в расплаве азота и углерода происходит на агрегате ковш-печь при дуговом нагреве металла для корректировки температуры перед разливкой, при вводе ферросплавов и на машине непрерывного литья заготовок. С учетом анализа действующей технологии выплавки и внепечной обработки стали описанной в разделе 4.3.1 были сформированы рекомендации по корректировке данной технологии выплавки и внепечной обработки сталей класса IF и IF-ВН.

Сера является поверхностно активным элементом, отрицательно влияющим на процесс глубокого обезуглероживания. Технология выплавки и внепечной обработки сталей IF и IF-ВН предполагает, что шихта для выплавки должны быть специально подготовлена, а именно для снижения содержания серы в готовом металле используют установку предварительной десульфурации чугуна. Технология выплавки и внепечной обработки сталей IF и IF-ВН не предполагает этап десульфурации, таким образом, шихта для выплавки должны быть специально подготовлена, а именно для снижения содержания серы в готовом металле используют установку десульфурации чугуна. Содержание серы в чугуне не должно превышать 50 ppm. Металлический лом также необходимо использовать с низким содержанием серы и примесей цветных металлов таких как цинк, медь, хром и никель. Содержание серы в металле на выпуске и перед операцией вакуумирования не должно превышать 70 ppm.

На основе более 200 паспортов плавов было определено, что содержание углерода в металле на выпуске полупродукта из конвертера находится в диапазоне от 270 до 580 ppm. На рисунке 53 представлено

процентное распределение попадания углерода в интервалы размером 50 ppm.

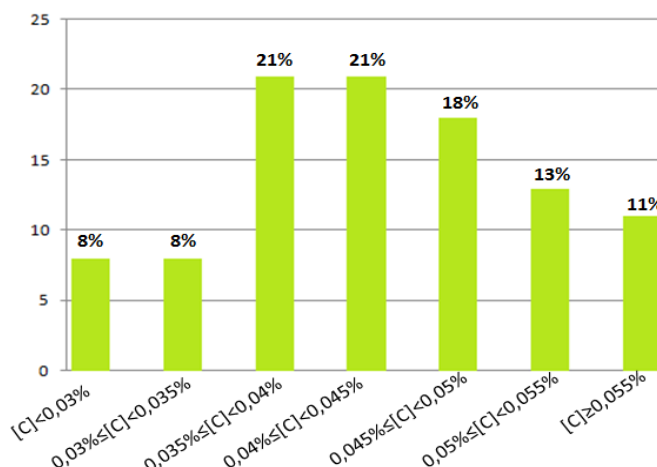


Рисунок 53. Содержание углерода в металле на выпуске полупродукта из конвертера (предприятие 1).

Содержание углерода на выпуске удовлетворяет требованиям текущей технологической инструкции, однако разброс содержаний углерода на выпуске от самых низких до самых высоких концентраций углерода составляет 290 ppm. Наибольшее число от проанализированных плавков - 42% попадает в интервал от 350 до 450 ppm, металл остальных плавков находится в диапазоне от 270 до 580 ppm, что говорит о не стабильной технологии выплавки стали.

На основе анализа паспортов плавков было определено, что содержание азота в стали возрастает от агрегата к агрегату от выпуска, стали на кислородном конвертере и заканчивая пробами с разливки и отобранными от сляба. Анализом установлено, что нет технологической возможности снижения содержания азота в металле на этапах внепечной обработки. Следовательно, для достижения заданного содержания в готовой стали (менее 40 ppm), необходимо получить как можно меньшее содержание азота на этапе выпуска стали из кислородного конвертера. Ниже приведены основные факторы, влияющие на содержание азота в расплаве и рекомендации по технологии выплавки стали в конвертере обеспечивающей низкое содержание азота:

- 1) Содержание азота в полупродукте зависит от чистоты дутья, чем чище кислород используемый при продувке, тем меньшее количество азота будет в полупродукте.
- 2) Повторные завалки извести негативно влияют на содержание азота и должны быть закончены не позднее 70% процесса продувки. Повторные додувки также влияют на возрастание концентрации азота в полупродукте. Заканчивать плавку нужно при опущенной «юбке» конвертера для ограничения попадания атмосферного кислорода
- 3) Высота фурмы над ванной металла также влияет на содержание азота особенно при выплавке низкоуглеродистых сталей, чем ниже высота фурмы при продувке, тем меньше концентрация азота в полупродукте
- 4) Одним из ключевых факторов получения низкого азота в стали является отказ от раскисления стали на выпуске.

Все рекомендации общеизвестны, но их выполнение является ключевым фактором для получения низкого содержания азота на этапе выплавки.

Анализ содержания углерода и азота после обработки стали на циркуляционном вакууматоре был проведен на основе паспортов плавов ПФ стали (рисунок 54).

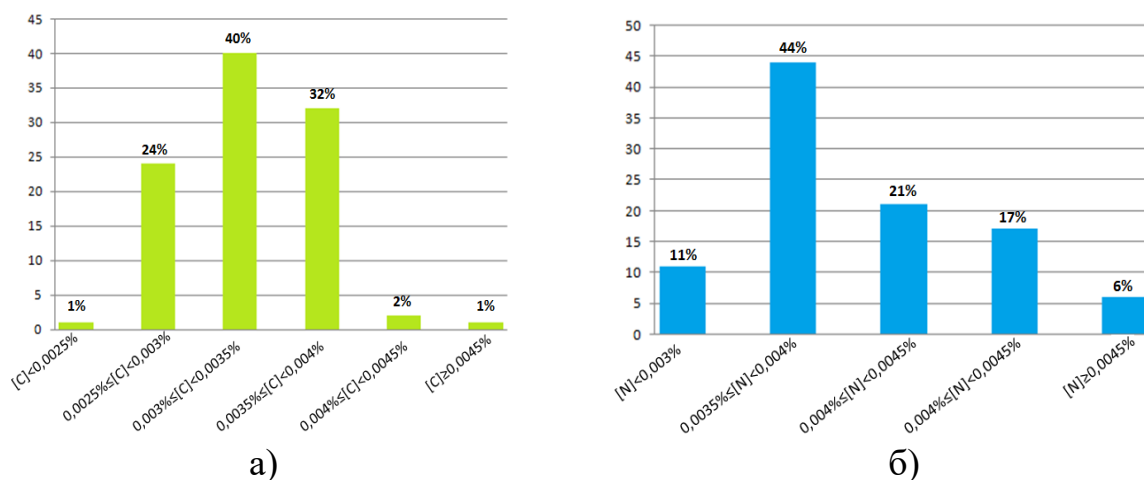


Рисунок 54. Процентное попадение в интервалы содержания углерода (а) и азота (б) в стали после обработки на циркуляционном вакууматоре.

В соответствии с результатами приведенными на рисунке 54 можно сделать вывод, что получение заданных низких содержаний углерода и азота возможен в условиях цеха предприятия 1. В 25% случаев концентрация углерода в металле после обработки на циркуляционном вакууматоре ниже 30 ppm, но при этом только в 11% случаев содержание азота также ниже 30 ppm. Обработка стали на вакууматоре является ключевым параметром получения заданных сверхнизких концентраций углерода. Балансовый расчет получения заданной концентрации углерода дан в разделе 4.3.2. Обезуглероживание стали на циркуляционном вакууматоре.

Для получения информации по приросту углерода и азота на этапе разливки был проведен статистический анализ содержания углерода и азота в пробах, отобранных из кристаллизатора.

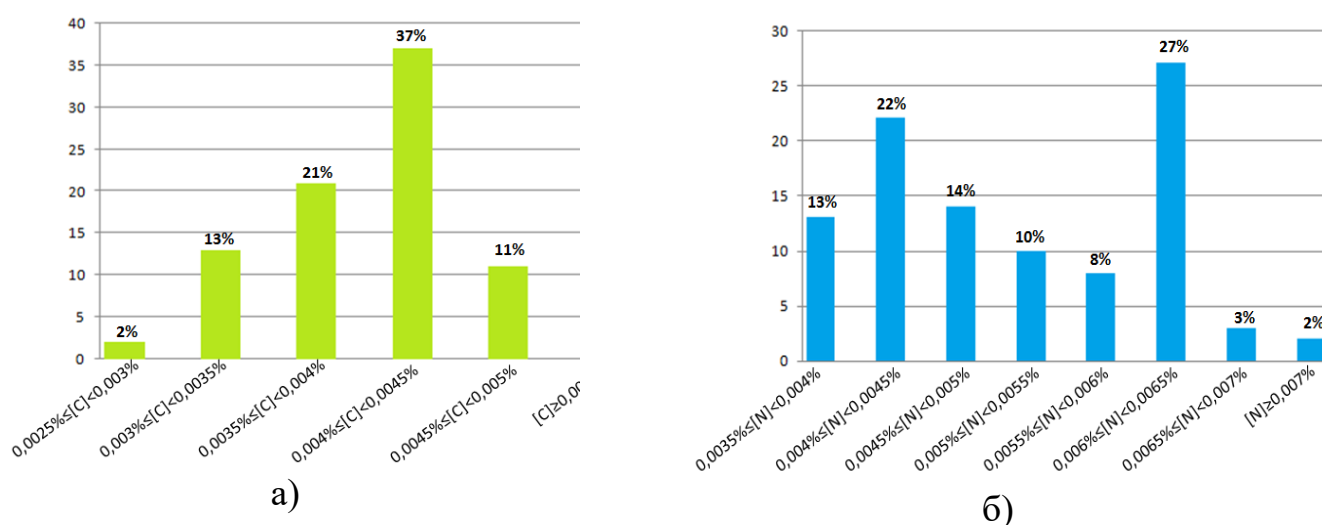


Рисунок 55. Процентное попадание в интервалы содержания углерода (а) и азота (б) в стали на этапе разливки.

Установлено, что содержание углерода в стали на этапе разливки не более 30 ppm наблюдали в 2% случаев, наиболее часто (в 57% случаев) содержания углерода в металле попадают в диапазон от 35 до 45 ppm. В 28% случаев содержания углерода в металле превышают 45 ppm, что является слишком высоким значением для марок стали класса IF. Содержание углерода в металле после циркуляционного вакуумирования на этапе разливки прирастает на всех плавках. Было установлено, что прирост



концентраций углерода в расплаве на этапе разливки, после обработки стали на циркуляционном вакууматоре составляет в среднем 10 ppm [118]. Увеличение содержания углерода в стали может происходить за счет углерода в легирующих материалах, при науглероживании расплава электрическими дугами во время обработки на установке ковш-печь, при разливке стали за счет науглероживании стали от защитных шлаковых смесей и футеровки.

На основе анализа паспортов плавков был показан большой разброс по содержанию азота в стали на МНЛЗ. Наиболее часто содержания азота в металле находятся в диапазоне от 40 до 45 ppm (в 23% случаев), и от 60 до 65 ppm (в 27% случаев). Это указывает на нестабильность действующей технологии производства. На всех плавках, после операции циркуляционного вакуумирования расплава до разливки в готовый сляб наблюдали увеличение содержания азота в среднем на 12 ppm, что говорит о влиянии процессов вторичного окисления.

Рекомендациями по снижению прироста углерода и азота на этапе разливки могут являться:

- 1) Защита струи металла аргоном от вторичного окисления при сливе металла из транспортного ковша в промежуточной ковш
- 2) Наведение в кристаллизаторе малоуглеродистого шлака с целью защиты зеркала металла от вторичного окисления

На основе анализа данных более чем 100 паспортов плавков были определены средние теплотери расплава, начиная с выпуска металла из конвертера и заканчивая измерением температуры на МНЛЗ, которые составляли в среднем - 1 °С/мин.

С учетом всего вышеописанного предложен вариант технологии выплавки и внепечной обработки сталей IF и IF-ВН без использования установки ковш-печь, рассчитанной от этапа разливки до выплавки стали на

кислородном конвертере (кислородный конвертер – вакууматор – усреднительная продувка – разливка).

Расчет производили для стали IF с содержанием углерода и азота  $\leq 25$  ppm для каждого элемента.

Сталь на МНЛЗ по предложенной технологии должна приходиться с температурой в диапазоне 1590-1570 °С, что соответствует текущей технологической инструкции. По результатам статистического анализа промышленных плавов при действующей технологии прирост содержания углерода и азота в металле после обработки на циркуляционном вакууматоре и до разливки с учетом обработки на агрегате ковш-печь составляет от 5 до 20 ppm. За счет точного контроля по температуре, правильной логистики, соблюдения временных интервалов предусмотренных на обработку стали на каждом из агрегатов, предлагается убрать операцию обработки стали на агрегате ковш-печь заменив ее на обработку на установке усреднительной продувки стали. Мера по исключению процесса подогрева стали на установке ковш-печь позволит снизить прирост углерода и азота в стали до 5-10 ppm на данном этапе. На установке усреднительной продувки стали предполагается проведение операций раскисления и микролегирования расплава по предложенной схеме с использованием кальция с последующим вводом строго определенных количеств Nb и Ti рассчитанных по предложенным формулам 8 и 9. Время обработки стали на установке усреднительной продувки должно составлять не более 40 минут, а время транспортировки ковша от установки вакуумирования до установки усреднительной продувки и далее после обработки до МНЛЗ не должно превышать 5-7 минут для каждого перемещения. При рассчитанных теплопотерях после обработки стали на циркуляционном вакууматоре температура металла должна составлять  $1630 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$ .

Технология обработки стали на циркуляционном вакууматоре подробно приведена в разделе 4.3.1. диссертационной работы. Обезуглероживание стали на циркуляционном вакууматоре. Стоит добавить,

что на установке циркуляционного вакуумирования на предприятии 1 имеется верхняя топ-фурма при использовании которой сталь может быть подогрета на 20-30 °С. Содержание углерода в металле после обработки на циркуляционном вакууматоре должно составлять 15 ppm, азота  $\leq 20$  ppm. Температура прихода стали на циркуляционный вакууматор должна составлять  $1660^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  из расчета времени обработки 30 минут.

Сталь при выпуске из кислородного конвертера имеет относительно наибольшие теплотери и, с учетом доставки до вакууматора в течение 10-15 минут, расплав полупродукта должен быть выпущен из КК при температуре  $1690^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  с содержанием азота менее 20 ppm.

Графически схема предложенной технологии показана на рисунке 56.

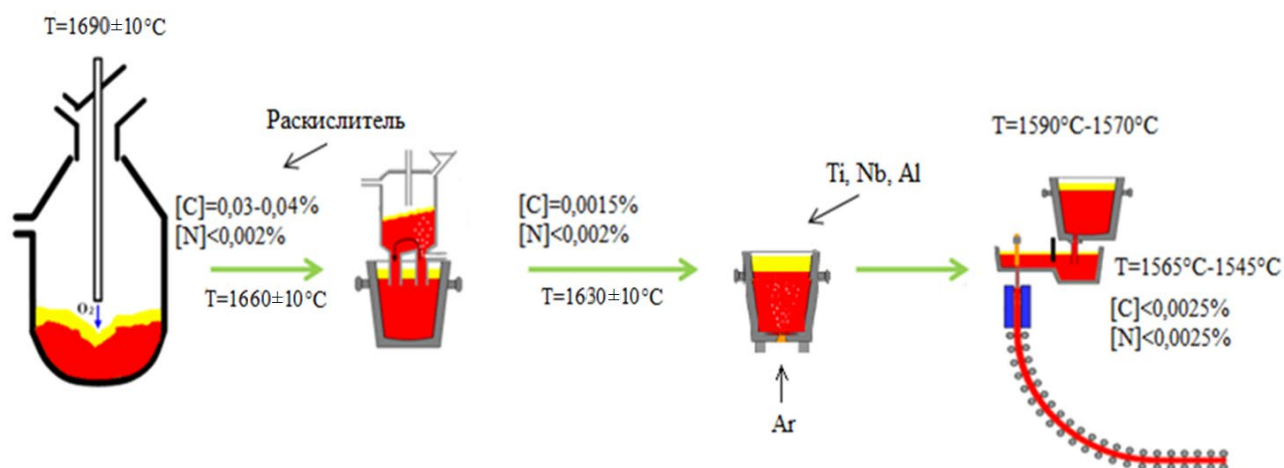


Рисунок 56. Предлагаемая альтернативная схема технологии выплавки и внепечной обработки стали класса IF на предприятии 1 без использования ковша-печи.

Чтобы избежать перегрева стали в кислородном конвертере для сохранения стойкости футеровки, а также с учетом того, что получить строго заданную температуру на кислородном конвертере сложно, то полупродукт из кислородного конвертера можно выпускать при температуре  $1680^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ , а для получения заданной температуры  $1660^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$  перед этапом вакуумирования, возможно использование агрегата ковш-печь для корректировки температуры металла перед вакуумированием. Однако использование в технологической цепочке агрегата ковш-печь будет приводить к увеличению содержания азота в металле в среднем на 10 ppm (в соответствии с данными анализа паспортов плавов), что соответственно

приведет к увеличению содержания азота в конечном продукте. Предложенная схема с использованием агрегата ковш-печь представлена на рисунке 57.

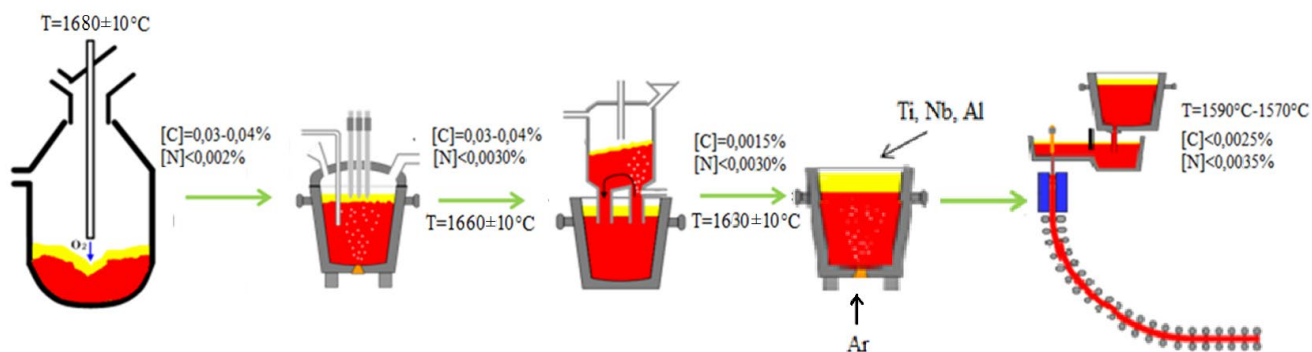


Рисунок 57. Предлагаемая альтернативная схема технологии выплавки и внепечной обработки стали класса IF на предприятии 1 с использованием ковша-печи.

#### 4.4 Выводы по главе 4

1. Показано, что ключевым параметром достижения ВН – эффекта в стали является диапазон значений  $C_{эфф}$  в слябе от 7 до 20 ppm. Образцы, отобранные от рулонов прокатанных из слябов с указанными значениями  $C_{эфф}$ , обладают величиной ВН-эффекта не ниже 30 МПа, при этом выход годного по отсутствию площадки текучести составляет более 90% рулонов.
2. Показано, что при общем содержании углерода в стали менее  $40 \pm 2$  ppm и азота менее  $40 \pm 2$  ppm площадка текучести не наблюдается, а величина ВН-эффекта в образцах стали, отобранных из прокатанных рулонов удовлетворяет диапазону 30-60 МПа. При этом, установлено, что величина ВН-эффекта в диапазоне от 30 до 40 МПа позволяет получать максимальный выход годного по условию отсутствия на диаграммах исследованных образцов площадки текучести.
3. Более 95% образцов отобранных из рулонов холоднокатаной стали с величиной ВН-эффекта в диапазоне от 30 до 40 МПа не имели площадки текучести – достижение величины ВН-эффекта в данном диапазоне

позволяет иметь максимальный выход годного по условию отсутствия площадки текучести.

4. С помощью термодинамического моделирования с использованием программы Thermocalc, были проанализированы различные варианты микролегирования IF-ВН стали и показано, что микролегирование IF-ВН сталей титаном и ниобием является наиболее предпочтительным вариантом легирования. Предложена двухэтапная схема микролегирования, где на первом этапе должна происходить полная стабилизация азота титаном, а заданная величина  $S_{эфф}$  управляется вводом необходимого количества Nb.
5. Было проанализировано влияние размера зерна на механические свойства и показано, что отсутствует взаимосвязь уровня механических свойств и размера зерна для сталей с наличием ВН-эффекта. Получено, что для образцов с отсутствием площадки текучести и отсутствием ВН эффекта средний размер зерен больше, чем для образцов с ВН эффектом.
6. Проведен анализ технологии выплавки и внепечной обработки стали на двух отечественных предприятиях. Проведены расчеты вакуум кислородного обезуглероживания и даны рекомендации по корректировке технологии для стабильного получения стали заданного состава, требуемого количества  $S_{эфф}$  для получения заданного ВН-эффекта и использование кальция в качестве модификатора для снижения влияния неметаллических включений на качество стали и технологичность процесса. Предложена скорректированная технология производства IF ВН стали.

## **Выводы по работе**

1. Разработана методика комплексного анализа неметаллических включений в стали с применением методов фракционного газового анализа и электролитического растворения неметаллических включений с последующим анализом на сканирующем электронном микроскопе (ЭР ЭЗМА). Методика опробована на образцах системы Fe-10% Ni. По итогам проведенных исследований образцов данного сплава были выделены три основные группы неметаллических включений по морфологии и составу, которым хорошо соответствовали типы включений определенные методом ФГА. Показано, что комбинация методов ФГА и ЭР ЭЗМА хорошо дополняют друг друга при изучении неметаллических включений в сталях, позволяя получать объективные данные.
2. Представлены результаты исследования методами количественного металлографического анализ шлифов, электролитического растворения образцов металла (ЭР ЭЗМА) с последующим рентгеновским микроанализом выделенных включений, Оже-электронной спектроскопии, фракционного газового анализа (ФГА) содержания, состава, размеров и морфологии неметаллических включений в пробах металла отобранных на всех этапах технологического процесса производства стали класса IF и IF-VN. По морфологическим признакам выделены характерные типы неметаллических включений, которые влияют на ухудшение технологичности процесса разлива, снижение эксплуатационных свойств и прочностных характеристик изделий, произведенных из сталей. Показано, что результаты анализа неметаллических включений в пробах металла, полученных методом ЭР ЭЗМА находятся в хорошем соответствии с результатами определения оксидных неметаллических включений методом ФГА.
3. Изучена динамика изменения содержания различных типов оксидных неметаллических включений по ходу внепечной обработки стали IF и IF-

ВН для различных вариантов технологий: при раскислении алюминием на предприятии 1 и при комплексном раскислении алюминием с добавлением кальция, как модификатора на предприятии 2. Показано, что применение метода ФГА, как экспрессного метода, возможно для определения корректирующих операций по ходу технологического процесса во избежание затягивания разливочных стаканов.

4. Были определены наиболее опасные типы неметаллических включений при производстве IF и IF-ВН сталей, которыми являются крупные кластеры неметаллических включений, а также регулярные и иррегулярные неметаллические включения на основе  $Al_2O_3$ , которые, при разливке стали являются причиной зарастания сталеразливочных стаканов. Установлена роль оксидов титана, как связующего включений  $Al_2O_3$  в конгломераты, снижающие технологичность непрерывной разливки. Для сталей класса IF было выделено 3 группы оксидов, на основе  $Al_2O_3$  и  $Al_2O_3$  с добавлением оксидов Mg и Ca, а также группа комплексных оксидов алюминатов кальция и магния.
5. По результатам проведенных исследований образцов металла на предприятии 1 и 2 сделан вывод о том, что кальций положительно влияет на морфологию включений, модифицируя их в глобулярные/сферические включения которые хорошо удаляются, являются менее вредными для технологичности процесса (затягивание сталеразливочных стаканов) и не влияют на качество конечного продукта.
6. Было показано, что промковш является рафинировочным агрегатом этапа внепечной обработки. Экспериментально, с применением метода ФГА установлено, что модифицирование и удаление включений из жидкой стали в процессе разливки приводило к снижению содержания кислорода в наиболее вредных неметаллических включениях и кластерах групп 2 и 3 с  $\sim 38$  ppm до 6 ppm в пробах металла отобранных из сляба. При этом, общее содержание кислорода во всех оксидных включениях в пробе металла перед разливкой составляло более 40 ppm, а в пробе, отобранной

от сляба оно снижалось до 18 ppm. Снижение содержания кислорода, находящегося в неметаллических включениях, указывает на то, что идет рафинирование от неметаллических включений и кластеров в проковше при непрерывной разливке. При этом наиболее существенное, до 40% рафинирование от неметаллических включений с 40 ppm до 18 ppm происходило на этапе непрерывной разливки стали в проковше и кристаллизаторе машины непрерывного литья заготовок.

7. Проведенный анализ промышленных образцов сверхнизкоуглеродистых сталей для глубокой вытяжки показал, что ключевым параметром достижения ВН – эффекта является попадание в диапазон значений  $C_{эфф}$  в слябе от 7 до 20 ppm. Установлено, что при общем содержании углерода в стали менее  $40 \pm 2$  ppm и азота менее  $40 \pm 2$  ppm появления площадки текучести при статических испытаниях образцов не наблюдали, при этом величина ВН-эффекта в металле рулонов, прокатанных из данных слябов удовлетворяла диапазону 30-60 МПа. Показано, что оптимальный диапазон величины ВН-эффекта составляет от 30 до 40 Мпа, при попадании в который, в 95% случаев, в листовом металле площадки текучести не наблюдали.
8. Показано, что микролегирование IF-VN сталей титаном и ниобием является наиболее предпочтительным вариантом. Предложена двухэтапная схема микролегирования, где на первом этапе должна происходить полная стабилизация азота титаном, а заданная величина  $C_{эфф}$  достигается последующим вводом необходимого количества Nb. Показано, что отсутствует взаимосвязь уровня механических свойств и размера зерна для сталей с наличием ВН-эффекта, но для образцов с отсутствием площадки текучести и отсутствием ВН эффекта средний размер зерен больше, чем для образцов с ВН эффектом.
9. Проведены расчеты комплексного раскисления стали кальций содержащими лигатурами для модифицирования неметаллических включений с целью снижения их вредного влияния на технологичность



процесса и готовую продукцию. Установлены условия модифицирования металла кальцием.

10. Проведен анализ технологии выплавки и внепечной обработки стали на двух отечественных предприятиях. Проведены расчеты вакуум кислородного обезуглероживания и даны рекомендации по корректировке технологии для стабильного получения стали заданного состава, требуемого количества Сэфф для получения заданного ВН-эффекта и использование кальция в качестве модификатора для снижения влияния неметаллических включений на качество стали и технологичность процесса. Предложена скорректированная технология производства IF ВН стали, обеспечивающая стабильное достижение заданного состава стали и высокого качества продукции.

## Список литературы:

1. UltraLight Steel Autho Body – Advanced Vehicle Concepts (USLAB-AVC) Overview Report (2002) [Электронный ресурс] // International Iron and Steel Institute. – 2002. – Режим доступа : [www.worldautosteel.org](http://www.worldautosteel.org)
2. Carlsson, B. Choice of Tool Materials for Punching and Forming of Extra- and Ultra High Strength Steel Sheet [Text] / B. Carlsson // 3rd International Conference and Exhibition on Design and Production of Dies and Molds and 7th International Symposium on Advances in Abrasive Technology. – Bursa, Turkey, 2004.
3. Takahashi, M. Development of high strength steels for automobiles [Text] / M. Takahashi // Nippon Steel Technical Report No. 88. – 2003. – P. 2-7.
4. Лахтин, Ю.М. Материаловедение [Текст] : учебник для вузов / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева. – 3-е изд., перераб. и доп. – М. : Машиностроение, 1990. – 527 с. – ISBN 5-217-00858-X.
5. Лейрих, И.В. Тенденции развития и применения листовых сталей в автомобилестроении [Текст] / И.В. Лейрих, А.Н. Смирнов, К.Е. Писмарев // Донецкий национальный технический университет. Наукові праці. «Металургія». – 2007. – № 9 (122) – С. 12-18.
6. Leslie, W.C. The Physical Metallurgy of Steels [Text] / W.C. Leslie. – McGraw Hill Book Company, New York, 1981. – 396 p.
7. Hutchinson, W.B. Annealing Textures in Ultra-Low Carbon Steels [Text] / W.B. Hutchinson, K.I. Nilson, J. Hirsch // Metallurgy of Vacuum Degassed Steel Products / Ed. R. Pradhan. – TMS, Warrendale, PA, 1990. – P. 109-126.
8. Gillespie, Th. Fundamentals of Vehicle Dynamic [Text] / Th. Gillespie. – SAE International, 1999. – 519 p.
9. Influencing factors of Nb–Ti treated ULC–BH steels’ bake hardening property [Text] / P. Tian [et al.] // International Conference on Artificial Intelligence and Industrial Engineering (AIIE 2015). – Atlantis Press, 2015. – P. 597-600.
10. Mohrbacher, H. Niobium Based Metallurgical Concepts and Strategies for the Production of IF-HS and IF-BH Steel Grades [Электронный ресурс] / H.

- Mohrbacher // Niobelcon. – Режим доступа : <http://www.niobelcon.com/NiobelCon/resources/Niobium-Based-Metallurgical-Concepts-and-Strategies-for-the-Production-of-IF-HS-and-IF-BH-Steel-Grades.pdf>.
11. Modern LC and ULC sheet steels for cold forming : processing and properties [Text] / A. Van Snick [et al.] // Proc. Conf. On. Vol. II / Ed. W. Bleck ; Institute of Ferrous Metallurgy. – Aachen, Germany, 1998. – P. 413-424.
  12. Baker, L.J. Metallurgy and processing of ultralow carbon bake hardening steels [Text] / L.J. Baker, S.R. Daniel, J.D. Parker // Materials science and technology. – 2002. – Vol. 18, № 4. – P. 355-368.
  13. Elsen, P. On the mechanism of bake-hardening [Text] / P. Elsen, H.P. Hougardy // Steel research. – 1993. – Vol. 64, № 8-9. – P. 431-436.
  14. Larsson, R. On the modelling of strain ageing in a metastable austenitic stainless steel [Text] / R. Larsson, L. Nilsson // Journal of Materials Processing Technology. – 2012. – Vol. 212, № 1. – P. 46-58.
  15. Физическое материаловедение : учебник для студентов высших учебных заведений : в шести томах [Текст] / В.В. Нечаев [и др.] ; под общ. ред. Б.А. Калина. – М. : Московский инженерно-физ. ин-т (гос. ун-т), 2007. – Т. 1 : Физика твердого тела. – 2007. – 635 с. – ISBN 978-5-7262-0821-3.
  16. D. K. Matlock, B. J. Allan, And J. G. Speer : // Modern LC and ULC sheet steels for cold forming – processing and properties / ed. W. Bleck. – Aachen, Verlag Mainz, 1998. – P. 265-276.
  17. A. Van Snick, K. Lips, S. Vandeputte, B. C. De Cooman and J. Dilewijns ; Proc. Conf. On “Modern LC and ULC sheet steels for cold forming : processing and properties”, Vol. II (ed. W. Bleck), Institute of Ferrous Metallurgy, Aachen, Germany, 1998, pp. 413 – 424.
  18. Tanioku T. SAE Technical Paper 910293, Society of Automotive Engineers [Text] / T. Tanioku [et al.]. – Warrendale, PA, USA, 1991..
  19. Kojima N. , Mizui N.& Tanioku T. Sumitomo Search. (1993) Vol. 45, No. 5, pp.12 – 19.

20. Tsunoyama K. , Sakata K., Obara T. , Satoh S. , Hashiguchi K. & Irie T. Hot and Cold Rolled Sheet Steels, eds. R. Pradhan and G. Ludkovsky. (1988) TMS, Warrendale, PA, pp. 155 – 165.
21. Satoh S., Yasuda A. & Hashimoto O.. Metallurgy of Continuously Annealed Sheet Steel. (1982) TMS, Warrendale, PA, TMS, pp. 155-171.
22. Banerjee, K. Physical Metallurgy and Drawability of Extra Deep Drawing and Interstitial Free Steels [Text] / K. Banerjee // Recrystallization / Ed. Prof. Krzysztof Sztwiertnia. – InTech, 2012. – P. 137-178. – ISBN 978-953-51-0122-2.
23. Microstructure and properties of Ti and Ti+ Nb ultra-low-carbon bake hardened steels [Text] / J. Chen [et al.] // Journal of Iron and Steel Research International. – 2009. – Vol. 16, № 6. – P. 33-40.
24. Quanshe, S. The Match Between Drawability and Enamellability of Cold-rolled Ultra Low Carbon Sheet Steels [Text] / S. Quanshe, J. Weizhong // XXI International Enamellers Congress. – Shanghai – China. 2008. – P. 53-65.
25. Effects of Heat Cycle and Carbon Content on the Mechanical Properties of Continuous-Annealed Low Carbon Steel Sheets [Text] / T. Obara [et al.] // Kawasaki Steel Tech. Rep. – 1985. – Vol. 12. – P. 25-35.
26. Effect of grain size on the static strain aging of a ULC-bake hardening steel [Text] / A.K. De [et al.] // Zeitschrift für Metallkunde. – 2004. – Vol. 95. – P. 713-719.
27. Mechanisms and modeling of bake-hardening steels [Text] : Part I. Uniaxial tension / V. Ballarin [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2009. – Vol. 40, № 6. – P. 1367-1374.
28. Использование установки циркуляционного вакуумирования в производстве сталей для тонкого листа фирмой Voest-Alpine Stahl Linz GmbH [Текст] / Х. Флессхольцер [и др.] // Черные металлы. – 1999. – № 1.
29. Производство электротехнических листовых сталей и сталей IF на заводах фирмы Thyssen Krupp Stahl//Черные металлы, № 1, 1999.

30. Ввод в эксплуатацию устройства для продувки стали кислородом сверху на установке в циркуляционного вакуумирования в отделении «Грейт Лекс» фирмы «Нэшнл Стил» [Текст] // Новости черной металлургии за рубежом. – 1996. – № 3. – С. 55-56.
31. Microstructural characterization and thermodynamic analysis of precipitates in ultra-low-carbon bake hardened steel [Text] / T.W. Lee [et al.] // Journal of alloys and compounds. – 2014. – Vol. 582. – P. 428-436.
32. Special features of strain aging of sheet automobile IFBH steel [Text] / A.A. Vasilev [et al.] // Metal Science and Heat Treatment. – 2007. – Vol. 49, № 1. – P. 32-38.
33. Precipitation behavior and texture formation at different stages of processing in an interstitial free high strength steel [Text] / P. Ghosh [et al.] // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 59, № 3. – P. 276-278.
34. Tensile flow behavior of ultra low carbon, low carbon and micro alloyed steel sheets for auto application under low to intermediate strain rate [Text] / S.K. Paul [et al.] // Materials & Design. – 2014. – Vol. 57. – P. 211-217.
35. Microstructures and mechanical properties of ultra low carbon IF steel processed by accumulative roll bonding process [Text] / S.H. Lee [et al.] // Materials Transactions. – 2002. – Vol. 43, № 9. – P. 2320-2325.
36. ГОСТ Р 54153-2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа [Текст] : введен 2012-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. – М. : Стандартинформ, 2012. – IV, 27 с.
37. Горкуша, Д.В. Анализ причин повышенного содержания углерода и азота в стали класса IF для условий ОАО «ММК» [Текст] / Д.В. Горкуша, О.А. Комолова, К.В. Григорович // Теория и технология металлургического производства. – 2015. – № 1 (16). – С. 60-64.
38. Такеши, Х. Результаты исследований листовой IF-стали [Текст] / Х. Такеши // Современные достижения в металлургии и технологии

- производства сталей для автомобильной промышленности. – Москва, 2004. – С. 46-48, 52-56.
39. Зинько, Б.Ф. Особенности технологии выплавки IF-стали со сверхнизким содержанием примесей [Текст] / Б.Ф. Зинько, А.А. Степанова, А.В. Изотов // Современные достижения в металлургии и технологии производства сталей для автомобильной промышленности. – Москва, 2004. – С. 57-59, 63-64.
40. Бигеев, В.А. Особенности производства особонизкоуглеродистых автокузовных сталей на установке циркуляционного вакуумирования в ККЦ ОАО «ММК» [Текст] / В.А. Бигеев, А.О. Николаев // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2012. – Т. 1, № 70. – С. 130-135.
41. Патент № 2681961 Российская Федерация. МПК С21С7/00. Способ производства особонизкоуглеродистой стали [Текст] / Никонов С.В., Адигамов Р.Р., Краснов А.В., Швецов А.А., Бикин К.Б., Зубов А.В. – № 2018117989 ; заявл. 15.05.2018 ; опубл. 14.03.2019.
42. Изменение содержания различных типов неметаллических включений в процессе внепечной обработки низкоуглеродистой стали класса IF [Текст] / Д.В Горкуша [и др.] // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2019. – Т. 62, № 5. – С. 345-352.
43. Mao, X. Titanium microalloyed steel [Text] : fundamentals, technology, and products / X. Mao. – Berlin : Springer, 2019. – 73 p.
44. Revolution and Control of Fe-Al(Mg, Ti)-O Oxide Inclusions in IF Steel during 260t BOF-RH-CC Process [Text] / R. Cheng [et al.] // Metals. – 2020. – Vol. 10, № 4. – P. 528.
45. Inclusions Absorbed by Slags in Interstitial-Free Steel Production [Text] / R. Wang [et al.] // Steel research international. – 2020. – Vol. 91, № 2. – P. 1900440.

46. Influence of metallurgical processing parameters on defects in cold-rolled steel sheet caused by inclusions [Text] / R. Wang [et al.] // International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. – 2019. – Vol. 26, № 4. – P. 440-446.
47. Three-Dimensional Distributions of Large-Sized Inclusions in the Surface Layer of IF Steel Slabs [Text] / X. Deng et al. // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2020. – Vol. 51, № 1. – P. 318-326.
48. Ковалев, П.В. Совершенствование сквозной технологии производства холоднокатаного листа на основе исследования природы его дефектов [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 : защищена 08.06.2006 / Ковалев Павел Валерьевич. – Санкт-Петербург, 2006. – 185 с.
49. Неметаллические включения и природа дефектов холоднокатаного листа. Часть 1. Дефект «плена» [Текст] / А.А. Казаков [и др.] // Черные металлы. – 2006. – № 2. – С. 27-37.
50. Бельченко, Г.И. Неметаллические включения и качество стали [Текст] / Г.И. Бельченко, С.И. Губенко. – К. : Техніка, 1980. – 168 с.
51. Kodzacu Isao, Sinidzu Teruhiko. – J. Iron and Steel Inst. Japan, 1966, vol. 52. N 4.
52. Rege, R.A. Three-dimensional view of alumina clusters in aluminum-killed low-carbon steel [Text] / R.A. Rege, E.S. Szekeres, W.D. Forgeng // Metallurgical Transactions. – 1970. – Vol. 1, № 9. – P. 2652-2653.
53. Okohira, K. Observation of three-dimensional shapes of inclusions in low-carbon aluminum-killed steel by scanning electron microscope [Text] / K. Okohira, N. Sato, H. Mori // Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. – 1974. – Vol. 14, № 2. – P. 102-109.
54. Shapes and formation of aluminum-oxides in raw ingots and continuously cast slabs [Text] / E. Steinmetz [et al.] // Stahl und Eisen. – 1977. – Vol. 97, № 23. – P. 1154-1159.
55. Гаук, Ф. Износ погружных стаканов и образование отложений глинозема при непрерывной разливке стали [Текст] / Ф. Гаук, Ю. Петшке //

- Огнеупоры для МНЛЗ : Труды конференции / Под ред. Н. М. Фроловского. – М. : Metallurgy, 1986. – С. 62-75.
56. Лукавая, М.С. Анализ процесса затягивания погружных стаканов при непрерывной разливке стали [Текст] / М. С. Лукавая, Г.Г. Михайлов // Вестник ЮУрГУ. – 2006. – № 10. – С. 69-72.
57. Rackers, K.G. Clogging in continuous casting nozzles [Text] / K.G. Rackers, B.G. Thomas // Steelmaking Conference Proceedings. – Warrendale, PA, 1995. – Vol. 78. – P. 723-736.
58. Resolving operational issues encountered during continuous casting of microalloyed Al killed steel [Text] / A. Kumar [et al.] // Ironmaking & Steelmaking. – 2017. – Vol. 44, № 3. – P. 210-219.
59. B. K. Rout, R. K. Singh, C. K. L. Das, S. K. Choudhary and P. P. Sahoo. Establishing correlation between secondary steelmaking parameters with rate of nozzle clogging and clog morphology during slab casting. Tata Search, 2016, 187
60. Basu, S. Nozzle clogging behaviour of Ti-bearing Al-killed ultra low carbon steel [Text] / S. Basu, S. K. Choudhary, N. U. Girase // ISIJ international. – 2004. – Vol. 44, № 10. – P. 1653-1660.
61. Kimura, H. Advances in high-purity steel (IF steel). Manufacturing technology [J] [Text] / H. Kimura // Shinnittetsu Giho. – 1994. – Vol. 351. – P. 59-63.
62. Kawashima, Y. Influence of Ti concentration on nozzle clogging on Al-Ti deoxidation : behavior of inclusion on Al-Ti deoxidation-2 [Text] / Y. Kawashima, Y. Nagata, K. Shinme // CAMP-ISIJ. – 1991. – Vol. 4, № 4. – P. 1237.
63. Ruby-Meyer, F. Thermodynamic analysis of inclusions in Ti-deoxidised steels [Text] / F. Ruby-Meyer, J. Lehmann, H. Gaye // Scandinavian journal of metallurgy. – 2000. – Vol. 29, № 5. – P. 206-212.
64. Jung, I.H. Computer applications of thermodynamic databases to inclusion engineering [Text] / I.H. Jung, S.A. Decterov, A.D. Pelton // ISIJ international. – 2004. – Vol. 44, № 3. – P. 527-536.



65. The transient stages of inclusion evolution during Al and/or Ti additions to molten iron [Text] / H. Matsuura [et al.] // ISIJ international. – 2007. – Vol. 47, № 9. – P. 1265-1274.
66. Thermodynamic modeling of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> system and its applications to the Fe–Al–Ti–O inclusion diagram [Text] / I.H. Jung [et al.] // ISIJ international. – 2009. – Vol. 49, № 9. – P. 1290-1297.
67. Ototanim, T. Calcium Clean Steel.(Translation) [Text] / T. Ototani. – Springer-Verlag, 1986. – 141 p.
68. Демин, К.Ю. Исследование процессов раскисления и модифицирования стали для железнодорожных колес с целью повышения их служебных свойств [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 : защищена 22.03.2012 / Демин Константин Юрьевич ; [Место защиты : Моск. ин-т стали и сплавов]. – Москва, 2012. – 119 с.
69. Kiessling, R. Non-Metallic Inclusions in Steel, part I-IV [Text] / R. Kiessling // The Metals Society. – 2nd edition. – London, 1978. – P. 194.
70. Хорошилов, А.Д. Термодинамические особенности модифицирования неметаллических включений кальцием в низкоуглеродистых сталях, раскисленных алюминием [Текст] / А.Д. Хорошилов, К.В. Григорович // Известия Высших Учебных Заведений. Черная металлургия. – 2019. – № 62 (11). – С. 860-869.
71. ГОСТ 1778-70. Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений : взамен ГОСТ 1778-62 : введен 1/1 1972 / Государственный комитет стандартов совета министров СССР. – М. : Изд-во стандартов, 1972. – 24 с.
72. Трушникова, А.С. Развитие методов определения загрязненности стали неметаллическими включениями и прогноза эксплуатационной стойкости железнодорожных рельсов [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.01 : защищена 14.05.2009 / Трушникова Анна Сергеевна ; [Место защиты : Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН]. – Москва, 2009. – 151 с.

73. New approach to the fractional gas analysis application in metallurgy and material control using oxide separation software developed [Text] / K.V. Grigorovitch [et al.] // Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries, 4th Intern. Conf. Proc. – Luxembourg, 1995. – P. 527-532.
74. Grigorovitch, K.V. Fractional Gas Analysis-Basic Principles and Application in Steel Quality [Text] / K.V. Grigorovitch, P.V. Krasovskii, A.S. Krylov // Proceedings of the Fiftieth Chemists Conference. – British Steel pic. U.K. Steel Association, 1999. – P. 129-132.
75. Обработка и интерпретация результатов фракционного газового анализа [Текст] / К.В. Григорович [и др.] // Заводская лаборатория. – 2002. – Т. 68, № 9. – С. 3-9.
76. Григорович, К.В. Анализ неметаллических включений – основа контроля качества стали и сплавов [Текст] / К.В. Григорович, П.В. Красовский, А.С. Трушников // Аналитика и контроль. – 2002. – Т. 6, № 2. – С. 133-143.
77. Оно, J. Current development in emission spectrometry [Text] / J. Оно, I. Fukui, N. Imamura // Shimadzu Review. – 1978. – Vol. 35. – P. 9-13.
78. Brown, A.J. Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries [Text] / A.J. Brown // Proceedings of 5 International conference. – Luxembourg, 1999. – P. 405-413.
79. Determination of steel cleanliness in ultra low carbon steel by pulse discrimination analysis-optical emission spectroscopy technique [Text] / M.M. Pande [et al.] // ISIJ international. – 2011. – Vol. 51, № 11. – P. 1778-1787.
80. Shin, Y. Statistical signal processing of optical emission spectroscopy for micro inclusion detection in steel [Text] / Y. Shin, J.S. Bae // IMTC 2001. Proceedings of the 18th IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference. Rediscovering Measurement in the Age of Informatics (Cat. No. 01CH 37188). – IEEE, 2001. – Vol. 2. – P. 1089-1092.
81. Григорович, К.В. Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах [Текст] / К.В. Григорович //

- Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 1. – С. 23-34.
82. Kimura, H. Advances in high-purity IF steel manufacturing technology [Text] / H. Kimura // Nippon steel technical report № 61. – 1994. – P. 65-65.
83. Study on control of inclusion compositions in tire cord steel by low basicity top slag [Text] / C. Xin [et al.] // High Temperature Materials and Processes. – 2016. – Vol. 35, № 1. – P. 47-54.
84. Amezhnov, A.V. Effect of non-metallic inclusion chemical and phase composition on corrosion resistance of carbon and low alloy steels in water media typical for oilfield pipeline operating conditions [Text] / A.V. Amezhnov, I.G. Rodionova // Metallurgist. – 2019. – Vol. 63, № 7. – P. 717-726.
85. Umanskii, A.A. Nonmetallic inclusions in rails made of electro-steel alloyed with chromium [Text] / A.A. Umanskii, A. V. Golovatenko, A. S. Simachev // Steel in Translation. – 2019. – Vol. 49, № 12. – P. 830-835.
86. Moghaddam, S.M. A review of microstructural alterations around nonmetallic inclusions in bearing steel during rolling contact fatigue [Text] / S.M. Moghaddam, F. Sadeghi // Tribology Transactions. – 2016. – Vol. 59, № 6. – P. 1142-1156.
87. Modification of non-metallic inclusions in high-strength steels containing increased Mn and Al contents [Text] / A. Grajcar [et al.] // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2012. – Vol. 55, № 2. – P. 245-255.
88. Gökелma, M. Settling and Agglomeration Behaviour of Non-metallic Inclusions in Aluminium Melts. Doctor Thesis, IME Process Metallurgy and Metal Recycling [Text] / M. Gökелma. – RWTH Aachen University, Aachen, 2017.
89. Park, J.H. Inclusions in stainless steels – a review [Text] / J.H. Park, Y. Kang // steel research international. – 2017. – Vol. 88, № 12. – P. 1700130.

90. Baker, T.N. Titanium microalloyed steels [Text] / T.N. Baker // Ironmaking & Steelmaking. – 2019. – Vol. 46, № 1. – P. 1-55
91. Walters, J.D. Microchemical analysis of non-metallic inclusions in C-MN steel shielded metal arc welds by analytical transmission electron microscopy [Text] / J.D. Walters. – Monterey, California. 1998. – 143 p.
92. Inoue, R. Extraction and evaluation of inclusion particles in steel [Text] / R. Inoue, T. Ariyama, H. Suito // Proceedings of the Asia Steel International Conference. – Korean Institute of Metals and Materials, 2009. – P. 1-9.
93. Kazakov, A.A. Industrial application of thixomet image analyzer for quantitative description of steel and alloys microstructure [Text] / A.A. Kazakov, D. Kiselev // Microscopy and Microanalysis. – 2015. – Vol. 21, № S3. – P. 457-458.
94. Kazakov, A.A. Assessment and interpretation of nonmetallic inclusions in steel [Text] / A.A. Kazakov, A.I. Zhitenev // CIS Iron Steel Rev. – 2018. – Vol. 16. – P. 33-38.
95. Identification of non-metallic inclusions in steels by the polished thin section and X-ray microanalysis [Text] / M. Sasaki [et al.] // Tetsu-To-Hagane. – 1965. – Vol. 51, № 7. – P. 1267-1274.
96. Qualitative and quantitative determination of micro-inclusions by automated SEM/EDX analysis [Text] / M. Nuspl [et al.] // Analytical and bioanalytical chemistry. – 2004. – Vol. 379, № 4. – P. 640-645.
97. Bock, D.N. Determination of non-metallic inclusions in metal alloys by spark optical emission spectrometry [Text] / D.N. Bock, V.A. Labusov, I.A. Zarubin // Industrial laboratory. Diagnostics of materials. – 2015. – Vol. 81, № 1. – P. 92-97.
98. James, J.A. Techniques of gas analysis in metals [Text] / J.A. James // Metallurgical Reviews. – 1964. – Vol. 9, № 1. – P. 93-120.
99. Karasev, A. Analysis of size distributions of primary oxide inclusions in Fe-10 mass Pct Ni-M (M= Si, Ti, Al, Zr, and Ce) alloy [Text] / A. Karasev, H. Suito //

- Metallurgical and Materials Transactions B. – 1999. – Vol. 30, № 2. – P. 259-270.
100. Ohta, H. Characteristics of Particle Size Distribution of Deoxidation Products with Mg, Zr, Al, Ca, Si/Mn and Mg/Al in Fe–10mass% Ni Alloy [Text] / H. Ohta, H Suito. // ISIJ international. – 2006. – Vol. 46, № 1. – P. 14-21.
101. Application of extreme value analysis for two-and three-dimensional determinations of the largest inclusion in metal samples [Text] / Y. Kanbe [et al.] // ISIJ international. – 2011. – Vol. 51, № 4. – P. 593-602.
102. Analysis of largest sulfide inclusions in low carbon steel by using statistics of extreme values [Text] / Y. Kanbe [et al.] // steel research international. – 2011. – Vol. 82, № 4. – P. 313-322.
103. Karasev, A. Assessment of Non-Metallic Inclusions in Different Industrial Steel Grades by Using the Electrolytic Extraction Method [Text] / A. Karasev, P.G. Jönsson // Proceedings of the 5th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking SCANMET-V, Luleå, Sweden. – 2016. – P. 12-15.
104. Krasovskii, P.V. Comparative study of oxide speciation in steel by inert gas fusion technique [Text] / P.V. Krasovskii, W. Gruner, K.V. Grigorovitch // Steel research international. – 2006. – Vol. 77, № 1. – P. 64-72.
105. Grigorovich, K. Optimization of the clean steels ladle treatment and non-metallic inclusion control [Text] / K. Grigorovich, S.S. Shibaev // METAL 2007 : 16 th International Metallurgical and Materials Conference. – 2007. – Vol. 5. – P. 1-8.
106. Grigorovich, K.V. Effect of a pipe-steel killing technology on the composition and number of nonmetallic inclusions [Text] / K.V. Grigorovich, T.V. Shibaeva, A.M. Arsenkin // Russian Metallurgy (Metally). – 2011. – Vol. 2011, № 9. – P. 927-933.

107. Application of Ba-bearing master alloys for deoxidation and modification of railroad steels [Text] / K.V. Grigorovich [et al.] // *Metally*. – 2011. – Vol. 5. – P. 146-157.
108. Grigorovich, K. New software and method for ladle treatment technology optimization [Text] / K. Grigorovich, O. Komolova, D. Gorkusha // *Proceedings of the 5th International Conference on Process Development in Iron and Steelmaking SCANMET-V*, Luleö, Sweden. – 2016. – P. 12-15.
109. Application of Some Modern Analytical Techniques for Characterization of Non-Metallic Inclusions in a Fe-10mass% Ni Alloy Deoxidized by Ti/Zr and Ti/Mg [Text] / A.V. Karasev // *Metals*. – 2021. – Vol. 11, № 3. – P. 448.
110. Григорович, К.В. Фракционный газовый анализ—новое направление в контроле качества материалов [Текст] / К.В. Григорович // *Аналитика и контроль*. – 2000.– № 3. – С. 244-251.
111. Characterization of non-metallic inclusions and clusters in steels by using different modern analytical techniques [Text] / A.V. Karasev [et al.] // *10th International Conference CLEAN STEEL*. – Budapest, Hungary. 2018. – P. 18-20.
112. Богомолова, Н.А. Практическая металлография [Текст] : учебник для техн. училищ / Н.А. Богомолова. – 2-е изд., испр. – М. : Высш. школа, 1982. – 272 с.
113. Elovikov, S.S. Auger electron spectroscopy [Text] / S.S. Elovikov // *International Soros Science Education Program*. – 2001. – Vol. 7, № 2. – P. 82-88.
114. ГОСТ Р ИСО 16242-2016. Химический анализ поверхности. Оже-электронная спектроскопия. Регистрация и представление данных [Текст] : введен 2016-11-01 / АО «Науч.-исслед. центр по изучению свойств поверхности и вакуума». – М. : Стандартинформ, 2016. – IV, 11 с.
115. Технологическая инструкция ТИ 101-СТ-ККЦ-93-2009.
116. Лузгин, В.П. Теория и технология металлургии стали : энергетика, технология и экология сталеплавильных процессов : учебно-методическое

- пособие [Текст] / В.П. Лузгин, К.Л. Косырев, О.А. Комолова ; Федеральное агентство по образованию, Нац. исслед. технологический ун-т МИСиС, Каф. металлургии стали и ферросплавов. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2010. – 66 с. – ISBN 978-5-87623-319-6.
117. Гарбер, А.К. Анализ термодинамики процессов раскисления и оптимизация технологии внепечной обработки рельсовой стали [Текст] : дис. ... канд. техн. наук : 05.16.02 : защищена 13.05.2009 / Гарбер Арсений Константинович ; [Место защиты : Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН]. – Москва, 2009. – 120 с.
118. Горкуша, Д.В. Анализ причин повышенного содержания углерода и азота в стали класса IF для условий ОАО «ММК» [Текст] / Д.В. Горкуша, О.А. Комолова, К.В. Григорович // Теория и технология металлургического производства. – 2015. – № 1 (16). – С. 60-64.