

O obliki in sestavi nekovinskih vključkov v jeklih za trakove

UDK: 669. 14.018.463; 669.187
ASM/SLA: M21e

Franč Vodopivec, J. Arh in B. Ralič

Opis morfoloških značilnosti in nastajanja nekovinskih vključkov v elektrojeklih za trakove. Vključke Al oksida, Ca aluminata, špinela, galaksita, Ca sulfida, Mn alumosilikata in Mn sulfida so našli v jeklu, ki je bilo v različnih trenutkih vzeto iz peči, v izvaljanih trakovih pa vključke Al oksida, Ca aluminata, Ca sulfida, Mn alumosilikata in Mn sulfida. Pri isti količini žvepla je v jeklu z manj ogljika več sulfidnih vključkov. Razmerje med lastnostmi jekla pravokotno na smer valjanja in v smeri valjanja se zmanjšuje z naraščanjem količine sulfidnih vključkov.

I. UVOD

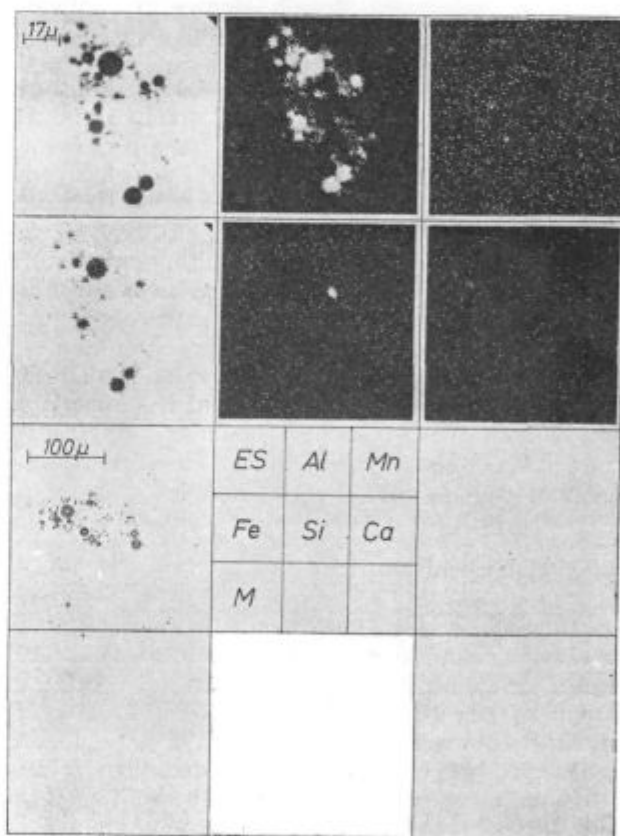
V okviru večje raziskovalne naloge, ki je obravnavala različne postopke dezoksidacije elektrojekel za trakove,¹ je bila izvršena tudi sistematična preiskava nekovinskih vključkov v vzorcih jekla, ki so bili vzeti iz peči, iz ponovce in iz vroče izvaljanih trakov. Iz taline so bili vzorci vzeti po preddezoksidacijskih dodatkih. Preiskava je obsegala pregled v metalografskem mikroskopu z določitvijo količine in velikosti sulfidnih vključkov ter analizo na elektronskem mikroanalizatorju. Pri tej analizi smo se omejili na površinsko analizo in opredelitev sestave posameznih sestavin vključkov po intenziteti karakterističnega sevanja za različne elemente na specifičnih X posnetkih. Iz izkušanj vemo, da je taka opredelitev celo bolj zanesljiva kot kvantitativna točkovna analiza, saj se često sestava vključkov spreminja od točke do točke, zato je potrebno zelo veliko dela, da bi se določila poprečna sestava. Rezultati, ki smo jih pri tem delu dobili, so toliko zanimivi, da smatramo, da jih je vredno predstaviti ločeno od dela, ki bo analiziralo preizkušene načine dezoksidacije jekel. V tem pregledu smo vključke razdelili po prevladujočih elementih oziroma po skupnem nastopanju elementov v posameznih vključkih.

II. PREISKAVE VKLJUČKOV

1. Vključki Al oksida

V večini jekel smo našli vključke Al oksida zrnate oblike. Zanje vemo, da so produkt dodatka Al v talino ali pa ostanki obzidave peči, ponovce in livnega sistema. Poleg teh vključkov, katerih zrnata oblika pove, da so lebdeli v jekleni talini kot trdna zrna, smo našli v vzorcih jekla, ki so

bili vzeti iz taline, ki je bila bogata s kisikom in je bila pomirjena pri jemanju iz peči, še krogličaste popolnoma prozorne vključke Al oksida (slika 1), ki v polarizirani svetlobi pokažejo značilni križ. Zelo pazljiva analiza na elektronskem mikroanalizatorju je pokazala, da so ti vključki praktično brez Fe, Si, Mn in Ca. Zato domnevamo, da taki vključki nastajajo najverjetneje z reakcijo med aluminijem, ki ga dodamo v jeklo za pomirjenje, in kisikom, ki je v talini raztopljen, ne pa z redukcijo oksidov, ki so manj stabilni kot



Slika 1

Prozorni krogličasti vključki Al oksida. Vzorec vzet po pihanju kisika in pomirjen. Na tej in sledečih prilogah pomenijo: ES — elektronski posnetek sestave; Al, Ca, Si itd. specifični X posnetki za različne elemente; M — mikroposnetek.

Fig. 1

Transparent spheroidal Al oxide inclusions. The sample was taken after oxygen blowing when steel was killed. On this and further pictures the symbols mean: ES — electron picture — composition; Al, Ca, Si, etc. are specific X ray pictures of single elements; M — microphotograph.

je Al oksid. Taki manj stabilni oksidi so naprimer oksidi Mn in Fe. V primeru, da bi krogličasti vključki Al oksida nastali z redukcijo oksidov, ki so bili v talini že izoblikovani, bi bilo pričakovati, da bi vsaj v kakšnem od številnih analiziranih vzorcev zabeležili v vključkih ostanke prvotnega oksida, katerega popolno redukcijo je preprečila hitra kristalizacija vzorca, to je podobne primere, kot so navedeni pri opisu vključkov galaksita.

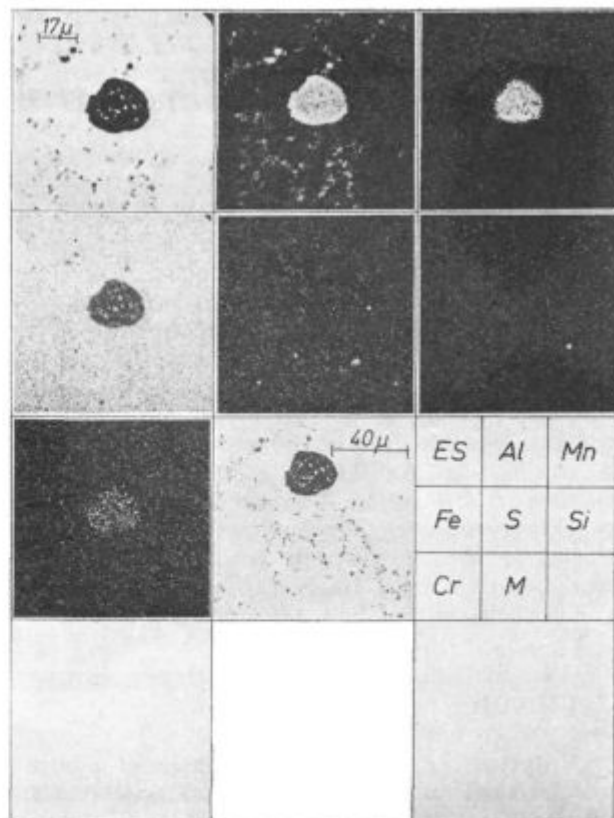
Na obstoj krogličastih prozornih vključkov Al oksida smo opozorili že v nekem prejšnjem delu.² Mogoče odpira njihov obstoj možnost, da se na metalografski način opredeli ali jeklena talina vsebuje poleg kisika, ki je v obliki različnih vključkov, tudi raztopljeni kisik. Vprašanje je, ali taki prozorni vključki Al oksida nastajajo tudi v začetku dezoksidacije z aluminijem v jekleni talini bogati z raztopljenim kisikom, nato pa kroglice prekristalizirajo v zrna, ki so značilna za vključke Al oksida. Zaenkrat nimamo podatkov, na osnovi katerih bi lahko sklepali kako reakcijski pogoji v talini, koncentracija kisika in aluminija, temperatura in prisotnost drugih elementov, vplivajo na nastanek teh krogličastih vključkov.

Izkušnje, ki smo jih dobili pri pregledu številnih vzorcev jekla, tako vzorcev vzeti iz taline, v katero je bil dodan ali pa ni bil dodan aluminij, kot vzorcev, ki so bili vzeti iz valjanega jekla, kažejo, da obstojata dva glavna tipa vključkov Al oksida.

Ena vrsta so prosojni vključki sive barve z nekoliko zaobljenimi robovi (opredelitev barve velja za opazovanje v metalografskem mikroskopu z zelenim filtrom), druga vrsta pa so ostrorobi vključki klinaste oblike z modrikastim odtenkom, ki na obruskih močno reliefno izstopajo. Ti vključki so pogosto zraščeni v bolj ali manj kompaktne skupke. Na voljo nimamo podatkov, na osnovi katerih bi se lahko opredelili, ali razlika v videzu pomeni tudi razliko v poreklu.

2. Galaksitni vključki

Galaksitne vključke ($MnO \cdot Al_2O_3$) smo našli le v vzorcih jekla, ki so bili vzeti iz taline. Značilno zanje je, da niso enotni, ampak zmes oksidne in kovinske faze (železa). Zmes je zelo fina (slika 2) in tudi s pomočjo mikroanalizatorja je nemogoče opredeliti, ali vsebuje tudi oksidna faza železo, oziroma kovinska faza mangan. Često imajo ob površini ovoj Al oksida. Iz oblike in sestave je mogoče sklepati, da nastajajo vključki z redukcijo vključkov tipa $(Mn Fe)O$ v talini. Reakcija poteka v dveh stopnjah, najprej se reducira železo in nastane galaksit, nato se reducira še manganov oksid in dobimo vključek Al oksida. Tališče galaksita je pri $1850^\circ C$, to je pri temperaturi, ki je jeklena talina ne doseže. Torej dobimo s prvo reakcijo kapljice železa okludirane v skeletu trdnega oksida. Pri drugi reakciji nastane na površini vključka ovoj trdnega Al oksida. Izmenjava atomov je mogoča le z difuzijskim prenosom skozi



Slika 2

Vključek galaksita s plaščem Al oksida ter krogličasti in zrnati vključki Al oksida. Vzorec vzet iz peči po pihanju kisika in pomirjen.

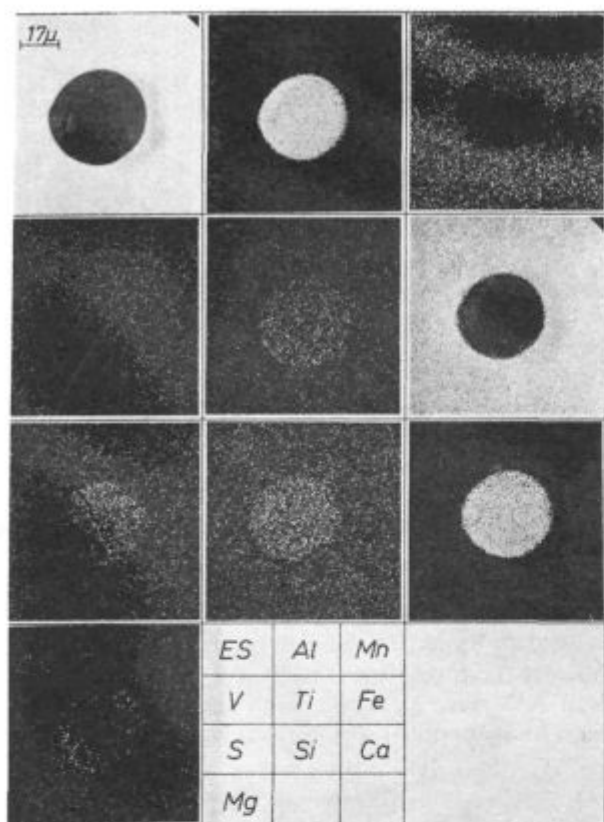
Fig. 2

Inclusion of galaxite enveloped by Al oxide, and spheroidal and grained Al oxide inclusions. The sample was taken from the furnace after oxygen-blowing and killed.

ta ovoj. Ta je malo permeabilen in po Straubeju in sodelavcih³ zavira nadaljevanje reakcije med galaksitom in aluminijem v talini.

3. Vključki Ca aluminata

Vključke te vrste smo našli v vzorcih jekla, ki so bili vzeti iz peči in v valjanem jeklu. Opazili smo jih v jeklih, v katera so bile dodane legure s kalcijem v talino in v jeklih, v katerih takih dodatkov ni bilo. Torej nastajajo vključki Ca aluminata z reakcijo Ca v talini, lahko pa so ekso-genega izvora in pridejo v jeklo iz žilindre ali obzidave. V nobenem primeru nismo zasledili v jeklu vključkov čistega Ca oksida ali znakov prisotnosti takega oksida v staljenem jeklu. Torej je mogoče dvojje: ali Ca oksid, ki nastaja po dodatku Ca v talino, zelo hitro reagira s prisotnimi vključki druge vrste, predvsem vključki Al oksida in redkeje z vključki silikatnega tipa, ali pa se zelo hitro odstranjuje v žilindro. V vključkih Ca aluminata najdemo često žveplo, mnogokrat dispergirano v celem vključku (slika 3), mnogokrat pa sulfidna faza tvori nekakšen ovoj okoli aluminatne



Slika 3

Vključek Ca aluminata, ki vsebuje še sledove drugih elementov. Vzorec vzet iz ponovce.

Fig. 3

Inclusion of Ca aluminate containing traces of other elements. The sample taken from the ladle.

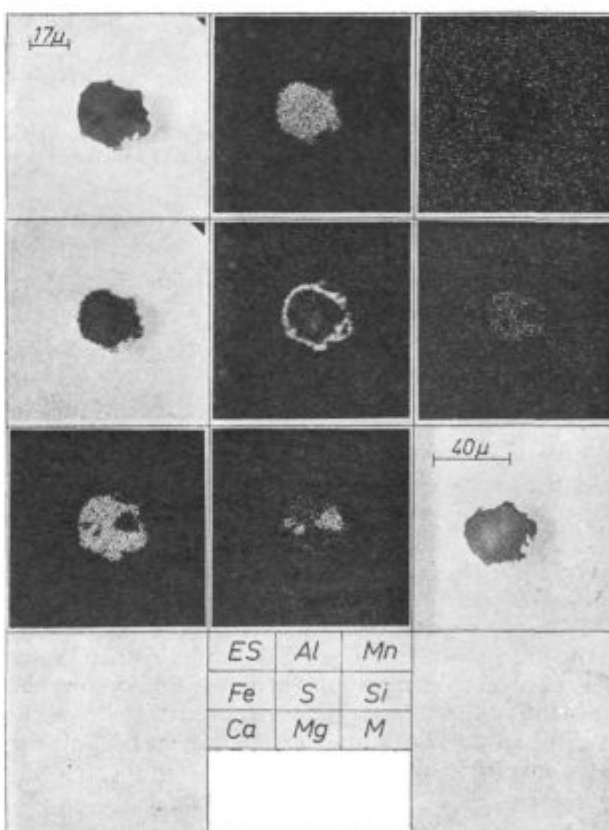
notranjosti (slika 4). V večini primerov v takih vključkih ni mangana. Iz tega je mogoče sklepati, da je žveplo vezano v Ca sulfidu. Naleteli smo tudi na primere, ko so bili v vključkih Ca aluminata dendriti Ca sulfida (slika 5).

V predelanem jeklu ohranijo vključki Ca alu-krogličasto obliko. Po obliki in po odsotnosti zrastkov, ki bi bili bogatejši s kalcijem in po tem, da v mikroskopu ni bilo razločiti evtektične sestave, sklepamo, da gre za steklaste kalcijeve aluminata, katerih sestava ne ustreza nobeni izmed mnogih spojin kalcijevega in aluminijevega oksida, ki jih navaja binarni diagram $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Tako vrsto vključkov Ca aluminata sta opazila v jeklu z 1 % C in 1,4 % Cr Salter in Pickering.⁴ Ta dva avtorja poročata tudi o zrnatih vključkih $\text{CaO}_6\text{Al}_2\text{O}_3$ obdanih s sulfidom.

V nepredelanem jeklu ohranijo vključki Ca aluminata ovalno obliko le, če je v njih tudi Si oksid (slika 6). Čisti vključki Ca aluminata se pri valjanju zdrobijo v nize zrnatih vključkov, ki imajo zrastle Ca sulfida ob površini ali v notranjosti (slika 7). Po mikroskopskem videzu in barvi so zelo podobni vključkom Al oksida, vendar v splošnem manj enotni in poprečno večji.

Oblika vključkov pove, da so bili v jekleni talini staljeni, vendar že izoblikovani kot kroglice, da se je lahko na njihovi površini nalagal Ca sulfid. Vzrok za tvorbo tega ovoja nam ni poznan. Po naših izkušnjah nastaja le okoli vključkov Ca aluminata, čistih in takih, ki imajo malo silicija ter tudi na vključkih, ki imajo spinelne zrastle, ne nastaja pa okoli vključkov Al oksida, galaksita in silikatnih kroglic. Po rezultatih naših preiskav sklepamo, da se vključki Ca aluminata oz. vključki te vrste z zrastle ali ovojem Ca sulfida, izločajo iz taline počasneje, kot vključki Al oksida. Taline, v katerih smo našli te vključke, so imele v poprečju za 70 % več kisika, kot taline, v katerih so bili le vključki Al oksida.

V litem jeklu so vključku Ca aluminata pogosto sorazmerno veliki. Pri vročem valjanju se zdrobijo v nize ostrorobnih zrn, ki so večja, kot so običajno zrna Al oksida, zato so vključki Ca aluminata verjetno tudi bolj škodljivi. Potrebno se je torej izogibati možnosti, da bi v talini nastali vključki Ca aluminata, kar se da doseči le tako, da se kalcij dodaja v talino potem, ko je bilo jeklo dobro dez-oksidirano z aluminijem in je iz njega splaval že velik del nastalih vključkov Al oksida.

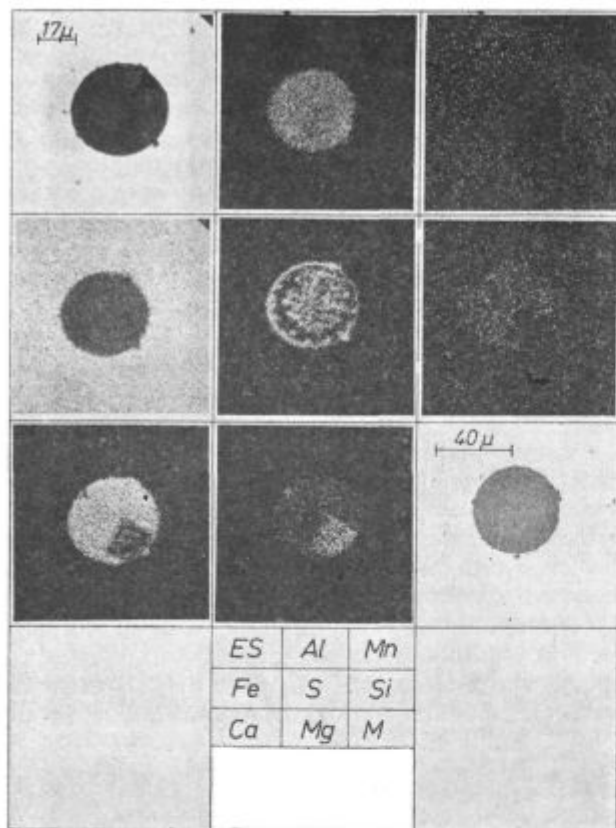


Slika 4

Vključek Ca aluminata z ovojem Ca sulfida in zraščanim spinelnim zrnom. Vzorec vzet iz peči po pihanju kisika.

Fig. 4

Inclusion of Ca aluminate enveloped by Ca sulphide and intergrown with a spinel grain. The sample taken from the furnace after oxygen blowing.



Slika 5

Vključek Ca aluminata z ovojem in dendritnimi zrastki Ca sulfida in področjem bogatim s špinelom. Isti vzorec kot

Fig. 5

Enveloped inclusion of Ca aluminate and dendritic intergrowths of Ca sulphide, and the region rich in spinel. The sample as in Fig. 4.

4. Špnelni vključki

Magnezij najdemo v vključkih predvsem kot primes v vključkih Ca aluminata, kot fino disperzijo ali raztopino v steklasti fazi, ali pa kot zrnate zrastle v notranjosti ali ob površini kroglic Ca aluminata. Ovoj kalcijevega sulfida obdaja tudi taka špnelna zrna, kar je znak, da so se ta zrna pridružila v talini kapljicam Ca aluminata pred začetkom nastajanja sulfidnega ovoja. Zanimiv je vključek na sliki 5, ki kaže, da ločitev od osnove faze, ki je bogata z magnezijem, ni prizadela dendritov Ca sulfida. To je znak, da je sulfid kristaliziral pred razmešanjem vključka. Redki so zrnati špnelni vključki, najdejo se predvsem v jeklih z visokim ogljikom, na kar smo opozorili že v nekem prejšnjem delu.⁵

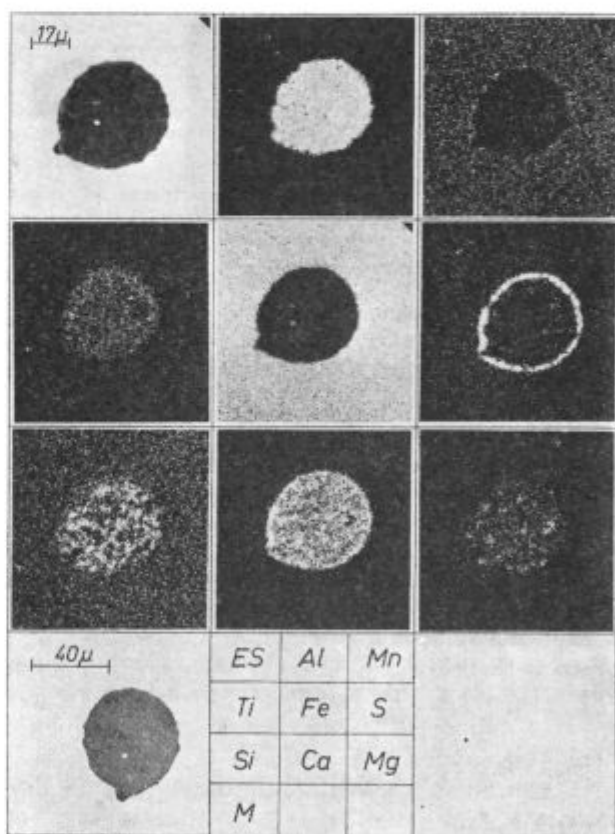
5. Silikatni vključki

V vključkih te vrste najdemo vedno okside mangana, aluminija, silicija in železa. Opazili smo jih često v vzorcih, vzetih iz peči, v valjanem jeklu pa le, če je bila dezoksidacija z Al premalo uspešna tako, da je vsebnost topnega aluminija v jeklu blizu 0,001 %. V silikatnih vključkih naj-

demo često sled, redkeje več kalcija, in redko sled magnezija. Silikatni vključki so redko optično enofazni (slika 8), ampak so v njih zrnati zrastle Al oksida (sliki 9 in 10). Žveplo je v silikatnih vključkih enakomerno dispergirano. V nobenem primeru nismo opazili sulfidnega ovoja okoli silikatnih vključkov.

V trakovih so silikatni vključki nitasto razporejeni, kar je dokaz, da imajo precejšnjo deformacijsko sposobnost v primerjavi z avstenitom. Po podatkih iz literature⁶ je plastičnost Mn silikata večja od plastičnosti avstenita pri temperaturah nad 1000°C. Torej bodo silikatni vključki tem daljši in tem tanjši, čim večje zmanjšanje debeline se izvrši s preoblikovanjem pri visokih temperaturah.

Redukcija silikatnih vključkov z aluminijem se vrši od površine navznoter. Na površini nastane ovoj trdnega Al oksida (slika 11), skozi katerega se prevajajo Al, Si in Mn. Ta ovoj zavira hitrost reakcije, vendar verjetno manj kot pri redukciji vključkov galaksita, ker je notranjost vključkov staljena in pospešuje reakcijo s tem, da topi nastali Al oksid. Mislimo, da bi bilo v tem smislu potrebno dopolniti shematičen prikaz spremembe

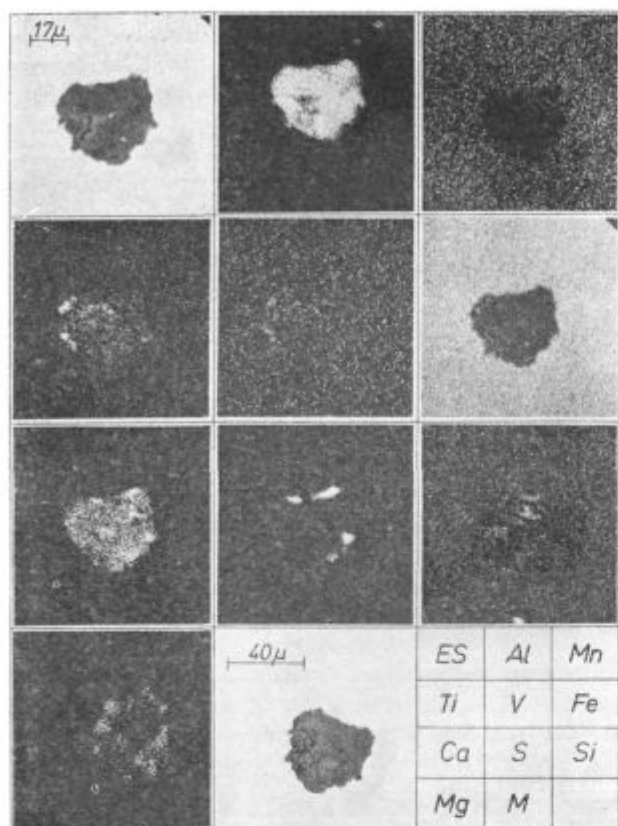


Slika 6

Kompleksen vključek Ca aluminata z ovojem Ca sulfida. Valjano jeklo.

Fig. 6

Complex inclusion of Ca aluminate enveloped by Ca sulphide. Rolled steel.



Slika 7

Vključek Ca aluminata z zrastki Ca sulfida. Valjano jeklo.

Fig. 7

Ca aluminate inclusion with Ca sulphide intergrowths. Rolled steel.

oblike vključkov pri povečanju dodatka aluminija v talino, katerega navajajo Luyck in sodelavci.⁷

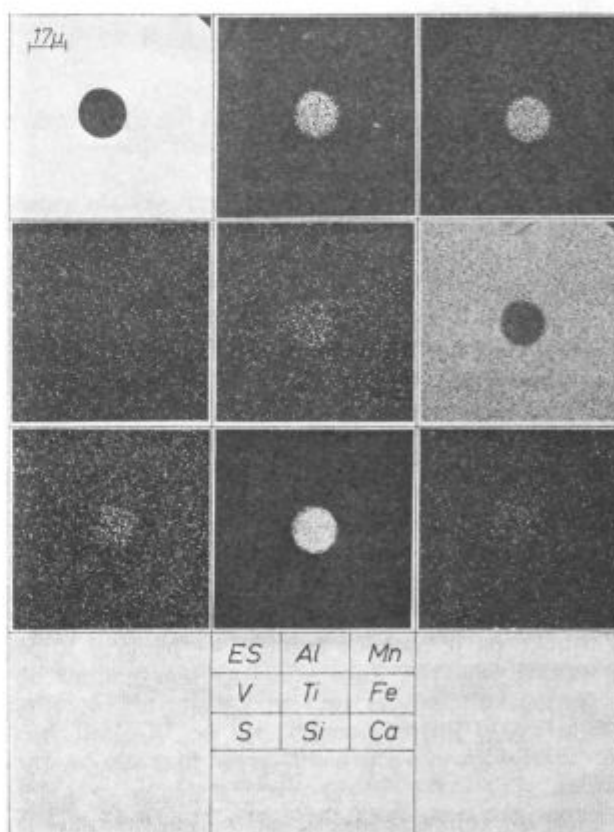
Pri silikatnih vključkih obstoja možnost, da niso endogenega porekla, torej niso nastali v talini, ampak so vključki iz ferolegur ali pa okludirane kapljice žindre. Te kapljice so često, vendar ne vedno, obdane z meglo drobnih krogličastih vključkov podobne sestave (slika 12). Tudi ferolegure so vir silikatnih in drugih vključkov. Teh vključkov zaenkrat ni mogoče zanesljivo opredeliti, razen v redkih primerih, ko oblika in sestava nedvomno kažeta, da vključek ni mogel nastati v talini. Tak vključek vidimo na sliki 13. Sestavljen je v glavnem iz Si oksida, posamezna zrna v njem pa so bogata z Al oksidom, medtem ko je mangana in železa le v sledovih. Težje je opredeliti izvor vključka na sliki 14. Oblika in sestava nedvomno kažeta, da ni nastal v talini, nista pa toliko značilni, da bi mogli vedeti, od kod izhaja. Takoj po dodatku ferolegur najdemo v jeklu še drugačne silikatne metastabilne faze. Po dodatku ustreznih ferozlitin najdemo v jeklu vključke, kjer oksidi titana, silicija, vanadija, aluminija, mangana in eventualno kalcija tvorijo steklaste, optično enofazne kroglice (slika 15). Iz take osnove često kristalizirajo zrastki Ti in Al oksida (slika 16). Zirkonov oksid smo našli v zrnatih ali lečastih

zrastkih (slika 17), nikoli pa nismo opazili, da bi bil dispergirani ali raztopljen v steklasti osnovi.

V valjanem jeklu smo opazili redko sledove titanovega oksida, pač pa so bila zelo često zrna titanovega karbonitrida zraščena v večjih zrnih ali skupkih oz. nizih Al oksida oz. Ca aluminata.

6. Sulfidni vključki

Te vključke smo našli v vseh vzorcih, tako tistih, ki so bili vzeti iz taline, kot v tistih, ki so bili odrezani od valjanih trakov. Večino sulfidnih vključkov sestavlja manganov sulfid, kalcijev sulfid smo opazili le v zvezi z vključki Ca aluminata, kar smo obravnavali že v točki 2. V vzorcih, ki so bili vzeti iz taline, smo našli tudi Fe sulfid značilne rumenkaste barve. V vzorcih iz ponovce in traku tega sulfida ni bilo, pač pa je bilo vedno nekaj železa v vključkih manganovega sulfida, ni pa bilo v teh vključkih kalcijevega sulfida, čeprav so bili v istem vzorcu vključki Ca aluminata, v katerih, ali ob katerih je bil Ca sulfid. Velja tudi nasprotno, da je bila le redko sled mangana v vključkih Ca sulfida. Sulfidna faza tvori večinoma samostojne vključke, redkeje so v vključkih Mn sulfida zrna Al oksida. To kaže, da je bil oksid

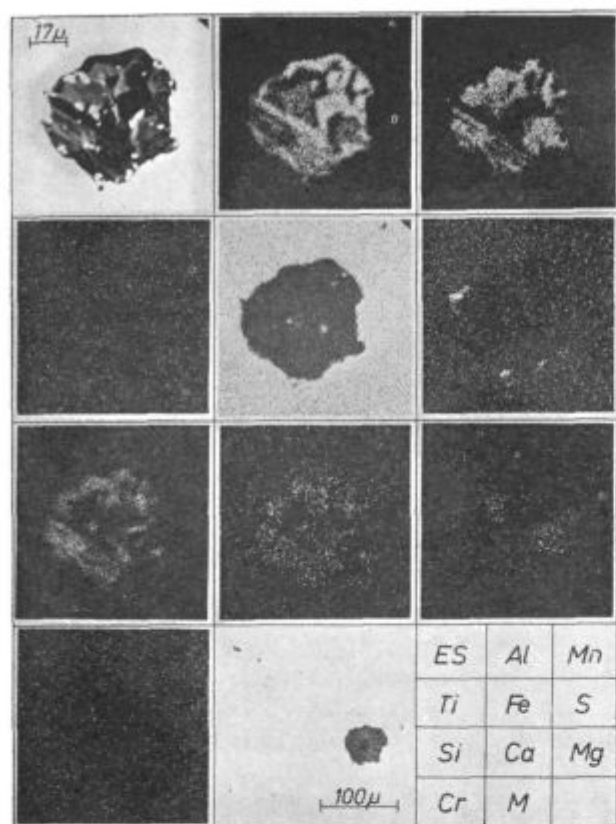


Slika 8

Krogličast, optično enofazen vključek Mn aluminosilikata. Vzorec vzet iz pečl pred prebodom.

Fig. 8

Optically single-phase spheroidal Mn aluminosilicate inclusion. The sample taken from the furnace before tapping.



Slika 9

Zraščen vključek Al oksida, galaksita in Mn aluminosilikata. Vzorec vzet iz peči pred prebodom.

Fig. 9

Intergrown inclusion of Al oxide, galaxite, and Mn aluminosilicate. The sample taken from the furnace before tapping.

Al Kal za kristalizacijo sulfida iz taline, oz. zbira lišče drobnih sulfidnih kapljic v talini.

Količino vključkov sulfidnega tipa v valjanih jeklih smo ocenili po dveh metodah: s primerjavo z etalonsko JK skalo in s tem, da smo s štetjem in merjenjem v mikroskopu pri povečavi 500-krat določili število vključkov na enoto dolžine (gledano v smeri debeline traku) in izmerili dolžino vključkov. Zmnožek teh dveh podatkov smo imenovali količinski faktor za sulfidne vključke.

Pri štetju in merjenju vključkov smo upoštevali le vključke, ki so bili daljši od 0,01 mm, take vključke pa je mogoče razločiti — izmeriti le pri povečavi 500-krat. Zato smo pri tem načinu določanja količine vključkov upoštevali številne vključke, ki jih pri ocenjevanju po JK skali, kjer se uporablja povečava 100-krat, ni mogoče razločiti.

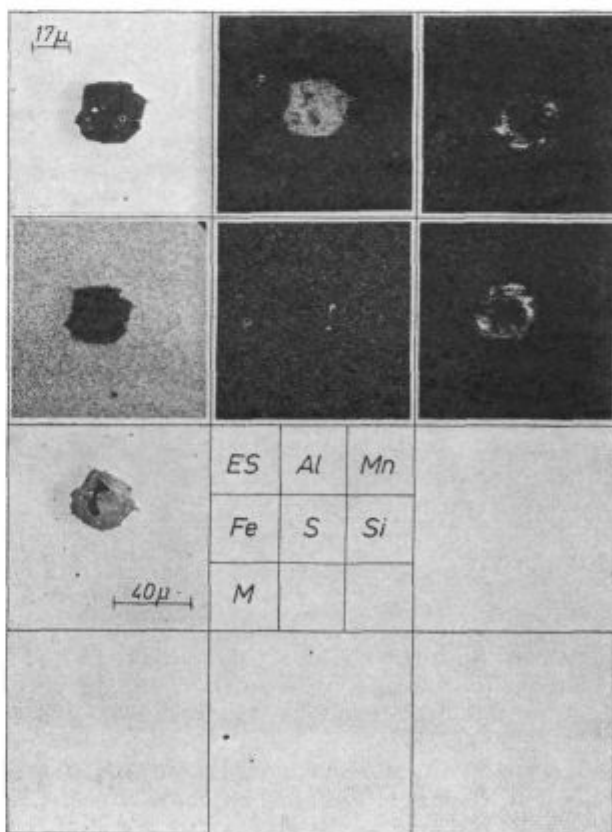
Zaradi velike redukcije pri valjanju trakov so bili sulfidni vključki zelo tanki, debelina je bila v vseh primerih blizu 0,001 mm, zato je pri poprečnem ocenjevanju količine vključkov nismo posebej upoštevali.

Količinske faktorje za različna preiskana jekla podajamo v tabeli 1, na sliki 18 pa vidimo raz-

merje med vsebnostjo žvepla v jeklu in količinskim faktorjem. Kljub temu, da je bilo preiskano razmeroma malo talin, pokaže diagram, da je pri isti skupni količini žvepla v jeklu tipa Č.0361 manj vključkov, kot v jeklih ostalih vrst (Č.0560, Č.0561, Č.0562, Č.1430, Č.1730 in Č.1832). Podobna, vendar manj izrazita razlika se pokaže tudi med vsebnostjo žvepla v jeklih in etalonskim številom za vsoto vključkov A in C po JK skali. V eni talini je bilo toliko silikatnih vključkov, da je izrazito odstopala od ostalih po količini vključkov tipov A in C in je imela zato nenormalno visok količinski faktor. Podatki v tabeli povedo še, da je v jeklih tipa Č.0361 mnogo manjši delež vključkov, ki so daljši od 0,1 mm.

V vseh jeklih raste količina vključkov z naraščanjem vsebnosti mangana, vendar je bilo število preiskanih vzorcev premajhno, da bi lahko opredelili zanesljivo korelacijo. Dolžine in števila vključkov nismo uspeli povezati z vsebnostjo drugih elementov v jeklu (npr. kisik, aluminij) in s postopkom dezoksidacije.

S tem ne mislimo trditi, da takih odvisnosti ni, ampak ie, da je bilo število analiziranih jekel premajhno, da bi se pokazale.

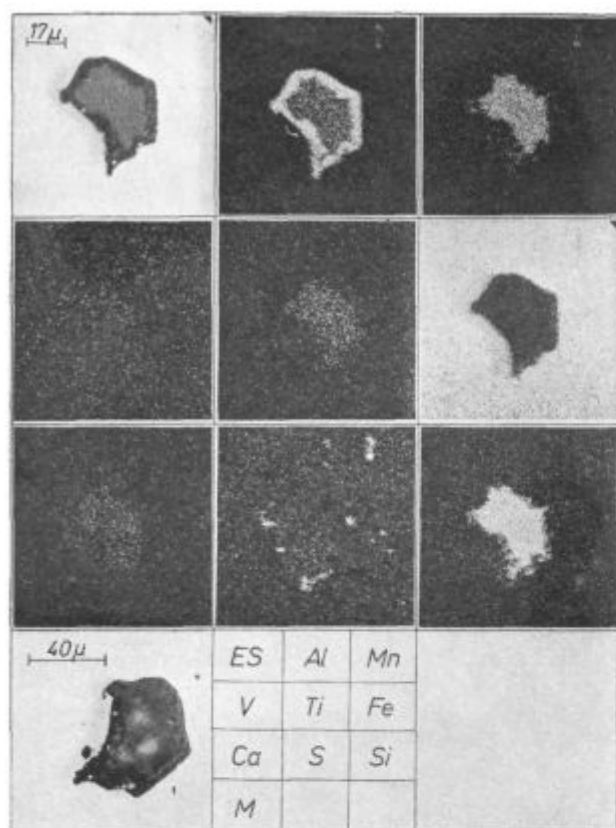


Slika 10

Zrnat zraščene Al oksida in Mn aluminosilikata. Vzorec vzet iz peči pred prebodom.

Fig. 10

Granular intergrowth of Al oxide and Mn aluminosilicate. The sample is taken from the furnace before tapping.

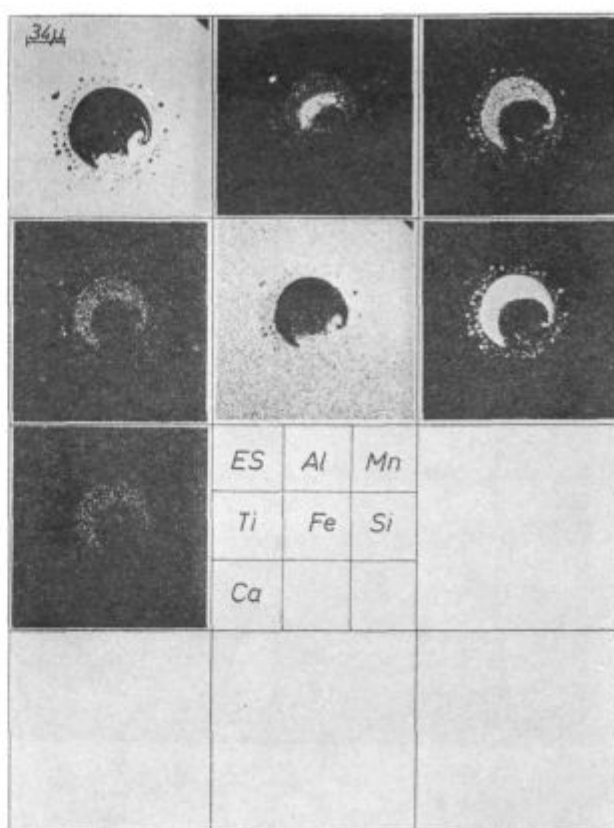


Slika 11

Vključek MnAl silikata z ovojem Al oksida. Vzorec vzet iz peči pred prebodom.

Fig. 11

MnAl silicate inclusion enveloped by Al oxide. The sample taken from the furnace before tapping.



Slika 12

Zraščen vključek Mn alumosilikata in Al oksida eksogene porekla. Vzorec vzet iz ponovce.

Fig. 12

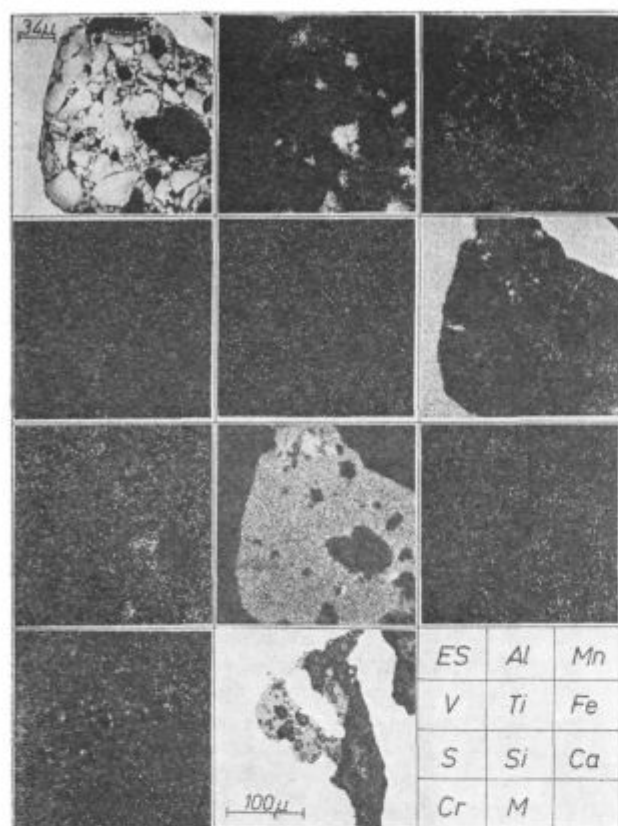
Intergrown inclusion of Mn aluminosilicate and Al oxide of exogene origin. The sample taken from the ladle.

Tabela 1 — Količina in dolžina plastičnih vključkov

Sarža	Kvaliteta	Poprečna gostota (mm ⁻¹)	Poprečna dolžina (mm)	Količinski faktor ¹ (f)	Vključki daljši od 0,2 mm delež (%)	poprečna dolžina (mm)
146958	Č. 0562	3,9 ± 1	0,117	0,45 ± 0,1	32	0,274
146962	Č. 0361	11,4 ± 1,8	0,030	0,35 ± 0,05	0	—
146986	Č. 0361	18,8 ± 2,2	0,037	0,70 ± 0,08	4	0,150
147003	Č. 0560	14,3 ± 2,1	0,098	1,4 ± 0,2	31	0,184
100089	Č. 0562	18,2 ± 1,7	0,178	3,2 ± 0,3	51	0,308
100560	Č. 1730	10,1 ± 1,2	0,144	1,4 ± 0,17	48	0,250
100626	Č. 0361	27,8 ± 4,1	0,054	1,5 ± 0,22	18	0,136
100681	Č. 0562	23,0 ± 2,7	0,107	2,4 ± 0,27	38	0,199
100686	Č. 0361	41 ± 4,9	0,208	8,5 ± 1,02 ²	42	0,437
147708	Č. 0561	44,5 ± 3	0,048	2,14 ± 0,15	8	0,143
100191	Č. 1430	1,15 ± 0,6	0,061	0,08 ± 0,03	17	0,179
100582	Č. 1830	7 ± 1,5	0,144	1,0 ± 0,21	51	0,252
147534	Č. 0361	1,8 ± 1,0	0,020	0,04 ± 0,02	—	—
147538	Č. 0362	13,8 ± 2,7	0,085	1,17 ± 0,23	22	0,141

1 — produkt (poprečna gostota) × (poprečna dolžina)

2 — sulfidni in silikatni vključki



Slika 13

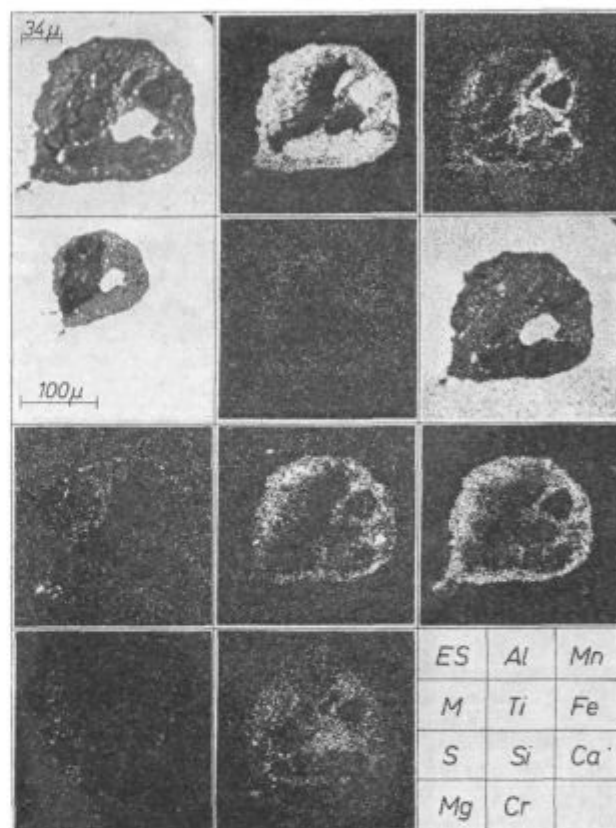
Kompleksen vključek eksogenega porekla. Vzorec vzet iz peči pred prebodom.

Fig. 13

Complex inclusion of exogene origin. The sample taken from the furnace before tapping.

Različna sestava jekla, predvsem različna vsebnost ogljika, torej vpliva na količino sulfidne faze ki se v jeklu pokaže v obliki nekovinskih vključkov. Z namenom, da bi prišli do podatkov, ki bi pomagali ta pojav razložiti, smo z elektronskim mikroanalizatorjem določili vsebnost železa v sulfidnih vključkih v nekaj trakovih iz šarž, ki so se razlikovale po količini ogljika, mangana, aluminija in kisika. Rezultati teh analiz v tabeli 2 kažejo, da je razlika v vsebnosti železa premajhna, da bi lahko povzročila kake pomembne razlike v plastičnosti vključkov in da ni v povezavi z vseb-

nostjo mangana, aluminija, kisika in ogljika v jeklih. Razlika, ki jo kaže diagram na sliki 18 med jeklom z malo in jeklom z več ogljika, izvira torej lahko le iz različne kristalizacije sulfidne faze, ali različne topnosti žvepla v železu pri kristalizaciji jekla. V prvem primeru bi morala biti znatno manjša količina vključkov, ki jih ne pokaže opazovanje pri povečavi 500-krat. Nadaljnje delo bo pokazalo ali je ena ali druga hipoteza pravilna.



Slika 14

Kompleksen vključek eksogenega porekla. Vzorec vzet iz peči po pihanju kisika.

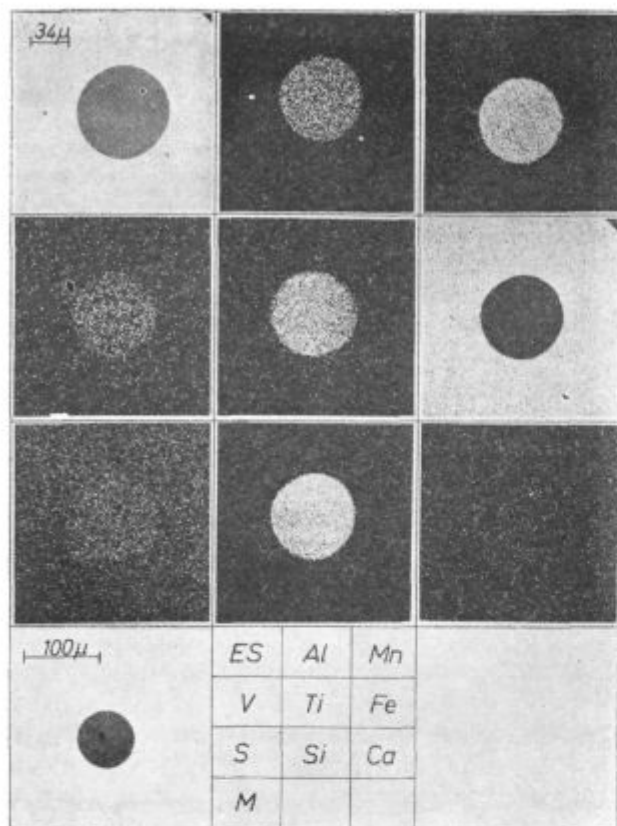
Fig. 14

Complex inclusion of exogene origin. The sample taken from the furnace after oxygen blowing.

Vzorci jekla, ki smo jih vzeli iz ponovce, so pokazali, da je različna kristalizacija sulfidnih vključkov iz tekočega jekla. Vzorec, ki se zelo

Tabela 2 — Vsebnost železa v sulfidnih vključkih (rezultati niso korigirani) ter vsebnost nekaterih drugih elementov v izbranih valjanih vzorcih

Šarža	Kvaliteta	Mn	S	Al v %	O	Fe v sulfidnih vključkih
14.6961	Č. 0361	0,37	0,021	0,02	0,0031	7, 7, 7, 6, 8, 8, 5, 5, 4, 4, poprečno 6
10.0626	Č. 0361	0,37	0,028	0,002	0,0146	8, 8, 7, 7, poprečno 7,5
10.0681	Č. 0562	1,10	0,020	0,009	0,0062	7, 6, 8, 5, 6, 8, poprečno 7
10.0089	Č. 0562	1,12	0,018	0,037	0,0053	7, 6, 6, 5, 4, 6, poprečno 6
14.7003	Č. 0562	1,19	0,011	0,001	0,014	9, 8, 7, 7, 7, poprečno 7,5
10.0582	Č. 1832	0,65	0,012	0,025	0,0051	5, 5, 6, 6, 6, 4, poprečno 5
10.0560	Č. 1730	0,72	0,016	0,048	0,0051	11, 12, 11, 11, 10, poprečno 11



Slika 15

Optično enofazen vključek MnAlTi silikata. Vzorec vzet iz ponovce.

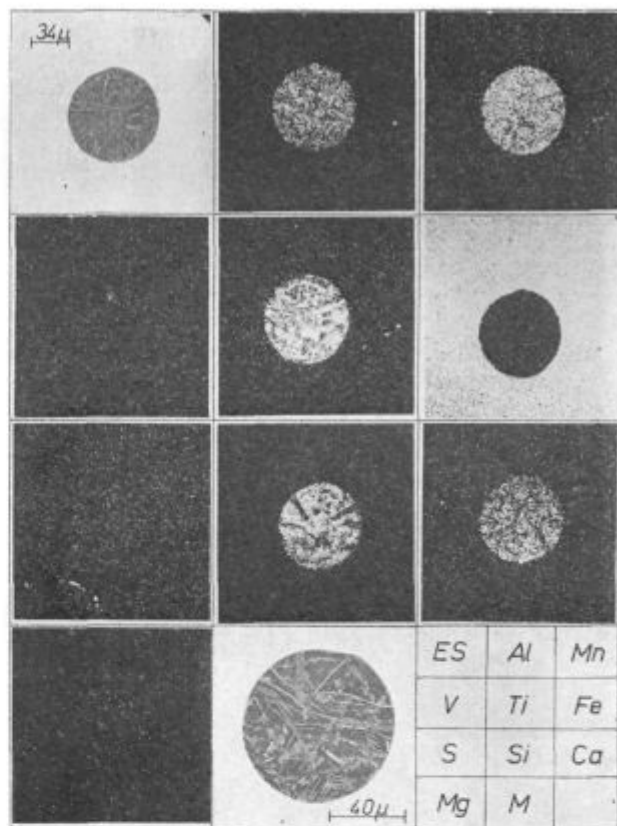
Fig. 15

Optically single phased MnAlTi silicate inclusion. The sample taken from the ladle.

hitro strdi, pa ne more dati prave slike o vključkih, ki nastanejo med počasnim strjevanjem jekla v brami. Zato iz rezultatov preiskav vzorcev iz ponovce nismo mogli sklepati ničesar zanesljivega, čeprav je pri nekaterih jeklih sulfid kristaliziral praktično le v eutektični obliki, v drugih jeklih pa so bila poleg eutektika še mnogo večja osamljena sulfidna zrna, ali celo samo taka zrna.

Temperatura valjanja močno vpliva na razliko v plastičnosti med austenitom in manganovim sulfidom. Ker so bila jekla valjana po načeloma enakem, ali vsaj zelo podobnem režimu valjanja, mislimo, da bi lahko tudi deformacijske razmere izključili kot možen povzročitelj razlike v količini in velikosti vključkov.

Na trakovih so bile izvršene tudi mehanske preiskave. Preizkušance smo vzeli v smeri valjanja in pravokotno nanjo. Določili smo trdnost, mejo plastičnosti, raztezek in kontrakcijo v smeri debeline. Ta poizkus sicer ni v navadi pri razmeroma tankih trakovih, je pa praktično edini, pri katerem prihaja močnejše do izraza učinek sulfidnih vključkov. Če te vključke gledamo v ravnini valjanja, so kot nekake zaplate s podolžno osjo v smeri valjanja. Take zaplete pospešujejo razdelitev perlita in ferita v trakove in fizikalno loču-



Slika 16

Kompleksen vključek s silikatno osnovo in različnimi zrastki. Vzorec vzet iz ponovce.

Fig. 16

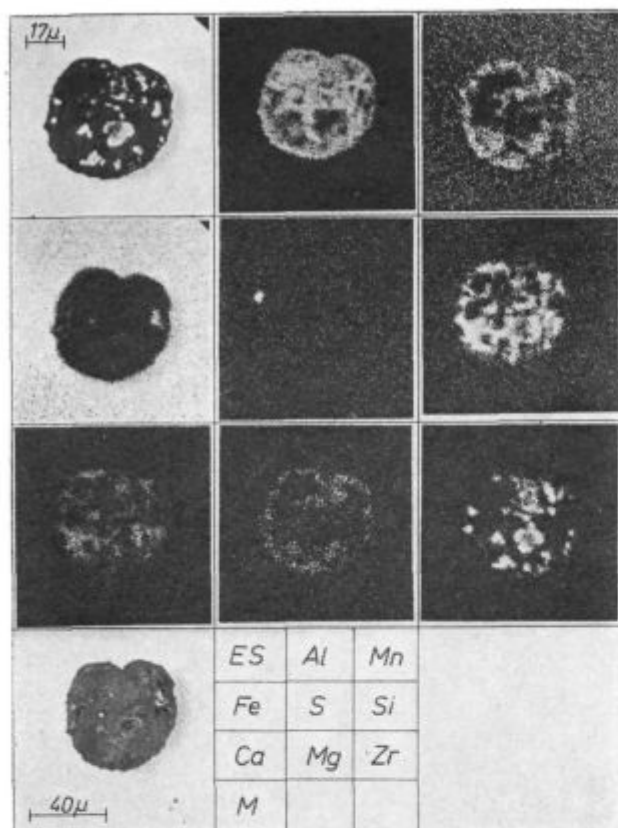
Complex inclusion with silicate matrix and various intergrowths. The sample taken from the ladle.

jejo jeklo v različnih nivojih, kar spreminja njegove lastnosti pravokotno na ravnino valjanja.

Preiskana jekla so imela različno sestavo in zato tudi različne trdnostne lastnosti. Da bi bila mogoča objektivnejša primerjava med njimi, rezultate mehanskih poizkusov ne dajemo v absolutni vrednosti, ampak kot razmerje med lastnostmi v prečni smeri in lastnostmi v vzdolžni smeri (K). Na sliki 19 vidimo, da vsa razmerja padajo z naraščanjem količinskega faktorja za sulfidne vključke, na sliki 20 pa vidimo, da je ta padec manj izrazit in se pojavlja pri višji vsebnosti žvepla pri trakovih iz jekla Č.0361, kot pri trakovih iz drugih jekel.

Raztros posameznih točk v teh diagramih je sicer precejšen, vendar so razlike tolike, da ne more biti dvoma, da so nakazane zakonitosti realne. Torej na trakovih iz vseh jekel pada razmerje med lastnostmi jekla pravokotno na smer valjanja in v smeri valjanja s povečanjem količine plastičnih sulfidnih vključkov, vendar je vpliv teh vključkov manjši v jeklu tipa Č.0361, kot v drugih preiskanih jeklih.

Morfološko je mogoče vpliv vključkov lepo zaznati tudi na prelomni površini. Ta je na vzdolžnih vzorcih iz značilnih drobnih jamic, na preč-

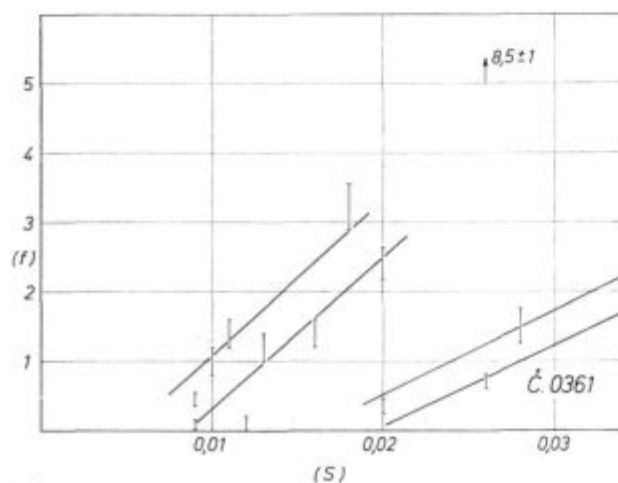


Slika 17

Kompleksen vključek z zrastki Zr oksida. Vzorec vzet pred prebodom.

Fig. 17

Complex inclusion with Zr oxide intergrowths. The sample taken before tapping.

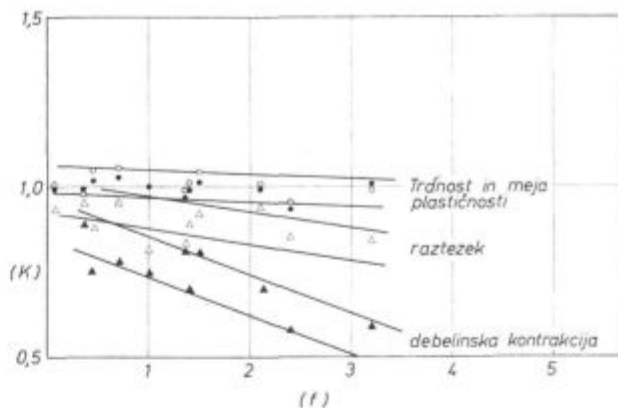


Slika 18

Razmerje med vsebnostjo žvepla in količinskim faktorjem za plastične vključke v trakovih.

Fig. 18

Relationship between the sulphur content and the quantity parameter for plastic inclusions in strips.

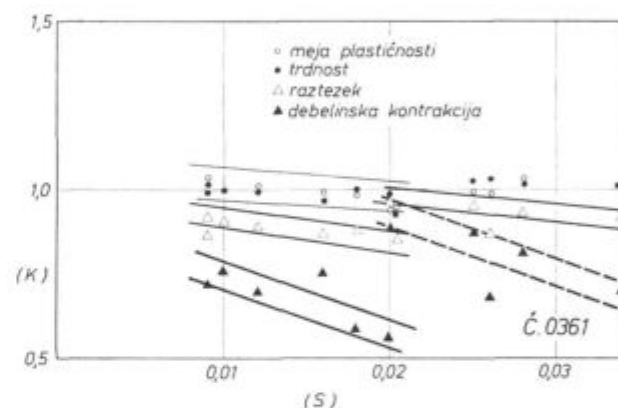


Slika 19

Vpliv količinskega faktorja za plastične vključke na razmerje med lastnostmi jekla v prečni in v vzdolžni smeri.

Fig. 19

Influence of the quantity parameter for plastic inclusions on the ratio between steel properties in transversal and longitudinal direction.

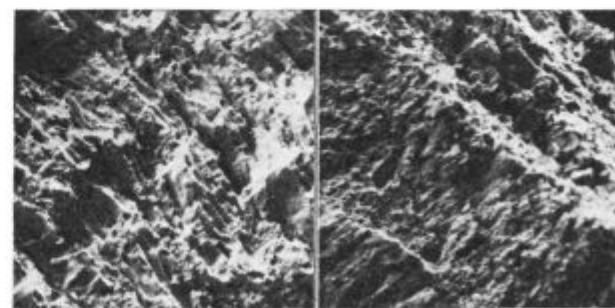


Slika 20

Vpliv količine žvepla na razmerje med lastnostmi jekla v prečni in v vzdolžni smeri.

Fig. 20

Influence of sulphur content on the ratio between steel properties in transversal and longitudinal direction.



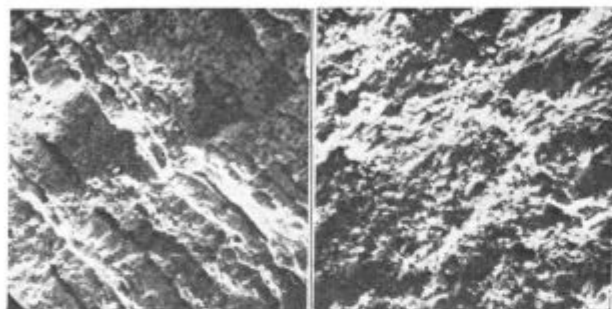
Slika 21

Prelomna površina na prečnem in na vzdolžnem trgalnem preizkušancu. Jeklo vrste Č. 0361.

Fig. 21

Fracture surface of the transversal and longitudinal test piece. Steel Č. 0361.

nem preizkušancu pa vidimo številne ustničaste odprtine na mestih, kjer je ravnina napredujoče razpoke srečala vključke (slika 21). Podoben je prelom jekla tipa Č. 0561 v vzdolžni smeri, zrnatost je celo bolj fina. To potrjuje dobro deformacijsko sposobnost jekla. Na prelomu pravokotno na smer valjanja pa je mogoče opaziti sicer bolj redke, vendar večje in bolj izrazite ustničaste brazde, v katerih so ležali sulfidni nekovinski vključki (slika 22). Podoben je prelom jekla z visokim ogljikom, kjer na vzdolžnem preizkušancu vidimo že posamezne krhke kristale, na prečnem preizkušancu pa podobne brazde kot na jeklu Č. 0562 (slika 23).

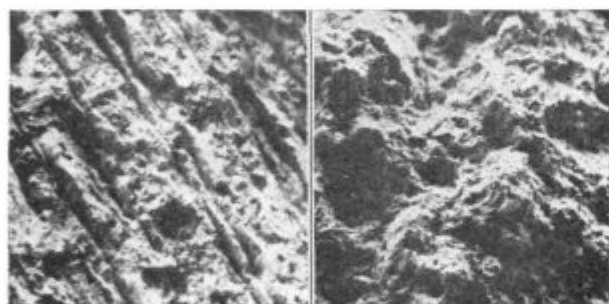


Slika 22

Prelomna površina na prečnem in na vzdolžnem trgalnem preizkušancu. Jeklo vrste Č. 0562.

Fig. 22

Fracture surface of the transversal and longitudinal test piece. Steel Č. 0562.



Slika 23

Prelomna površina na prečnem in na vzdolžnem trgalnem preizkušancu. Jeklo vrste Č. 1730.

Fig. 23

Fracture surface of the transversal and longitudinal test piece. Steel Č. 1730.

III. SKLEPI

V delu smo opisali nekovinske vključke, katere smo našli v jeklih za hladno valjane trakove, ki so bila izdelana v elektropeči, katerih dezoksidacija je bila izvršena na različne načine. Ugotovili smo, da med procesom izdelave teh jekel v peči in po različnih dodatkih v talino, nastajajo v talini različne vrste vključkov, primerna dezoksidacija

pa vse te vključke odpravi tako, da so v valjanih trakovih le vključki Al oksida, vključki Ca aluminata zraščeni s Ca sulfidom in vključki Mn sulfida. Silikatne vključke najdemo v jeklu le po neuspešni dezoksidaciji, ki se pokaže tudi v tem, da je v jeklu premalo topnega Al.

Vključke Al oksida smo našli v jeklu v obliki poligonalnih zrn in v obliki prozornih kroglic. Za te domnevamo, da nastanejo pri hitri kristalizaciji vzorcev jekla, ki se vzamejo iz taline in v kokilici močno dezoksidirajo z aluminijem. Izražena je hipoteza, da ti vključki nastanejo iz kisika, ki je bil v jeklu raztopljen v trenutku dezoksidacije in so prehodna stopnja pri nastanku zrnatih vključkov Al oksida tudi pri dezoksidaciji jekla v proizvodnem obsegu.

Redukcija vključkov (MnFe)O v talini poteka po dodatku aluminija v dveh stopnjah, v prvi se reducira železo in dobimo vključek, ki ga sestavlja galaksitni skelet, v njem pa so kapljice staljenega železa, v drugi fazi pa se reducira galaksit v Al oksid. Pri tem nastaja ovoj Al oksida, ki zavira reakcijo.

Tudi pri redukciji silikatnih vključkov z aluminijem v talini nastane okoli njih ovoj trdnega Al oksida, ki zavre hitrost reakcije.

Izvor vključkov Ca aluminata je dodatek metalnega Ca v talino zaradi dezoksidacije ali odžveplanja, pa tudi nečistoče v izzidavi peči in zlinidra na jeklu. V nobenem vzorcu nismo našli sledov vključkov čistih kalcijevih spojin, oksida ali sulfida, temveč le vključke Ca aluminata, ki so imeli zrastle ali ovoj Ca sulfida. Jekla, ki so imela take vključke v trakovih, so bila bolj nečista od jekel, ki so imela le vključke Al oksida. To kaže, da se vključki Ca aluminata počasneje izločajo iz taline kot vključki Al oksida. V valjanem jeklu opazimo te vključke kot siva poligonalna zrna nepravilne oblike, ki so običajno večja kot optično zelo podobni vključki Al oksida. Vse to pove, da je potrebno dezoksidacijo s kalcijem izvršiti šele potem, ko je bilo jeklo zadostno dezoksidirano z aluminijem in so lahko splavali iz taline nastali vključki Al oksida, torej v talini ni centrov, na katere bi se lahko pripojili oksid in sulfid kalcija, ki nastaneta po dodatku tega elementa v talino, in s tem zmanjševali tudi hitrost izločanja Al oksida iz jeklene taline.

Sulfidna faza je bila v preiskanih jeklih v obliki kalcijevega in manganovega sulfida. Kalcijev sulfid je imel le redko nekaj mangana in je bil vedno v zrastkih s Ca aluminatom.

Vključki manganovega sulfida so se pri valjanju preoblikovali v tanke lasnate vključke, katerih količina je bila tem večja, čim več je bilo v jeklih žvepla.

Pri isti vsebnosti žvepla je bilo manj vključkov v jeklu tipa Č. 0361 kot v drugih jeklih. Z naraščajočo količino sulfidnih vključkov se zmanjšuje razmerje med lastnostmi trakov pravokotno na

smer valjanja in v smeri valjanja. Ker je pri isti količini žvepla v jeklu tipa C.0361 manj sulfidnih vključkov, je učinek žvepla v njih manjši kot v drugih preiskanih jeklih. Razpoložljivi podatki nam sedaj ne omogočajo, da bi razložili, kaj je vzrok te razlike med jeklom tipa C.0361 in drugimi preiskanimi jekli. Navedeni sta dve možni razlagi, ena je razlika v količini vključkov, ki so premajhni, da bi jih bilo mogoče razločiti pri povečavi 500-krat, druga pa je razlika v količini žvepla, ki ostaja raztopljen v jeklu.

ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen der nichtmetallischen Einschlüsse in Warmbändern aus Elektro Stahl, verschiedenartig desoxydiert, sind durchgeführt worden. Wir haben festgestellt, dass während der Stahlherstellung im Lichtbogenofen und nach verschiedenen Zusätzen zu der Schmelze in der Schmelze verschiedene Arten der Einschlüsse entstehen. Eine geeignete Desoxydation verändert alle diese Einschlüsse in der Weise, dass im Warmband nur Einschlüsse von Al-oxyd, Ca-aluminat verwachsen mit CaSulfid und Einschlüsse von Mn Sulfid, zu finden sind. Silikateinschlüsse können im Stahl nur nach einer nichteffectiven Desoxydation gefunden werden, wenn also im Stahl zu wenig Aluminium vorliegt. Die Aluminiumoxydeinschlüsse haben wir im Stahl in Form der Polygonalen Körner und in Form durchsichtiger Kugeln gefunden. Wir vermuten, dass diese durchsichtigen Kugeln bei der schnellen Kristallisation der Probe, wenn diese aus der Schmelze genommen und im Löffel mit Aluminium stark desoxydiert wird, entstehen. Es besteht eine Hypothese nach welcher diese Einschlüsse aus dem im Stahl gelösten Sauerstoff im Zeitpunkt der Desoxydation entstehen und eine andere nach welcher solche Einschlüsse eine Übergangsphase beim Entstehen der körnigen Al_2O_3 Einschlüsse auch bei der Desoxydation des Stahles im Produktionsmaas bilden.

Die Reduktion der (MnFe)O Einschlüsse verläuft in der Schmelze nach dem Zusatz von Aluminium in zwei Stufen, in der ersten wird das Eisen reduziert und der entstandene Einschluss besteht aus einem Galaksit-skelet in dem Tropfen vom geschmolzenen Eisen eingebettet sind, und in der zweiten Stufe wird Galaksit zu Aluminiumoxyd reduziert. Dabei entsteht eine Aluminiumoxydhülle welche die Reaktion hemmt.

Die Ca Aluminatinschlüsse haben ihren Ursprung in der Zugabe der Kalziumlegierung zu der Schmelze wegen der Desoxydation oder Entschwefelung und auch in der Ofenausmauerung und der Schlacke. In den Proben waren keine reinen Kalziumverbindungen zu finden, wie Kalzium-

Reference

1. J. Arh in sodelavci: bo objavljeno
2. F. Vodopivec in B. Ralić: Zelezarski zbornik 6, 1972, št. 4, 215
3. H. Straube in sodelavci: Arch. Eisenhüttenwesen 38, 1967, 509.
4. W. J. M. Salter in F. B. Pickering: Journal of ISI 207, 1969, št. 7, 992
5. F. Vodopivec in B. Ralić: Zelezarski zbornik 8, 1974, št. 2, 111.
6. L. Meyer, H. E. Bühler in F. Heisterkamp: Thyssen-forschung 3, 1971, št. 1 + 2, 8.
7. L. Luyck, B. N. Ferry in A. D. McLean: Journal of Metals, 1974, junij, 35.

oxyd oder Sulfid sondern nur Einschlüsse von Kalzium-aluminat mit Verwachsungen oder Umhüllungen von Ca Sulfid. Der Stahl mit diesem Einschlusstyp im Fertigprodukt war unreiner als der mit Einschlüssen aus Aluminiumoxyd. Das ist der Hinweis, dass die Kalzium-aluminatinschlüsse langsamer aus der Schmelze ausscheiden wie diejenigen aus Aluminiumoxyd. Diese Einschlüsse sind im gewalzten Stahl als graue polygonale unregelmässige Körner zu finden, welche üblich grösser sind als optisch sehr ähnliche Einschlüsse von Aluminiumoxyd. Das heisst dass Kalzium erst nach einer genügender Aluminiumdesoxydation, wenn die Aluminiumoxydeinschlüsse aus der Schmelze herausgeschieden sind, zuzugeben ist.

Die Sulfidphase war in den untersuchten Stählen in der Form des Kalzium und Mangansulfides. Kalziumsulfid enthielt nur selten etwas Mangan und war immer in den Verwachsungen mit Kalziumaluminat zu finden.

Die Mangansulfideinschlüsse haben sich beim Walzen in haardünne Einschlüsse verformt deren Menge dem Schwefelgehalt des Stahles proportionell war.

Bei demselben Schwefelgehalt enthält der Stahl der Sorte C0361 weniger Einschlüsse als andere Stahlsorten. Mit der wachsenden Menge der sulfidischen Einschlüsse wird das Verhältnis der Band eigenschaften quer auf die Walzrichtung und in der Walzrichtung kleiner. Da bei derselben Schwefelmengen im Stahl der Sorte C0361 weniger Sulfideinschlüsse vorhanden sind ist der Einfluss des Schwefels in diesen kleiner als in den anderen untersuchten Stählen. Die verfügbaren Daten ermöglichen uns noch nicht die Ursachen dieser Unterschiede zwischen den Stahlsorten C0361 und anderen zu erklären.

Zwei mögliche Erklärungen sind angewendet, die eine bezieht sich auf den Unterschied in der Einschlussgrösse, welche zu klein sind um bei der Vergrösserung 500 x erklärt zu werden, die andere bezieht sich auf den Unterschied des im Stahl gelösten Schwefels.

SUMMARY

Non-metallic inclusions found in steel for cold rolled strips manufactured in electric furnace where deoxidation was performed in various ways are described in the paper. Various types of inclusions were found to be formed in the process of steel manufacturing in the furnace and after addition of constituents in the melt but suitable deoxidation can eliminate them so that rolled strips can contain only inclusions of Al oxide, intergrown inclusions of Ca aluminate and sulphide, and inclusions of Mn sulphide. Silicate inclusions are found in steel only after unsuccessful deoxidation which is indicated also by a too low concentration of dissolved aluminium in steel. Al oxide inclusions were found in steel in form of polygonal particles or transparent spheroids. They are sup-

posedly formed during the fast crystallization of steel samples taken from the melt and they are strongly deoxidized by aluminium in the small ladle. A hypothesis exists that they are formed from oxygen dissolved in steel in the moment of deoxidation, and a hypothesis that they are only a transition step in forming grained Al oxide inclusions also in the industrial scale of steel deoxidation.

Reduction of (Mn, Fe) O inclusions in melts has two steps after adding aluminium. In the first step iron is reduced and the inclusion consists of galaxite skeleton with grains of molten iron in it, and in the second step galaxite is reduced into Al oxide. The formed Al oxide envelope hinders the reaction.

Also in reduction of silicate inclusions by aluminium in the melt the formed envelope of solid Al oxide reduces the reaction rate.

Ca aluminate inclusions are originated from addition of metallic Ca in the melt necessary for deoxidation or desulphurisation, and also from impurities in the furnace lining or from the slag. In no case inclusions of pure calcium compounds, oxide or sulphide were found but only in form of Ca aluminate intergrown or enveloped by Ca sulphide. Steel with such inclusions in strips was less pure than steel with inclusions of Al oxide alone. It means that Ca aluminate inclusions more slowly precipitate from the melt than Al oxide inclusions. In rolled steel these inclusions appear as grey irregular polygonal grains which are usually bigger than optically similar Al oxide inclusions. Therefore, deoxidation by calcium must be performed after sufficient deoxidation by aluminium so that the formed Al oxide inclusions could precipitated to the surface of the melt, and no nuclei existed in the melt to agglomerate with Ca oxide and sulphide which are formed after adding calcium in the melt. This agglomeration also reduces the precipitation rate of Al oxide inclusions from the steel melt.

The sulphide phase was in the investigated steel in form of calcium and manganese sulphide. Calcium sulphide contained very seldom small amounts of manganese and it was always intergrown with Ca aluminate. Mn sulphide inclusions were deformed by rolling into this hairy inclusions, and their amount increases with the increased sulphur content in steel.

At the same sulphur content amount of inclusions in C.0361 steel was smaller than in the other steel. The increased amount of sulphide inclusions reduces the ratio between properties in transversal and longitudinal direction of rolling. Since C.0361 steel contains a smaller amount of sulphide inclusions at the same sulphur content, their influence is smaller than in the other investigated steel. The present available data are not sufficient to explain the reason of this difference between C.0361 steel and the other investigated steel, but two possible explanations are cited. One of them can be that many inclusions are so small that they cannot be distinguished at the magnification 500 times. The other possibility is that there exists difference in the amount of dissolved sulphur in various steel.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описаны некоторые неметаллические включения в сталях для холодной прокатки полос. Стали были изготовлены в электропечи с различными способами раскисления. Установили, что во время процесса производства этих сталей в печи и после добавления различных добавок в расплав образуются в расплаве разные виды включений, соответственное раскисление все эти включения устранит так что в прокатанных полосах останутся только включения окиси алюминия, Са-алюмината в сращении с Са-сульфидом и включения Мп-сульфида. Силикатные включения обнаружены в плохо раскисленных сталях, это подтверждает также недостаточное количество растворимого в стали алюминия. Включения алюминия в стали обнаружены в форме полигональных и в форме прозрачных шариков. Предполагается что они образуются вследствие быстрой кристаллизации образцов стали, взятых из расплава и сильно раскисленных в стакане с алюминием. Выражена гипотеза, что эти включения образовались из кислорода растворённого в стали во время раскисления, также и гипотеза, что эти включения представляют собой переходную фазу образования зернистых включений окиси алюминия также при раскислении стали в производственном объеме.

Редукция включений (MnFe)O в расплаве после добавки алюминия происходит в двух фазах; в первой фазе происходит редукция железа и получается включение которое представляет собой галакситный скелет с зёрнами расплавленного железа; во второй фазе происходит редукция галаксита в окись алюминия, образуется мономолекулярный слой окиси алюминия который замедлит быстроту реакции.

Происхождение включений Са-алюмината представляет собой последствие добавки металлического Са в расплав для раскисления или десульфурации, также и вследствие загрязнений при обобщении печи и из шлака на расплавленном металле. Ни в одном случае не обнаружены в образцах следы включений чистых соединений кальция, окиси или сульфида, лишь только включения Са-алюмината с сращениями или с мономолекулярным слоем Са-сульфида.

Стали с таким включениями в полосах были более загрязнены в сравнении с сталями которые содержали включения только окиси алюминия. Это указывает, что включения Са-алюмината выделяется из расплава медленнее чем включения окиси алюминия. В прокате эти включения обнаруживаются в форме серых неправильных полигональных зёрен, которые обыкновенно по величине немного больше оптически очень похожим включениям окиси алюминия. Всё это указывает, что раскисление стали с кальцием надо выполнять после того, как хорошо выполнено раскисление с алюминием и включения окиси алюминия выпалили из расплава; это значит, что в расплаве нет центров на которые бы могли подкалываться окиси и сульфиды кальция, которые образуются после добавки этого элемента в расплав и, таким образом уменьшали быстроту выделения окиси алюминия из расплавленной стали.

Сульфидная фаза находилась в исследованных сталях в форме сернистого кальция и сернистого марганца. Сернистый кальций редко содержал немного марганца и всегда был сращён с Са. Включения сернистого марганца во время прокатывания приобретали форму тонких ниток, количество которых увеличивалось с повышением в стали серы.

При одном и том же количестве серы обнаружено, что содержание включений меньше в стали марки С.0361 при сравнении с другими марками. С увеличением содержания сульфидных включений уменьшается отношение между свойствами полос под прямым углом и в направлении прокатывания. Так как при одном и том же содержании серы в стали марки С.0361 сульфидных включений меньше, то влияние в них серы слабее чем в остальных исследованных сталях.

Данные которые нам теперь в распоряжении не позволяют выяснить причину разницы между сталью марки С.0361 и остальными исследованными сортами стали; можно лишь подать два возможных объяснения: первое в том, что включения так незначительны по величине, что нет возможности их просмотреть при 500-ом увеличении, второе, в разнице содержания серы которая остается в стали в расплавленном состоянии.