

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

Часть 1. Роль неметаллических включений в формировании качества стали

В. А. ГОЛУБЦОВ¹, канд. техн. наук, консультант; И. В. РЯБЧИКОВ¹, д-р техн. наук, профессор, консультант; И. В. БАКИН¹, начальник отдела модернизации и технического развития; А. Я. ДЫНИН¹, генеральный директор; О. Н. РОМАНОВ², канд. техн. наук, начальник сектора; А. А. ПРЯДКО³, начальник ТОСП – заместитель технического директора по металлургическому производству (¹ ООО НПП Технология, Россия, г. Челябинск; ² НИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”, Россия, г. Санкт-Петербург; ³ ПАО “Энергомашспецсталь”, Украина, г. Краматорск)

Аннотация. Загрязнение стали неметаллическими включениями (НВ) отрицательно влияет на механические характеристики металла, эксплуатируемого в неблагоприятных условиях. Рассмотрены условия образования НВ в процессе выплавки, внепечной обработки и разлива стали. Показано, что избавиться от многих НВ не представляется возможным, но вполне выполнима задача формирования наименее “вредных” НВ, в минимальной степени влияющих на снижение показателей готовой продукции. Для рафинирования металла от НВ целесообразно проведение операции по изменению морфологии НВ в расплаве с опасных остроугольных глиноземистых на глобулярные оксисульфиды. Решить эту проблему можно введением в металл комплексных модификаторов, содержащих кальций, барий, стронций и редкоземельные металлы. Присадка комплексных модификаторов является хорошей заменой сложных и длительных мероприятий по снижению общего содержания НВ до более низкого уровня, например, с помощью длительной внепечной обработки металла. Применение этого приема позволяет в ряде случаев отказаться от проведения дорогостоящих операций, связанных с глубокой десульфурацией металла и его обезводородиванием. Получение чистой стали значительно облегчается при использовании многокомпонентных сплавов, полученных по технологии ускоренной кристаллизации. При использовании таких композиций образуются глобулярные оксидные и оксисульфидные соединения, формируются легкоплавкие эвтектики, сравнительно быстро удаляемые из жидкого металла. При этом за счет снижения развития ликвационных процессов в жидком металле решается проблема повышения качества крупногабаритных поковок и заготовок, получаемых из слитков массой до 420 т.

Ключевые слова: неметаллические включения, морфология неметаллических включений, внепечная обработка стали, комплексные микрокристаллические модификаторы, щелочноземельные и редкоземельные металлы, флокеночувствительность.

Ссылка для цитирования: Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Бакин И.В., Дынин А.Я., Романов О.Н., Прядко А.А. Применение микрокристаллических комплексных модификаторов для внепечной обработки стали. Часть 1. Роль неметаллических включений в формировании качества стали // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2021. Т. 77. № 3. С. 295-309.

Doi: 10.32339/0135-5910-2021-3-295-309.

APPLICATION OF MICROCRYSTALLINE COMPLEX MODIFIERS FOR STEEL LADLE TREATMENT

Part 1. The role of nonmetallic inclusions in steel quality forming

V. A. GOLUBTSOV¹, PhD (Tech.), consultant; I. V. RYABCHIKOV¹, HD (Tech.), Prof., consultant; I. V. BAKIN¹, Head of Dpt. “Modernization and technical development”; A. YA. DYNIN¹, General director; O. N. ROMANOV², PhD (Tech.), Head of sector; A. A. PRYADKO³, Head of TOSP – Deputy Technical director on metallurgical production (¹ OJSC NPP Technology, Russia, Chelyabinsk; ² NIZ “Kurchatovsky Institute” – CNII KM “Prometey”, Russia, Sankt-Peterburg; ³ PJSC “Energomashspetsstal”, Ukraine, Kramatorsk)

Abstract. Contamination of steel by nonmetallic inclusions (NI) has a negative effect on mechanical characteristics of metal used under no favorable conditions. Conditions of NI forming in the process of steel smelting, ladle treatment and casting considered. It was shown that it is impossible to get rid of many NI. However, the task of forming less “harmful” NI having minimal effect on the decrease of finished products indices is quite practicable. To refine steel of NI it is reasonable to accomplish operations in a melt to modify NI morphology from dangerous acute-angled aluminous to globular oxide-sulphide. This task can be solved by introduction into metal complex modifiers comprising calcium, barium, strontium and rare earth metals. Addition of complex modifiers is a good alternative to complicative and long-time operations to decrease NI general content to lower levels, for example, by long-time metal ladle treatment. Application of the method enables in some situation to avoid expensive operations related to deep metal desulphuri-

zation and its dehydronization. Clean steel production becomes considerably easier at application of multicomponent alloys, obtained by a technology of accelerated crystallization. Application of such compositions results in forming globular oxide and oxide-sulphide compounds, as well as eutectics with low-melting point, which are comparatively quickly removed out of liquid metal. At that due to decreasing of liquation processes forming in the liquid metal, higher quality of large ingots and work-pieces, obtained from 420 t mass ingots can be reached.

Key words: nonmetallic inclusions, morphology of nonmetallic inclusions, steel ladle treatment, complex microcrystalline modifiers, alkaline-earth and rare earth metals, flake sensitivity.

For citation: Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Bakin I.V., Dynin A.Ya., Romanov O.N., Prydko A.A. Application of microcrystalline complex modifiers for steel ladle treatment. Part 1. The role of nonmetallic inclusions in steel quality forming. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2021, vol. 77, no. 3, pp. 295-309. (In Russ.).

Doi: 10.32339/0135-5910-2021-3-295-309

Получаемая в металлургической промышленности продукция загрязнена неметаллическими включениями (НВ), снижающими механические характеристики металла, эксплуатируемого в условиях низких температур, корродирующих сред, подвергающегося воздействию радиации и других неблагоприятных факторов.

Отрицательное влияние НВ, неизбежно образующихся в стали или вносимых вместе с добавочными материалами, общеизвестна. Например, на эксплуатационные свойства рельсов оказывает влияние высокое содержание крупных недеформирующихся высокоглиноземистых включений [1]. Межфазные границы включения – матрица, как правило, содержат дефекты, которые образуются вследствие адсорбции атомов примесей. При этом имеет значение морфология включений, а также их распределение в объеме металла.

Избавиться от многих НВ не представляется возможным, но вполне выполнима задача формирования наименее “вредных”, в минимальной степени влияющих на снижение показателей готовой продукции. В образовании таких НВ определяющую роль играет введение в металл элементов, отличающихся высокой раскислительной и модифицирующей способностью. Присадка этих элементов является хорошей заменой дорогостоящих мероприятий по снижению общего содержания НВ до более низких уровней, например, с помощью проведения длительной внепечной обработки металла. Другими словами, большую пользу могут принести усилия, направленные на регулирование состава и морфологии включений путем модифицирования и образования глобулярных окисьюльфидных НВ.

Количество оксидных включений в 1 т углеродистой стали составляет, по данным С.И. Губенко [2], 10^{12} – 10^{13} , а сульфидных — еще больше. Основное количество этих включений имеет размер менее 0,2 мкм, поэтому не все из них можно увидеть при металлографическом исследовании металла. Включения идентифицируются, прежде всего, согласно их происхождению в металле, а именно:

1. Образующиеся в результате протекания реакций между компонентами в жидкой стали в

процессе охлаждения и кристаллизации — эндогенные включения.

2. Поступившие в металл в результате химической или механической эрозии огнеупоров — экзогенные включения.

3. Образовавшиеся в результате вторичного окисления металла на воздухе.

Наиболее значительное влияние на качество металла оказывает первая группа включений, так как их доля в металле преобладает. Применительно к ней В.И. Явойским с сотрудниками [3] предложена классификация включений согласно времени их выделения в металле от жидкого до твердого состояния: докристаллизационные, кристаллизационные и посткристаллизационные. Докристаллизационные включения разделяются на две группы:

– непосредственно образовавшиеся в жидкой стали в ходе реакции раскислителя с компонентами стали (первичные включения);

– образующиеся в результате сдвига равновесия при охлаждении металла до температуры ликвидус (вторичные включения).

Кристаллизационные (третичные включения) формируются в двухфазной области вследствие как продолжающегося сдвига равновесия, так и перераспределения реагирующих компонентов между твердой и жидкой фазами. Основная часть включений этого типа образуется при затвердевании последних порций обогащенного примесями ликвата. Сульфидные включения образуются при кристаллизации последних порций металла, обогащенных ликвирующими элементами, как непосредственно участвующими в реакции (марганец, сера), так и увеличивающими их активность углеродом и кремнием. Показано [4], что основное влияние на величину ударной вязкости образцов, испытываемых при -60 °С (КСУ⁻⁶⁰), оказывают третичные (кристаллизационные) НВ. При изучении поверхностей изломов образцов в растровом электронном микроскопе обнаружено, что при общем вязком характере разрушения наблюдаются участки хрупкого скола в местах скоплений мелких (0,5–2,0 мкм) НВ. Расположение таких скоплений относительно структуры литого металла подтвердило их кристаллизационную природу.

Распределение включений относительно дендритной структуры слитка определяется временем образования включений и их поведением в процессе кристаллизации стали. Первичные и вторичные включения, нередко служащие центрами кристаллизации, расположены в осях. Третичные легкоплавкие включения, образующиеся на последних этапах кристаллизации, располагаются на границах дендритов. Четвертичные включения выделяются на дефектах кристаллической структуры стали — в местах скопления дислокаций на субграницах и границах зерен.

Включения образуются, как правило, в условиях метастабильного равновесия, о чем свидетельствует разнообразие их типов, присутствующих в стали, и морфология сходного состава. Это приводит к термодинамической неравновесности как между отдельными включениями, так и между включениями и металлической матрицей. К тому же при понижении температуры изменяются термодинамическая устойчивость включений и состав жидкой стали по мере развития кристаллизации, что нарушает равновесие системы включение – жидкий раствор. Поэтому возможно изменение состава включений в процессе кристаллизации и охлаждения металла благодаря развитию диффузионных процессов через межфазные границы. В процессе охлаждения закристаллизовавшегося стального слитка также возможен диффузионный обмен атомами через межфазные границы включение – матрица и внутри включения в результате существования градиентов концентрации атомов элементов, входящих в состав включений и матрицы.

С точки зрения усталостного разрушения коэффициенты опасности включений глинозема, алюмосиликатов, нитридов, кремнезема, сульфидов, кальциевых силикатов и оксисульфидов церия равны 13, 10, 8, 6, 4, 2, 1 соответственно [5]. Следует отметить, что для разных сталей эти коэффициенты различны и не всегда могут быть пригодны для сравнения. Вредное влияние оксидных включений может быть уменьшено при формировании на них сульфидных оболочек.

В результате интенсивного перемешивания металла во время выпуска из печи и продувки его в ковше аргоном (если этот прием предусмотрен в технологии выплавки стали) практически все продукты раскисления алюминием удаляются.

В ходе разливки металла с получением отливок, слитков или непрерывнолитой заготовки интенсивные конвективные потоки, доминирующие в сталеразливочном ковше, меняются на ламинарные. В этих условиях из жидкого расплава быстрее удаляются глобулярные включения.

Поэтому с точки зрения поиска наиболее эффективных путей рафинирования металла от НВ целесообразно проведение операции по изменению морфологии включений в расплаве с опасных остроугольных глиноземистых на глобулярные оксисульфиды.

Кардинальным способом изменения природы НВ являются присадки щелочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов в жидкую сталь.

Щелочноземельные (Ca, Sr, Ba) и редкоземельные (Ce, La и др.) металлы вследствие очень высокого сродства к кислороду и сере обычно расходуются на связывание этих растворенных в стали примесей, и поэтому действуют в жидком расплаве как раскислители и модификаторы. При этом их действие не ограничивается взаимодействием с включениями в жидком металле. По-видимому, оно продолжается в двухфазной зоне затвердевающего металла. При этом происходит образование четвертичных включений. Кроме того, РЗМ в этой зоне выполняют функции микролегирующих элементов, связанные с оттеснением с границ зерен избыточных фаз — карбидов, карбонитридов, нитридов, интерметаллидов и цветных металлов.

При обработке расплава кальцийсодержащими материалами концентрация кальция в металле снижается вследствие испарения кальция с поверхности расплава и вторичного окисления при разливке металла. В ходе затвердевания металла возникает дефицит кальция для образования алюминатов. В этих условиях вновь активизируются процессы образования алюминатных НВ, часто встречающихся в затвердевшем металле в виде строчек глинозема, которые уже не могут удалиться из металла. Увеличение времени действия кальция возможно, например, в случае его применения совместно с барием и стронцием.

Комплексные модификаторы должны присаживаться в предварительно раскисленный алюминием металл, минимизируя тем самым взаимодействие элементов-модификаторов (Ca, Ba, Ce и др.) с кислородом расплава. Сохранение указанных элементов в кристаллизующемся металле позволяет более полно осуществлять модифицирование образующихся НВ, а также микролегировать металл, формируя необходимую структуру металлической матрицы.

В решении проблемы получения высококачественной стали важное место занимает обоснованный выбор раскислителей и модификаторов, применяемых в ходе внепечной обработки стали. В практике сталеплавильного производства широко используется технология, при которой сталь раскисляется алюминием, после чего проводится модифицирующая обработка кальцийсодержащим материалом (силикокальцием,

феррокальцием или алюмокальцием). Применение кальцийсодержащих материалов для окончательного раскисления позволяет влиять на состав и форму НВ. Термодинамические свойства расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ представляют значительный интерес для металлургии. Для их определения проведено значительное число экспериментальных исследований [6–14]. Важным параметром является соотношение $[\text{Ca}]/[\text{Al}]_{\text{окс}}$ при температурах разливки стали (1550–1580 °С). При указанной температуре алюминатные включения могут находиться в жидком виде при $[\text{Ca}]/[\text{Al}]_{\text{окс}} = 0,8\text{--}1,6$. Практика показала, что для этого необходимо, чтобы отношение $[\text{Ca}]/[\text{Al}]$ в металле было 0,20–0,25 [15–19]. Образование таких соединений облегчает их удаление из расплава, а оставшиеся НВ будут иметь небольшие размеры, глобулярную форму и практически не будут влиять на механические свойства стали. Кроме того, формирование легкоплавких соединений улучшает условия разливки стали, так как устраняет возможность зарастания сталеразливочного стакана [18, 19], происходящего вследствие отложения на его поверхности тугоплавких включений Al_2O_3 и высокоглиноземистых алюминатов кальция.

Однако широко применяемые кальцийсодержащие материалы имеют, как правило, высокий уровень окисленности и гидратируемости, что снижает их эффективность и может привести к дополнительному загрязнению жидкого металла водородом. При обработке такими материалами раскисленного алюминием расплава кальций проявляет склонность к испарению и вторичному окислению, вследствие чего при кристаллизации стали возникает его дефицит, активизируются процессы образования трудноудаляемых тугоплавких алюминатов и строчечных включений Al_2O_3 . Таким образом, низкое и нестабильное усвоение кальция металлом не позволяет обеспечить стабильность оптимального отношения $[\text{Ca}]/[\text{Al}]$, а следовательно получить уверенно высокое качество стали.

Наряду с этим нужно отметить, что существующие промышленные способы разливки модификаторов на кремнистой основе не обеспечивают получение модификаторов требуемого качества. Вследствие медленной кристаллизации расплава в изложнице развиваются ликвационные процессы, приводящие к неравномерному распределению активных элементов в объеме слитка, к насыщению металла газами. Введение изготовленного из этого слитка порошка в жидкую сталь характеризуется нестабильными

результатами модифицирования. Проблема получения высококачественного комплексного модификатора решается при использовании технологии быстрой кристаллизации расплава (заковки) из жидкого состояния. В результате получают микрокристаллические модификаторы (МКМ) с однородным распределением активных элементов и низким содержанием газов (азот, кислород, водород).

Получение чистой стали значительно облегчается при использовании многокомпонентных сплавов, полученных по технологии ускоренной кристаллизации и содержащих кроме кальция комплекс ЩЗМ (барий и стронций), а в некоторых случаях и РЗМ. При использовании таких композиций образуются комплексные оксидные и оксисульфидные соединения, формируются легкоплавкие эвтектики, сравнительно быстро удаляемые из жидкого металла.

Применение барийсодержащих МКМ для раскисления стали характеризуется быстрым удалением продуктов взаимодействия из металлического расплава. Этому способствует относительно низкая температура плавления ряда оксидных фаз, содержащих барий. В системе BaO-CaO-SiO_2 имеется эвтектика $\text{BaSiO}_3\text{-CaSiO}_3$, плавящаяся при 1268 °С [20]. Поэтому в отличие от раскисления стали силикокальцием или силикобарием использование сплава Si-Ca-Ba приводит к более полному удалению из металла продуктов раскисления. При этом опережающее воздействие бария, имеющего по сравнению с кальцием более высокую реакционную способность [21], позволяет увеличить усвоение металлом кальция более чем в 3 раза [22] при относительно высокой стабильности его содержания в стали.

Барийсодержащие НВ легко удаляются из металла вследствие их высокой поверхностной активности, обнаружить НВ с барием удастся лишь в пробах металла, взятых через несколько секунд после введения барийсодержащего сплава в сталь [23] (рис. 1).

Относительно высокое содержание бария в первичных включениях (до 40–60 %) свидетельствует об активном его участии в процессах раскисления и модифицирования НВ. Эксперименты показали, что в этих процессах принимает участие и стронций [24]. При изучении литой пробы стали 20ГФЛ, обработанной комплексным модификатором, содержащим кальций, барий и стронций, последний обнаружен в химическом составе НВ (рис. 2).

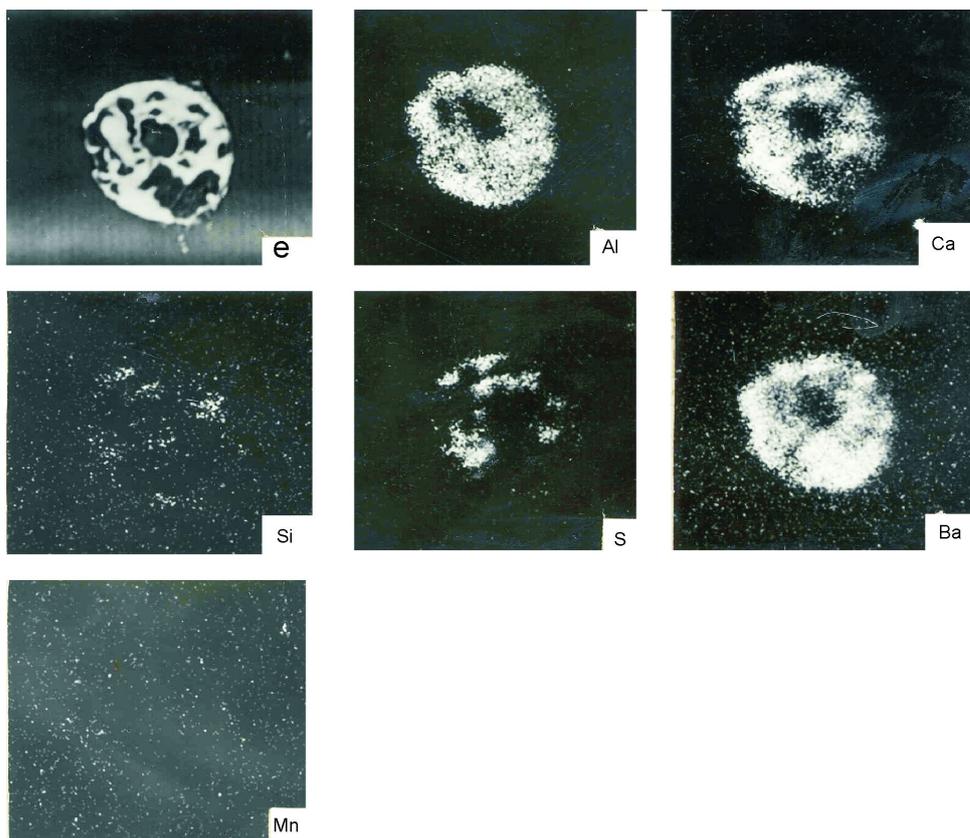
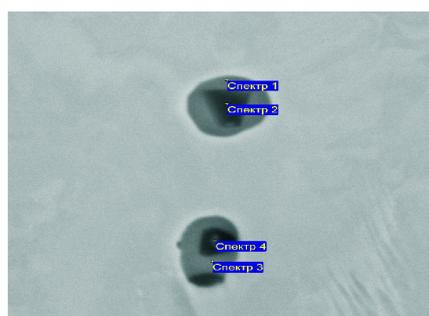


Рис. 1. Изображение оксисульфида кальция с барием, $\times 600$.
Металл модифицирован SiCaBa. Сталь для металлокорда (БП-1М)

Fig. 1. Image of calcium with barium oxide-sulphide, $\times 600$.
The metal was modified by SiCaBa. Steel for metal cord (БП-1М)



Спектр	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn	Fe	Sr
1	7,1	2,4	9,9	1,1	19,8	18,5	3,7	30,2	7,4
2	26,1	9,6	26,8	0,4	2,9	3,1	2,2	27,7	1,2
3	7,4	2,5	10,4	1,8	13,8	13,0	3,6	41,7	5,7
4	40,6	11,0	30,6	0,4	1,8	3,0	2,4	9,9	0,2

Рис. 2. Структура неметаллических включений, содержащих стронций

Fig. 2. Structure of nonmetallic inclusions, comprising strontium

Центральная часть НВ представляла собой соединения шпинельного типа с высоким содержанием глинозема (спектры 2 и 4), периферийные части (спектры 1 и 3) — сульфиды кальция, магния и марганца, в отдельных зонах локализации сульфидов обнаружено присутствие стронция с содержанием до 7,4 % (мас.). Таким образом, стронций и барий не только участвуют в раскислении и модифицировании стали, но вследствие их повышенной реакционной способности обеспечивают более высокое усвоение кальция металлургическим расплавом.

Исследования Г.С. Ершова и Л.А. Позняка [25] показали, что кальций, растворенный в металле, сегрегируя в межкристаллитные зоны на глубину 10–20 нм, способствует увеличению доли металлической составляющей связи, что проявляется в уменьшении доли низкоэнергетического межзеренного разрушения, а следовательно в повышении пластичности и хладостойкости сталей. Этот эффект проявляется при остаточном содержании кальция в пределах 0,008–0,010 % (мас.). При содержании кальция 0,003–0,005 % (мас.) кальций на границах зерен удается обнаружить лишь в отдельных случаях, а значит степень усвоения кальция может оказать существенное влияние на качество стали.

Положительный эффект обработки стали комплексными сплавами с кальцием, барием и стронцием объясняется глубоким раскислением стали, благоприятными условиями образования и удаления из металлургического расплава оксидных соединений, а также упрочняющим воздействием кальция на кристаллизующийся металл. Гармонизация и повышение механических характеристик металла достигается дополнительным введением в состав комплексных модификаторов РЗМ, титана, циркония и других элементов. При этом введение РЗМ в виде ферроцерия приводит к образованию “цериевой неоднородности”, что дополнительно свидетельствует о целесообразности применения комплексных модификаторов, содержащих ЩЗМ и РЗМ. Комплексное модифицирование позволяет повысить усвоение РЗМ и расширить диапазон его действия. При этом РЗМ может участвовать не только в процессах образования и модифицирования НВ (в частности, глобулярных оксисульфидов), но и воздействовать на металл как микролегирующий элемент, способствующий повышению как механических характеристик литья и проката, так и коррозионной стойкости металлоизделий.

Наличие РЗМ может привести к образованию в металле гидридов типа CeH_2 и CeH_3 . Гидрид CeH_2 устойчив до температуры металла 1000 °С [26]. При этом растворимость церия, как и лантана, в твердом железе составляет до 0,6 % (мас.). Снижение подвижности водорода в стальном изделии позволяет зафиксировать картину его

высокотемпературного распределения, не давая ему скапливаться в отдельных объемах слитков и непрерывнолитых заготовок и образовываться уже в твердом металле порокам (флокенам, расслоениям, блистерингам).

Таким образом, борьба с дефектами, вызванными присутствием водорода в твердом металле, может вестись не только по пути снижения концентрации водорода в жидком металле с помощью его вакуумирования, но и связывания его в сравнительно прочные гидриды. Опасность возникновения разрушений, например трубопроводов, может быть резко уменьшена при микролегировании металла церием. Присадка в жидкий металл РЗМ в составе МКМ приводит к уменьшению размеров НВ, изменению их состава и морфологии, повышению равномерности их распределения в структуре металла. Образование гидридов увеличивает устойчивость к водородному растрескиванию и расслаиванию углеродистых и низколегированных сталей, а также повышает коррозионную стойкость металла.

Традиционный подход к решению проблем повышения качества стали для труб состоит в снижении в ней серы (до 20–30 ppm) и водорода (до 2 ppm) путем обработки жидкого металла шлаками и глубоким вакуумом. Этот длительный и дорогостоящий технологический процесс не всегда приносит ожидаемую пользу. По мнению авторов работы [27], вакуумирование из-за внесения влаги твердыми шлаковыми смесями в ряде случаев не позволяет устранить прирост водорода.

Негативная роль серы, соединения которой с марганцем образуют легкоплавкие прослойки на границах зерен, приводящие к образованию дефектов и разрушениям металла в ходе его деформации, широко известна [28, 29]. Принимая форму строчечного включения, сульфиды марганца могут действовать в качестве центров образования разрывов и провоцируют появление “водородных ловушек”. С другой стороны, присутствие серы в металле (до 0,010–0,012 %), по мнению А.А. Дерябина с соавторами [28], не только понижает растворимость водорода в жидкой стали, но и облегчает переход водорода в газовую фазу.

Межфазная поверхность сульфидов с металлической матрицей служит резервуаром для атомов водорода и местом их рекомбинации [30]. При снижении массовой доли серы в металле и содержания сульфидов в металле количество водорода, аккумулируемое каждым включением, возрастает, вследствие чего вероятность распространения микротрещин увеличивается [31]. Поэтому получение в металле супернизкого содержания серы не служит гарантией повышения коррозионной стойкости готовой продукции. Лишь изменение морфологии сульфидных, а в

ряде случаев и оксидных включений, часто также располагающихся в металле в виде строчек, позволяет повысить уровень пластических свойств металла и его коррозионную стойкость.

В работе [32] показано, что срок эксплуатации труб, изготовленных из стали 20, при содержании серы 0,024 % составил 12 лет (скорость коррозии 0,5 мм/год), а труб с содержанием серы 0,005 % — 3 месяца (скорость коррозии ~40 мм/год). Авторы работы [32] делают вывод, что достижение низкого содержания серы не является достаточным условием обеспечения высокого уровня коррозионной стойкости углеродистой стали.

Таким образом, снижение концентрации серы в металле до очень низких значений приводит к обратному эффекту — не повышению коррозионной стойкости металла, а ее снижению.

За последнее время появилось немало данных о том, что стойкость внутрипромышленных нефтепроводов и водоводов из труб производства последнего десятилетия значительно ухудшилась по сравнению с показателями, которые обеспечивали трубы более раннего периода их изготовления. Это тем более неожиданно, что именно за последние 10–15 лет широкое распространение получила высокоэффективная технология внепечной обработки стали, направленная на улучшение качества трубной продукции: она позволяет производить в массовом количестве металл с очень низким (0,004–0,008 %) содержанием серы, стабилизировать технологию и качественные показатели металлопродукции и др.

Значительный вклад в выяснение причин указанного противоречия внесли работники ЦНИИчермета и НИФХИ. Ими показано, что основным фактором, определяющим аномально высокую скорость коррозии стали независимо от ее марки, является присутствие в ней особого рода НВ, которые условно названы коррозионно-активными (КАНВ) [33]. Выявлено два типа КАНВ. КАНВ I типа представляют собой алюминаты кальция, иногда с добавкой магния и кремния, КАНВ II типа — сложные включения с ядром из алюминатов кальция переменного состава или сульфида марганца, окруженных оболочкой сульфида кальция. С повышением в металле плотности КАНВ скорость локальной коррозии трубы возрастает и, соответственно, снижается срок службы трубопроводов. Для обеспечения их высокой стойкости этот показатель не должен превышать 2 шт/мм².

Поиск технологических причин, обуславливающих появление КАНВ, показал, что их источником является интенсивная обработка расплава высокоосновными шлаками, проводимая с целью

его глубокой десульфурации, необоснованный состав этих шлаков и технологии присадки материалов. Основным источником КАНВ многие исследователи считают силикокальций, вводимый в ковш в виде порошковой проволоки для модифицирования глиноземистых включений. Поэтому некоторые предприятия полностью отказались от использования силикокальция.

Несмотря на многочисленные исследования, посвященные определению зависимости содержания КАНВ в стали от различных технологических факторов, вопрос о химическом и фазовом составе этих включений остается открытым. В единственной известной нам работе [34] отмечается достаточно слабый рост общего количества КАНВ с повышением концентрации алюминия и экстремальная зависимость количества КАНВ I типа от содержания кальция с максимумом 0,0020–0,0025 %.

В связи с отсутствием в отечественной литературе информации о стойкости внутрипромышленных трубопроводов в зависимости от содержания в металле алюминия, кальция, серы и кислорода попытались оценить влияние двух последних параметров, используя фактические данные, приводимые исследователями в своих публикациях.

В частности, на рис. 3, а, графически представлены материалы работы [35], подтверждающие отрицательное влияние КАНВ на скорость коррозии металла. Анализируя влияние химического состава рассматриваемых плавок, авторы отмечают, что “достижение низкого содержания серы не является достаточным условием обеспечения высокого уровня коррозионной стойкости углеродистой стали”.

Действительно, материалы работы [35], обработанные в других координатах (рис. 3, б), дают основание сделать вывод об отрицательном влиянии низких концентраций серы на величину скорости локальной коррозии и позволяют объяснить ухудшение стойкости внутрипромышленных трубопроводов. Необходимость проведения глубокой десульфурации стали для труб, которая стала возможной с вводом многочисленных установок ее внепечной обработки, вызывает сомнения. С этим выводом согласуются данные по загрязненности трубной заготовки из стали 20 (диам. 105–170 мм), поставляемой на ЧТПЗ различными заводами-производителями. Установлено (см. таблицу), что с ростом минимальных концентраций серы в поставляемом металле снижается как максимальная величина, так и средний уровень плотности (n , шт/мм²) КАНВ I типа, которые наиболее отрицательно влияют на коррозионную стойкость трубного металла.

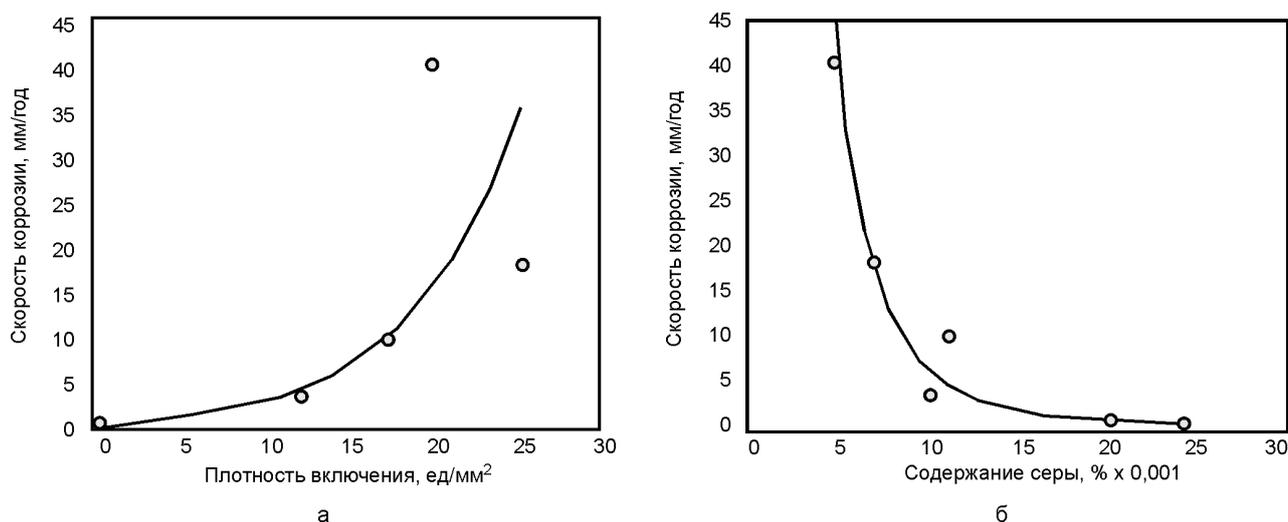


Рис. 3. Зависимость скорости локальной коррозии труб от степени чистоты стали по КАНВ (а) и содержанию в ней серы (б) [35]

Fig. 3. Dependence of pipes local corrosion speed on steel cleanness degree according to KANB (a) and sulphur content in it (б) [35]

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В МЕТАЛЛЕ НА ПЛОТНОСТЬ КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ

EFFECT OF SULPHUR CONTENT IN METAL ON DENSITY OF CORROSION-ACTIVE INCLUSIONS

Поставщик	$S_{min}, \%$	n_{max}	n_{cp}
А	0,003	9,8	6,2
Б	0,004	3,8	2,4
В	0,006	2,6	1,3
Г	0,016	0	0

Не отрицая необходимости повышения чистоты стали по КАНВ, представленные данные позволяют рекомендовать с целью повышения коррозионной стойкости труб ограничить нижний предел содержания серы в трубном металле величиной 0,012–0,015 %. Указанная рекомендация приемлема и для производителей железнодорожных рельсов, которые столкнулись со значительным ростом доли рельсов, выходящих из строя по вине дефектов усталостного характера [36]. По мнению авторов, этот факт напрямую связан с нерациональной технологией выпечки обработки рельсового металла. Ограничение нижнего предела концентрации серы в рельсах на уровне 0,008 % определено европейским стандартом еще в 2003 г.

Однозначно трудно сказать, каким образом повышение содержания в стали серы связано с уменьшением количества КАНВ. Можно лишь предположить, что повышение содержания серы препятствует образованию CaO и, соответствен-

но, алюминатов кальция, являющихся основой КАНВ, а кальций связывается при этом преимущественно с серой. Об этом свидетельствует, например, величина константы равновесия реакции $CaS + [O] = CaO + [S]$, которая для чистых оксидов и сульфидов принимает вид $K = a_s/a_o$ и равна 28 при 1600 °С. Это соотношение может быть использовано для сравнения стабильности оксида и сульфида кальция. Например, в хорошо раскисленном алюминии металле при $a_o = 0,0002$ % сульфид кальция может существовать в виде суспензии в металле при $a_s = 0,005$ % [37].

Из указанного соотношения также следует, что можно получать чистую сталь по содержанию CaO (и КАНВ) не только за счет повышения в ней содержания серы, но и за счет снижения активности кислорода и его содержания на всех этапах возможного образования КАНВ — от сталеразливочного ковша до изложницы или кристаллизатора МНЛЗ. Последнее подтверждается данными работы [38]: содержание кислорода в металле плавов с низкой скоростью локальной коррозии (0,6–3,0 мм/год) находилось в пределах 0,0026–0,0035 %, в металле со скоростью коррозии больше 10 мм/год — 0,0045–0,0090 %. Поэтому для обеспечения высокой коррозионной стойкости труб необходимо совершенствование технологии выпечки (раскисление, модифицирование и др.) и разлива (защита металла от окисления и др.) в направлении получения минимальных концентраций кислорода в жидком и кристаллизующемся металле. Этот путь особенно важен, если мы хотим добиться

решения поставленной задачи без глубокой десульфурации металла.

Ранее металлурги полагали, что при снижении содержания водорода ниже критической концентрации — $2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ($1,78 \text{ ppm}$) — металл становится нечувствительным к дефектам типа флокены, и трещины вообще не будут беспокоить производителей. Эта точка зрения должна была получить подтверждение после внедрения способов вторичной металлургии, когда расплав подвергается дегазации в глубоком вакууме. Однако практика показала, что критическая концентрация водорода, менее которой в стали не проявляются волосовины, значительно ниже, чем первоначально предполагали, и скорее всего эта величина приближается к $0,5 \text{ ppm}$. Даже при содержании водорода в расплаве около $1,1$; $1,0$ и $0,8 \text{ ppm}$ в легированной стали появляются флокены и трещины. Влияние водорода на образование таких дефектов подтверждают данные микрографического и статистического анализа [39].

Снижение показателей коррозионной стойкости металла связано главным образом с аномально высокой подвижностью в металле водорода. При $20 \text{ }^\circ\text{C}$ коэффициент его диффузии в 10^{12} раз превосходит соответствующую величину для углерода или азота. В процессе кристаллизации растворимость водорода в железе и стали скачкообразно уменьшается и некоторое его количество может выделяться из металла, вызывая нарушения сплошности материала.

Такие пороки стали, как свищи, общая и центральная пористость, пятнистая ликвация, а иногда даже рослость слитков, и в особенности флокеночувствительность стали, снижение ее коррозионной стойкости, самым тесным образом связаны с величиной “скачка растворимости” водорода при том или ином аллотропическом превращении металла или затвердевании.

Развитие дефектов расслаивания и растрескивания металла происходит также вследствие диффузионно поступающего в него водорода в ходе его эксплуатации в агрессивных средах. Роль “металлургического” водорода, т. е. присутствующего в металле после металлургического передела, минимальна. По данным Т. Тетюевой и А. Иоффе [40] содержание водорода в трубной стали 20, 17Г1С, 12ГБЮ, отпускаемой потребителям, составляет $1,7$ – $4,5 \text{ ppm}$, а в металле после его эксплуатации (от 7 до 24 месяцев) возрастает до $4,4$ – $15,6 \text{ ppm}$. Содержание водорода в местах локальной коррозии металла почти в 3 раза больше, чем в металле, не контактирующем с нефтепродуктами.

Водород диффундирует к фронту развивающейся микротрещины. Атомы водорода концен-

трируются на ней и вызывают локальное охрупчивание металлической матрицы, снижая тем самым напряжение, необходимое для разрушения. Чем меньше сульфидов в объеме металла, тем больше атомов водорода остается в матрице и больше вероятность образования микротрещин и их развития до макротрещин.

Таким образом, вопросы целесообразности и необходимости глубокой десульфурации и обезводороживания стали для труб в ходе ее внепечной обработки неоднозначны и требуют дальнейшего изучения.

При оценке механизма воздействия серы и водорода на свойства стали необходимо учитывать значения коэффициентов термического расширения (КТР) неметаллических выделений [41]. Поля механических напряжений могут образоваться в процессе охлаждения в стальной матрице вокруг включений с малым КТР (глинозем, алюминаты кальция, шпинель). Включения с большим КТР (например, сульфиды марганца) образуют полости, которые заполняются диффундирующим водородом. Вероятность образования микротрещин, а в последующем макротрещин минимальна при условии совпадения величин КТР НВ и матрицы. Менее опасны в этом отношении оксиды марганца, кальция и оксисульфиды церия.

Уровень термических напряжений в стали вокруг оксисульфидных включений значительно ниже, чем глиноземистых включений, и вероятность образования трещин в металле, обработанном сплавом Si–Ca–Ce, минимальна [42]. Сульфидная оболочка служит демпфирующим элементом, предупреждающим образование микротрещин, источников развития коррозионных процессов.

В работе [23] показано, что обработка металла комплексным сплавом, содержащим кальций и РЗМ, позволяет решить проблему повышения коррозионной стойкости стали для труб. Присадка $0,03$ – $0,05 \text{ } \%$ Се вполне достаточна для связывания водорода и снятия опасных напряжений, вызываемых его выделением в дефектных участках решетки α -железа [43, 44].

В модифицированном металле алюминаты ЦЗМ и РЗМ, конкурируя с марганцем, взаимодействуют с серой. В реакции образования комплексного сульфида $\text{Ca}(\text{Mn})\text{S}$, обволакивающего обогащенные глиноземом алюминатные включения, принимает участие марганец и образуются оксисульфиды глобулярной формы с коэффициентом деформации, совпадающим с аналогичным параметром матрицы. При этом на границе металл – включение не возникает термических напряжений и полостей, разделяющих включения с матрицей. Сталь, обработанная комплек-

сом активных элементов, становится изотропной и обладает высокими механическими и эксплуатационными характеристиками.

Высокая способность РЗМ к поглощению водорода, термическая стойкость гидридов, изменение природы химических связей в области существования гидридов открывают возможности повышения коррозионной стойкости стали и снижения флокочувствительности металла без применения специальных термообработок.

Существующая связь между водородом и серой и необходимость образования в металле НВ, не создающих термических напряжений в стали, должны учитываться при разработке технологии выплавки и внепечной обработки стали различного сортамента. Чтобы предотвратить развитие процессов коррозии, необходимо обеспечить в металле образование мелких, равномерно распределенных в объеме включений алюминатов кальция и церия в сульфидной оболочке.

Для решения этой задачи необходимо:

- производить модифицирование металла при содержании серы в пределах 0,007–0,012 %;
- осуществлять обработку металла комплексными модификаторами, содержащими ЩЗМ и РЗМ.

Введение РЗМ в состав комплексных модификаторов позволяет решить многие проблемы повышения качества металла. Однако РЗМ в жидком металле без ЩЗМ приводят к появлению скоплений НВ в металле, дефектов типа “цериевая неоднородность”. Комплексное модифицирование позволяет повысить усвоение РЗМ и расширить их действие. При этом указанные металлы могут участвовать не только в процессах модифицирования, но и воздействовать на сталь как микролегирующий элемент.

Микролегирование металла различного назначения комплексными сплавами позволяет свести к минимуму вредное влияние цветных металлов. По мнению В.В. Лунева и В.В. Аверина [45], РЗМ с цветными металлами образуют устойчивые химические соединения с высокой температурой плавления и обеспечивают устранение межкристаллитной низко- и высокотемпературной хрупкости. При остаточном содержании в стали 0,06–0,08 % Се коэффициенты ликвации цветных металлов снижаются в 2,9–5,2 раза. При этом в 1,3–1,6 раза увеличивается скорость кристаллизации и, как следствие, подавляется процесс дефектообразования в литой стали. Присадка в жидкий металл комплексных модификаторов может способствовать более равномерному распределению в металле цветных примесей и снижению их вредного влияния на качество готовой продукции.

Анализ зависимостей, полученных в работе [46], дает возможность заключить, что даже в наиболее жестких коррозионно-активных условиях после пяти лет испытаний разрушение металла, модифицированного иттрием, церием, барием и кальцием, в 3 раза меньше по сравнению с интенсивностью разрушения стали, не содержащей указанные элементы. Полученные математические модели удобны для инженерных расчетов и прогнозных оценок, которые подтверждают возможность повышения срока службы нефтепроводов в условиях Западной Сибири в 2–3 раза, т. е. до 10–15 лет.

Таким образом, повышения длительности эксплуатации труб можно добиться не только за счет снижения концентрации в металле вредных примесей, включая серу и водород, но и за счет нейтрализации их влияния вследствие присадки в жидкий расплав щелочно- и редкоземельных элементов.

Микронеоднородность жидкого металла определяет качество готового изделия [47]. На микронеоднородность расплава воздействуют:

- чистота по примесям цветных металлов;
- технологическая предыстория шихтовых материалов и легирующих сплавов;
- технология термовременной обработки расплава (величина и продолжительность перегрева, скорость снятия перегрева);
- перемешивание расплава каким-либо способом;
- состав и технология обработки шлаком;
- место ввода, количество и состав модифицирующих добавок.

Обработка стали комплексным модификатором МКМ может сократить затраты на термовременную обработку, снизить требования по содержанию цветных примесей в исходной шихте. При этом металлургическое качество металла и механические свойства металлоизделий могут быть выше, чем при существующей технологической схеме.

Вследствие снижения микронеоднородности при обработке стали сплавами с РЗМ и ЩЗМ можно:

- сократить количество и продолжительность технологических операций при внепечной обработке расплава и отливке слитков;
- снизить требования к качеству шихтовых материалов, включая требования к содержанию примесей цветных металлов;
- сократить время противоблоксной обработки;
- повысить технологическую пластичность при термомеханической обработке и уменьшить продолжительность обработки;

– снизить температуру и сократить время термической обработки;

– обеспечить величину зерна в толстых поковках (более 400 мм) из аустенитных сталей.

Модифицирование, как и термовременная обработка, изменяет структуру расплава и тем самым влияет на величину переохлаждения, скорость кристаллизации и поверхностное натяжение. Кроме того, активные элементы-модификаторы являются поверхностно-активными элементами и воздействуют на рост первичных кристаллов, определяя степень их дисперсности, дендритных ячеек и междендритных областей. Требуемый балл зерна — не крупнее балла 3 в аустенитных сталях, не имеющих полиморфных превращений. Ввод РЗМ и ЩЗМ в сталь является определяющим фактором в сочетании с оптимизацией термомодеформационной обработки сверхкрупных поковок. Повышение чистоты металла по НВ благоприятно сказывается на технологической пластичности металла.

Использование комплексных модификаторов позволяет принципиально решить проблему качества крупногабаритных поковок и заготовок, в том числе и получаемых из слитков массой до 420 т. Применение МКМ с кальцием, барием и стронцием в ходе внепечной обработки стали вместо кальцийсодержащего сплава позволяет:

– снизить загрязненность металла НВ, включая коррозионно-активные:

– снять вопросы затягивания сталеразливочного канала в ходе разливки металла;

– снизить дефектность продукции, выявляемой при ультразвуковом контроле;

– повысить усвоение кальция и стабильность получаемых концентраций в металле.

Достижение этих результатов связано с высокой химической активностью ЩЗМ. При этом модифицирующая способность, например стронция, в 17 раз превышает аналогичный показатель для кальция, а модифицирующая способность бария почти на три порядка больше, чем кальция [48, 49].

В случае применения вместо СК30 МКМ отмечается снижение его фактического расхода, например, проволоки с кальцием и барием на 38,5 %, а стоимости обработки на 11 %. Применение INSTEEL с кальцием, барием и стронцием позволяет снизить эти показатели на 56 и 21 % соответственно.

Эффективность комплексных МКМ подтверждена богатым опытом их промышленного применения. Примеры применения различных композиций модификаторов в производстве различных марок стали приведены во второй части статьи.

Выводы

1. Показано, что замена при внепечной обработке стали силикокальция комплексными сплавами, обладающими более высокой раскислительной и модифицирующей способностью, позволяет решать задачу формирования наименее “вредных” глобулярных НВ, в минимальной степени влияющих на снижение показателей готовой продукции.

2. Повышения длительности эксплуатации металлоизделий можно добиваться не только за счет снижения концентрации в металле серы и водорода, но и нейтрализации их влияния вследствие присадки в жидкий расплав щелочно-редкоземельных элементов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zhao Ke-wen, Zeng Jian-hua, Wang Xin-Hua. Nonmetallic inclusion control of 350 km/h high speed rail steel // Journal of Iron and Steel Research International. 2009. V. 16. № 3. P. 20–26.
2. Губенко С.И. Трансформация неметаллических включений в стали. — М.: Metallurgy, 1991. — 224 с.
3. Генезис формирования неметаллических включений при кристаллизации / В.И. Явойский, С.А. Близнюков, Л.С. Горохов и др. // Исследование и пути совершенствования процессов производства стали. — М.: Metallurgy, 1970. С. 4–17.
4. Близнюков А.С., Лузгин В.П., Близнюков С.А. Электрохимическое определение термовременной природы оксидных включений и ее влияние на механические свойства стали // Физико-химические основы металлургических процессов: Научные сообщения Десятой Всесоюзной конф. — М.: Черметинформация, 1991. Часть I. С. 169, 170.
5. Новокщёнова С.М., Свешникова Г.А., Юнакова И.В., Гулей Г.Г. Влияние неметаллических включений на горячую технологическую пластичность стали и сплавов // Сталь и неметаллические включения: темат. отрасл. сб. № 3. — М.: Metallurgy, 1978. С. 84–94.
6. Nagata K., Tanabe J., Goto K.S. Activity of components in oxide melts CaO–Al₂O₃ // Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan. 1990. V. 1. P. 217–224.
7. Fujisawa T., Yamauchi C., Sakao A. Thermodynamics of liquid CaO, Al₂O₃ // Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan. 1990. V. P. 201–208.

8. Rog G., Kozłowska-Rog A., Zakula-Sokol K. Thermodynamic functions of calcium aluminate // *Chem. Thermodyn.* 1993. V. 25. № 7. P. 807–810.
9. Adamkovicova K., Rosa L., Porvas S., Proks I. Chemical and phase equilibria in the CaO–Al₂O₃ system // *Chem. Papers.* 1985. V. 39. № 1. P. 3–13.
10. Allibert M., Chatillon C., Jacob K.T., Lourtan R. Thermodynamic properties of CaO–Al₂O₃ liquid solution // *Amer. Ceram. Soc.* 1981. V. 64. № 5. P. 307–314.
11. Чемякова Т.Ю., Удалов Ю.П. К вопросу о характере диаграмм состояния системы CaO–Al₂O₃ // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1974. Т. 10. № 12. С. 2191–2193.
12. Nurse R.W., Welch J.H., Majumdar A.J. The CaO–Al₂O₃ system in a moisture-free atmosphere // *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1965. V. 64. № 9. P. 409–418.
13. Rein R.H., Chipman J. Activities in liquid slags CaO–Al₂O₃ // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1965. V. 233. № 2. P. 415–425.
14. Sharma R.A., Richardson F.D. Thermodynamic study of CaO–Al₂O₃ liquid slags // *Iron and Steel Inst.* 1961. V. 198. № 4. P. 386–390.
15. Голубцов В.А., Шуб Л.Г., Усманов Р.Г. и др. Использование комплексных барийсодержащих модификаторов для улучшения качества колесного металла // *Сталь.* 2009. № 12. С. 17–22.
16. Голубцов В.А., Рябчиков И.В. Пути снижения вероятности затягивания сталеразливочных стаканов при разливке стали // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации.* 2011. № 12. С. 50–53.
17. Кусано Е., Каваяти Ю., Кадзусима М. и др. Технология обработки специальных сталей кальцием // *Новости черной металлургии за рубежом.* 1996. № 1. С. 64–66.
18. Дюдкин Д.А. Особенности комплексного воздействия кальция на свойства жидкой и твердой стали // *Сталь.* 1999. № 1. С. 20–25.
19. Виноградов В.В., Фетисов А.А., Жучков В.И. Улучшение качества и разливаемости металла путем совершенствования технологии его раскисления при выпечной обработке // *Металлург.* 2003. № 10. С. 45–47.
20. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 3 / Н.А. Горопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др. — Л.: Наука, 1972. — 448 с.
21. Рябчиков И.В., Панов А.Г., Корниенко А.Э. О качественных характеристиках модификаторов // *Сталь.* 2007. № 6. С. 18–22.
22. Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Усманов Р.Г. Микрокристаллические комплексные модификаторы в производстве стали. — Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2017. — 137 с.
23. Голубцов В.А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи. — Челябинск, 2006. — 423 с.
24. Бакин И.В., Шабурова Н.А., Рябчиков И.В. и др. Экспериментальное исследование рафинирования и модифицирования стали сплавами Si–Ca, Si–Sr и Si–Ba // *Сталь.* 2019. № 8. С. 14–18.
25. Ершов Г.С., Позняк Л.А. Структурообразование и формирование свойств сталей и сплавов. — Киев: Наукова Думка, 1993. — 386 с.
26. Михеева В.И., Костенко М.Е. Гидриды редкоземельных металлов // *Успехи химии.* 1960. Т. XXIX. Вып. 1. С. 55–75.
27. Воробьев Н.И., Токовой О.К., Мокринский А.В. и др. Влияние содержания серы и неметаллических включений в стали на флоконообразование в крупных поковках // *Изв. вузов. Черная металлургия.* 2004. № 2. С. 18–20.
28. Дерябин А.А., Горшенин Г.И., Матвеев В.В., Бальян В.Ж. Влияние химического состава металла на содержание водорода и флоконочувствительность рельсовой стали // *Электрометаллургия.* 2003. № 9. С. 10–18.
29. Kameda J., McManon C.J. Solute segregation and hydrogen-induced intergranular fracture in an alloy steel // *Metall. Transaction.* 1983. V. 14A. № 5. P. 903–911.
30. Speich G.R., Spitig W.A. Effect of volume fraction and shape of sulfide inclusion on through-thickness ductility and impact energy of high-strength 4340 plate steel // *Metal. Transaction.* 1982. V. 13A. № 12b. P. 2239–2258.
31. Хироти О., Тосихиро С., Того К. О механизме образования глиноземистых скоплений в расплавленном металле // *Trans. Iron and Steel Institute of Japan.* 1975. V. 15. № 7. P. 371–379.
32. О принципах производства стали для труб с повышенной коррозионной стойкостью / В.А. Голубцов, Л.Л. Тихонов, В.Е. Рошин и др. // Темат. сб. науч. трудов: материалы Всероссийской конференции “Проблемы и пути развития трубной промышленности в свете реализации закона РФ “О техническом регулировании”, 19 сентября 2003 г. ОАО “РосНИТИ”. — Екатеринбург: АМБ, 2004. — 295 с.
33. Филиппов Г.А., Родионова И.Г., Бакланова О.Н. и др. Коррозионная стойкость стальных трубопроводов // *Технология металлов.* 2004. № 2. С. 24–27.
34. Разработка рекомендаций по освоению производства в ОАО “Северский трубный завод” стальных труб повышенной стойкости против локальной коррозии путем обеспечения необходимого уровня чистоты по коррозионно-активным неметаллическим включениям и оптимизации ее микроструктуры / А.И. Зайцев, И.Г. Родионова, О.Н. Бакланова и др. // Сб. “Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях”. — М.: Металлургия, 2005. — 151 с.
35. Голубцов В.А., Воронин А.А., Тихонов Л.Л. Решение проблемы повышения коррозионной стойкости стали для труб в сталеплавильном производстве // *Трубопроводный транспорт.* 2005. № 2. С. 30–35.
36. Шур Е.А., Трушевский С.М. Влияние неметаллических включений на разрушение рельсов и рельсовой стали // Сб. “Неметаллические включения в рельсовой стали”. — Екатеринбург: ГНЦ РФ ОАО УИМ, 2005. — 151 с.
37. Олетт М., Гателле К. Влияние добавок кальция, магния или РЗМ на чистоту стали // *Чистая сталь: сб. науч. тр. / Пер. с англ.* — М.: Металлургия, 1987. С. 128–143.
38. К вопросу о составе и свойствах коррозионно-активных неметаллических включений в трубных сталях, механизмах влияния на коррозию / И.Г. Родионова, О.Н. Бакланова, А.И. Зайцев и др. // Сб. “Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях”. — М.: Металлургия, 2005. — 184 с.
39. Яндос Ф. Повышение технологических свойств и микрочистоты стали для крупных поковок ответственного назначения с использованием выпечной рафинировки // *Электрометаллургия.* 2007. № 7. С. 23–27.
40. Тетюева Т., Иоффе А. Исследование причин преждевременного выхода из строя стальных нефтегазопроводных труб // *Научно-технический вестник ЮКОС.* 2003. № 8. С. 2–8.

41. Куслицкий А.Б. Неметаллические включения и усталость стали. — М.: Техника, 1976. — 128 с.
42. Спектор Я.И., Лященко В.П., Самсонов А.Н. Исследование усталостных микротрещин у неметаллических включений // Сталь и неметаллические включения: темат. отрасл. сб. № 4. МЧМ СССР. — М.: Metallurgiya, 1980. С. 30–38.
43. Белов Б.Ф., Троцан А.И., Крейденко Ф.С. Снижение флокеночувствительности конструкционной стали, микролегированной церием // Metallurg. 2004. № 9. С. 40, 41.
44. Белов Б.Ф., Троцан А.И., Бродецкий И.Л. и др. Повышение флокеностойкости стали при микролегировании церием // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2007. № 9. С. 37, 38.
45. Лунев В.В., Аверин В.В. Сера и фосфор в стали. — М.: Metallurgiya, 1988. — 256 с.
46. Макаренко В.Д., Шатило С.П. Влияние неметаллических включений на хладостойкость и коррозионную стойкость трубных сталей нефтяного назначения // Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях: сб. тр. научно-практического семинара, г. Череповец. — М.: Metallurgizdat, 2005. С. 172–182.
47. Жидкая сталь / Е.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов и др. — М.: Metallurgiya, 1984. — 208 с.
48. Гаврилин И.В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. — Владимир: Изд-во Владимирского гос. ун-та, 2000. — 260 с.
49. Дерябин А.А., Берестов Е.Ю. К вопросу о механизме модифицирования стали щелочноземельными металлами // Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы XIII Международной конф. — Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 2007. Ч. 1. С. 187–191.

Поступила 13 декабря 2020 г.

REFERENCES

1. Zhao Ke-wen, Zeng Jian-hua, Wang Xin-Hua. Nonmetallic inclusion control of 350 km/h high speed rail steel. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2009, vol. 16, no. 3, pp. 20–26.
2. Gubenko S.I. *Transformatsiya nemetallicheskih vklyuchenii v stali* [Transformation of nonmetallic inclusions in steel]. Moscow: Metallurgiya, 1991, 224 p. (In Russ.).
3. Yavoiskii V.I., Bliznyukov S.A., Gorokhov L.S. etc. *Genezis formirovaniya nemetallicheskih vklyuchenii pri kristallizatsii* [Genesis of nonmetallic inclusions forming during crystallization]. *Issledovanie i puti sovershenstvovaniya protsessov proizvodstva stali* [Study and ways of perfection of steel production processes]. Moscow: Metallurgiya, 1970, pp. 4–17. (In Russ.).
4. Bliznyukov A.S., Luzgin V.P., Bliznyukov S.A. *Elektrokhimicheskoe opredelenie termovremennoi prirody oksidnykh vklyuchenii i ee vliyanie na mekhanicheskie svoystva stali* [Electrochemical determination of temperature-time nature of oxide inclusions and its influence on steel mechanical properties]. *Fiziko-khimicheskie osnovy metallurgicheskikh protsessov: Nauchnye soobshcheniya Desyatoi Vsesoyuznoi konf.* [Physical and chemical foundations of metallurgical processes: Scientific reports of the Tenth All-Union Conf.]. Moscow: Chernetinformatsiya, 1991, Chast' I, pp. 169, 170. (In Russ.).
5. Novokshchenova S.M., Sveshnikova G.A., Yunakova I.V., Gulei G.G. *Vliyanie nemetallicheskih vklyuchenii na goryachuyu tekhnologicheskuyu plastichnost' stali i splavov* [Influence of nonmetallic inclusions on hot technological plasticity of steel and alloys]. *Stal' i nemetallicheskie vklyucheniya: temat. otrasl. sb. № 3* [Steel and nonmetallic inclusions: Subject industry collection no. 3]. Moscow: Metallurgiya, 1978, pp. 84–94. (In Russ.).
6. Nagata K., Tanabe J., Goto K.S. Activity of components in oxide melts CaO–Al₂O₃. *Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan*, 1990, vol. 1, pp. 217–224.
7. Fujisawa T., Yamauchi C., Sakao A. Thermodynamics of liquid CaO, Al₂O₃. *Proc. VI Int. Iron and Steel Congr. Nagaya, Japan*, 1990, vol. 1, pp. 201–208.
8. Rog G., Kozłowska-Rog A., Zakula-Sokol K. Thermodynamic functions of calcium aluminate. *Chem. Thermodyn.*, 1993, vol. 25, no. 7, pp. 807–810.
9. Adamkovicova K., Rosa L., Porvas S., Proks I. Chemical and phase equilibria in the CaO–Al₂O₃ system. *Chem. Papers*, 1985, vol. 39, no. 1, pp. 3–13.
10. Allibert M., Chatillon C., Jacob K.T., Lourtan R. Thermodynamic properties of CaO–Al₂O₃ liquid solution. *Amer. Ceram. Soc.*, 1981, vol. 64, no. 5, pp. 307–314.
11. Chemekova T.Yu., Udalov Yu.P. About character of diagrams of state of CaO–Al₂O₃ system. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1974, vol. 10, no. 12, pp. 2191–2193. (In Russ.).
12. Nurse R.W., Welch J.H., Majumdar A.J. The CaO–Al₂O₃ system in a moisture-free atmosphere. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 1965, vol. 64, no. 9, pp. 409–418.
13. Rein R.H., Chipman J. Activities in liquid slags CaO–Al₂O₃. *Trans. Met. Soc. AIME*, 1965, vol. 233, no. 2, pp. 415–425.
14. Sharma R.A., Richardson F.D. Thermodynamic study of CaO–Al₂O₃ liquid slags. *Iron and Steel Inst.*, 1961, vol. 198, no. 4, pp. 386–390.
15. Golubtsov V.A., Shub L.G., Usmanov R.G. etc. Application of complex barium-containing modifiers for improving quality of wheel metal. *Stal'*, 2009, no. 12, pp. 17–22. (In Russ.).
16. Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V. Ways to decrease probability of casting nuzzles sculling at steel casting. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2011, no. 12, pp. 50–53. (In Russ.).
17. Kusano E., Kavauti Yu., Kadzusima M. etc. Technology of special steels treatment by calcium. *Novosti chernoii metallurgii za rubezhom*, 1996, no. 1, pp. 64–66. (In Russ.).
18. Dyudkin D.A. Peculiarities of comprehensive impact of calcium on properties of liquid and hard steel. *Stal'*, 1999, no. 1, pp. 20–25. (In Russ.).

19. Vinogradov V.V., Fetisov A.A., Zhuchkov V.I. Improving quality and castability of metal by perfection of the technology of its deoxidation at ladle treatment. *Metallurg*, 2003, no. 10, pp. 45–47. (In Russ.).
20. Toropov N.A., Barzakovskii V.P., Lapin V.V. etc. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh system. Vyp. 3* [Diagrams of silicate systems state. Ed. 3]. Leningrad: Nauka, 1972, 448 p. (In Russ.).
21. Ryabchikov I.V., Panov A.G., Kornienko A.E. About quality characteristics of modifiers. *Stal'*, 2007, no. 6, pp. 18–22. (In Russ.).
22. Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Usmanov R.G. *Mikrokristallicheskie kompleksnye modifikatory v proizvodstve stali* [Microcrystalline complex modifiers in steel production]. Chelyabinsk: Izdatel'skii tsentr YuUrGU, 2017, 137 p. (In Russ.).
23. Golubtsov V.A. *Teoriya i praktika vvedeniya dobavok v stal' vne pechi* [Theory and practice of introduction of additives in steel outside furnace]. Chelyabinsk, 2006, 423 p. (In Russ.).
24. Bakin I.V., Shaburova N.A., Ryabchikov I.V. etc. Experimental study of steel refining and modifying by alloys Si–Ca, Si–Sr и Si–Ba. *Stal'*, 2019, no. 8, pp. 14–18. (In Russ.).
25. Ershov G.S., Poznyak L.A. *Strukturoobrazovanie i formirovanie svoystv staley i splavov* [Structure and properties formation of steel and alloys]. Kiev: Naukova Dumka, 1993, 386 p. (In Russ.).
26. Mikheeva V.I., Kostenko M.E. Hydrides of rare earth metals. *Uspekhi khimii*, 1960, vol. XXIX, no. 1, pp. 55–75. (In Russ.).
27. Vorob'ev N.I., Tokovoi O.K., Mokrinskii A.V. etc. Effect of sulphur and nonmetallic inclusions content in steel on flake formation in large ingots. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*, 2004, no. 2, pp. 18–20. (In Russ.).
28. Deryabin A.A., Gorshenin G.I., Matveev V.V., Bal'yan V.Zh. Effect of chemical composition of metal on content of hydrogen and flake sensitivity of rail steel. *Elektrometallurgiya*, 2003, no. 9, pp. 10–18. (In Russ.).
29. Kameda J., McManon C.J. Solute segregation and hydrogen-induced intergranular fracture in an alloy steel. *Metall. Transaction*, 1983, vol. 14A, no. 5, pp. 903–911.
30. Speich G.R., Spitzig W.A. Effect of volume fraction and shape of sulfide inclusion on through-thickness ductility and impact energy of high-strength 4340 plate steel. *Metal. Transaction*, 1982, vol. 13A, no. 12b, pp. 2239–2258.
31. Hiroti O., Toshiro S., Togo K. About mechanism of aluminous clusters formation in melted metal. *Trans. Iron and Steel Institute of Japan*, 1975, vol. 15, no. 7, pp. 371–379.
32. Golubtsov V.A., Tikhonov L.L., Roshchin V.E., Tetyueva T.V., Voronin A.A. *O printsipakh proizvodstva stali dlya trub s povyshennoi korrozionnoi stoikost'yu* [About principles of steel production for pipes with increased corrosion resistance]. *Temat. sb. nauch. trudov: materialy Vserossiiskoi konferentsii "Problemy i puti razvitiya trubnoi promyshlennosti v svete realizatsii zakona RF "O tekhnicheskoy regulirovani"*, 19 sentyabrya 2003 g. OAO "RosNITI" [Subject col. of transactions: materials of All-Russia conference "Problems and ways of development of pipe industry according to RF law "About technical control" realization, September 19, 2003 OJSC "RosNITI"]. Ekaterinburg: AMB, 2004, 295 p. (In Russ.).
33. Filippov G.A., Rodionova I.G., Baklanova O.N. etc. Corrosion resistance of steel pipe lines. *Tekhnologiya metallov*, 2004, no. 2, pp. 24–27. (In Russ.).
34. Zaitsev A.I., Rodionova I.G., Baklanova O.N. etc. *Razrabotka rekomendatsii po osvoeniyu proizvodstva v OAO "Severskii trubnyi zavod" stal'nykh trub povyshennoi stoikosti protiv lokal'noi korrozii putem obespecheniya neobkhodimogo urovnya chistoty po korrozionno-aktivnym nemetallicheskim vklyucheniya i optimizatsii ee mikrostruktury* [Elaboration of recommendations on mastering of production of steel pipes of increased resistivity against local corrosion at OJSC "Seversky pipe plant" by ensuring necessary cleanness level on corrosion-active nonmetallic inclusions and optimization of its structure]. *Sb. "Korrozionno-aktivnye nemetallicheskie vklyucheniya v uglerodistykh i nizkolegirovannykh stalyakh"* [Col. "Corrosion-active nonmetallic inclusions in carbon and low alloyed steels"]. Moscow: Metallurgiya, 2005, 151 p. (In Russ.).
35. Golubtsov V.A., Voronin A.A., Tikhonov L.L. Solving of a problem of increasing steel corrosion resistance for pipes in steelmaking. *Truboprovodnyi transport*, 2005, no. 2, pp. 30–35. (In Russ.).
36. Shur E.A., Trushevskii S.M. *Vliyaniya nemetallicheskiy vklyuchenii na razrushenie rel'sov i rel'sovoi stali* [Effect of nonmetallic inclusions on rails and rail steel destruction]. *Sb. "Nemetallicheskie vklyucheniya v rel'sovoi stali"* [Col. "Nonmetallic inclusions in rail steel"]. Ekaterinburg: GNTs RF OAO UIM, 2005, 151 p. (In Russ.).
37. Olett M., Gatel'e K. *Vliyaniya dobavok kal'tsiya, magniya ili RZM na chistotu stali* [Effect of calcium, magnesium or REM additives on steel cleanness]. *Chistaya stal': sb. nauch. tr.* [Sat. scientific works. "Clean Steel"]. Moscow: Metallurgiya, 1987, pp. 128–143. (In Russ.).
38. Rodionova I.G., Baklanova O.N., Zaitsev A.I. etc. *K voprosu o sostave i svoystvakh korrozionno-aktivnykh nemetallicheskiy vklyuchenii v trubnykh stalyakh, mekhanizmakh vliyaniya na korroziyu* [Regarding composition and properties of corrosion-active nonmetallic inclusions in pipe steels, mechanisms of influence on corrosion]. *Sb. "Korrozionno-aktivnye nemetallicheskie vklyucheniya v uglerodistykh i nizkolegirovannykh stalyakh"* [Col. "Corrosion-active nonmetallic inclusions in carbon and low alloyed steels"]. Moscow: Metallurgiya, 2005, 184 p. (In Russ.).
39. Yandos F. Increasing technological properties and micro-cleanness of steel for large ingots of critical application by application ladle treatment. *Elektrometallurgiya*, 2007, no. 7, pp. 23–27. (In Russ.).
40. Tetyueva T., Ioffe A. Study of reasons of premature failure of steel oil-gas line pipes. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik YuKOS*, 2003, no. 8, pp. 2–8. (In Russ.).
41. Kuslitskii A.B. *Nemetallicheskie vklyucheniya i ustalost' stali* [Nonmetallic inclusions and steel fatigue]. Moscow: Tekhnika, 1976, 128 p. (In Russ.).
42. Spektor Ya.I., Lyashchenko V.P., Samsonov A.N. *Issledovanie ustalostnykh mikrotreshchin u nemetallicheskiy vklyuchenii* [Study of fatigue micro cracks in nonmetallic inclusions]. *Stal' i nemetallicheskie vklyucheniya: temat. otrasl. sb. № 4. MChM SSSR* [Steel and nonmetallic inclusions: Subject industry col. no. 4, Min. of steel industry of USSR]. Moscow: Metallurgiya, 1980, pp. 30–38. (In Russ.).
43. Belov B.F., Trotsan A.I., Kreidenko F.S. Decreasing of flake sensitivity of structure steel, microalloyed by cerium. *Metallurg*, 2004, no. 9, pp. 40, 41. (In Russ.).
44. Belov B.F., Trotsan A.I., Brodetskii I.L. etc. Increase of steel flake resistivity at microalloying by cerium. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2007, no. 9, pp. 37, 38. (In Russ.).