

## ВНЕПЕЧНАЯ ОБРАБОТКА КОМПЛЕКСНЫМИ СПЛАВАМИ С ЩЗМ – ЭКОНОМИЧНЫЙ СПОСОБ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА СТАЛИ

И. В. Рябчиков<sup>1</sup>, И. В. Бакин<sup>1</sup>, В. Г. Мизин<sup>2</sup>,  
В. В. Новокрещенов<sup>1</sup>, В. А. Голубцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ООО НПП Технология, NPP Group (г. Челябинск, Россия),  
<sup>2</sup> (г. Москва, Россия)

Результаты лабораторных и промышленных исследований внепечной обработки конструкционной стали двойными и многокомпонентными сплавами на основе кремния с щелочноземельными металлами (ЩЗМ) показали снижение микронеоднородности жидкого металла, загрязненности неметаллическими включениями (НВ), формирование мелких оксисульфидных НВ, получение более однородной и измельченной структуры стали. Наиболее эффективными признаны комплексные сплавы со стронцием, обеспечивающие высокие показатели хладостойкости и коррозионной стойкости стали.

**Ключевые слова:** силикокальций, феррокальций, комплексные сплавы с ЩЗМ, микронеоднородность жидкой стали, термовременная обработка, модифицирование, неметаллические включения, коррозионная стойкость, ударная вязкость, низкие температуры.

В решении проблемы улучшения качества стали важное место занимает обоснованный выбор раскислителей и модификаторов, применяемых в ходе внепечной обработки стали. В практике сталеплавильного производства широко применяется технология, при которой сталь раскисляется алюминием, после чего проводится модифицирующая обработка кальцийсодержащим материалом (силикокальций, феррокальций и др.). Можно утверждать, что с помощью только кальция и алюминия трудно осуществить глубокое рафинирование и модифицирование жидкого металла. Решение проблемы следует искать в сфере производства и применения комплексных сплавов, содержащих наряду с кальцием стронций, барий и другие щелочноземельные металлы (ЩЗМ) [1]. Использование этих сплавов позволяет отказаться от дорогостоящих технологических операций, направленных на достижение аналогичного эффекта, например от термовременной обработки жидкой стали (ТВО).

Известно [2], что качество готового изделия в значительной степени зависит от микронеоднородности жидкого металла. На микронеоднородность расплава влияют примеси тяжелых цветных металлов, предистория шихтовых материалов и легирующих сплавов и технология ТВО расплава, т. е. величина и продолжительность перегрева.

Параметры ТВО разных сталей различаются, но в любом случае при их определении ориентируются на то, что в жидких металлах оптимальным значениям температуры перегрева металла соответствуют структурные превращения в расплавах и максимальные служебные характеристики твердого материала. Для сплавов на основе железа эти температуры соответствуют диапазонам 1620–1640 и ~1700–1720 °С [3].

Растворы ЩЗМ в жидком железе имеют ярко выраженное положительное отклонение от идеальных рас-

творов, которое увеличивается от Са к Ва [4, 5]. Так, по данным [4], теплота образования для сплавов Fe–Са, Fe–Sr и Fe–Ва составляет 128, 185 и 212 кДж/моль. Это положение можно сформулировать иначе: атомы кальция, стронция и бария взаимодействуют с железом, отталкиваясь друг от друга и оказывая на металлический расплав возмущающее действие, которое распространяется на всю массу обрабатываемой стали [6].

В соответствии с представлениями о внутренней адсорбции в жидкости [7] ЩЗМ, как горофильные примеси, сосредотачиваются в разупорядоченной зоне расплава. При этом они тормозят процессы образования кластеров в расплаве, в результате размеры кластеров уменьшаются, их ассоциация в зародыши затрудняется [8]. В связи с этим можно полагать, что обработка жидкой стали комплексом ЩЗМ, как и ТВО, сопровождается формированием более равновесного состояния системы. Поскольку размер равновесных кластеров меньше, чем до введения ЩЗМ, то кристаллизация металла начинается при большем переохлаждении расплава, а это способствует измельчению зеренной структуры стали и повышению физико-механических свойств металлоизделий.

Наряду с термодинамическим фактором важную роль играет кинетика процесса. Большая контактная поверхность жидкого металла с газообразным стронцием приводит к активному перемешиванию расплава. В результате наиболее полно реализуются физические и химические свойства комплекса ЩЗМ при обработке жидкой стали.

Как известно [9], ЩЗМ обладают химической и физической активностью. Первая характеризует термодинамическую устойчивость образующихся соединений, тогда как вторая – способность (готовность) элемента вступать в химическую реакцию. Параметром химической активности может быть теплота об-

**Таблица 1.** Теплота образования оксидов при 1873 К и потенциала ионизации атома

| Оксид | –ΔН, кДж/моль | М → М <sup>2+</sup> , кДж/моль |
|-------|---------------|--------------------------------|
| CaO   | 780,2         | 1734,7                         |
| SrO   | 721,1         | 1613,7                         |
| BaO   | 557,0         | 1467,9                         |

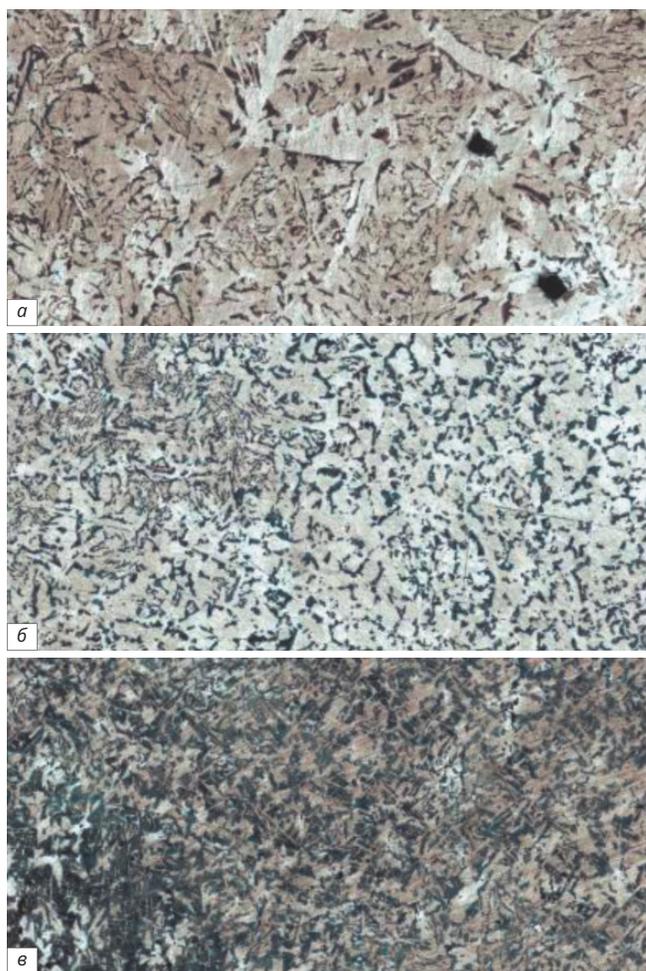
разования соединения, параметром физической – потенциал ионизации атома: чем меньше, тем активнее металл. По отношению к кислороду химическая активность от кальция к барию снижается, физическая активность – наоборот, повышается (табл. 1).

Из табл. 1 следует, что комплексные сплавы, содержащие ЩЗМ с максимальной физической и химической активностью, могут быть наиболее эффективны при раскислении и модифицировании стали. Это подтверждают экспериментальные исследования, в которых металл обрабатывали двойными и многокомпонентными сплавами. Раскисление металла алюминием и силикокальцием приводит к образованию алюминатов кальция, являющихся основой для формирования в стали коррозионно-активных неметаллических включений (НВ). При прочих равных условиях в отличие от силикокальция обработка стали сплавами Si–Sr и Si–Ba сопровождается не только раскислением, но и десульфурацией металла, формированием в нем более мелких НВ, получением более однородной (Si–Ba) и измельченной (Si–Sr) структуры [10]. Близкие результаты получены в работе [11].

С целью подтверждения полученных результатов в индукционной печи с набивным магнезитовым тиглем провели три плавки трубной стали 09Г2С. Металлический расплав обрабатывали двухкомпонентными сплавами СК30, ФС65Ba32 и ССт20 без предварительного раскисления алюминием. Модификатор задавали в расплав с помощью графитового колокольчика. Температура обработки – 1560–1600 °С.

Из залитого модельного блока вырезали образцы для металлографического анализа (рис. 1).

В табл. 2 приведены данные по чистоте опытного металла средней ( $S_{\text{сред.}}$ ) и максимальной ( $S_{\text{max}}$ ) площади зерна.

**Рис. 1.** Структура стали 09Г2С, обработанного сплавами: а – СК30; б – ФС65Ba32; в – ССт20

В результате анализа микроструктуры модифицированной стали (табл. 2, рис. 2) можно сделать вывод, что использование ФС65Ba32 и ССт20 позволяет исключить выделение ферритной фазы в виде больших иглообразных включений (видманштеттовой структуры). Обработка стали стронцийсодержащим сплавом позволила получить более мелкую зеренную структуру и наибольшую чистоту по НВ.

Для оценки влияния комплексных сплавов с ЩЗМ на загрязненность металла НВ проведена серия пла-

**Таблица 2.** Влияние вида модификатора на загрязненность металла и величину зерна

| Марка    | $S_{\text{сред.}}$ , мкм <sup>2</sup> | Δ, % | $S_{\text{max}}$ , мкм <sup>2</sup> | Неметаллические включения, % |          |         |       | Δ, %  |
|----------|---------------------------------------|------|-------------------------------------|------------------------------|----------|---------|-------|-------|
|          |                                       |      |                                     | оксиды                       | силикаты | нитриды | всего |       |
| СК30     | 623,99                                | –    | 45049,6                             | 0,19                         | 0,04     | 0,12    | 0,38  | –     |
| ФС65Ba32 | 647,66                                | –3,8 | 31757,5                             | 0,47                         | 0,07     | 0,15    | 0,71  | –87,2 |
| ССт20    | 521,08                                | 16,5 | 18780,9                             | 0,19                         | 0,03     | 0,05    | 0,28  | 26,5  |

**Таблица 3.** Химический состав и расход используемых модификаторов

| Модификатор | Al   | Si   | Ca   | Ba   | Sr   | Fe   | Расход ΣЩЗМ, % от массы металла |
|-------------|------|------|------|------|------|------|---------------------------------|
| Si–Ca       | 2,00 | 67,7 | 29,4 | –    | –    | ост. | 0,088                           |
| Si–Ca–Ba    | 1,01 | 49,2 | 7,06 | 15,8 | –    | ост. | 0,088                           |
| Si–Ca–Ba–Sr | 1,56 | 57,3 | 18,7 | 12,8 | 13,1 | ост. | 0,089                           |

**Таблица 4.** Параметры микроструктуры литого металла, обработанного сплавами с ЩЗМ (металлическая основа – П20(Ф80))

| Сплав       | Анизотропия $N_y/N_z$ | $1 - N_y/N_z$ | Размер зерна, мкм |      |      |
|-------------|-----------------------|---------------|-------------------|------|------|
|             |                       |               | min               | max  | aver |
| Si–Ca       | 0,71                  | 0,29          | 8,03              | 92,9 | 86,6 |
| Si–Ca–Ba    | 1,03                  | –0,03         | 63,2              | 75,4 | 69,3 |
| Si–Ca–Ba–Sr | 1,14                  | –0,14         | 75,8              | 86,0 | 80,9 |

**Таблица 5.** Параметры микроструктуры металла после термической обработки (выдержка при 920 °С в течение 30 мин, закалка в воду, отпуск при 560 °С в течение 2 ч)

| Сплав       | Метал. основа | Анизотропия $N_y/N_z$ | $1 - N_y/N_z$ | Метод секущих, мкм |      |      |
|-------------|---------------|-----------------------|---------------|--------------------|------|------|
|             |               |                       |               | min                | max  | aver |
| Si–Ca       | П60(Ф40)      | 0,71                  | 0,29          | 14,9               | 19,0 | 17,5 |
| Si–Ca–Ba    | П70(Ф30)      | 1,44                  | –0,44         | 21,4               | 31,0 | 26,2 |
| Si–Ca–Ba–Sr | П70(Ф30)      | 0,81                  | 0,19          | 11,2               | 30,8 | 19,2 |

**Таблица 6.** Загрязненность стали 17Г1С-У неметаллическими включениями

| Сплав       | НВ по ГОСТ 1778–70    |       |                        |       |                         |       | Средний балл КАНВ, шт/мм <sup>2</sup> |        |
|-------------|-----------------------|-------|------------------------|-------|-------------------------|-------|---------------------------------------|--------|
|             | Оксиды точечные, балл |       | Силикаты хрупкие, балл |       | Силикаты недеформ, балл |       | КАНВ 1                                | КАНВ 2 |
|             | макс.                 | сред. | макс.                  | сред. | макс.                   | сред. |                                       |        |
| СК40        | 1,0                   | 0,75  | 4,5                    | 1,3   | 4,5                     | 2,30  | 1,78                                  | 1,88   |
| Si–Ca–Ba    | 0,50                  | 0,50  | 2,0                    | 0,40  | 3,5                     | 1,50  | 1,51                                  | 0,62   |
| Si–Ca–Ba–Sr | 1,0                   | 0,53  | 3,0                    | 0,77  | 4,0                     | 1,33  | 1,15                                  | 0,70   |

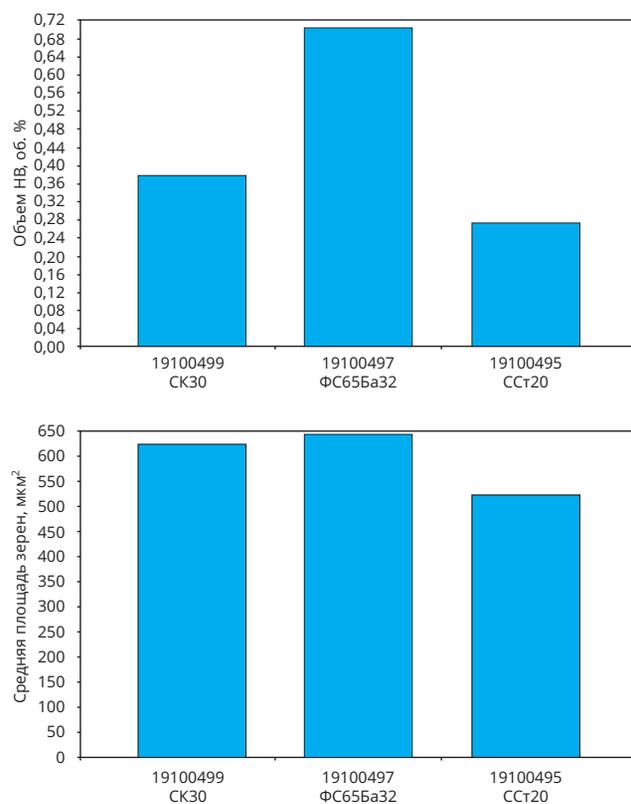
вок стали 09Г2С. Расплав обрабатывали силикокальцием (контрольная плавка) и сплавами Si–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr. Масса металла – 70 кг. Металл предварительно раскислили алюминием (0,4 % от объема металла). Состав модификаторов приведен в табл. 3. Расход модификатора выбирали с учетом обеспечения одинакового количества ЩЗМ на единицу обрабатываемого расплава.

При обработке расплава комплексными сплавами с ЩЗМ количество НВ снижалось по мере усложнения состава 525 → 418 → 290 шт/мкм<sup>2</sup> для Si–Ca, Si–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr соответственно. Оценка распределения НВ по крупности для металла, обработанного сплавами с ЩЗМ, показала, что при обработке сплавами Si–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr средняя площадь НВ составила 4,36 и 9,39 мкм<sup>2</sup> соответственно, в то время как для металла, обработанного Si–Ca, эта величина составила 20 мкм<sup>2</sup>. Таким образом, применение комплексных сплавов позволяет существенно уменьшить как количество, так и размер НВ по сравнению с силикокальцием.

На рис. 3 и в табл. 4 и 5 представлены результаты металлографических исследований опытных образцов.

Анализ полученных данных показывает, что обработка стали комплексными сплавами позволяет получить более чистый металл по НВ, измельчить зерно и снизить структурную неоднородность.

Применение сплава Si–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr вместо силикокальция или феррокальция в сталелитейном производстве рам боковых и балок надрессорных в ОАО «АлтайВагонзавод» из стали 09Г2С позволяет снизить загрязненность металла по строчечным окси-



**Рис. 2.** Влияние типа модификатора на загрязненность металла по НВ и средний размер зерна

дам на 33 % с получением оксисульфидов глобулярной формы. Остаточное содержание кальция в металле при использовании сплавов Si–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr повышается соответственно на 2,0 и 18 %, рост ударной вязкости  $KCV^{-60}$  на 50 и 64 % соответственно [12].

Таблица 7. Состав НВ

| Элемент | Составы НВ по модификаторам и рисункам |              |                 |
|---------|--|--------------|-----------------|
|         | СК40 (а)                               | Si–Ca–Ba (б) | Si–Ca–Ba–Sr (в) |
| O       | 23,83                                  | 9,94         | 13,09           |
| Mg      | 3,83                                   |              | 1,38            |
| Al      | 16,0                                   | 0,47         | 9,31            |
| S       | 12,75                                  | 35,96        | 27,99           |
| Ca      | 12,52                                  | 36,73        | 28,98           |
| Mn      |  | 7,55         | 10,07           |
| Fe      | 31,08                                  | 9,34         | 9,19            |
| Итого   | 100                                    | 100          | 100             |

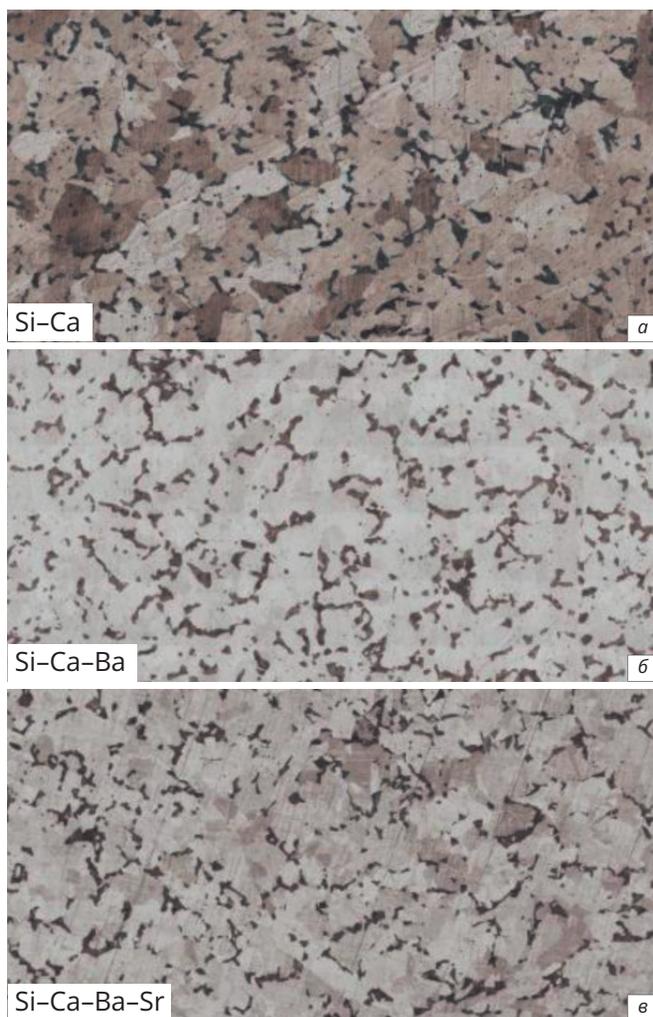


Рис. 3. Изображения микрошлифов опытных образцов, обработанных сплавами с ЩЗМ

На предприятии ПАО «Энергомашспецсталь» на опытных плавках сталь S355J2G3N обрабатывали сплавом Si–Ca–Ba. Загрязненность металла по всем видам НВ снизилась на 43 %, ударная вязкость KCV продольных образцов повысилась на 26 %, поперечных – на 50 % в сравнении с силикокальцием СК30.

Положительный эффект обработки стали комплексными сплавами можно объяснить не только глубоким раскислением металла, но и благоприятными условиями образования и удаления из металлического расплава легкоплавких оксидных соединений слож-

ных композиций [13]. При этом барий и стронций вследствие их повышенной физической (электронной) активности обеспечивают защиту кальция, который при концентрации более 0,006 % может проявлять в стали микролегирующее действие [14].

В АО «Уральская сталь» при выплавке силикокальций СК40 заменили на комплексные сплавы Si–Ca–Ba и Si–Ca–Sr–Ba. На опытных и сравнительных плавках пробы металла использовали для определения загрязненности НВ, коррозионной стойкости и проведения механических испытаний. Результаты исследования образцов металлопроката на загрязненность стали приведены в табл. 6.

Видно, что обработка стали комплексными сплавами обеспечивает снижение как максимального балла НВ, так и среднего уровня загрязненности по основным видам НВ. Наиболее существенное снижение НВ наблюдается по силикатам хрупким, остроугольной форма которых служит концентратором напряжений. Загрязненность металла КАНВ1 в сравнении с базовым вариантом снижена на 15 % (Si–Ca–Ba) и 35,4 % (Si–Ca–Ba–Sr). По КАНВ 2 снижение загрязненности соответственно на 68 и 62,8 %. Вид характерных НВ при обработке стали СК40 (а), Si–Ca–Ba (б), Si–Ca–Ba–Sr (в) показан на рис. 4, составы включений приведены в табл. 8 и 9.

Из анализа приведенных данных следует, что использование комплексных сплавов приводит не только к снижению количества НВ в десятки раз, но к их измельчению в 2–3 раза. Существенное измельчение НВ в стали, обработанной сплавом Si–Ca–Ba, наблюдали авторы [15].

Из данных табл. 7 следует, что при более глубоком раскислении опытного металла подтверждается ранее отмеченное [10] участие бария и стронция в десульфурации стали, т. е. уступая кальцию по химической активности (см. табл. 1), они обладают повышенной физической активностью.

Анализ микроструктуры стали свидетельствует о преимуществе металла, обработанного комплексными сплавами. Наиболее эффективен сплав Si–Ca–Ba–Sr, позволяющий получить однородную и более измельченную структуру металла. Ударная вязкость стали при низких температурах KCV<sup>60</sup> при обработке комплексными сплавами на 25 % больше, чем при обработке СК40. Скорость коррозии в агрессивной среде

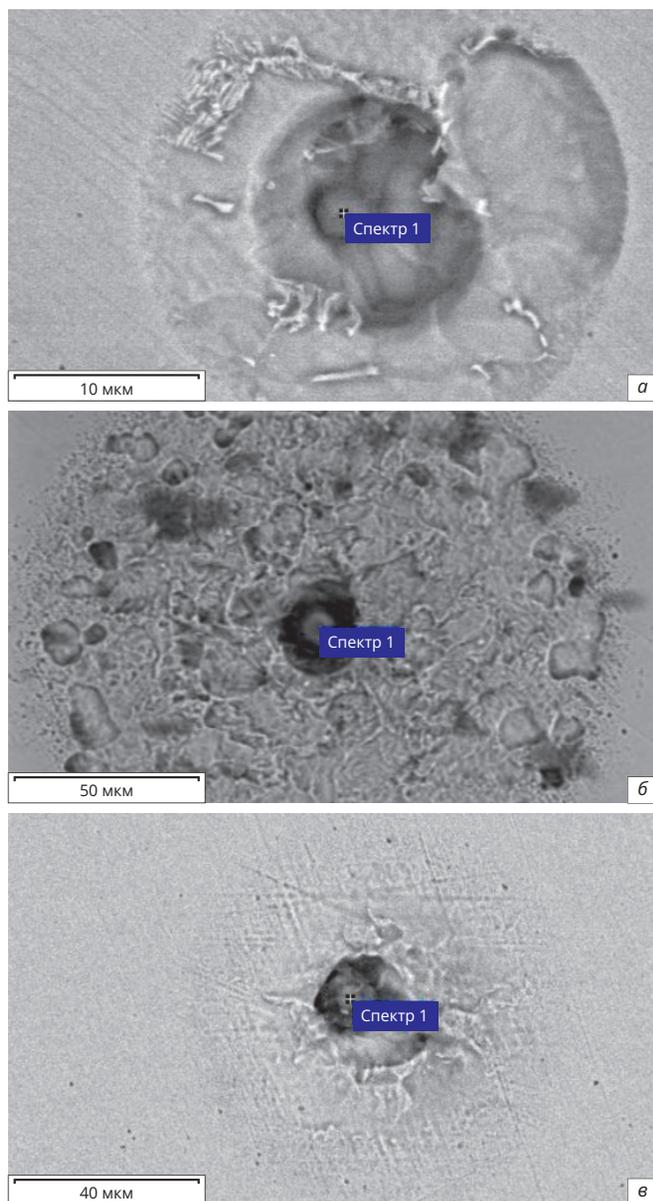


Рис. 4. НВ SK40 (а); Si–Ca–Ba (б); Si–Ca–Ba–Sr (в).  $\times 200$

(5 %-ный раствор  $\text{CO}_2$  в воде) при использовании Si–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr снизилась на 25,6 и 17,9 % [16].

## ВЫВОДЫ

1. Обработка конструкционной стали комплексными сплавами Si–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr – экономичный способ снижения микронеоднородности металлического расплава и повышения качества металлопродукции. Наиболее эффективен сплав со стронцием.

2. Применение комплексных сплавов позволяет снизить загрязненность стали по основным видам неметаллических включений, в том числе коррозионно-активных, в сравнении с металлом, обработанным силикокальцием SK40.

3. В отличие от силикокальция использование комплексных сплавов сопровождается формированием мелких оксисульфидных включений, получением более однородной и мелкозернистой структуры металла с повышенной хладо- и коррозионной стойкостью.

4. Эффективность комплексных сплавов связана с изменением структурного состояния жидкой стали, формированием более равновесного состояния системы, а также с перемешиванием металлического расплава газообразным стронцием, оказывающим на металл интенсивное рафинирующее и модифицирующее действие.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рябчиков И. В., Мизин В. Г., Усманов Р. Г. и др. Критерии оценки качества раскислителей модификаторов для стали // *Сталь*. 2015. № 2. С. 24 – 27.
2. Баум Б. А., Хасин Г. А., Тягунов Г. В. и др. *Жидкая сталь*. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
3. Скребцов А. М. Оптимальные температуры нагрева жидкого металла в плавильных агрегатах. Две температуры сплавов на основе железа // *Процессы литья*. 2011. № 1 (85) С. 3 – 9.
4. Дубровин А. С. *Металлотермия специальных сплавов*. – Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 2002. – 254 с.
5. Плетнева Е. Д., Есин Ю. О., Литовский В. В. и др. Энтальпия смещения щелочноземельных металлов с железом и никелем // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1985. № 8. С. 10 – 12.
6. Рябчиков И. В., Мизин В. Г., Андреев В. В. *Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение*. – Челябинск: изд-во гос. ун-та, 2013. – 295 с.
7. Архаров В. И., Новохатский И. А. О внутренней абсорбции в расплавах // *ДАН СССР*. 1969. Т. 185. № 5. С. 1069.
8. Рябчиков И. В., Панов А. Г., Корниенко А. Э. О качественных характеристиках модификаторов // *Сталь*. 2007. № 6. С. 18 – 22.
9. Белов Б. Ф., Рябчиков И. В., Бакин И. В. и др. Раскисление стали двойными и многокомпонентными сплавами щелочноземельных металлов // *Сталь*. 2020. № 7. С. 14 – 18.
10. 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.
11. Аксельрод А. Е., Попов В. В. Влияние обработки редко- и щелочноземельными металлами на неметаллические включения, дендритную структуру и характер разрушения литых низкоуглеродистых сталей // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1986. № 12. С. 59 – 64.
12. Голубцов В. А., Рябчиков И. В., Бакин И. В. и др. Щелочноземельные металлы в технологии внепечной обработки стали / XV Международный конгресс сталеплавильщиков: сб. тр. 2018. С. 332 – 337.
13. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В. и др. *Диаграммы состояния силикатных систем: справочник Вып. 3. Тройные системы*. – М.: Наука, 1972. – 448 с.
14. Ершов Г. С., Позняк Л. А. *Структурообразование и формирование свойств сталей и сплавов*. – Киев: Наукова Думка, 1993. – 386 с.
15. Григорович К. В., Демин К. Ю., Арсенкин А. М. и др. Перспективы применения барийсодержащих лигатур для раскисления и модифицирования транспортного металла // *Металлы*. 2011. № 5. С. 146 – 156.
16. Бакин И. В., Шаповалов А. Н., Кузнецов М. С. и др. Промышленные испытания микрокристаллических комплексных модификаторов с щелочноземельными металлами при выплавке трубной стали // *Сталь*. 2020. № 11. С. 21 – 25.

Статья поступила 18.03.2021