

УДК669.046.55:669.14

## ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ СПЛАВОВ С ЩЗМ ПРИ ВЫПЛАВКЕ ТРУБНОЙ СТАЛИ

И. В. Бакин<sup>1,4</sup>, А. Н. Шаповалов<sup>2</sup>, М. С. Кузнецов<sup>3</sup>, Н. А. Шабурова<sup>4</sup>, Р. Г. Усманов<sup>1</sup>,  
В. А. Голубцов<sup>5</sup>, И. В. Рябчиков<sup>1</sup>, В. Г. Мизин<sup>6</sup>, В. Н. Панов<sup>7,4</sup>

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

<sup>2</sup> Новотроицкий филиал НИТУ «МИСиС» (г. Новотроицк, Россия),

<sup>3</sup> АО «Уральская сталь» (г. Орск, Россия),

<sup>4</sup> Южно-Уральский государственный университет (НИУ) (г. Челябинск, Россия),

<sup>5</sup> г. Челябинск, Россия,

<sup>6</sup> г. Москва, Россия,

<sup>7</sup> ОАО «РосНИТИ» (г. Челябинск, Россия)

Приведены результаты исследования влияния микроструктурных комплексных сплавов с щелочноземельными металлами (ЩЗМ) на качественные показатели трубной стали 17Г1С-У. Установлено, что обработка стали этими сплавами обеспечивает снижение как максимального балла неметаллических включений (НВ), так и среднего уровня загрязненности по основным видам включений, в том числе коррозионно-активных (КАНВ). Наряду с этим в металле формируются мелкие оксисульфиды кальция, стронция и бария с пониженным содержанием кислорода. Комплексные сплавы с ЩЗМ способствуют получению более однородной и измельченной структуры металла, повышению хладостойкости и коррозионной стойкости стали.

**Ключевые слова:** силикокальций, комплексные сплавы с ЩЗМ, микроструктурная структура, модифицирование, трубная сталь, микроструктура, неметаллические включения, коррозионная стойкость, ударная вязкость, низкие температуры.

Широко применяемые для внепечной обработки стали кальцийсодержащие материалы (Si–Ca, Fe–Ca, Al–Ca) имеют, как правило, высокий уровень окисленности и гидратируемости. При обработке ими жидкого металла, предварительно раскисленного алюминием, концентрация кальция в стали непрерывно снижается вследствие его испарения и вторичного окисления. Применение силикокальция и алюминия часто приводит к образованию высокоглиноземистых алюминатов кальция, что может оказать негативное влияние на качество металлоизделий [1, 2]. При достаточно высокой раскислительной способности алюминия, низком и нестабильном усвоении кальция металлом (5–10 %) предотвратить образование высокоглиноземистых включений довольно затруднительно.

Решение проблемы улучшения качества литой и деформированной стали за счет целенаправленного влияния на количество, размер и морфологию НВ следует искать в сфере производства и применения комплексных сплавов, содержащих наряду с кальцием стронций и барий. При использовании многокомпонентных сплавов возможно образование сложных по составу легкоплавких оксидных и оксисульфидных соединений и эвтектик [3].

В отличие от силикокальция обработка стали сплавами Si–Sr и Si–Ba сопровождается формированием в металле более мелких комплексных оксисульфидных НВ, а также получением более однородной и измельченной структуры металла [4]. О перспективности использования сплавов, содержащих кальций, барий и стронций, для обработки стали ответственного назначения свидетельствуют данные [5, 8 – 17].

Цель настоящей работы – исследование влияния состава комплексных сплавов с ЩЗМ на структуру трубной стали, а также на морфологию НВ, механические и коррозионные свойства металла.

В электросталеплавильном цехе (ЭСЦ) АО «Уральская Сталь» проведены опытные плавки, на которых при внепечной обработке стали 17Г1С-У применяли порошковую проволоку с силикокальцием СК40 (базовый вариант) и комплексные сплавы Fe–Si–Ca–Ba (Insteel®1.5) и Fe–Si–Ca–Sr–Ba (Insteel®9.4) с микроструктурной структурой производства ООО «НПП Технология» (г. Челябинск). Учитывая, что операция модифицирования металла различного сортамента осуществляется после его обработки на установке «ковш-печь» и вакуумирования, важно не вносить в практически готовую к разливке сталь излишнее количество кислорода, серы, цветных примесей, приводящее к дополнительному загрязнению НВ.

Метод получения микроструктурных модификаторов позволяет достигать равномерного распределения фазовых структурных составляющих. Высокая скорость кристаллизации способствует повышению плотности модификатора. Металлофазы, содержащие активные элементы в микроструктурном модификаторе, имеют более мелкие (в 4–10 раз) размеры и более равномерное распределение активных элементов. Содержание растворенных газов при этом снижается в 3–10 раз [5 – 7].

Опытные плавки проводили в соответствии с действующими технологическими инструкциями по схеме дуговая сталеплавильная печь (ДСП) – установка «ковш-печь» (УКП) – установка вакуумирования ста-

Таблица 1. Результаты обработки металла на У КП

| Параметр  |    | СК40   | Insteel® 1.5 | Insteel® 9.4 |
|---|----|--------|--------------|--------------|
| Масса годного металла, т                                |    | 125,85 | 123,71       | 118,89       |
| Основность ковшевого шлака                              |    | 2,54   | 2,09         | 2,15         |
| Содержание FeO в ковшевом шлаке, %                      |    | 0,77   | 1,04         | 0,84         |
| Температура перед модифицированием, °С                  |    | 1558   | 1560         | 1562         |
| Содержание элементов в металле до модифицирования, %    | C  | 0,09   | 0,08         | 0,08         |
|   | S  | 0,004  | 0,004        | 0,003        |
|   | Al | 0,026  | 0,015        | 0,029        |
|   | Ca | 0,0007 | < 0,0005     | 0,0006       |
| Содержание элементов в металле после модифицирования, % | C  | 0,09   | 0,08         | 0,08         |
|   | S  | 0,003  | 0,003        | 0,002        |
|   | Al | 0,036  | 0,039        | 0,042        |
|   | Ca | 0,0015 | 0,0009       | 0,0014       |
| Маркировочная проба, %                                  | C  | 0,10   | 0,09         | 0,09         |
|   | S  | 0,003  | 0,003        | 0,002        |
|   | Al | 0,034  | 0,034        | 0,035        |
|   | Ca | 0,0013 | 0,0007       | 0,0010       |
| Введено кальция, кг                                     |    | 15,24  | 15,33        | 7,88         |
| Время от начала обработки до разливки, мин              |    | 30,5   | 36,0         | 37,0         |
| Усвоение Ca, %  |    | 7,10   | 3,64         | 12,53        |

Таблица 2. 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 недеформирующиеся, балл |         | КАНВ 1                                | КАНВ 2 |
|              | макс.                 | средний | макс.                  | средний | макс.                            | средний |                                       |        |
| СК40         | 1,0                   | 0,75    | 4,5                    | 1,3     | 4,5                              | 2,30    | 1,78                                  | 1,88   |
| Insteel® 1.5 | 0,50                  | 0,50    | 2,0                    | 0,40    | 3,5                              | 1,50    | 1,51                                  | 0,62   |
| Insteel® 9.4 | 1,0                   | 0,53    | 3,0                    | 0,77    | 4,0                              | 1,33    | 1,15                                  | 0,70   |

ли (УВС) – машина непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Обработку стали на сравнительных и опытных плавках проводили по следующему технологическому режиму:

1) в конце обработки на У КП вводили алюминиевую проволоку и через 3-5 мин усреднительной проудки ковш передавали на УВС;

2) после окончания вакуумирования через 2-3 мин после ввода алюминиевой проволоки на сравнительных плавках вводили порошковую проволоку с силикокальцием СК40, на опытных плавках – порошковую проволоку с комплексными сплавами.

Разливку стали проводили по стандартной технологии при регламентируемых параметрах температурно-скоростного режима, что позволяет исключить влияние условий разливки на качество металла. На опытных и сравнительных плавках отбирали пробы металла. Пробы использовали для оценки загрязненности стали НВ, проведения механических испытаний и испытаний на коррозионную стойкость.

Анализ производственных данных по опытным и сравнительным плавкам показал, что их внепечная обработка и разливка прошли без замечаний. В табл. 1 приведены сводные технологические параметры обработки стали и результаты расчета усвоения кальция металлом.

Анализируя данные табл. 1, следует особо отметить относительно высокое содержание FeO в шлаке и крайне низкое содержание остаточного алюминия в металле перед модифицированием сплавом Insteel® 1.5. В этих условиях усвоение кальция после обработки указанным сплавом снизилось в два раза по сравнению с базовым вариантом. Вместе с тем применение Insteel® 9.4 в сопоставимых условиях позволило увеличить усвоение кальция металлом на 76,5 % (см. табл. 1).

Отбор проб и оценку загрязненности стали НВ проводили по ГОСТ 1778–70 (метод Ш6). Микроспектральный анализ и оценку КАНВ в листовом прокате из стали опытных и сравнительных плавков осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490LV в комплекте с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 250 при увеличении Ч200 (количество оцененных полей зрения на образце 30 шт.). Результаты исследования образцов металлопроката из опытных и сравнительных плавков на загрязненность стали НВ (по ГОСТ 1778–70) и КАНВ приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что обработка стали комплексными сплавами обеспечивает снижение как максимального балла НВ, так и среднего уровня загрязненности по основным видам НВ. При этом

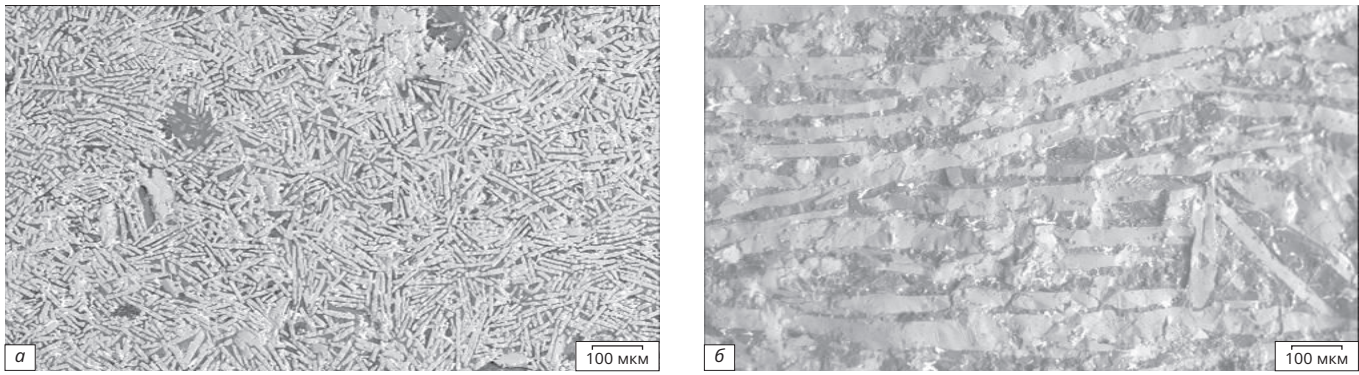


Рис. 1. Характерная структура МКМ (а) и стандартного (б) модификатора

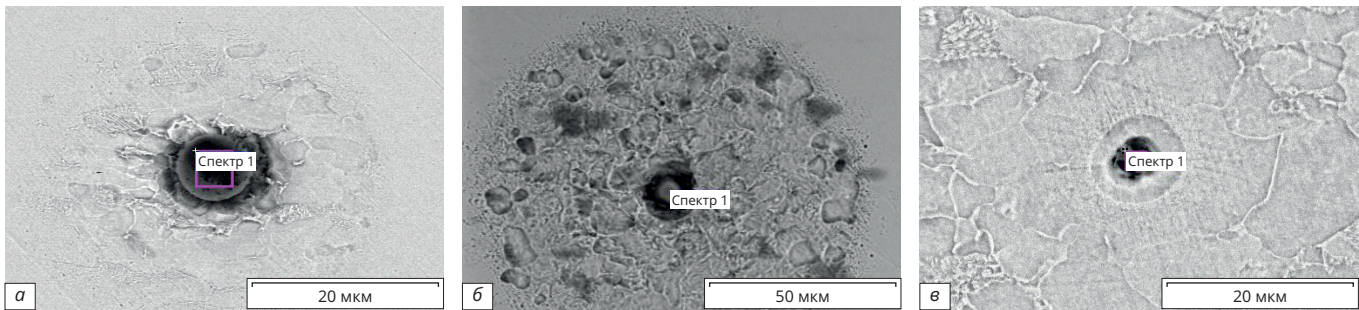


Рис. 2. Характерный вид КАНВ1 в исследуемых сталях,  $\times 200$ : а – СК 40; б – Insteel® 1.5; в – Insteel® 9.4 (составы спектров приведены в табл. 3)

Таблица 3. Состав КАНВ, изображенных на рис. 1 и 2

| Элемент | КАНВ 1 вида |              |              | КАНВ 2 вида |              |              |
|---------|-------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|
|         | СК40        | Insteel® 1.5 | Insteel® 9.4 | СК40        | Insteel® 1.5 | Insteel® 9.4 |
| O       | 40,42       | 34,75        | 28,09        | 23,83       | 9,94         | 13,09        |
| Mg      | 2,05        | 8,13         | 3,16         | 3,83        | –            | 1,38         |
| Al      | 24,42       | 32,59        | 28,69        | 16,0        | 0,47         | 9,31         |
| S       | –           | –            | 11,18        | 12,75       | 35,96        | 27,99        |
| Ca      | 31,17       | 20,51        | 8,04         | 12,52       | 36,73        | 28,98        |
| Mn      | –           | –            | 1,63         | –           | 7,55         | 10,07        |
| Fe      | 1,94        | 3,08         | 19,21        | 31,08       | 9,34         | 9,19         |
| Итого   | 100         | 100          | 100          | 100         | 100          | 100          |

наиболее существенное снижение НВ наблюдается по силикатам хрупким. Это положительно влияет на механические характеристики, поскольку этот вид включений имеет остроугольную форму и служит концентратором напряжений. При этом загрязненность металла КАНВ 1 в сравнении с базовым вариантом снижена на 15,0 % (Insteel® 1.5) и 35,4 % (Insteel® 9.4). По КАНВ 2 снижение загрязненности на 68 и 62,8 %, соответственно.

Таким образом, использование комплексных сплавов Insteel® обеспечивает значительное снижение загрязненности стали НВ всех видов, включая КАНВ. Для иллюстрации влияния опытных сплавов на морфологию и химический состав КАНВ на рис. 2 и 3 приведен внешний вид характерных включений, а в табл. 3 результаты микроспектрального анализа проб листового проката от сравнительных и опытных плавок.

Сравнительный анализ состава КАНВ (табл. 3) дает основание заключить, что обработка стали сплавами

Insteel® приводит к снижению содержания кислорода в КАНВ 1, что свидетельствует о получении более глубоко раскисленного металла. Наряду с этим подтверждается ранее отмеченное [4] участие бария и стронция в десульфурации металла. При изучении химического состава КАНВ 2 в металле после использования комплексных сплавов помимо снижения концентрации кислорода обнаруживаются соединения с серой в большем количестве по сравнению с металлом, модифицированным СК40.

Таким образом, применение комплексных сплавов производства ООО «НПП Технология» обеспечивает:

- более глубокое раскисление металла и повышение степени усвоения кальция по сравнению с используемым по действующей технологии СК40;

- повышение степени десульфурации металла;

- снижение загрязненности стали оксидными НВ как по максимальному баллу, так и по средней величине;

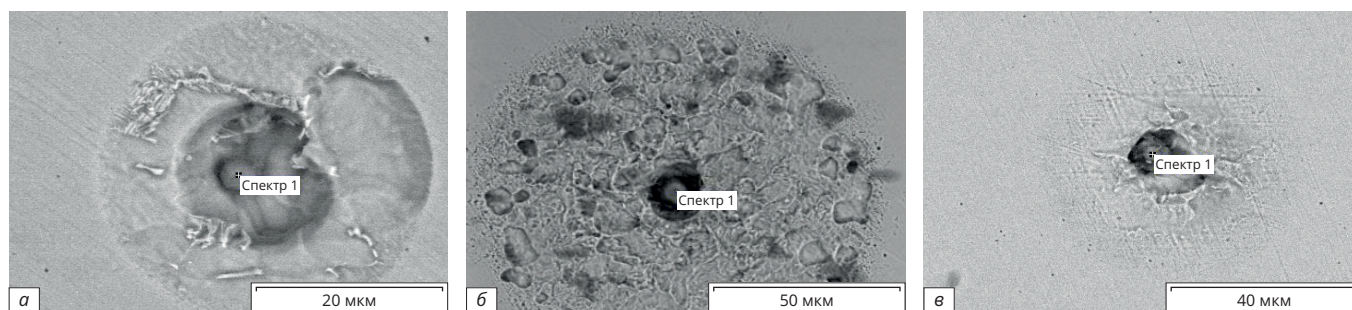
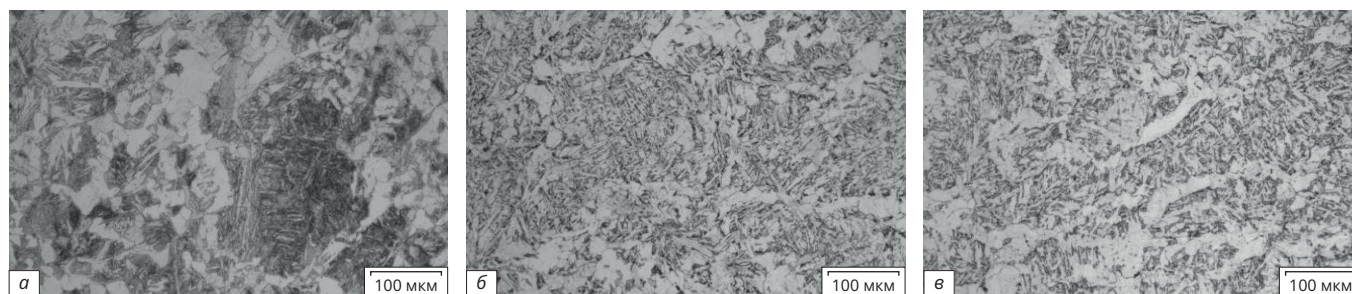


Таблица 5. Влияние сплавов с ЩЗМ на ударную вязкость стали 17Г1С-У

| Сплав        | $KCV^{-5}$ , кДж/м <sup>2</sup> | $KCV^{-40}$ , кДж/м <sup>2</sup> | $KCV^{-60}$ , кДж/м <sup>2</sup> |
|--------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| СК40         | 234,1                           | 240,0                            | 103,0                            |
| Insteel® 1.5 | 168,9                           | 194,7                            | 130,1                            |
| Insteel® 9.4 | 245,3                           | 243,5                            | 129,3                            |

Таблица 4. Величина НВ в исследуемых образцах стали до ( $d_1$ ,  $S_1$ ) и после ( $d_2$ ,  $S_2$ ) модифицирования

| Сплав        | $d_1$ , мкм | $d_2$ , мкм | $S_1$ , мкм <sup>2</sup> | $S_2$ , мкм <sup>2</sup> |
|--------------|-------------|-------------|--------------------------|--------------------------|
| СК40         | 21,12       | 23,23       | 432,90                   | 514,35                   |
| Insteel® 1.5 | 17,56       | 6,87        | 306,97                   | 37,97                    |
| Insteel® 9.4 | 20,00       | 8,05        | 252,70                   | 56,91                    |

Рис. 3. Характерный вид КАНВ 2 в исследуемых сталях,  $\times 200$ : а – СК40; б – Insteel® 1.5; в – Insteel® 9.4 (составы спектров приведены в табл. 3)Рис. 4. Микроструктура стали 17Г1С-У, обработанной модификаторами разного состава  $\times 200$ : а – СК40; б – Insteel® 1.5; в – Insteel® 9.4

снижение содержания в стали КАНВ и изменение их морфологии в сторону образования благоприятных с точки зрения повышения коррозионной стойкости стали оксисульфидных включений.

Дополнительно изучили изменение крупности НВ в металле до и после модифицирования. Объемную долю включений определяли при помощи программы анализатора изображений Thixomet Pro на 12 полях зрения при увеличении  $\times 100$ . Результаты исследования приведены в табл. 4.

Видно, что размер НВ после обработки стали силикокальцием практически не изменяется, тогда как комплексные сплавы позволяют снизить размер НВ практически в 3 раза, а среднюю площадь в 5–8 раз.

Исследование скорости коррозии в агрессивной среде проводили по методике РосНИТИ [16]. Образцы для испытания представляли собой плоские пластины с шероховатостью не более 0,63 мкм по ГОСТ 2789 – 73. В основу методики положен гравиметрический метод определения скорости коррозии по ГОСТ

9.908–85, сущность которого заключается в определении потери массы образца, отнесенной к единице поверхности за время его пребывания в агрессивной среде (5 % раствор HCl в воде, насыщенной CO<sub>2</sub>, температура 23 °С, конечное значение pH не превышает 4,5, продолжительность – 96 часов, взвешивание образцов с точностью 0,0001 г).

Скорость общей коррозии ( $\omega$ , мм/год) рассчитывали по формуле:

$$\omega = 87600 \cdot \Delta m / S \cdot t \cdot \rho,$$

где 87600 – коэффициент для перевода размерности показателя скорости равномерной коррозии в мм/год;  $\Delta m$  – потеря массы, г;  $S$  – площадь поверхности образца, подвергшейся коррозионному воздействию, см<sup>2</sup>;  $t$  – время коррозионного воздействия, ч;  $\rho$  – плотность материала г/см<sup>3</sup>.

Результаты расчета показывают, что скорость общей коррозии в агрессивной среде при использовании Insteel® 1.5 и Insteel® 9.4 снизилась на 25,6 и 17,9 % соответственно.

Металлографическое исследование стали проводили на оптическом микроскопе Axio Observer D1.m, оснащенном программно-аппаратным комплексом для анализа изображений Thixomet Pro. В макроструктуре образцов имеются две зоны – столбчатых кристаллов у поверхности слитков и равноосных зерен в центре. Микроструктура образцов показана на рис. 4. В микроструктуре образцов, обработанных всеми модификаторами, имеются выделения крупных ферритных зерен (балла 8-9 по ГОСТ 5639) по границам первичных аустенитных зерен. В теле этих зерен находится грубая перлитно-бейнитная структура, в металле, модифицированном СК40, и грубая бейнитная структура в металле, модифицированном добавками Insteel® 1.5 и Insteel® 9.4.

Оценку размеров первичных зерен (макрозерна) проводили методом случайных секущих в зоне столбчатых кристаллов. Анализ микроструктуры стали показывает очевидные преимущества металла, обработанного комплексными сплавами. При этом наиболее эффективен сплав Insteel® 9.4 (Fe–SiCa–Ba–Sr), позволяющий получить однородную и более измельченную структуру металла. Размер первичного зерна при использовании Insteel® 9.4 уменьшился на 40 % по сравнению с СК40.

Испытание образцов на ударную вязкость при низких температурах проводили по ГОСТ 9454–74. Результаты исследования влияния ЩЗМ на ударную вязкость приведены в табл. 5.

Из данных табл. 5 следует, что ударная вязкость стали при низких температурах  $KCV^{60}$  при обработке комплексными сплавами увеличилась на 25 %. Следует отметить, что ударная вязкость металла при –5 и –40 °С после обработки Insteel® 9.4 также выше, чем для стандартного металла.

## ВЫВОДЫ

1. Обработка стали комплексными сплавами с ЩЗМ и микрокристаллической структурой обеспечивает снижение как максимального балла НВ, так и среднего уровня загрязненности по основным видам НВ, в том числе КАНВ 1 и КАНВ 2 в сравнении металлом, обработанным силикокальцием СК40.

2. В отличие от силикокальция обработка стали микрокристаллическими сплавами Fe–Si–Ca–Ba и Fe–Si–Ca–Sr–Ba сопровождается формированием оксисульфидных НВ, уменьшением их размеров практически в 3 раза, получением более однородной и мелкозернистой структуры металла с повышенной хладостойкостью и коррозионной стойкостью в агрессивной среде.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Родионова И. Г., Бакланова О. Н., Амежнов А. В. и др. Влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей для нефтепромысловых трубопроводов // Сталь. 2017. № 10. С. 41 – 48.

2. Филиппов Г. А., Родионова И. Г., Бакланова О. Н. и др. Коррозионная стойкость стальных трубопроводов // Технология металлов. 2004. №2. С. 24 – 27.
3. Рябчиков И. В., Мизин В. Г., Андреев В. В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение. – Челябинск : изд-во Челяб. гос. ун-та, 2013. – 295 с.
4. 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.
5. Голубцов В. А., Рябчиков И. В., Усманов Р. Г. Микрокристаллические комплексные модификаторы в производстве стали. – Челябинск : изд. центр ЮУрГУ, 2017. – 137 с.
6. Шешуков О. Ю., Лапин М. В., Некрасов И. В. и др. Качество стали и структура модификаторов // Черная металлургия : Бюл. НТИЭИ. 2014. Вып. 8 (1376). С. 29 – 36.
7. Sheshukov O. Y., Yermakova V. P., Marshuk L. A. et al. Modifier Structure and Metal Quality // Shechtman international symposium, 2014. Vol. 3: non-ferrous and iron & steel. P. 489 – 497.
8. Шаповалов А. Н., Шевченко Е. А., Басков С. Н. Совершенствование технологии предварительного раскисления стали в условиях АО «Уральская сталь» // Черные металлы. 2019. № 8 (1052). С. 10 – 16.
9. 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.
10. Veerababu Gollapalli, Venkata Rao M. B., Karamched Phani S. et al. Modification of oxide inclusions in calcium-treated Al-killed high sulphur steels // Ironmaking & Steelmaking. 2019. 46:7. P. 663 – 670.
11. Bazyukov P. V., Giese S. R. Effects of Zr, Ti, and Al Additions on Nonmetallic Inclusions and Impact Toughness of Cast Low-Alloy Steel // Journal of Materials Engineering and Performance. 2017. Vol. 26. № 4. P. 1878.
12. Li X. B., Min Y., Liu C. J. Influence of zirconium on mechanical properties and phase transformation in low carbon steel // Materials Science and Technology. 2016. Vol. 32. №. 5. P. 454.
13. Gao J., Fu P., Liu H. et al. Effects of Rare Earth on the Microstructure and Impact Toughness of H13 Steel // Metals. 2015. 5. P. 383 – 394.
14. Сафронов А. А., Мовчан М. А., Дуб В. С. и др. Разработка технологии производства стали 09ГСФ повышенной коррозионной стойкости // Сталь. 2016. № 2. С. 58 – 66.
15. Голубцов В. А., Милоц В. Г., Цуканов В. В. Влияние комплексного модифицирования на загрязненность неметаллическими включениями судостроительной стали // Тяжелое машиностроение. 2013. № 1. С. 2 – 5.
16. Bakin I. V., Mikhailov G. G., Golubtsov V. A. Methods for improving the efficiency of steel modifying // Materials Science Forum. 2019. 946 MSF. 215 – 222.
17. Шаповалов А. Н., Голубцов В. А., Бакин И. В. и др. Применение комплексных модификаторов для снижения загрязненности стали коррозионно-активными неметаллическими включениями // Черные металлы. 2020. № 6 (1062). С. 4 – 10.
18. СТО РосНИТИ 00190420-001–2007 «Метод определения стойкости трубных сталей к равномерной коррозии».

Статья поступила 20.08.2020