

УДК 621.746.58+669.33

МОДИФИЦИРОВАНИЕ И МИКРОЛЕГИРОВАНИЕ СТАЛИ КОМПЛЕКСНЫМИ СПЛАВАМИ С ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ — ЭФФЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ

И. В. Рябчиков¹, И. В. Бакин¹, В. Г. Мизин², В. А. Голубцов¹¹ ООО «НПП Технология» (г. Челябинск, Россия),² (г. Москва, Россия)

Оценена термодинамическая устойчивость гидридов ряда химически активных элементов. Проанализирован опыт снижения флокеночувствительности стали при внепечной обработке стали ферроцерием и никельмагниевого легированием. Показано, что использование комплексных сплавов с магнием и ЩЗМ для очистки стали от газов позволяет стабилизировать результаты внепечной обработки металла и понизить склонность стали к флокенообразованию.

Ключевые слова: гидриды химически активных элементов, сталь, флокеночувствительность, модифицирование и микролегирование стали, ферроцерий, магний, щелочноземельные металлы.

Химически активные элементы, среди которых магний, щелочноземельные (ЩЗМ) и редкоземельные (РЗМ) металлы, широко применяются для рафинирования и модифицирования железоуглеродистых сплавов. Для обеспечения высокой плотности стали, трещино- и коррозионной стойкости металлоизделий необходима минимальная концентрация не только кислорода, но и других газов и прежде всего водорода в кристаллизующемся металле. В процессе кристаллизации растворимость водорода в железе скачкообразно уменьшается [1], часть его может выделяться из металла, вызывая нарушение сплошности металлоизделия. Даже после вакуумно-дугового переплава водород продолжает выделяться из твердого металла при охлаждении слитка, изготовлении и транспортировке образцов для анализа [2]. Для снижения общей загазованности жидкого металла и удаления водорода расплав вакуумируют. Модифицирование стали, изменения структуры жидкого металла, формы, размера и природы неметаллических включений могут быть хорошей альтернативой длительной и дорогостоящей вакуумной обработке.

Существует мнение, что активность водорода у фронта кристаллизации стали может быть снижена за счет образования относительно устойчивых химических соединений — гидридов MeH_2 , MeH_3 . Основанием является то, что насыщение РЗМ водородом и образование гидридов происходят уже при 20 °С [3]. Гидридообразующая активность Ce и La зависит от кристаллической структуры металлов, весьма чувствительной к наличию водорода в системе. Так, при незначительном содержании водорода и нагреве выше 240 °С гексагональная модификация La переходит в высокотемпературную гранецентрированную, устойчивую даже при охлаждении жидким азотом. Модификация γ -Ce активно поглощает водород, а β -Ce с водородом не взаимодействует. Скорость реакции церия с водородом при 400 °С становится весьма значительной.

Термическая устойчивость CeH_2 и CeH_3 заметно различается: разложение CeH_3 начинается при 200 °С,

а CeH_2 устойчив до 1000 °С. Активное разложение CeH_2 происходит при $t > 1100$ °С [3].

Известно [4], что химическая активность в ряду ЩЗМ возрастает от Ca к Ba. При нагревании ЩЗМ в токе сухого водорода образуются гидриды MeH_2 . Температурный диапазон присоединения водорода к металлу в ряду Ca, Sr, Ba по разным источникам 250 – 300, 200 – 215 и 150 – 170 °С соответственно. При нагревании до 200 °С происходит бурная реакция образования гидрида бария. В отличие от ЩЗМ гидрид магния можно получить только при избыточном давлении водорода 10 МПа и малой скорости реакции. Надежные данные о температуре разложения гидрида магния и ЩЗМ в литературе отсутствуют.

В настоящей работе исследовали термодинамическую устойчивость гидридов ряда химически активных элементов (ХАЭ). Необходимые для расчета термодинамические константы взяты из справочников [5 – 8]. В качестве первого приближения энергию образования MeH_2 из элементов определили по формуле $\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$ с учетом теплоты и энтропии плавления металлов. Результаты расчетов приведены в таблице.

Согласно таблице, температура начала разложения гидридов рассматриваемых ХАЭ изменяется в пределах 300 – 1140 °С. CaH_2 имеет максимальную термическую устойчивость, MgH_2 — минимальную, термические устойчивости CeH_2 и LaH_2 близки к устойчивости BaH_2 . Расчетная температура начала разложения CeH_2 подтверждается экспериментально [3]. Температура разложения гидридов ХАЭ на несколько сотен градусов меньше температуры жидкой стали, следовательно, утверждение ряда авторов о существовании гидридов РЗМ в жидкой стали не имеет оснований. Об отсутствии гидридных фаз в стали 15ХЗМФА, микролегированной ферроцерием, сообщается в [9].

Зависимость флокеночувствительности (Φ) стали от концентрации в ней Ce имеет экстремальный характер. Увеличение содержания Ce до 0,12 % приводит к резкому снижению Φ , а при содержании 0,24 % Ce

Изменение составляющих энергии Гиббса образования гидридов ХАЭ и температура начала их разложения

Реакция	$-\Delta H$, Дж/моль	ΔS , Дж/(К · моль)	S_{298Me}^0 , Дж/(К · моль)	$T_{пл.Me}$, °С	$T_{н.р.}$, °С
$Mg_r + H_2 = MgH_2$	75240	132,00	32,64	649	300
$Ca_{ж} + H_2 = CaH_2$	194537	137,94	41,59	839	1140
$Sr_{ж} + H_2 = SrH_2$	188100	140,90	52,25	769	1060
$Ba_{ж} + H_2 = BaH_2$	186219	136,18	62,36	723	1090
$Ce_{ж} + H_2 = CeH_2$	210296	151,73	71,90	799	1110
$La_{ж} + H_2 = LaH_2$	195122	140,86	56,85	921	1110
$Zr_r + H_2 = ZrH_2$	169290	134,30	38,96	1852	990
$Ti_r + H_2 = TiH_2$	130200	98,43	62,63	1660	1050

величина Φ даже больше, чем для стали без микролегирования. Аналогичную закономерность изменения Φ стали 40ХН при минимальном ее значении и добавке 0,2 % Се наблюдали авторы [10] при обработке расплава металлическим Се.

Полученные эффекты можно объяснить с позиции микронеоднородного строения расплавов [11]. Структурная неоднородность обуславливает неравномерное распределение примесных атомов между кристаллами (кластерами) и межкристаллитными разупорядоченными зонами. Указанное явление (внутренняя адсорбция) в металлических расплавах проявляется в обогащении примесями межкристаллитных сочленений без выделения примесей в самостоятельную фазу [12].

При оптимальном содержании церия в жидкой стали происходит совместная внутренняя адсорбция атомов Н и Се на структурных неоднородностях расплава с образованием гидридоподобных комплексов, устойчивых при температуре флокенообразования. С дальнейшим увеличением концентрации Се в металле атомы Н вытесняются из зон внутренней адсорбции, степень связывания водорода уменьшается, выделение его из стали увеличивается.

Необходимость экспериментального определения оптимального содержания Се в каждой стали сдерживает широкое применение данного способа борьбы с Φ в практике металлургического производства. Кроме того, при добавке в сталь Се в первую очередь будет расходоваться на раскисление, десульфурацию и образование химических соединений (интерметаллидов) с тяжелыми цветными металлами. Поэтому для связывания водорода потребуются большие присадки Се, что может привести к цериевой неоднородности и снижению качества металлоизделий.

К числу адсорбционно-активных элементов по отношению к железу относятся магний и ШЗМ. Влияние Mg на Φ стали 34ХНЗМ и 40ХН исследовали в работе [13]. В качестве Mg-содержащего материала авторы использовали Ni – Mg-лигатуру. Зависимость Φ металла от содержания в нем Mg, как и при микролегировании церием [10], имеет экстремальный характер. Минимальное значение Φ (около 10 % от исходной) для сталей 30ХНЗМ и 40ХН достигается при содержании Mg в металле соответственно 0,010 и 0,025 %. Установлено также, что оптимальное содержание Mg в металле снижает количество выделяющегося H_2 при

комнатной температуре на 40 %. Наряду с этим при увеличении содержания Mg в стали 40ХН до 0,045 % ударная вязкость металла снизилась на 23 %. Это обстоятельство является серьезным недостатком применения Ni – Mg-лигатуры для борьбы с Φ . Высокая упругость пара Mg и относительно большое содержание его в Ni – Mg-лигатуре осложняют обеспечение заданного содержания этого элемента в стали.

Для борьбы с флокенами в ряду ШЗМ определенный интерес представляет кальций. Во-первых, Ca имеет большое сродство к водороду (см. таблицу). Во-вторых, при ограниченной его растворимости в жидком железе [14] увеличить его содержание в стали выше оптимального значения вряд ли возможно. Наконец, Ca широко применяется для раскисления и модифицирования стали, но как микролегирующий металл он почти не изучен [15].

Ю. А. Шульте, изучая процессы раскисления стали 35Л присадками силикокальция, обнаружил, что с увеличением количества СК30 с 0,05 до 0,20 % содержание кислорода и водорода в металле снизилось на 30 и 40 % соответственно. Резко снизилось также количество оксидных включений (на 88 %) при незначительном снижении сульфидов в металле [16]. Полученный результат может быть связан с удалением водорода из металла с оксидными включениями. Сульфиды же при $t < 300$ °С обладают свойствами слабых водородных ловушек. Поэтому при очень низком содержании серы в стали водородные трещины могут встречаться при более низких содержаниях Н, чем в стали с повышенным содержанием S [17].

При внепечной обработке стали силикокальцием усвоение Ca низкое и нестабильное. Концентрация Ca в металле к тому же непрерывно снижается вследствие его испарения и вторичного окисления в ходе разливки стали. Дефицит Ca при затвердевании металла активизирует процессы образования строчек высокоглиноземистых включений и повышает газонасыщенность стали. Увеличить и стабилизировать усвоение Ca металлом возможно при замене силикокальция многокомпонентными сплавами. Например, применение сплава Si – Mg – Ca – Ba – Sr позволяет повысить усвоение Ca на 29 % [18]. Высокое сродство Ca к Н может способствовать образованию гидридоподобных комплексов в кристаллизующемся металле, снижающее флокеночувствительность стали.

Необходимость повышения коррозионной стойкости стали для труб, снижение в ней содержания газов и неметаллических включений требуют изыскания новых технологий внепечной обработки с использованием более эффективных комплексных сплавов. В частности, в Казахстане разрабатывается углетермическая технология получения сплава Fe – Si – Mn – Ba, содержащего до 10 % Ba [19, 20]. В ООО «НПП Технология» освоен выпуск сплавов с Mg, ЩЗМ, РЗМ и другими металлами [18].

Одновременная присадка в расплав нескольких активных элементов (ЩЗМ, РЗМ и др.), каждый из которых выполняет свою присущую только ему специфическую функцию, позволяет более полно и с высокой эффективностью повысить качество металлоизделий [21]. Так, Ba, как и термовременная обработка расплава, способствует формированию более равновесного состояния системы. Это достигается как за счет относительно крупных атомов ($r_{Ba} = 0,217$ нм) и ионов ($r_{Ba^{2+}} = 0,143$ нм) бария, почти в два раза превышающих радиусы атомов и ионов железа, так и вследствие большой положительной энтальпии растворения Ba в жидком Fe [22]. Поскольку размер равновесных кластеров в жидкой стали меньше, чем до обработки барием, то кристаллизация металла начинается при более низкой температуре, т. е. при большем переохлаждении расплава. Это способствует измельчению зеренной структуры стали и повышению ее ударной вязкости [23]. В частности, Ba обладает сильными поверхностно-активными свойствами и при его добавке в жидкую сталь способен защитить поверхность разливаемого металла от взаимодействия с воздухом вследствие многократного увеличения его поверхностной концентрации [24]. Являясь геттером в вакуумной технике, Ba очищает расплав от газов. Процесс формирования и удаления из металла Ba-содержащих неметаллических включений ускоряется вследствие высокой химической активности Ba и образования легкоплавких оксидных соединений и эвтектик [25].

Обладая повышенной химической активностью, Ba и Sr способствуют увеличению доли Mg и Ca в металле в свободном состоянии. Последние и H, как горофильные примеси, сосредоточиваются в разупорядоченных зонах расплава и тормозят кластерообразование. В результате размеры кластеров значительно уменьшаются, их ассоциация в зародыши затрудняется [26]. При этом Mg и Ca воздействуют на металл как микролегирующие адсорбционно-активные элементы, обогащающие границы кристаллов. В результате флокеноустойчивость и физико-механические свойства стали повышаются [13, 15].

Образование дефектов расслаивания и растрескивания трубной стали происходит вследствие диффузионно поступающего в нее водорода при эксплуатации изделия в агрессивных средах. По данным Т. В. Тетюевой и А. Иоффе [27], исходное содержание водорода в стали для труб: 20, 17Г1С, 12ГБЮ, составляет 1,7 – 4,5 ppm, а после эксплуатации в течение 7 – 24 мес. возрастает до 4,4 – 15,6 ppm. В области локальной корро-

зии содержание водорода почти в три раза больше, чем в металле, не контактирующем с нефтепродуктами.

Наличие в трубной стали РЗМ может значительно снизить вероятность растрескивания металла при эксплуатации. По данным [28, 29], растворимость Се, как и La, в твердом Fe составляет менее 0,2 ат. % или 0,6 мас. %.

ВЫВОДЫ

1. Определена температура устойчивости гидридов ряда химически активных элементов. Максимальную термическую устойчивость имеет CaH_2 , минимальную — MgH_2 . Термическая устойчивость SeH_2 и LaH_2 близка к устойчивости BaH_2 .

2. Микролегирование стали ферроцерием или никельмагниевого лигатурой до определенного содержания Се или Mg в металле приводит к резкому снижению его флокеночувствительности, обусловленной образованием гидридоподобных комплексов, устойчивых при температуре флокенообразования. Увеличение содержания этих элементов сверх оптимального приводит систему в первоначальное состояние.

3. Модифицирование и микролегирование стали многокомпонентными сплавами, содержащими Mg и ЩЗМ, позволяют стабилизировать результаты внепечной обработки металла, глубоко очистить его от газа и неметаллических включений и повысить качество металлоизделий.

4. Повышенная, по сравнению с ЩЗМ, растворимость Се и La в твердом Fe позволяет использовать эти элементы для уменьшения вредного влияния диффузионного H, насыщающего сталь в процессе эксплуатации в агрессивных средах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. — М. : Metallurgia, 1968. — 283 с.
2. Швед Ф. И. Слиток вакуумного дугового переплава. — Челябинск : Издательство Татьяны Лурье, 2009. — 426 с.
3. Михеева В. И., Кост М. Е. Гидриды редкоземельных металлов // Успехи химии. 1960. Т. XXIX. Вып. 1. С. 55 – 75.
4. Рябчиков И. В., Панов А. Г., Корниенко А. Э. О качественных характеристиках модификаторов // Сталь. 2007. № 6. С. 18 – 22.
5. Кубашевский О., Олкок К. Б. Metallургическая термехимия / пер. с англ. — М. : Metallurgia, 1982. — 392 с.
6. Туркдоган Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / пер. с англ. — М. : Metallurgia, 1985. — 344 с.
7. Эмсли Дж. Элементы / пер. с англ. — М. : Мир, 1993. — 256 с.
8. Антонова М. М. Свойства гидридов. — Киев : Наукова думка, 1965. — 63 с.
9. Новохатский И. А., Кожухарь В. Я., Брем В. В. Влияние церия на склонность конструкционных сталей к образованию водородных трещин // Химия. Химтехнология. Труды Одесского политехнического университета. 1996. Вып. 1. С. 80 – 83.
10. Блинов Г. А., Хохлова С. И., Новохатский И. А., Мороз Т. Т. О влиянии церия на флокеночувствительность конструкционной стали // Металлы. 1975. № 5. С. 122 – 128.

11. **Есин О. А., Гильд П. В.** Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. 2. — 2-е изд. — М. : Metallurgia, 1966. — 703 с.
12. **Архаров В. И., Новохатский И. А.** О внутренней адсорбции в расплавах // ДАН СССР. 1969. Т. 185. № 5. С. 1069 — 1071.
13. **Мороз Т. Т., Новохатский И. А., Архаров В. И.** и др. Влияние магния на флокочувствительность конструкционных сталей // ФММ. 1974. Т. 37. Вып. 4. С. 796 — 802.
14. **Агеев Ю. А., Арчугов С. А.** Исследование растворимости щелочноземельных металлов в жидком железе и сплавах на его основе // ЖФХ. 1985. Т. LIX. № 4. С. 838 — 841.
15. **Ершов Г. С., Позняк Л. А.** Структурообразование и формирование свойств сталей и сплавов. — Киев : Наукова думка, 1993. — 386 с.
16. **Шульте Ю. А.** Электрометаллургия стального литья. — М. : Metallurgia, 1970. — 224 с.
17. **Камеда Дж., МакМанон Си. Дж.** Влияние ливкатов и водорода на образование межзеренных трещин в легированных сталях // Metal Transaction. 1983. Vol. 14A. № 5. P. 903 — 911.
18. **Голубцов В. А., Рябчиков И. В., Усманов Р. Г.** Микроструктурные комплексные модификаторы в производстве стали. — Челябинск : ИЦ ЮУрГУ, 2017. — 137 с.
19. **Salina V. A., Baisanov S. O., Ryabchikov I. V.** et al. Technology of production of new complex ferroalloy based on manganese for non-furnace treatment of steel // 22nd International Conference on Metallurgy and Materials «MeTal 2013». Brno, Czech Republic. 15 — 17 May 2013. Conference Proceedings. Hotel Voronez I. Brno, Czech Republic, EU. P. 104.
20. **Салина В. А., Байсанов С. О., Рябчиков И. В.** Получение комплексного ферросплава на основе марганца с повышенным содержанием бария // Тр. науч.-практ. конф. с междунар. участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованиемвершенных фундаментальных исследований и НИОКР». Екатеринбург, 1 — 4 октября 2013. — С. 115 — 117.
21. **Рябчиков И. В.** Модификаторы и технологии внепечной обработки железоуглеродистых сплавов. — М. : Экомет, 2008. — 400 с.
22. **Плетнева Е. Д., Есин Ю. О., Литовский В. В.** и др. Энтальпия смешения щелочноземельных металлов с железом и никелем // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 8. С. 10 — 12.
23. **Пригорович 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.
24. **Пашкеев И. Ю., Михайлова Г. Г.** Влияние бария на контактное взаимодействие стали X18N10T с оксидными материалами // Вестник ЮУрГУ. 2005. С. 42 — 45.
25. **Рябчиков И. В., Мизин В. Г., Андреев В. В.** Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение. — Челябинск : Издательство ЧГУ, 2013. — 295 с.
26. **Новохатский И. А., Погорелов А. И., Кисунько В. В.** и др. О механизме влияния различных добавок на переохлаждение жидкого железа // Изв. АН СССР. Металлы. 1984. № 1. С. 50 — 57.
27. **Тетюева Т. В., Иоффе А.** Исследование причин преждевременного выхода из строя стальных нефтегазопроводных труб // НТВ ЮКОС. № 8. С. 2 — 7.
28. **Лякишев Н. П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник в 3-х томах. Т. 1. — М. : Машиностроение, 1996. — 992 с.
29. **Лякишев Н. П.** Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник в 3-х томах. Т. 2. — М. : Машиностроение, 1997. — 1024 с.