



Роль модифицирования в формировании качества стальных отливок и слитков

Повышение надёжности, долговечности и иных эксплуатационных свойств деталей из стального литья для машин и оборудования **возможно при условии** успешного **удаления** из металла **вредных примесей** (кислорода, водорода, серы, фосфора, цветных металлов и т.п.) **и изменения морфологии** оставшихся **неметаллических включений** (НВ), минимизирующие их отрицательное влияние на качество металлопродукции.

Особенность стального литья, отличающая его от металла, подвергающегося деформации (прокату, штамповке или ковке), состоит в том, что все недостатки и особенности плавки и разливки чётко наследуются и отражаются на свойствах готовых литых деталей. Зависимость эксплуатационной надёжности литых деталей от технологии выплавки и разливки при прочих равных условиях более сильная, чем для металла, подвергающегося деформации.

Литая сталь отличается более сильной исходной повреждённостью в виде микропор, раковин и трещин. На границах первичных крупных зёрен могут образовываться межкристаллитные плёнки оксидов, сульфидов и нитридов, по которым, например, трещины распространяются легче, чем по основному металлу.

Литая сталь имеет более крупное первичное зерно и его измельчение представляет достаточно сложную задачу. Разнозернистость литой структуры также более выражена. Термическая обработка отливок по обычным режимам не устраняет в полной мере структурные особенности литого металла. Для снижения химической неоднородности целесообразно проведение высокотемпературной гомогенизации с последующей нормализацией. Однако проведение таких операций не всегда возможно. К крупным (более 0,5 т) литым деталям или в случае массового изготовления отливок сложно применить даже термическую операцию улучшения (закалка + отпуск) и их термообработку также ограничивают нормализацией.

При испытании литых сталей отмечается большой разброс характеристик разрушения. Так, при циклическом нагружении образцов литая сталь по сравнению с деформированной может иметь как более высокую, так и более низкую долговечность. Снижение долговечности может быть связано с увеличением скорости роста трещины.

В “большой металлургии”, производящей свою продукцию в крупнотоннажных сталеплавильных агрегатах, используется широкий арсенал средств, позволяющих улучшить качество металла уже выпущенного из сталеплавильного агрегата. Общее название этих средств – внепечная обработка стали. Методы обработки металла вне печи включают обработку металла шлаковыми смесями, его подогрев, продувку аргоном, вакуумирование, раскисление и модифицирование.

Сталелитейные предприятия, как правило, не имеют специального оборудования для внепечной обработки стали. В этих условиях единственным и, как показывает практика, весьма эффективным методом улучшения качества стали является обработка жидкого металла в сталеразливочном ковше **специальными комплексными сплавами-модификаторами**.

Модифицирование (и его разновидность – инокулирование) металлов и сплавов представляет собой глубокий процесс активного воздействия на состояние металлических расплавов в предкристаллизационный период их существования путём введения малых добавок веществ



(модификаторов, инокуляторов), приводящих к изменению морфологии неметаллических включений: изменение размера, формы и характера распределения НВ. Изменение энергетического состояния и снижение загрязнённости границ зёрен металлической матрицы приводят к улучшению механических и технологических характеристик стального литья.

Модификаторы влияют на скорость кристаллизации, переохлаждение и поверхностное натяжение металлической матрицы. Кроме этого, они оказывают химическое воздействие на рафинирование расплава от примесей металлоидов, таких как кислород, сера, азот, углерод, фосфор, образуют тугоплавкие соединения с вредными примесями цветных металлов.

До недавнего времени в литейном производстве, как и в "большой металлургии", основным, и по сути единственным, химическим элементом-модификатором был кальций в виде бинарного сплава (**силикокальция**) или смесового феррокальция.

Использование для внепечной обработки стали кальцийсодержащих реагентов в виде силикокальция и феррокальция позволяет трансформировать оксиды алюминия в быстроудаляющиеся из металла алюминаты кальция, тем самым существенно снизить загрязнённость металла НВ, повысить уровень механических характеристик и трещиностойчивость металла. Однако из-за специфических свойств кальция: высокой упругости паров и низкой растворимости в железе – **положительное влияние его** на качество металла зачастую **недостаточно и нестабильно** (усвоение кальция колеблется от 7 до 40%).

Решением проблемы может стать применение комплексных сплавов, содержащих, помимо кальция, другие щелочноземельные металлы: барий, магний, а также редкоземельные металлы (церий, лантан), которые усилили бы действие кальция.



INSTEEL® - серия комплексных модификаторов для внепечной обработки стали

Комплексные модификаторы серии INSTEEL® для внепечной обработки стали, выпускаемые нашей Компанией, содержат активные элементы **Ca, Sr, Ba, PЗМ, Ti, Zr, Ce, La** и др., комбинация и количественное содержание которых в составе конкретной марки обусловлено конкретными условиями применения и задачами, требующими решения в области качества литья на данном производстве.

Модификаторы серии INSTEEL® производятся по оригинальной технологии "чипс-процесс", что обеспечивает им характерную плотную мелкодисперсную структуру и низкую газонасыщенность.

Все комплексные модификаторы серии INSTEEL® существенно повышают жидкотекучесть металла, что позволяет в большинстве случаев снизить вероятность образования в отливках горячих трещин и пригара материала форм за счет снижения температуры заливки.

Помимо этого, каждая марка из серии INSTEEL® обладает дополнительными специфическими свойствами.

1. Модификаторы марки INSTEEL®1.3, INSTEEL®1.5 и INSTEEL®6.1 – базовые марки, предназначены преимущественно для устранения проблем связанных с существенным загрязнением углеродистых, низколегированных и среднелегированных марок стали неметаллическими включениями и связанными с этим низкой жидкотекучестью металла и дефектами структуры литья.

Модификаторы содержат в своем составе в качестве основных активных элементов **Ca** и **Ba** в различных пропорциях, обладают различной эффективностью, позволяющей варьировать их применение в зависимости от степени исходной загрязнённости металла и возможных ограничений по содержанию в нём кремния. Входящий в их состав **кальций (Ca)**, малорастворимый в железе элемент, активно взаимодействует с кислородом, серой, азотом, водородом и другими элементами, очищает границы зёрен от карбонитридов, сульфидов, способствующих охрупчиванию стали. Кальций способствует модифицированию продуктов раскисления алюминия с образованием легкоудаляемых глобулярных НВ, что **приводит к повышению пластичности и ударной вязкости** металла. Пары кальция обладают высокой упругостью, что существенно снижает его усвоение в стали в отсутствие бария.

Барий (Ba) практически не растворяется в железе, но имеет, по сравнению с кальцием, невысокое давление паров в зоне растворения модификатора (при 1600°C – 5,2 кПа). Низкая температура плавления бария (710°C) приводит к более раннему и эффективному реагированию бария с кислородом и серой, а высокие свойства поверхностного натяжения (смачиваемость) способствуют быстрому и полному удалению продуктов реакций. Снижение загрязнённости металла НВ приводит к повышению жидкотекучести стали и снижению интенсивности взаимодействия жидкой стали с материалом форм и образованию пригара.

Соединения в одном сплаве кальция и бария, обладающих полной взаимной растворимостью в жидком состоянии, снижает упругость их паров в стали. Благодаря более медленному испарению элементов увеличивается период взаимодействия кальция с металлом и, как следствие, более эффективно протекает процесс очищения сплава от кислорода и серы, повышается усвоение кальция в металле за счёт модифицирования большего числа НВ.



2. Модификатор марки INSTEEL®11 кроме базовых модифицирующих элементов **Ca, Ba** содержит **цирконий Zr**.

Цирконий является универсальным элементом, так как действует как раскислитель, десульфуратор и денитринизатор. Этот элемент предотвращает взаимодействие других элементов (ванадия, бора) с азотом и кислородом. Добавка циркония в металл так же, как и титана, действует через образование карбосульфидов.

Цирконий связывается также в $Zr(N,C)$, ZrS_x или $Zr_4S_2C_2$, причём, ввиду большого сродства к азоту, цирконий может вытеснять азот из нитридов алюминия. Взаимодействие ZrN с $(Zr,Mn)S$ приводит к формированию включений угловато-кристаллической формы. Карбонитриды циркония также образуются в виде тонких оболочек вокруг сульфидов.

Цирконий используется как микролегирующий элемент для повышения прочности, вязкости, износостойкости, прокаливаемости, свариваемости, обрабатываемости, для повышения сопротивления коррозии.

Опыт применения модификатора INSTEEL®11 при производстве ответственного литья для подвижного состава РЖД (вагонные рамы, балки) показал его высокую эффективность для повышения ударной вязкости металла при низких температурах (KCV -60°C).

3. Модификаторы марки INSTEEL®3.2 и INSTEEL®3.3 помимо базовых элементов **Ca и Ba**, дополнительно содержат редкоземельные металлы, преимущественно **церий (Ce)** и (или) **лантан (La)** в различных концентрациях.

Воздействие редкоземельных металлов на сталь многопланово и связано не только с эффективной глобуляризацией НВ, но и с возможностью изменять условия затвердевания отливок.

Образование гидридов РЗМ **повышает коррозионную стойкость** стали, а способность образования тугоплавких и прочных интерметаллидов с цветными металлами обеспечивает устранение межкристаллитной низкотемпературной и высокотемпературной хрупкости – **повышает пластические свойства**.

Большое влияние редкоземельные элементы оказывают на условия кристаллизации металла, изменяя макро- и микроструктуру слитков и отливок. Оксиды, сульфиды и нитриды РЗМ, как и интерметаллиды, **оказывают инокулирующее воздействие на структуру стали, упрочняя её**. Добавка РЗМ уменьшает сегрегацию ликвирующих элементов (углерода, серы и фосфора), уменьшает величину зоны столбчатых кристаллов, размер равноосных зёрен и расстояние между ветвями дендритов. Это более глубокое воздействие на структуру металла, например, **существенно повышает трещиностойкость слитков, подвергающихся последующей ковке**.

4. Модификаторы марки INSTEEL®5.1 и INSTEEL®5.2 содержат, как и предыдущая группа модификаторов, **Ca, Ba и РЗМ**, но в более высоких концентрациях, что значительно повышает их эффективность при решении специальных задач. Например, внепечная обработка металла для стальных труб подземных и подводных трубопроводов, подвергающихся в процессе эксплуатации длительному воздействию факторов, вызывающих коррозию металла, позволяет существенно продлить срок их службы. Эти модификаторы также весьма эффективны при внепечной обработке металла для производства **коррозионностойкой газонефтепроводной запорной арматуры**.



5. Модификаторы марки INSTEEL[®] 4.4 и INSTEEL[®] 7, кроме **Ca, Ba и PЗМ** дополнительно содержат **титан (Ti)**.

Титан - является сильным раскислителем, эффективно влияет на фазовый состав и морфологию неметаллических включений, дополнительно раскисляя металл, повышает растворимость водорода в стали, предотвращая тем самым образование ситовидной пористости на литье.

Титан, в зависимости от его содержания в металле и химического состава стали, образует карбиды TiC, сульфиды TiS, карбосульфиды Ti₄C₂S₂ и нитриды TiN. Карбиды в большей степени вызывают увеличение прочности металла. Титан, введённый в расплав стали, образует нитриды титана уже в предкристаллизационный и кристаллизационный периоды. Связывая азот и серу в тугоплавкие частицы (нитриды, карбонитриды, сульфиды), титан не только оказывает инокулирующее влияние на процесс кристаллизации, но и выполняет барьерную функцию измельчителя аустенитного зерна в процессах термической обработки.

Титан используется для предотвращения межкристаллитной коррозии **при получении коррозионностойких марок стали ферритного и аустенитного классов**.

Введение микродобавок титана в сталь обеспечивает получение мелкозернистой структуры и снижает склонность металла к образованию горячих трещин.

Положительное влияние титана на износостойкость стали объясняется повышением сопротивления развитию начальной стадии пластической деформации и возрастанием твёрдости, а на механические свойства – не только измельчением зерна аустенита, но и их упрочнением и усилением межзёренных связей.

6. Модификатор марки INSTEEL[®] 9.3, кроме **Ca, Ba** дополнительно содержит **Sr (стронций)**. Стронций в составе комплексных сплавов с другими ЩЗМ усиливает влияние кальция и бария на различные показатели качества металла: его жидкотекучесть, механические свойства.

Применение комплекса Ca-Ba-Sr позволяет добиться высокого усвоения кальция и максимальных показателей ударной вязкости при отрицательных температурах.

На основе полученных результатов модифицирования можно предположить, что стронций в ещё большей степени, чем барий способствует защите кальция от окисления и превращения кальция не просто элементом-модификатором, служащим глобуляризатором неметаллических включений, но и микролегирующим компонентом, измельчающим дендритную структуру отливки и повышающим механические характеристики стали.

7. Модификаторы марки INSTEEL[®] могут быть изготовлены с индивидуальным химическим составом по требованиям потребителя и могут также содержать бор и ванадий.



BARSI-Ca комплексный раскислитель шлама

BARSI-Ca представляет собой смесь химических соединений Ba, Si и Ca, обладающую раскисляющей и рафинирующей способностью по отношению к печному шлаку дуговых сталеплавильных печей с кислой футеровкой.

BARSI-Ca присаживают в печь на шлак за 3-5 минут до выпуска металла, сразу после дачи ферромарганца. Комплексный раскислитель **BARSI-Ca**, формируя условия для диффузионного раскисления стали, позволяет существенно экономить ферросплавы. Кроме того, введение **BARSI-Ca** в ковш во время слива металла оказывает на металл рафинирующее действие, повышая жидкотекучесть стали, что, в свою очередь, позволяет снизить температуру разливки стали на 20-30°C.

Применение комплексного раскислителя **BARSI-Ca** позволяет снизить расход стандартных раскисляющих материалов, применяемых при производстве стали в зависимости от её марки: FeSi до 16%, FeMn до 8% и Al до 50%.

Применение **BARSI-Ca** для раскисления стали перед внепечной обработкой модификаторами серии **INSTEEL**[®] существенно усиливает их эффективность.

Средний расход комплексного раскислителя - 7,5 кг/т.

Раскислитель поставляется упакованным:

- в мешки типа "big bag" по 0,5 и 1 тонне с полиэтиленовыми вкладышами
- в бумажные мешки с развесом от 5 до 25 кг упакованные в мешок типа "big bag"





Лигатуры комплексные бескремнистые серий ALCAR[®] на основе никеля или железа

Данные серии комплексных бескремнистых лигатур предназначены для применения при производстве отливок из жаропрочных сталей и сталей с низким содержанием кремния.

1. Лигатуры комплексные бескремнистые **ALCAR[®]Fe** на основе **железа** предназначены для обработки углеродистых, низколегированных, среднелегированных, высоколегированных марок сталей и сплавов.
2. Лигатуры комплексные бескремнистые **ALCAR[®]Ni** на основе **никеля** предназначены для обработки низколегированных, среднелегированных, высоколегированных марок сталей и сплавов.

Лигатуры на основе железа и никеля в своём составе содержат такие элементы как **Ca, Al, Nb, Ti, B, V** и **РЗМ**.

Никель придаёт стали коррозионную стойкость, высокую прочность и пластичность, увеличивает прокаливаемость, оказывает влияние на изменение коэффициента теплового расширения.

Ванадий повышает твердость и прочность, измельчает зерно. Он также увеличивает плотность стали, так как является хорошим раскислителем.

Влияние ванадия в низколегированной стали, в значительной мере, определяется её карбонитридным упрочнением, включающим:

- дисперсионное упрочнение
- измельчение зерна стали
- образование совершенной субзёрненной микроструктуры

Карбонитриды ванадия являются зародышами при образовании новых зёрен аустенита в процессе нагрева выше критических точек и способствуют формированию более мелкого зерна аустенита.

Ниобий - сильный карбидообразующий элемент. Ниобий несколько понижает величину ударной вязкости, однако способствует значительному понижению переходной температуры хрупкого разрушения, оцениваемой по содержанию вязкой составляющей в изломе ударных образцов. Ниобий является более эффективным по сравнению с ванадием карбидообразующим элементом для термоупрочняемых сталей. Ниобий более существенно влияет на устойчивость аустенита за счёт подавления процессов образования феррита.

Добавка ниобия вызывает существенное измельчение структуры и повышает устойчивость против роста зерна аустенита. Ниобий улучшает качество стали в результате действия трёх механизмов:

- измельчения зерна аустенита и феррита и замедления рекристаллизации и роста зерна
- подавления зарождения полигонального феррита в результате повышенной прокаливаемости
- увеличения прочности вследствие выделения карбонитридов ниобия при охлаждении металла или последующем старении

Микролегирование бором применяют:

- в производстве углеродистой стали для повышения прокаливаемости
- в производстве низколегированной стали - для снижения расхода дорогостоящих и дефицитных элементов (молибдена, никеля) без ухудшения механических и служебных свойств при одновременном улучшении ряда таких технологических характеристик, как обрабатываемость резанием, свариваемость, способность к холодной деформации