



# 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 0,5т) 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 большой арсенал средств, позволяющий 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 (НВ) – 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 выпечной 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 **не достаточно и не стабильно** (усвоение его металлом колеблется от 40 до 7 %).

**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 и INSTEEL® 6.1** – базовые марки, предназначены преимущественно для устранения проблем связанных с существенным загрязнением углеродистых, низколегированных и среднелегированных марок стали неметаллическими включениями (НВ) 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, не высокое давление паров в зоне растворения модификатора (при 1600°C – 0,0052 МПа). Низкая температура плавления бария (710°C) приводят 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** - универсален, 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 микролигирующий 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 рама, балка) показал его высокую эффективность для повышения ударной вязкости металла при низких температурах ( $KCV -60^{\circ}C$ ).

**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.

Возможность образования гидридов РЗМ, содействует **повышению коррозионной стойкости** стали, а способность образовывать тугоплавкие и прочные интерметаллиды 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 влияние 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 так же весьма эффективны при внепечной обработке металла для производства **коррозионностойкой газонепроводной запорной арматуры**.



**5. Модификаторы марки INSTEEL® 4.4 и INSTEEL® 7** , кроме **Ca, Ba и P3M** 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, карбосульфидонитриды  $Ti_4C_2S_2$  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. Модификаторы марки INSTEEL®** могут быть изготовлены с индивидуальным химическим составом по требованиям потребителя, могут так же 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**<sup>®</sup> 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





# Лигатуры комплексные бескремнистые серий ALCAR<sup>®</sup> 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<sup>®</sup>Fe** на основе **железа** предназначены для обработки углеродистых, низколегированных, среднелегированных, высоколегированных марок сталей и сплавов. В своём составе содержат такие элементы как **Ca, Al, Nb, Ti, B, V, P3M**.
2. Лигатуры комплексные бескремнистые **ALCAR<sup>®</sup>Ni** на основе **никеля** предназначены для обработки низколегированных, среднелегированных, высоколегированных марок сталей и сплавов. В своём составе содержат такие элементы как **Ca, Al, Nb, Ti, B, V, P3M**.

**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. 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.