

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

Часть 2. Результаты разработки технологии обработки стали широкого сортамента

В. А. ГОЛУБЦОВ¹, канд. техн. наук, консультант; И. В. РЯБЧИКОВ¹, д-р техн. наук, профессор, консультант; И. В. БАКИН¹, начальник отдела модернизации и технического развития; А. Я. ДЫНИН¹, генеральный директор; О. Н. РОМАНОВ², канд. техн. наук, начальник сектора; А. А. ПРЯДКО³, начальник ТОСП – заместитель технического директора по металлургическому производству (¹ ООО НПП Технология, Россия, г. Челябинск; ² НИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”, Россия, г. Санкт-Петербург; ³ ПАО “Энергомашспецсталь”, Украина, г. Краматорск)

Аннотация. Приведены результаты применения микрокристаллических комплексных модификаторов (МКМ) с щелочно- и редкоземельными металлами при внепечной обработке стали широкого сортамента. Показано, что замена силикокальция сплавом Si–Ca–Ba при раскислении и модифицировании колесной стали позволяет повысить ударную вязкость металла и снизить брак колес. При получении отливок для железнодорожного транспорта из стали 20ГФЛ замена феррокальция сплавом Si–Ca–Ba–Sr позволяет повысить ударную вязкость металла при температуре испытания –60 °С на 64 %. Обработка стали микрокристаллическими сплавами Si–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr сопровождается формированием оксисульфидных неметаллических включений, уменьшением их размеров более чем в 2,5 раза, снижением содержания в стали КАНВ. Опасность возникновения разрушений, например трубопроводов, может быть резко уменьшена при микролегировании металла редкоземельными металлами. Образование гидридов церия и лантана увеличивает устойчивость к водородному растрескиванию и расслаиванию углеродистых и низколегированных сталей, а также повышает коррозионную стойкость металла, включая бактериальную. Применение МКМ с кальцием, барием и стронцием для обработки стали для труб в сопоставимых условиях позволило увеличить усвоение кальция металлом на 76,5 %. Использование модификатора Si–Ca–Ba вместо силикокальция для обработки стали S355J2G3N позволяет повысить ударную вязкость на 45–57 %. Обработка металла для крупных слитков комплексными модификаторами Si–Ca–Ba–Sr–PЗМ позволяет на 45–50 % снизить химическую неоднородность металла по ликвирующим элементам, снизить загрязненность металла неметаллическими включениями. Применение модификатора Si–Ca–Ba уменьшает расход проволоки с наполнителем и стоимость обработки на 38,5 и 11 % соответственно. При модифицировании сплавом Si–Ca–Ba–Sr эти показатели снижаются на 56 и 21 % соответственно.

Ключевые слова: внепечная обработка стали, раскисление и модифицирование стали, микрокристаллические комплексные модификаторы, щелочноземельные и редкоземельные металлы, ударная вязкость, коррозионная стойкость, устойчивость к водородному растрескиванию.

Ссылка для цитирования: Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Бакин И.В., Дынин А.Я., Романов О.Н., Прядко А.А. Применение микрокристаллических комплексных модификаторов для внепечной обработки стали. Часть 2. Результаты разработки технологии обработки стали широкого сортамента // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2021. Т. 77. № 4. С. 418-431.

Doi: 10.32339/0135-5910-2021-4-418-431

APPLICATION OF MICROCRYSTALLINE COMPLEX MODIFIERS FOR STEEL LADLE TREATMENT

Part 2. Results of elaboration of a technology for wide range of steels treatment

V. A. GOLUBTSOV¹, PhD (Tech.), consultant; I. V. RYABCHIKOV¹, HD (Tech.), Prof., consultant; I. V. BAKIN¹, Head of Dpt. “Modernization and technical development”; A. YA. DYNIN¹, General director; O. N. ROMANOV², PhD (Tech.), Head of sector; A. A. PRYADKO³, Head of TOSP – Deputy Technical director for metallurgical production (¹ OJSC NPP Technology, Russia, Chelyabinsk; ² NIZ “Kurchatov institute” – CNII KM “Prometei”, Russia, Sankt-Petersburg; ³ PJSC “Energomashspetsstal”, Ukraine, Kramatorsk)

Abstract. Results of application of microcrystalline complex modifiers (MCM) with alkaline and rare-earth metals at wide range steels ladle treatment. It was shown that substitution of silicocalcium by Si–Ca–Ba at deoxidation and modifying of wheel steel enables to increase the metal impact toughness and decrease the wheels rejects. When making ingots of steel 20ГФЛ for railway transport, substitution of ferrocalcium by Si–Ca–Ba–Sr alloy enables to increase the metal impact toughness at test temperature

–60°C by 64%. The treatment of steel by microcrystalline alloys Si–Ca–Ba and Si–Ca–Ba–Sr results in forming oxide-sulfide non-metallic inclusions with more than 2.5 times decreased sizes, as well as decreased general amount of nonmetallic inclusions in the steel. The danger of destruction, for example of a pipe lines, can be sharply decreased in case of metal micro-alloying by rare-earth metals. Forming of cerium and lanthanum hydrides will increase the resistance against hydrogen embrittlement and delamination of carbon and low-alloyed steels, as well as will increase metal corrosion resistance including a bacterial one. Application of MCM with calcium, barium and strontium for pipe steels treatment under comparable conditions enabled to increase calcium recovery by metal by 76.5%. Application of the Si–Ca–Ba modifier instead of silicocalcium for treatment of steel S355J2G3N enables to increase the metal impact toughness by 45–57%. The treatment of metal for large ingots by complex modifiers Si–Ca–Ba–Sr–REM enables to decrease by 45–50% the metal chemical non-homogeneity by liquation elements, to decrease contamination of metal by nonmetallic inclusions. Application of Si–Ca–Ba modifier results in decreasing consumption of cored wire and cost of the treatment by 38.5% and 11% correspondently. The use of Si–Ca–Ba–Sr alloy results in a decrease of those indicators by 56% and 21% correspondently.

Key words: steel ladle treatment, steel deoxidation and modifying, microcrystalline complex modifiers, alkaline-earth and rare-earth metals, impact toughness, corrosion resistance, resistance against hydrogen embrittlement.

For citation: Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Bakin I.V., Dynin A.Ya., Romanov O.N., Pryadko A.A. Application of microcrystalline complex modifiers for steel ladle treatment. Part 2. Results of elaboration of a technology for wide range of steels treatment. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2021, vol. 77, no. 4, pp. 418-431. (In Russ.).

Doi: 10.32339/0135-5910-2021-4-418-431

Теоретические преимущества применения комплексных микрокристаллических модификаторов изложены в первой части статьи. Результаты их реализации приведены во второй части статьи.

Модификатор Si–Ca–Ba

Колесная сталь. Эффективность применения барийсодержащих модификаторов при получении колесной стали подтверждена в

условиях [1] в ходе испытания трех барийсодержащих модификаторов (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МОДИФИКАТОРОВ

TABLE 1. CHEMICAL COMPOSITION OF MODIFIERS

| Марка | Содержание основных элементов, % (мас.) | | | | | |
|-------------|---|-----------|-----------|------|------------|------|
| | Si | Ca | Ba | Al | Mg | Fe |
| SIBAR®22 | 45,0–60,0 | <3 | 20,0–30,0 | ≤3,0 | Не анализ. | Ост. |
| INSTEEL®1.2 | 40,0–50,0 | 12,0–15,0 | 12,0–15,0 | ≤2,0 | 1,0–1,5 | Ост. |
| INSTEEL®1.3 | 40,0–50,0 | 5,0–8,0 | 15,0–20,0 | ≤2,0 | ≤1,5 | Ост. |

Выплавку полупродукта проводили в мартеновской печи с выпуском в два ковша и науглероживанием металла в ковшах при сливе плавки. Наведение шлака и десульфурацию металла осуществляли на установке внепечной обработки стали. Модифицирование порошковой проволокой проводили после обработки металла на вакууматоре. После очистительной продувки аргоном ковш подавали на сифонную разливку с защитой струи аргоном и получением слитков массой 3,9 т.

Влияние силикокальция СК30 и SIBAR®22 на качество стали и технико-экономические показатели ее производства намного слабее, чем комплексных сплавов (INSTEEL®1.2 и INSTEEL®1.3). Эффективность модификаторов усиливается в ряду СК30 → SIBAR®22 → INSTEEL®1.2 → INSTEEL®1.3. При этом обработка колесной стали модификатором INSTEEL®1.3 позволила добиться снижения показателей загрязненности металла колес по всем видам неметаллических включений (НВ). Снижение суммарного брака колес при модифицировании металла

INSTEEL®1.3 с расходом по наполнителю 0,67 кг/т составляет 69,6 % (отн.) [1,95 % (абс.)] по сравнению с отчетными данными за соответствующий период проведения опытных плавков. По сравнению с применением СК30 повысились ударная вязкость и твердость металла, а также более чем в 2 раза увеличилось усвоение кальция (с 5,9 до 12,1 %).

Таким образом, обработка колесной стали микрокристаллическими комплексными модификаторами (МКМ) позволяет улучшить целый ряд показателей производства: повысить усвоение кальция и механические характеристики металла, снизить загрязненность металла НВ и суммарный брак колес.

Конструкционная сталь. Модификатор Si–Ca–Ba применяли в ПАО “Энергомашспецсталь” в процессе внепечной обработки стали S355J2G3N, предназначенной для изготовления роликов электродвигателей.

Выплавку, внепечную обработку и разливку стали сифоном осуществляли в электросталеплавильном цехе согласно действующим техно-

логическим инструкциям. В дуговой сталеплавильной печи ДСП-70 с эркерным выпуском выплавляли полупродукт, который обрабатывали на установке ковш-печь и установке вакуумирования стали камерного типа по процессу VD с доведением до заданного химического состава стали S355J2G3N с последующей разливкой в сифонные слитки массой 11,7–18,8 т.

По существующей технологии внепечной обработки стали предусматривается ввод алюминиевой проволоки в жидкую сталь из расчета получения содержания алюминия в стали $[Al] = 0,025 \%$ и ввод порошковой проволоки с силикокальцием в количестве 0,14 % кальция после вакуумной дегазации металла.

С целью определения эффективности влияния модификатора Si–Ca–Ba на содержание и состав НВ в стали, а также на механические свойства изделий проведено пять опытно-промышленных плавок стали, на которых вместо силикокальциевой проволоки была применена проволока с Si–Ca–Ba модификатором INSTEEL®1.3 в количестве 2,6 мг/т.

При металлографическом исследовании были применены две методики — в соответствии с требованиями ГОСТ 1778–70, метод Ш4 и ASTM E45, метод А. Результаты оценки уровня содержания в образцах НВ приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СОГЛАСНО ГОСТ 1778–70, МЕТОД Ш4, средний балл включений

TABLE 2. RESULTS OF METALLOGRAPHIC CONTROL AS PERT GOST 1778–70, METHOD Ш4, average point of inclusions

| Модификатор | Сульфиды | Оксиды строчечные | Оксиды точечные | Силикаты хрупкие | Силикаты пластичные | Силикаты недеформирующиеся | Сумма |
|---------------|----------|-------------------|-----------------|------------------|---------------------|----------------------------|-------|
| СК30 | 2,21 | 0,10 | 0,90 | 0,18 | 0,00 | 1,95 | 5,34 |
| INSTEEL®1.3 | 0,45 | 0,11 | 0,48 | 0,19 | 0,00 | 1,79 | 3,02 |
| Разница, балл | –1,76 | +0,01 | –0,42 | +0,01 | — | –0,16 | –2,32 |

На изделиях, изготовленных из стали, обработанной комплексным модификатором, количество НВ снизилось на 43 %. В их числе наибольшее снижение получили НВ сульфидного типа, а также оксиды точечные и силикаты недеформирующиеся. Содержание включений по типам оксиды строчечные и силикаты хрупкие имеют сопоставимые низкие значения.

По пределам прочности и текучести, относительно удлинению и сужению металл, обработанный силикокальцием и INSTEEL®1.3, практически не отличался. По результатам же испытаний на ударную вязкость видно, что опытный металл существенно превосходил сравнительный (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3. УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ ОПЫТНОГО И СРАВНИТЕЛЬНОГО МЕТАЛЛА*

TABLE 3. IMPACT VISCOSITY OF THE TEST AND THE COMPARATIVE METAL*

| Модификатор | KV, Дж/см ² | | | |
|-------------|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | продольные образцы | | поперечные образцы | |
| | прибыль слитка | донная часть | прибыль слитка | донная часть |
| SiCa | <u>44–106</u> 67 | <u>39–97</u> 73 | <u>26–53</u> 42 | <u>24–78</u> 53 |
| Si–Ca–Ba | <u>36–123</u> 82 | <u>50–119</u> 95 | <u>26–116</u> 66 | <u>43–124</u> 77 |

* В числителе — минимальные и максимальные значения, знаменатель — средние.

Видно, что ударная вязкость при испытании опытного металла, обработанного модификато-

ром Si–Ca–Ba, больше на 38,3 % по сравнению с металлом, обработанным SiCa.

Модификатор Si–Ca–Ba–Sr

Сталь для труб. Влияние микрокристаллических комплексных сплавов систем Si–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr на качественные показатели трубной

стали 17Г1С-У исследовали в работе [2], проведенной в АО “Уральская сталь”.

В электросталеплавильном цехе проведены опытные плавки, на которых при внепечной обработке стали применяли порошковую проволоку с силикокальцием СК40 (базовый вариант) и комплексные сплавы Si–Ca–Ba (INSTEEL®1.5) и Si–Ca–Ba–Sr (INSTEEL®9.4).

Опытные плавки проводили в соответствии с действующими технологическими инструкциями по схеме: дуговая сталеплавильная печь (ДСП) – установка ковш-печь (УКП) – установка вакуумирования стали (УВС) – машина непрерывного литья заготовок (МНЛЗ).

Обработку стали на сравнительных и опытных плавках осуществляли по следующему технологическому режиму:

– в конце обработки на УКП вводили алюминиевую проволоку и через 3–5 мин усреднительной продувки ковш передавали на УВС;

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

Разливку стали проводили по стандартной технологии при регламентируемых параметрах температурно-скоростного режима, что позволяло исключить влияние условий разливки на качество металла.

На опытных и сравнительных плавках осуществляли отбор проб металла. Пробы использовали для оценки загрязненности стали НВ, проведения механических испытаний и испытаний на коррозионную стойкость.

В табл. 4 приведены сводные технологические параметры обработки стали и результаты расчета усвоения кальция металлом. Видно, что перед модифицированием металла сплавом INSTEEL®1.5 в ковшовом шлаке отмечается относительно высокое содержание FeO, а в металле — крайне низкое содержание остаточного алюминия. В этих условиях усвоение кальция после обработки указанным сплавом снизилось в 2 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. 4).

ТАБЛИЦА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛА НА УСТАНОВКЕ КОВШ-ПЕЧЬ

TABLE 4. RESULTS OF METAL TREATMENT AT LADLE-FURNACE FACILITY

| Параметр | СК40 | INSTEEL®1.5 | INSTEEL®9.4 |
|--|--------|-------------|-------------|
| Масса годного металла, т | 125,85 | 123,71 | 118,89 |
| Основность ковшового шлака | 2,54 | 2,09 | 2,15 |
| Содержание FeO в ковшовом 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 кальция, % | 7,10 | 3,64 | 12,53 |

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 ×200 (количе-

ство 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. 5. Видно, что обработка стали комплексными сплавами обеспечивает снижение как максимального балла НВ, так и

среднего уровня загрязненности по основным видам НВ. При этом наиболее существенное снижение НВ наблюдается по силикатам хрупким. Это положительно влияет на механические характеристики, поскольку этот вид включений имеет остроугольную форму и является концен-

тратором напряжений. При этом загрязненность металла КАНВ I типа по сравнению с базовым вариантом снижена на 15,0 % (INSTEEL®1.5) и 35,4 % (INSTEEL®9.4). По КАНВ II типа загрязненность снизилась на 68 и 62,8 % соответственно.

ТАБЛИЦА 5. ЗАГРЯЗНЕННОСТЬ СТАЛИ 17Г1С-У НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

TABLE 5. IMPURITY OF STEEL 17Г1С-У BY NONMETALLIC INCLUSIONS

| Сплав | НВ по ГОСТ 1778–70 | | | | | | Средний балл КАНВ, шт/мм ² | |
|-------------|-----------------------|---------|------------------------|---------|----------------------------------|---------|---------------------------------------|--------------|
| | оксиды точечные, балл | | силикаты хрупкие, балл | | силикаты недеформирующиеся, балл | | КАНВ I типа | КАНВ II типа |
| | 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 |

Сравнительный анализ состава КАНВ дал основание заключить, что обработка стали сплавами INSTEEL® приводит к снижению содержания кислорода в КАНВ I типа, что свидетельствует о получении более глубоко раскисленного металла. Наряду с этим подтверждается ранее отмеченное участие бария и стронция в десульфурации металла [3].

Таким образом, применение МКМ 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;
- снижение содержания в стали КАНВ и изменение их морфологии.

В отличие от силикокальция обработка стали микрокристаллическими сплавами S–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr сопровождается формированием оксисульфидных НВ, уменьшением их размеров более чем в 2,5 раза, получением более однородной и мелкозернистой структуры металла с повышенной хладо- и коррозионной стойкостью в агрессивной среде.

Конструкционная сталь. В цехе электрометаллургии ПАО “Русполимет” проведена работа по внедрению порошковой проволоки с наполнителем INSTEEL®9.4.

Выплавку металла проводили по действующей технологии. В ходе внепечной обработки после вакуумирования вместо порошковой проволоки с наполнителем СК30 вводили сплав МКМ, содержащий кальций, барий и стронций. Среднее по всем опытным плавкам усвоение

кальция составило 13,81 %, тогда как уровень усвоения кальция из проволоки СК30 составлял 6,81 %.

Оценка качества металла и технико-экономические показатели производства позволили принять решение о включении обработки INSTEEL®9.4 в постоянно действующую технологическую инструкцию.

Сталь 20ГФЛ. Увеличение нагрузок на подвижной состав грузовых вагонов приводит к многочисленным поломкам и авариям на железнодорожном транспорте в основном из-за изломов боковых рам.

Появление трещин на отливках связано, в частности, с межкристаллитным характером разрушения металла. Поверхности излома образцов содержат пленочные выделения и обогащены нитридами и интерметаллидными фазами. Подавить межкристаллитную адсорбцию возможно в случае использования эффекта конкуренции адсорбционно-активных (горофильных) примесей, т. е. обработки металла поверхностно-активными элементами, например кальцием. На ряде заводов для повышения ударной вязкости металла применяются кальцийсодержащие модификаторы — SiCa, AlCa, FeCa. Однако при этом обнаруживается нестабильность от плавки к плавке усвоения кальция и механических характеристик отливок. Велико и количество брака по различным дефектам (трещинам, газовым пузырям и раковинам).

В сталелитейном цехе ОАО “Алтайвагонзавод” проведена серия опытных плавки стали 20ГФЛ с применением модификатора INSTEEL® с Si–Ca–Ba взамен феррокальция. Из опытного и сравнительного металла получают отливки для железнодорожного транспорта — раму боковую и балку надрессорную.

Ковш после выпуска в него металла подают на установку доводки металла и подключают к аргонопроводу. После перемешивания металла аргоном, усреднения его по химическому составу и температуре с помощью двухручьевого трайб-аппарата производят раскисление стали алюминием, а затем модифицирование Si–Ca–Ba. В результате степень усвоения кальция металлом увеличивается более чем в 3 раза (с 5,0 до 15,7 %).

На втором этапе для обработки металла применили сплав Si–Ca–Ba–Sr. В результате ударная вязкость образцов с острым надрезом при температуре испытаний –60 °С из стали, обработанной комплексом Si–Ca–Ba–Sr, по сравнению с металлом, модифицированным сплавом Si–Ca–Ba, увеличилась на 51,3 %. Усвоение кальция повысилось на 85,4 % (с 15,7 до 29,1 %) (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6. МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПЫТНОГО И СРАВНИТЕЛЬНОГО МЕТАЛЛА

TABLE 6. MECHANICAL CHARACTERISTICS OF THE TEST AND THE COMPARATIVE METAL

| Модификатор | Усвоение кальция, % | Механические характеристики | | | |
|-------------|---------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---|---|
| | | относительное удлинение δ , % | относительное сужение ϕ , % | ударная вязкость | |
| | | | | KCU ⁻⁶⁰ , Дж/см ² | KCV ⁻⁶⁰ , Дж/см ² |
| FeCa | 5,0 | $\frac{19-32}{27,3}$ | $\frac{42-53}{46,0}$ | $\frac{18,2-65,0}{47,4}$ | $\frac{9,1-25,0}{17,7}$ |
| SiCa | 15,9 | $\frac{20-31}{28,3}$ | $\frac{44-55}{48,1}$ | $\frac{35,8-80,6}{62,0}$ | $\frac{15,6-25,6}{18,9}$ |
| Si–Ca–Ba–Sr | 29,1 | — | — | — | $\frac{18,3-50,0}{29,0}$ |

Увеличение ударной вязкости при испытании образцов с острым надрезом (KCV⁻⁶⁰) можно объяснить действием ряда факторов:

1. Зародышевой ролью образующихся соединений, содержащих ЩЗМ. Например, образующиеся тугоплавкие сернистые соединения кальция, стронция и бария могут играть роль подложек, уменьшающих работу образования зародыша твердой фазы, а также инициирующих кристаллизацию стали и приводящих к перераспределению включений в дендритной структуре

в сторону увеличения их количества в осях. Модифицирование стали 20ГФЛ позволило повысить усвоение кальция с 5,0 до 29,1 % (в 5,8 раза) и ударную вязкость с 17,7 до 29,0 Дж/см² (на 64 %).

2. Глубоким раскислением стали вследствие благоприятных условий образования и удаления из металлического расплава оксидных соединений, содержащих барий и стронций, вследствие высокой их поверхностной активности.

Модификатор S–Ca–PЗМ

Сталь для труб. В ПАО “Тагмет” при производстве стали 13ХФА вместо силикокальция СК30 применяли комплексный модификатор INSTEEL[®]5.1.

Модификатор вводили в расплав при достижении заданного химического состава стали и содержании серы не более 0,015 %. Затем осуществляли “мягкую” продувку аргоном (горячее пятно от аргона должно иметь диаметр не более 100–150 мм без оголения зеркала металла) в течение не менее 15 мин. Стабильная степень усвоения церия при обработке трубной стали (по вводу — 80–85 %, по готовому металлу — 30–35 %) обеспечивалась предварительным раскислением металла алюминием.

На опытных плавках стали 13ХФА сульфидные включений с PЗМ имели округлую форму как в ковшовой пробе, так и в готовом прокате. Размер включений не превышал 3–5 мкм. Водородные трещины и блистеринги отсутствовали. Металл труб характеризовался высокой стойкостью

к бактериальной коррозии. Таким образом, применение модификатора Si–Ca–PЗМ для внепечной обработки стали для труб позволяет существенно повысить качество металла и технико-экономические показатели производства.

В ОАО “Интерпайп” металл выпускали из 250-т мартена в два ковша. Затем один ковш направляли на вакуумирование (модифицирование его не производилось), другой ковш без вакуумирования поступал на разливку. Обработку стали 20ХФ проводили модификатором INSTEEL[®]5.1 из расчета присадки в ходе разливки металла 1 кг/т. Присадку реагента вели вручную, с помощью трубы с воронкой. Материал подавали на струю стали, вытекающую из ковша в центровую в ходе заполнения изложниц. Пробы металла, отобранные из готовых труб, изучали в Самарском инженерно-техническом центре (СамИТЦ). Результаты представлены на рис. 1 и в табл. 7.

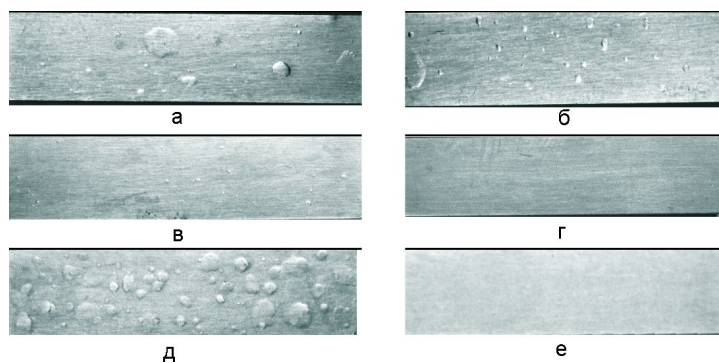


Рис. 1. Внешний вид образцов нефтегазопроводных труб из стали 20ХФ производства ОАО “Интерпайп” после выдержки в сероводородной среде, $\times 2$:
 а и б — невакумированный металл; в — вакумированный металл; г — невакумированный металл, модифицированный на разливке комплексным модификатором;
 д и е — образцы-свидетели
 (д — сталь 09Г2С; е — сталь 13ХФА)

Fig. 1. Appearance of samples of oil and gas pipeline pipes of steel 20ХФ, production of OJSC “Interpipe” after exposure in hydrogen-sulfide environment, $\times 2$:
 a and б — no vacuum treatment; в — metal after vacuum treatment; г — no vacuum treatment, but modified at the casting by a complex modifier; д and e — samples-“witnesses”
 (д — steel 09Г2С; e — steel 13ХФА)

ТАБЛИЦА 7. МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ МЕТАЛЛА НЕФТЕГАЗОПРОВОДНЫХ ТРУБ ИЗ СТАЛИ 20ХФ

TABLE 7. MECHANICAL AND CORROSION TESTS OF METAL FOR OIL AND GAS PIPELINES PIPES OF STEEL GRADE 20ХФ

| Вариант технологии | Механические характеристики | | | | Стойкость к водородному растрескиванию | |
|--|---|---|--------------------------------------|--|--|------------------------------------|
| | предел прочности σ_b , Н/мм ² | предел текучести σ_t , Н/мм ² | относительное удлинение δ , % | ударная вязкость KCV ⁻⁶⁰ , Дж/см ² | коэффициент длины трещины CLR, % | коэффициент толщины трещины CTR, % |
| Без вакуумирования и модифицирования | 560,4 | 456,0 | 25,4 | 247,6 | 17,5 | 7,1–11,9 |
| С вакуумированием, без модифицирования | 583,8 | 477,6 | 24,2 | 253,4 | 0 | 0 |
| Без вакуумирования, с модифицированием | 570,6 | 465,7 | 25,0 | 270,0 | 0 | 0 |

На рис. 1 представлен внешний вид образцов нефтепроводных труб после выдержки в сероводородной среде по NACE TM 01–77(96).

На поверхности испытываемых образцов модифицированного металла поверхностных дефектов не обнаружено, в то же время на вакумированном металле наблюдались отдельные вздутия.

По величине прочностных характеристик модифицированный металл занимает промежуточное положение между вакумированным и невакумированным металлом, но превосходит эти варианты обработки металла по ударной вязкости (KCV⁻⁶⁰) на 6–10 % (см. табл. 7).

Результаты этих экспериментов позволяют сделать вывод о том, что снижение концентрации водорода в стали за счет проведения вакуумирования металла не является гарантией получения коррозионно-стойкой стали. Модифицирование металла комплексом щелочно- и редкоземельных элементов позволяет получать более надежные показатели коррозионной стойкости стали.

Таким образом, проведение вакуумирования стали для труб не исключает вероятности образования дефектов. Для получения высококачественного металла с высокой коррозионной

стойкостью необходима его обработка модификатором Si–Ca–PЗМ.

Промышленные опыты модифицирования стали 20ФА и 13ХФА проведены на Челябинском трубопрокатном заводе. Исходный металл (содержание серы не более 0,015 %) получили в 120-т мартеновской печи и никаким видам внепечной обработки не подвергали. Специального перегрева металла перед его модифицированием не производили. Для обработки стали использовали комплексный сплав Si–Ca–PЗМ (INSTEEL®5.1) в виде измельченных (фракция 1–20 мм) “чипсов” (производство НПП Технология). Расход модификатора составил 0,9–1,2 кг/т. Реагент подавали на струю металла, вытекающую из ковша, по мере наполнения изложниц расплавом с помощью трубы с воронкой или шнекового транспортера.

Устройство навешивали на сталеvoz и подключали электропитание. В расходный бункер засыпали модификатор из расчета обработки в ходе разливки металла одного поддона. Шнековый питатель устанавливали напротив струи металла, вытекающей из ковша в центровую, и производили подачу модификатора непосредственно на струю. С использованием этого метода на заводе в 2002–2009 гг. произведено более 200 тыс. т труб.

Содержание кальция и церия определяли на оптическом эмиссионном спектрометре Spectrolab-J^{CCD}. Методом вакуум-плавления на установке фирмы “Бальцерс” определяли содержание в металле водорода, азота и кислорода (пробы отбирали от труб). Содержание кальция в готовом металле — 20–25 ppm (усвоение 23–26 %), содержание (Ce, La) — 50–80 ppm (усвоение 80–85 %). Усвоение кальция и РЗМ считали по пробам, отобраным на разливке. Содержание водорода в металле — 1,1–2,1 ppm, азота — 35–40 ppm и кислорода в стали 13ХФА — 18–25 ppm, в стали 20ФА — 40–50 ppm.

Слитки массой 3,5–4,5 т прокатывали на трубы диам. 273, 325 и 426 мм. Термообработку металла производили на индукционной установке ОКБ-873 со скоростью движения трубы 1 м/мин, она включала две операции:

– нагрев под закалку до 780±30 °С, охлаждение спреями;

– нагрев под отпуск до 690±20 °С, охлаждение на воздухе.

Контроль загрязненности металла НВ проводили металлографическим методом при увеличении ×100 в объеме сдаточного (ГОСТ 1778) и исследовательского контроля.

Уровень коррозионных свойств модифицированного и немодифицированного металла определяли по трем показателям: скорости общей коррозии, стойкости металла к сульфидному растрескиванию (СКРН) и стойкости к водородному растрескиванию (ВР).

Включения модифицированного металла в основном имели форму округлых окисульфидов.

По отсутствию подповерхностных пузырей на поверхности образцов металла (рис. 2) и снижению общей скорости коррозии с 0,62 до 0,50 мм/год (табл. 8) можно судить о значительном повышении коррозионных свойств.

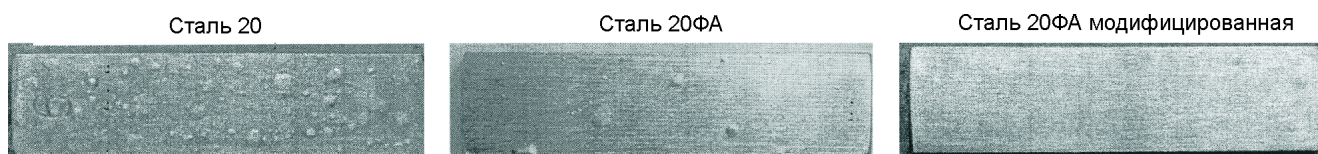


Рис. 2. Подповерхностные пузыри (“блистеры”) на образцах стали после испытания на коррозионную стойкость в сероводородной среде

Fig. 2. Subsurface bubbles (“blisters”) on steel samples after testing on corrosion resistance in hydrogen-sulfide environment

ТАБЛИЦА 8. КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛА ТРУБНОЙ СТАЛИ МАРОК 20 И 20ФА

TABLE 8. CORROSION PROPERTIES OF PIPE STEEL OF GRADES 20 AND 20ФА

| Вариант технологии | Коррозионные свойства | | | | | |
|--------------------|-------------------------------|---------------------------------|------------------------|---|--------------------------------------|----------------------|
| | ВР, % | | СКРН σ_{th} , % | степень потери пластичности ζ , % | скорость коррозии, мм/год | |
| | коэффициент длины трещины CLR | коэффициент толщины трещины CTR | | | среда по стандарту NACE TM 01–77(96) | наличие блистерингов |
| 20 (немодифиц.) | 3,4 | 6,3 | 65 | 85 | 0,62 | Присутствуют |
| 20ФА (немодифиц.) | 2,5 | 4,6 | 75 | 63 | 0,59 | –/– |
| 20ФА (модифиц.) | 0 | 0 | 80 | 25 | 0,50 | Нет |

Улучшение коррозионных свойств трубной стали, по-видимому, связано с изменением морфологии НВ. В металле, не прошедшем обработку модификатором, включения состояли из остроугольных продуктов раскисления алюминием — корунда и раскатанных вдоль направления прокатки легкоплавких сульфидов. Эти выделения являлись концентраторами напряжений и источниками образования микротрещин — ловушек атомарного водорода. После молизации и повышения давления водорода трещины расширялись, скорость коррозии увеличивалась.

Таким образом, применение метода “поздней” присадки модификатора в ходе разливки металла позволило достигнуть высоких показателей по усвоению легкоокисляющихся элементов — кальция и церия — 23–26 и 9–100 % соответственно. Модифицирование сплавом Si–Ca–РЗМ позволяет повысить коррозионные характеристики трубной стали по трем показателям: скорости общей коррозии, стойкости металла к сульфидному и водородному растрескиванию.

Модификаторы Si–Ca–PЗМ и Si–Ca–Ba–PЗМ

Сталь для металлокорда. На Белорецком металлургическом комбинате выплавку стали для металлокорда БП-1М производили по действующей технологии в 130-т основной мартеповской печи. Алюминий для раскисления вводили в ковш плашками в ходе выпуска в него металла в количестве 0,40 кг/т, затем расплав продували аргоном. В ходе сифонной разливки с помощью навешиваемого на ковш аппарата-дозатора на струю стали, вытекающую из ковша в центровую, присаживали модификаторы. Для обработки металла использовали СК30 и комплексные модификаторы Si–Ca–Ba и Si–Ca–PЗМ. Прокатку и волочение металла производили по действующей технологии.

Качество опытного металла изучали на пробах, отобранных из прутков диам. 5,5–6,5 мм. При волочении катанки на проволоку оценивали обрывность. Агрегатную прочность и выносли-

вость металлокорда определяли при испытании канатов трех конструкций (9Л15/27, 22Л15, 29Л18/15).

Обработка металла комплексными сплавами способствовала уменьшению загрязненности строчечными НВ и снижению содержания кислорода в металле в среднем на 40 %. При этом минимальная загрязненность стадии получена при условии использования сплава Si–Ca–PЗМ.

В результате достигнуто полное устранение загрязненности металла строчечными оксидами, а количество включений всех типов максимальной протяженности (6,1–10,0 мкм) удалось снизить с 34,2 до 1,3 %, т. е. более чем в 25 раз. Из опытного металла изготовлен металлокорд, из которого получили канаты трех конструкций. Результаты испытаний агрегатной прочности канатов приведены в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9. АГРЕГАТНАЯ ПРОЧНОСТЬ МЕТАЛЛОКОРДА ИЗ ОБЫЧНОГО И МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТАЛЛА

TABLE 9. AGGREGATE STRENGTH OF METAL CORD OF REGULAR AND MODIFIED METAL

| Тип металлокорда | Требования ГОСТ 14311 | Агрегатная прочность, МПа | | | | | |
|------------------|-----------------------|--|---------|-------------------------|---------|----------|------|
| | | за полугодие (немодифицированный металл) | | модифицированный металл | | | |
| | | число испытаний | среднее | плавка 1 | | плавка 2 | |
| число испытаний | среднее | | | число испытаний | среднее | | |
| 29Л18/15 | 1700 | 3538 | 1800 | 10 | 1950 | 10 | 1856 |
| 9Л15/27 | 900 | 2987 | 958 | 5 | 980 | 10 | 979 |
| 22Л15А | 890 | 2765 | 918 | 5 | 958 | 10 | 926 |

* Плавки 1 и 2 получены по одинаковой технологии.

Повышение агрегатной прочности модифицированного металла по сравнению с обычным составило 2,3–4,3 %.

Результаты испытаний выносливости (млн циклов) приведены в табл. 10. Видно, что на

всех испытанных конструкциях канатов выносливость металлоизделий увеличивается на 27–69 % по сравнению со среднегодовыми показателями, полученными на сравнительном металле.

ТАБЛИЦА 10. ВЫНОСЛИВОСТЬ МЕТАЛЛОКОРДА, млн циклов

TABLE 10. ENDURANCE OF METAL CORD, million cycles

| Тип металлокорда | Требования ГОСТ 14311–85 | Высшая категория | Среднестатистическая величина (за год) | Данные по испытанию модифицированного металла | % к среднегодовому показателю |
|------------------|--------------------------|------------------|--|---|-------------------------------|
| 22Л15 | 6800 | 9000 | 9132 | 15400 | 169 |
| 9Л15/27 | 4200 | 4500 | 6196 | 7873 | 127 |
| 29Л18/15 | 20000 | 21000 | 24375 | 41218 | 169 |

Таким образом, модифицирование стали МКМ позволяет повысить выносливость металлокорда на 27–69 %.

Корпусная судостроительная сталь. В «ОМЗ-Спецсталь» с целью стабилизации концентрации кальция в металле, снижения загрязненности стали НВ и дальнейшего

повышения механических характеристик корпусной судостроительной стали проведена работа по изменению режима раскисления жидкого металла за счет замены феррокальция сплавами INSTEEL®3.2 (Si–Ca–Ba–PЗМ) и INSTEEL®5.1 (Si–Ca–PЗМ).

Выплавку полупродукта в дуговой электропечи и обработку опытного металла в 60-т ковше на установке внепечного рафинирования и вакуумирования вплоть до завершающей операции модифицирования производили по действующей технологии.

Опытный металл модифицировали на конечной стадии обработки в ковше по технологической схеме: алюминий, феррокальций, INSTEEL®, короткая (2–3 мин) рафинирующая продувка аргоном.

Отливку кузнечных слитков массой 11–24 т производили сифонным способом в некрашенные изложницы под теплоизолирующей смесью с использованием аргона для защиты струи металла от вторичного окисления.

При модифицировании металла комплексным модификатором с барием (INSTEEL®3.2) обеспечивается уровень относительного сужения в направлении толщины листа, сопоставимый с базовой технологией. При этом повышена трещиностойкость слитков при деформации в процессековки. При этом на 25–30 % снижены длительность предварительной термической обработки слитков в зависимости от их массы и затраты на производство листов из высокопрочной корпусной стали [4].

Высокопрочная сталь для производства кольцевой заготовки из слитка 63,7 т в ООО “ОМЗ-Спецсталь”. Модификаторы искусственно изменяют структуру расплава и тем самым влияют на величину переохлаждения расплава, скорость кристаллизации и поверхностное натяжение. Кроме того, модификаторы (в частности РЗМ) являются поверхностно-активными элементами, воздействуют на рост первичных кристаллов, определяя степень их дисперсности. Для обеспечения требуемого балла зерна (не крупнее балла 3) в аустенитных сталях, не имеющих полиморфных превращений, ввод РЗМ и ЦЗМ в сталь, кроме повышения чистоты металла по НВ, благоприятно сказывается на технологической пластичности при термомодеформационной обработке сверхкрупных поковок, облегчает формирование зеренной структуры.

Выплавка металла проводилась по принятой технологии с вакуумно-кислородным рафинированием. После получения заданного химического состава перед выездом на разливку в расплав была введена порошковая проволока с МКМ марки INSTEEL®10.1 (Si–Ca–Ba–Sr–РЗМ). Ввод осуществлялся из расчета 0,004 % РЗМ и 0,008 % Ca.

После ввода порошковой проволоки в течение 15 мин до момента выезда на разливку последовательно были отобраны пробы для определения содержания РЗМ и Ca, а также для исследования природы сформировавшихся НВ. Скорость охлаждения отобранной пробы из рас-

плава обеспечивала фиксацию всех видов включений (жидких и твердых) посредством охлаждения пробницы в емкости с водой.

Степень усвоения церия определялась из расчета содержаний в исходном МКМ по соотношению Ce:La \approx 3:1. Таким образом, расчетное исходное введенное содержание церия равно 0,003 %.

В химическом составе единичных НВ были обнаружены РЗМ и ЦЗМ. Загрязненность готового металла по всем видам НВ (по ГОСТ 1778) соответствует баллу 0,0. Загрязненность нитридами титана оценена баллом 2,5.

На МК “ОРМЕТО-ЮУМЗ” сравнивали эффективность обработки стали 60ХН МКМ Si–Ca–Ba–РЗМ при добавке его одним из трех способов: на агрегате комплексной обработки стали (АКОС), при наполнении изложницы (рис. 3) или в процессе наполнения изложницы с одновременной продувкой металла аргоном.

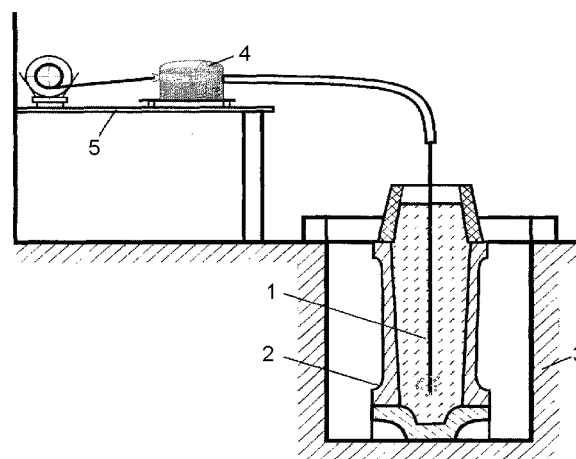


Рис. 3. Схема введения модификатора в изложницу:
1 — проволока с модификатором; 2 — изложница;
3 — разливочная канава; 4 — трайб-аппарат;
5 — разливочная площадка

Fig. 3. Diagram of modifier injection into a mold:
1 — wire with modifier; 2 — mold; 3 — teeming pit;
4 — wire injector; 5 — casting floor

В работе [5] показано, что наиболее существенное изменение прочностных и пластических свойств достигнуто модифицированием металла в ковше на АКОС, что обусловлено заметным уменьшением содержания в металле вредных примесей, включая цветные металлы. Модифицирование в процессе наполнения изложницы не изменяет прочностные характеристики металла. При этом наблюдалось незначительное повышение пластических характеристик и существенное снижение анизотропии в продольном и поперечном направлениях.

При контроле качества поверхности поковок и при ультразвуковом контроле (УЗК) брака в опытном металле не обнаружено, в то время как

брак в поковках из металла, выплавленного по обычной технологии, составляет по трещинам и дефектам УЗК 0,9 и 1,47 % соответственно. Это свидетельствует о более высокой технологической пластичности металла опытных слитков.

В результате исследования проб из слитков модифицированной и немодифицированной стали 60ХН при помощи электронного растрового микроскопа JEOL JSM-6460LV, снабженного волновым и энергодисперсионным анализаторами, получены прямые экспериментальные доказательства о наличии цветных металлов в

сложных комплексных НВ, найденных в слитке модифицированного металла. Кроме того, определяли химический состав опытного и сравнительного металла. Содержание серы, фосфора и цветных металлов определяли в образцах, соответствующих трем горизонтам по высоте слитка (подприбыльном, среднем и донном) и трем точкам поперечного сечения слитка (поверхность, половина радиуса, центр). Результаты химического анализа проб стали 60ХН, модифицированной на АКОС, приведены в табл. 11.

ТАБЛИЦА 11. СОДЕРЖАНИЕ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ В СТАЛИ 60ХН*

TABLE 11. CONTENT OF HARMFUL IMPURITIES IN STEEL 60ХН*

| Проба металла | Содержание, $\times 10^3$ % (мас.) | | | | | |
|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| | P | S | As | Sn | Zn | Pb |
| До модифицирования | $\frac{21-26}{24}$ | Не опред. | $\frac{7,2-14,0}{11,7}$ | $\frac{7,4-9,4}{7,7}$ | $\frac{4,3-20,7}{8,6}$ | $\frac{3,4-6,2}{5,8}$ |
| После модифицирования при разливке | $\frac{17-20}{18}$ | $\frac{13-20}{16}$ | $\frac{6,2-11,2}{8,5}$ | $\frac{4,9-7,0}{6,2}$ | $\frac{0,9-4,7}{2,4}$ | $\frac{3,4-5,4}{4,1}$ |
| Из слитка | Не опред. | $\frac{12-17}{13}$ | $\frac{6,8-11,0}{8,4}$ | $\frac{4,6-8,1}{6,0}$ | $\frac{1,3-3,7}{2,3}$ | $\frac{3,0-4,9}{3,8}$ |
| Изменение: абсолютное | $\frac{6}{25,0}$ | $\frac{3}{18,7}$ | $\frac{3,4}{28,2}$ | $\frac{1,7}{22,0}$ | $\frac{5,9}{68,0}$ | $\frac{1,7}{20,7}$ |
| относительное | | | | | | |

* Числитель — пределы содержания в металле пяти плавов, знаменатель — среднее значение.

Установлено, что снижение содержания в металле фосфора в результате модифицирования составляет в среднем 0,006 % (абс.), или 25 % (отн.), серы — 0,003 и 18,7 %, мышьяка — 0,0034 и 28,2 %, олова — 0,0017 и 22 %, цинка — 0,0059 и 68 %, свинца — 0,0017 и 20,7 % соответственно.

Снижение содержания серы, фосфора и цветных металлов в стали обусловлено тем, что ЩЗМ и РЗМ обладают высоким химическим сродством к этим элементам и образуют в жидком металле относительно устойчивые химические соединения. По-видимому, вредные примеси и цветные металлы при обработке стали порошковой проволокой связывались высокоактивными элементами, содержащимися в модификаторе, и частично удалялись в виде продуктов их взаимодействия.

Модифицирование металла при наполнении изложницы и в процессе наполнения изложницы с одновременной продувкой металла аргоном не приводит к снижению содержания серы, фосфора и цветных примесей.

Более ранняя обработка металла модификатором способствует более эффективному удалению цветных металлов и вредных примесей. Наиболее благоприятные условия для удаления цветных металлов реализуются при вводе мо-

дификатора во время обработки расплава на АКОС.

Установлено, что наиболее существенное изменение прочностных и пластических свойств стали 60ХН произошло в результате модифицирования металла в ковше на АКОС. Модифицирование металла на разливке в процессе наполнения изложницы не приводило к изменению прочностных характеристик, наблюдали незначительное повышение пластических свойств, но существенно снижалась анизотропия свойств металла в продольном и поперечном направлениях.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что вредные примеси и цветные металлы при обработке стали порошковой проволокой частично удаляются в виде продуктов их взаимодействия с активными элементами, содержащимися в модификаторе.

При обработке металла в изложнице образовавшиеся продукты взаимодействия не удаляются даже при продувке аргоном, но изменяют характер первичной кристаллизации слитка. Об этом свидетельствует изменение характера расположения примесей по сечению и высоте слитка, а также уменьшение анизотропии механических свойств в продольном и поперечном направлениях.

Таким образом, при модифицировании комплексными сплавами с ЩЗМ и РЗМ происходит снижение содержания серы, фосфора и цветных металлов, а также изменяется характер их распределения по сечению и высоте слитка.

Обработка металла поверхностно-активными элементами позволяет не только снизить загрязненность стали НВ, глобуляризировать их, но и обеспечить снижение концентрации цветных примесей, повысить изотропность свойств металлопродукции, полученной из крупных слитков.

Сталь 60С2. Введение комплексной лигатуры с ЩЗМ и РЗМ производилось в ходе сифонной разливки стали на слитки 10,7 т и помогало решению проблемы снижения (на 42–50 %) химической неоднородности слитков по углероду, сере и фосфору [6]. Присутствующие в составе модификаторов редкоземельные элементы, образуя соединения со скапливающимися перед фронтом кристаллизации ликвирующими элементами, способствуют снижению их концентрации в центральных зонах слитков. Кроме того, часть ликватов может захватываться более разветвленными в присутствии РЗМ дендритными осями.

Снижение химической неоднородности слитка является, по-видимому, следствием действия ряда факторов:

- образования оксисульфидов, карбидов и введения частиц железа в составе модификаторов — искусственных центров кристаллизации, способствующих изменению условий затвердевания жидкого расплава;

- использования специфики введения твердого реагента в сталь, заключающейся в “позднем” модифицировании металла со степенью переохлаждения, близкой к критической.

Совместное действие этих факторов позволяет получить кумулятивный (суммарный) эффект, в результате которого происходит повышение однородности отливок. Этот эффект выражается в повышении скорости кристаллизации слитков и, как следствие, в снижении продолжительности пребывания металла в двухфазном состоянии и протяженности двухфазной области. В результате в значительной мере устраняется обмен обогащенной ликватами жидкости на свежую, поступающую из более высоких горизонтов слитка, ликвиационные процессы подавляются.

Приведенные результаты свидетельствуют об эффективности применения МКМ при внепечной обработке стали широкого сортамента. Внепечная обработка стали сплавами с РЗМ и ЩЗМ является неотъемлемой частью современной технологии изготовления качественных и конкурентоспособных металлоизделий. Однако при недостаточной заинтересованности металлургических предприятий в повышении качества металлоизделий и, следовательно, ограниченном

спросе на сплавы с РЗМ и ЩЗМ отечественные ферросплавные заводы без государственной поддержки не спешат вкладывать свои средства в модернизацию собственного производства и осваивать новые технологии. Поэтому производители сплавов-модификаторов вынуждены импортировать силикокальций, силикобарий и сплавы с РЗМ из Китая иногда не соответствующего качества и сортамента. Например, при отсутствии на рынке продаж силикостронция применение металлического стронция для получения стронцийсодержащих сплавов приводит к значительным его потерям за счет испарения и окисления. Все это сдерживает широкое применение модификаторов в металлургии и литейном производстве.

Единственным поставщиком модификаторов с микрокристаллической структурой в России является ООО НПП Технология (г. Челябинск), где освоен выпуск высокоэффективных комплексных сплавов для внепечной обработки железоуглеродистых сплавов, в том числе серии INSTEEL® для раскисления, модифицирования и микролегирования стали.

По оценкам специалистов, Россия занимает второе место в мире после Китая по балансовым запасам РЗМ и первое — по прогнозным. Наиболее доступным отечественным источником РЗМ являются Ловозерские лопаритовые и Хибинские апатито-нефелиновые руды. Апатит имеет преимущество перед лопаритом по составу и более высокому содержанию особо ценных элементов, необходимых для развития многих отраслей промышленности [7]. В сумме РЗМ кроме церия (43 %) и лантана (27 %) присутствуют иттрий (4,8 %), гадолиний (1,7 %) и другие ценнейшие элементы. Например, из оксида иттрия можно изготовить надежный и долговечный сталеразливочный стакан для непрерывной разливки стали. Нагревательные спирали из нихрома с иттрием имеют срок службы в 2–3 раза больше, чем без иттрия. Сплавы иттрия с бериллием являются одними из лучших конструкционных материалов для аэрокосмической техники, а из сплава гадолиния с никелем изготавливают контейнеры для захоронения радиоактивных отходов.

В современных условиях приемлемо только комплексное использование ценного хибинского сырья как на стадии обогащения, так и при последующей химико-металлургической переработке полученных концентратов. При разработке технологии извлечения РЗМ из апатитового концентрата при азотнокислом вскрытии апатита наряду с карбонатами РЗМ предусматривалось попутное получение карбонатов кальция и стронция, а также геля диоксида кремния. Несмотря на относительно невысокое содержание РЗМ в апатитовом концентрате (0,7–1,0 %), его

переработка в количестве 1,5 млн т/год позволяет извлекать 10–15 тыс. т РЗМ и 20–30 т стронция [7]. Например, использование CaCO_3 и SrCO_3 в качестве шихты [8] позволяет получить

комплексный сплав Si–Ca–Sr, перспективность применения которого при внепечной обработке различных сталей показана в монографии [9].

Выводы

1. Показано, что замена силикокальция сплавом Si–Ca–Ba при раскислении и модифицировании колесной стали позволяет повысить ударную вязкость металла и снизить брак колес.

2. При получении отливок для железнодорожного транспорта из стали 20ГФЛ замена феррокальция сплавом Si–Ca–Ba–Sr приводит к повышению ударной вязкости при температуре испытания -60°C на 64 %.

3. Обработка стали микрокристаллическими сплавами Si–Ca–Ba и Si–Ca–Ba–Sr сопровождается формированием окисульфидных НВ, уменьшением их размеров более чем в 2,5 раза, снижением содержания в стали КАНВ. Опасность возникновения разрушений, например трубопроводов, может быть резко уменьшена при микролегировании металла РЗМ. Образование гидридов церия и лантана увеличивает устойчивость к водородному растрескиванию и расслаиванию углеродистых и низколегированных сталей, а также повышает коррозионную стойкость металла, включая бактериальную.

4. Применение МКМ с кальцием, барием и стронцием для обработки стали для труб (INSTEEL®9.4) в сопоставимых условиях позволило увеличить усвоение кальция металлом на 76,5 %.

5. Использование модификатора Si–Ca–Ba вместо силикокальция для обработки стали S355J2G3N позволяет повысить ударную вязкость на 45–57 %.

6. Обработка металла для крупных слитков комплексными модификаторами Si–Ca–Ba–Sr–РЗМ позволяет на 45–50 % снизить химическую неоднородность металла по ликвирующим элементам, снизить загрязненность металла НВ.

7. Применение модификатора Si–Ca–Ba позволяет снизить расход проволоки с наполнителем и стоимость обработки на 38,5 и 11 % соответственно. При модифицировании сплавом Si–Ca–Ba–Sr эти показатели снижаются на 56 и 21 % соответственно.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Голубцов В.А., Шуб Л.Г., Усманов Р.Г. и др. Использование комплексных барийсодержащих модификаторов для улучшения качества колесного металла // *Сталь*. 2009. № 12. С. 17–22.
2. 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.
3. 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.
4. Миллюц В.Г., Цуканов В.В., Малыхина О.Ю. и др. Влияние комплексного модифицирования высокопрочной судостроительной стали на состав и морфологию неметаллических включений // *Вопросы материаловедения*. 2013. № 4. С. 5–14.
5. Зинченко В.Г., Судоргин И.В., Мальков Н.В. Влияние технологии модифицирования на содержание и распределение вредных примесей в кузнечных слитках // *Электromеталлургия*. 2007. № 2. С. 11–15.
6. Голубцов В.А., Кузькина Н.Н., Кадарметов А.Х. Повышение степени химической однородности крупных слитков // *Сталь*. 2000. № 12. С. 11, 12.
7. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Андреев В.В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение. — Челябинск: Изд-во Челябинского гос. ун-та, 2013. — 295 с.
8. Пат. 2703060 РФ, МПК С 22 С 33/24. Шихта для выплавки силикокальция / А.Я. Дынин, И.В. Бакин, В.В. Новокрепцов и др. // Заявл. 27.06.2019; опубл. 15.10.2019. Бюл. № 29.
9. Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Усманов Р.Г. Микрокристаллические комплексные модификаторы в производстве стали. — Челябинск: Изд. центр ЮУрГУ, 2017. — 137 с.

Поступила 1 февраля 2021 г.

REFERENCES

1. Golubtsov V.A., Shub L.G., Usmanov R.G., Ryabchikov I.V., Demin Yu.S., Gaivoronskii A.V., Demin K.Yu., Grigorovich K.V. Application of complex barium-containing modifiers for improving quality of wheel metal. *Stal'*, 2009, no. 12, pp. 17–22. (In Russ.).

2. Bakin I.V., Shapovalov A.N., Kuznetsov M.S., Shaburova N.A., Usmanov R.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Panov V.N. Industrial tests of microcrystalline complex modifiers with alkaline-earth metals at smelting of pipe steel. *Stal'*, 2020, no. 11, pp. 21–25. (In Russ.).
3. Bakin I.V., Shaburova N.A., Ryabchikov I.V. etc. Experimental study of refining and modifying of steel by alloys Si–Ca, Si–Sr and Si–Ba. *Stal'*, 2019, no. 8, pp. 14–18. (In Russ.).
4. Milyuts V.G., Tsukanov V.V., Malykhina O.Yu. etc. Effect of complex modifying of high-strength ship-building steel on content and morphology of nonmetallic inclusions. *Voprosy materialovedeniya*, 2013, no. 4, pp. 5–14. (In Russ.).
5. Zinchenko V.G., Sudorgin I.V., Mal'kov N.V. Effect of modifying technology on content and distribution of harmful impurities in foundry ingots. *Elektrometallurgiya*, 2007, no. 2, pp. 11–15. (In Russ.).
6. Golubtsov V.A., Kuz'kina N.N., Kadarmetov A.Kh. Increasing of chemical homogeneity degree of large ingots. *Stal'*, 2020, no. 12, pp. 11, 12. (In Russ.).
7. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Andreev V.V. *Kremnistye ferrosplavy i modifikatory novogo pokoleniya. Proizvodstvo i primeneniye* [Siliceous ferroalloys and modifiers of new generation. Production and application]. Chelyabinsk: Izd-vo Chelyabinskogo gos. un-ta, 2013, 295 p. (In Russ.).
8. Dynin A.Ya., Bakin I.V., Novokreshchenov V.V. etc. *Shikhta dlya vyplavki silikokal'tsiya* [A mixture for silico-calcium melting]. Patent RF no. 2703060. IPC C 22 C 33/24. *Byulleten' izobretenii*, 2019, no. 29. (In Russ.).
9. Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Usmanov R.G. *Mikrokristallicheskie kompleksnye modifikatory v proizvodstve stali* [Microcrystalline complex modifiers in steel production]. Chelyabinsk: Izd. tsentr YuUrGU, 2017, 137 p. (In Russ.).

Received February 1, 2021