

8. Garcia de Andrés C., Álvarez L.F., López V. Effects of carbide-forming elements on the response to thermal treatment of the X45Cr13 martensitic stainless steel // *Journal of Materials Science*, <https://doi.org/10.1023/A:1004424329556>, 1998, 33, pp. 4095-4100.

9. Ingmar Bösing, Lena Cramer, Matthias Steinbacher, Hans Werner Zoch, Jorg Thöming, Michael Baune. Influence of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of martensitic stainless steel // *AIP Advances* 9, <https://doi.org/10.1063/1.5094615>, 2019, 065317, pp. 1-9.

10. X30Cr13 – Nr. 1.4028. Rodacciai. URL: https://www.rodacciai.com/UPLOAD/datasheets/420B_X30Cr13-Nr.1.4028-ENG.pdf.

11. 20X13. MarkMet. URL: <https://markmet.ru/encyclopedia/20x13>.

12. Гринберг Е.М., Гончаров С.С., Мова Д.А., Кондаурова Е.Ю., Суровцева Е.А. Влияние скорости охлаждения при закалке на структуру и твердость сталей типа x13 с различным содержанием углерода // *Известия ТулГУ. Технические науки*, 2009, №3, с. 1-11.

13. Ивашко В.В. Исследование влияния режимов нагрева на структуру и свойства нержавеющей стали 20X13 // *Вестник БарГУ. Серия: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ*, 2015, 3, с.45-48.

КРУПНОЛАБОРАТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИМИ МОДИФИКАТОРАМИ

И.В. Бакин^{1,3}, М.К. Исаев², В.А. Бигеев², А.О. Ромашко³, А.В. Каляскин¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)» (ФГАОУ ВО ЮУрГУ (НИУ))
г. Челябинск, 180@nppgroup.ru

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова» (ФГАОУ ВО МГТУ им. Г.И. Носова)
г. Магнитогорск, v.bigeev11@yandex.ru

³Общество с Ограниченной ответственностью
Новые Перспективные Продукты Технология (ООО НПП Технология)
г. Челябинск, npp@npp.ru

Требования к качеству и эксплуатационным характеристикам металлопродукции постоянно ужесточаются. Их выполнение неразрывно связано с ограничением загрязненности стали неметаллическими включениями (НВ), оказывающими существенное влияние на эксплуатационные свойства металлоизделий [1-5]. В связи с этим, для ряда марок сталей, в том числе трубного сортамента, предъявляются повышенные требования к содержанию неметаллических включений.

Решение задачи обеспечения чистоты стали по неметаллическим включениям заключается в оптимизации технологии внепечной обработки, обеспечивающей возможность глубокого рафинирования стали от неметаллических включений и их модифицирования. Поэтому совершенствование технологии внепечной обработки стали с целью снижения количества неметаллических включений до заданного уровня представляет собой актуальную задачу.

Одним из способов управления свойствами и поведением неметаллических включений, является модифицирование стали кальцийсодержащими материалами. Внепечная обработка стали, раскисленной алюминием, порошковыми проволоками с кальцием - неотъемлемая часть современных технологий производства стали [6]. Наряду с силикокальцием, для модифицирования НВ широко используются более эффективные кальцийсодержащие материалы –

кальций металлический [7] и сплавы, содержащие комплекс щелочноземельных металлов (ЩЗМ), позволяющие целенаправленно управлять физико-химическим состоянием металлического расплава и, как следствие, свойствами металлоизделий [8, 9].

ООО НПП Технология достаточно подробно занимается исследованиями, посвященными повышению эффективности модификаторов [10, 11]. В предыдущих работах в качестве штатного модификатора использовался силикокальций, как наиболее распространенный кальцийсодержащий материал. Однако в последнее время большое распространение приобретает кальцийсодержащая порошковая проволока, в которой в качестве наполнителя применяются либо прессованные гранулы кальция металлического, либо экструдированный кальциевый сердечник (пруток). При использовании такого рода порошковой проволоки приходится сталкиваться с рядом технических сложностей, которые, впрочем, преодолимы. При этом обычно отмечается стабильная степень усвоения кальция и высокая рафинирующая способность порошковой проволоки.

В связи с тем, что в открытом доступе нет достаточного количества достоверной информации касательно применения порошковой проволоки с кальцием металлическим, существует запрос на исследования, посвященные эффективности применения данного типа модификаторов в сравнении с традиционно применяемым силикокальцием. Интерес могут представлять как технологические особенности применения различных типов металлического кальция, так и нюансы, связанные со способом его производства.

В настоящее время усилиями МГТУ им. Носова (ООО РнД), ООО НПП Технология и ФГАОУ ЮУрГУ проводится ряд исследований по оценке эффективности кальцийсодержащих материалов разного типа. Исследования проводятся по заказу ПАО ММК. Завершен первый этап экспериментальных работ – крупнолабораторное моделирование процесса рафинирования стали порошковой проволокой с наполнителем из прессованного алюминотермического кальция производства КНР в сравнении с силикокальцием и комплексными модификаторами с ЩЗМ. Промышленные испытания запланированы на март-апрель 2023 г.

При анализе результатов крупнолабораторных экспериментов нужно принимать в расчет, что эффективность процесса рафинирования расплава кальцийсодержащими материалами зависит от глубины погружения кальция в металл [12]. Как известно кальций необходимо вводить на глубину, которая обеспечит превышение внешнего давления над упругостью его пара при данной температуре. При температуре обработки стали кальций начинает кипеть на глубине менее 1,5 м, в то время как лабораторное оборудование может обеспечить глубину 0,4–0,5 м. То есть, в промышленных условиях можно ожидать существенно более высоких значений, как по усвоению кальция, так и по эффективности удаления НВ. И эта зависимость тем сильнее, чем выше содержание кальция.

Тем не менее, поскольку условия для всех видов модификаторов одинаковые можно ожидать, что при отличии абсолютных значений проявившиеся тенденции сохранятся и в промышленных условиях.

В ходе крупнолабораторных испытаний решалось две основные задачи:

1. Определение эффективности рафинирования стали разными типами модификаторов в крупнолабораторных условиях для выбора наиболее перспективного материала для промышленных испытаний.

2. Проверка гипотезы, согласно которой алюминотермический кальций способен быть источником существенного (в отличие от модификаторов чистых по содержанию магния) загрязнения металла неметаллическими включениями на основе магниевой шпинели.

Известно, что технологом предлагается два типа кальция металлического – алюминотермический и электролитический. Основные опасения при использовании алюминотермического кальция обычно связывают с его примесным составом. Так алюминотермический кальций может содержать до 0,5 % алюминия, до 0,5 % магния, некоторое количество железа, марганца и кремния.

Присутствие в составе алюминотермического кальция таких элементов, как железо, марганец и кремний на уровне менее 0,05 % не может существенно повлиять на состав образую-

щихся НВ. Содержание алюминия менее 1% теоретически может оказывать незначительное влияние на соотношение $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в составе НВ, однако провести количественную оценку влияния примесного алюминия на состав образующихся включений не представляется возможным, поскольку глинозем в любом случае является их основной составляющей.

Что касается магния, то примесный магний теоретически мог бы обнаружиться в составе НВ. В связи с этим, представляет интерес сравнение морфологии НВ, образованных после обработки расплава алюминотермическим кальцием и модификаторами, в составе которых магний отсутствует.

Нужно отметить, что проблема магнийсодержащих включений в последнее время была предметом пристального внимания наших коллег. Так в работе [13] приведены результаты подробного исследования, посвященного этой теме. Авторами проведены термодинамические расчеты, позволяющие спрогнозировать состав образующихся НВ и сравнить результаты расчетов с реально обнаруженными (АО «ВМЗ») включениями. Авторы [13] приходят к выводу, что ни один из видов реальных магнийсодержащих НВ не совпадает с составом эндогенных включений, которые теоретически могли бы образоваться в предлагаемых условиях. Источником таких включений являются сорвавшиеся с поверхности огнеупоров конгломераты, состоящие из этих огнеупорных материалов в смеси с продуктами раскисления и модифицирования, сорбированными на их поверхности.

В ходе данной работы совместно со специалистами ЮУрГУ (Михайлов Г.Г.) проведены исследования фазовых равновесий в системе $\text{Fe-Mg-Al-Ca-Mn-O-C}$ при температуре 1560°C . Построены диаграммы растворимости компонентов в металле (ПРKM) для составов, соответствующих процессам внепечной обработки стали трубного сортамента (рис. 1).

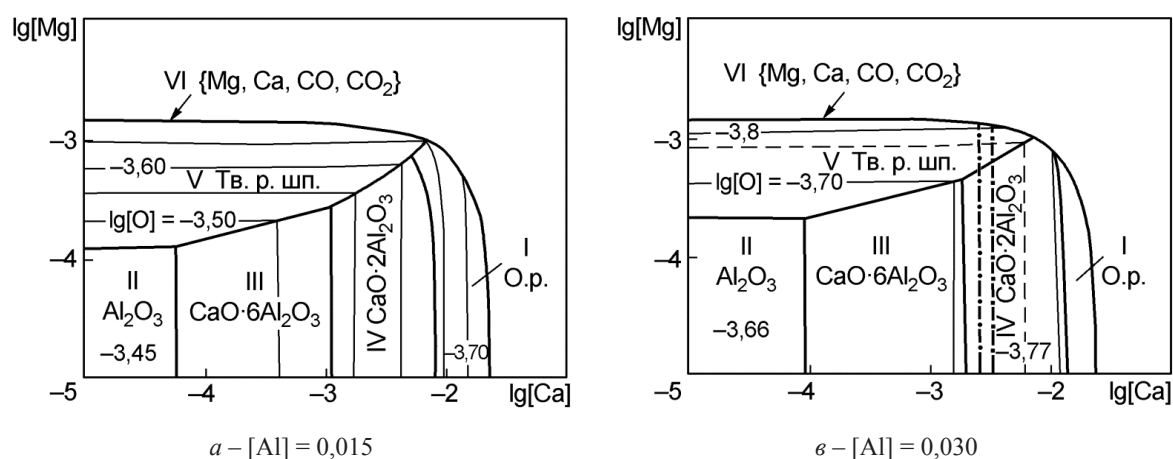


Рис. 1 ПРKM системы $\text{Fe-Mg-Ca-Al-Mn-C-O}$,
 $P_{\text{общ}} = 1 \text{ атм}$, $[\text{Mn}] = 1,3 \%$, $[\text{C}] = 0,06 \%$, $t = 1560^\circ\text{C}$ (сталь 09Г2С).

Анализ полученных результатов позволил сделать выводы, аналогичные работе [13]. Видно, что при концентрациях кальция и магния менее $10^{-4}\%$ раскислителем будет только алюминий и образовываться могут только глиноземистые НВ. При относительно высоких концентрациях магния (около 10 ppm) и низких содержаниях кальция есть вероятность образования твердого раствора на основе магнезиальной шпинели (область V – твердый раствор шпинелей $[\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3]$ (Тв. р. шп.)). При этом магний не является основой получающегося твердого раствора.

В реальных условиях, при температуре 1560°C достаточно высокие содержания растворенного в металле магния (10 ppm) не достижимы, хотя «общий» магний может быть достаточно высоким. Таким образом, НВ шпинельного типа, обнаруживающиеся в реальном металле [13], содержание магния в которых достигает 25-50%, с большой вероятностью являются экзогенными, т.е. продуктами взаимодействия расплава с огнеупорами, шлаками и т.д.

МЕТОДИКИ И ОБОРУДОВАНИЕ

В ходе лабораторного эксперимента для рафинирования расплава применялись следующие типы модификаторов:

- Ca_{мет} – кальций алюминотермический, производство КНР (Ca – 98,56, Al – 0,45%, Mg – 0,48%, Fe – 0,03%, Mn – 0,05%);
- СК30 – силикокальций, производство КНР (Ca – 30,2%, Si – 55,3%, Mg – следы, Fe – ост.);
- Insteel®1.5 – производства ООО НПП Технология. (Ca – 30,1%, Ba – 20,2%, Si – 38,7%, Al – 0,9%, Mg – следы, Fe – ост.);
- Insteel®9.4 – производства ООО НПП Технология (Ca – 20,1%, Ba – 10,2%, Sr – 10,4%, Si – 48,8%, Al – 0,7%, Mg – следы, Fe – ост.).

Кальций алюминотермический, как можно увидеть из приведенного состава, имеет характерный для такого вида материалов примесный состав. При обработке расплава таким материалом можно рассчитывать на появление НВ, отличающихся по составу и морфологии от НВ, образующихся в металле, после модифицирования безмагниевыми модификаторами.

Металл выплавляли в индукционной тигельной печи GWJ-0.1-100-1. Диаметр тигля – 220 мм. Высота столба металла – 400–420 мм. Футеровка – магнезит.

Метод обработки – порошковая проволока, подача вручную. Перед введением порошковой проволоки колошник укрывали крышкой с отверстием под порошковую проволоку для обеспечения безопасности персонала в процессе обработки металла (рис. 1, 2).

Замер температуры – термопара Supertemp жезл Superlance, прибор Magport фирмы Sidermag.

Образцы заливали методом ЛГМ.

Металлаграфическое исследование проводили с помощью программного обеспечения SIAMS-800 на микроскопе SIAMS MT-30. Анализ количества неметаллических включений выполняли по ГОСТ 1778-70 методом К.

С целью исследования состава и морфологии НВ использовался электронный микроскоп Jeol JSM-6460LV с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments.

Порядок работы – разогрев, расплавление металла, замер температуры, установка защитной крышки, раскисление алюминиевым прутком, обработка модифицирующей порошковой проволокой, снятие крышки, очистка зеркала металла от шлака, отбор пробы, заливка образцов в опоку.

После охлаждения формы разбирали. От каждой модели отбирали по три образца. Точка отбора пробы во всех случаях – на расстоянии 50 мм от нижней части прибыли. Количество проб от плавки – 3 пробы толщиной 10 мм каждая – одна для приготовления шлифа, вторая для химического анализа, третья резервная.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры обработки расплава приведены в таблицах 1 и 2. Приведены средние значения по компании. Количество плавов по каждому типу обработки – 3 шт.

Таблица 1. Параметры обработки расплава

№п/п	Масса мет. плавки, кг	Расх. Al, кг	Марка модиф.	Расх. модиф., кг	К-во Ca, кг	К-во \sum ЩЗМ, кг	T _{обработки} , °C	T _{заливки} , °C
1	64,8	0,07	СК30	0,07	0,021	0,021	1590	1568
2	64,4	0,07	Ca _м	0,021	0,021	0,021	1595	1571
3	65,2	0,07	Insteel®1.5	0,042	0,013	0,021	1598	1572
4	65,1	0,07	Insteel®9.4	0,053	0,011	0,021	1596	1569

Расход комплексных модификаторов подбирался из такого расчета, чтобы сумма ЩЗМ была во всех случаях одинаковой. Обоснованием такого подхода явились испытания порошковой проволоки с комплексными модификаторами в лаборатории ООО НПП Технология и в условиях АО Уральская Сталь [11, 14, 15].

Таблица 2. Химический состав исходного и модифицированного металла

№	Модиф.	Химический анализ					
		C, %	Si, %	Mn, %	S, %	P, %	Al, %
0	0	0,049	<0,01	0,723	0,0023	0,0068	–
1	СК30	0,085	0,037	0,964	0,0018	0,0077	0,028
2	Ca _М	0,060	<0,01	1,02	0,0020	0,0073	0,020
3	Insteel®1.5	0,068	0,021	0,913	0,0015	0,0081	0,012
4	Insteel®9.4	0,055	0,011	0,690	0,0015	0,0075	0,010

Из таблицы видно, что в целом содержание алюминия находится в рекомендуемых пределах (0,01–0,03%). Эффективность работы модификатора в условиях крупнолабораторного эксперимента целесообразно оценивать по его способности рафинировать расплав от НВ. Для оценки влияния состава модификатора на степень усвоения кальция необходимо проводить опытно-промышленные эксперименты с погружением кальцийсодержащих материалов на достаточную глубину.

Общее количество НВ согласно отчета для разных видов модификаторов и каждой плавки представлены в таблице 3. Анализ полученных данных показывает, что при использовании всех видов опытных модификаторов проявляется тенденция к снижению загрязненности по НВ по сравнению с силикокальцием СК30.

Таблица 3. Загрязненность металла по неметаллическим включениям

№ п/п	Вид модификатора	Количество неметаллических включений, (ГОСТ 1778-70, метод К), штук на 24 см ²			
		Плавка 1	Плавка 2	Плавка 3	среднее
1	СК30	43402	28934	28934	28934
2	Ca металл.	16534	28934	16534	24801
3	Insteel®1.5	14467	20667	12400	22045
4	Insteel®9.4	8267	24801	12400	23653

Анализ состава и морфологии образовавшихся НВ с применением методов электронной микроскопии показал, что при обработке различными типами модификаторов состав характерных НВ колебался, что может объясняться особенностями проведения каждой конкретной плавки и степенью окисленности расплава, косвенной оценкой которой может служить содержание остаточного алюминия в металле. При этом существенных различий по содержанию магния отмечено не было.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что применение в ходе крупнолабораторных экспериментов альтернативных видов модификаторов (Ca_М, Insteel®1.5, Insteel®9.4) позволило получить более чистый по содержанию НВ металл в сравнении с металлом, обработанным силикокальцием СК30 (в среднем на 16-31%).

Различий в составе и морфологии НВ в зависимости от примесного состава модификаторов обнаружить не удалось. Для более точной оценки влияния примеси магния на состав НВ целесообразно проведение промышленного эксперимента.

При экстраполяции крупнолабораторного опыта на промышленные условия можно ожидать подтверждения и усиления выявленных тенденций поскольку:

- в промышленных условиях время от момента модифицирования до начала разливки металла больше, чем в лабораторных, что позволяет рассчитывать на более полное удаление НВ из расплава;

– в промышленных условиях для рафинирования применяются дополнительные средства (вакуумирование, продувка инертным газом и т.д.).

Однако, поскольку условия обработки были одинаковые для всех видов модификаторов, следует рассчитывать, что отмеченные тенденции будут проявляться и в промышленных условиях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений / Пер. с япон. – М.: Металлургия, 1969. – 126 с.
2. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Самсонова Г.В. Изд. второе – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
3. Включения и газы в сталях / Явойский В.И., Близнюков С.А., Вишкарёв А.Ф. и др. – М. Металлургия, 1979. – 272 с.
4. Неметаллические включения и качество стали / Бельченко Г.И., Губенко С.И. – Киев. Техника, 1980. – 168 с.
5. Шпис Х. Поведение неметаллических включений в стали при кристаллизации и деформации / Пер. с нем. – М., Металлургия, 1971. – 125 с.
6. Дюдкин Д. А., Кисиленко В. В. Современная технология производства стали. – М.: Тепло-техник, 2007. – 529 с.
7. Бигеев В.А., Сычков А.Б., Исаев М.К. Сравнительный анализ применения кальциевых материалов для раскисления и легирования стали // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования, Т.11, № 1. С. 17-20.
8. Аксельрод А. Е., Попов В. В. Влияние обработки редкой щелочноземельными металлами на неметаллические включения, дендритную структуру и характер разрушения литых низкоуглеродистых сталей // Изв. вузов. Черная металлургия. 1986. № 12. С. 59 – 64.
9. Григорович К. В., Демин К. Ю., Арсенкин А. М. и др. Перспективы применения барийсодержащих лигатур для раскисления и модифицирования транспортного металла // Металлы. 2011. № 5. С. 146 – 156
10. 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.
11. 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.
12. Поволоцкий Д.Я. Основы технологии производства стали: Учебное пособие для вузов / 2-е изд., испр. и дополн. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 202 с.
13. Казаков А.А., Мурысев В.А., Киселев Д.И. Интерпретация природы неметаллических включений при оценке качества металлопродукции в заводской практике / Черные Металлы. 2021. №9 (1077). С. 47 – 54.
14. И.В. Рябчиков, И.В. Бакин, В.Г. Мизин, В.В. Новокрещенов, В.А. Голубцов Внепечная обработка комплексными сплавами с ЩЗМ – экономичный способ улучшения качества стали/ Сталь. 2021. № 5. С. 11-15.
15. Куницын Г.А., Кузнецов М.С., Шаповалов А.Н, Бакин И.В., Применение комплексных модификаторов при производстве стали с повышенными требованиями по неметаллическим включениям/ Черные металлы, 2022, №5. С. 9-16.