

Литейное материаловедение, специальные способы литья

It is shown that OOO "NPP "Technology" considers the more profound study of matters of iron-carbon alloys and development of new efficient and effective modifiers as the foreground task.

В. А. ГОЛУБЦОВ, А. Я. ДЫНИН, Т. В. РОГОЖИНА, И. В. РЯБЧИКОВ,
Р. Г. УСМАНОВ, НПП «Технология»

УДК 621.74

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКЦИИ КОМПАНИИ НПП ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ СТАЛИ

Вопросы повышения механических, технологических и служебных свойств металла при минимальных затратах на его производство всегда были актуальными для сталелитейных предприятий.

Модифицирование стали комплексными сплавами, содержащими химически активные элементы – магний, кальций, барий, редкоземельные металлы и др., является одним из эффективных способов улучшения качества металлопродукции. При этом прямые затраты по использованию модификаторов составляют 0,2–0,3% [1], что мало влияет на себестоимость отливок.

Модифицирование играет важную роль в:

- изменении параметров кристаллизации (повышение ее скорости, уменьшение зоны трансформации и др.), что приводит к существенному измельчению макро- и микроструктуры литого и деформированного металла;
- ослаблении развития ликвационных явлений и повышению равномерности распределения в отливке углерода, серы, фосфора, примесей цветных металлов, что особенно важно при производстве крупных слитков и отливок;
- измельчении литой структуры высоколегированных сталей, снижая содержания α -фазы в аустенитных нержавеющих сталях, можно существенно улучшить их служебные характеристики (жаростойкость, стойкость к межкристаллитной коррозии и др.);
- снижении загрязненности стали неметаллическими включениями и в изменении их состава и свойств, что обеспечивает модифицированному металлу повышенную коррозионную стойкость в агрессивных сероводородсодержащих средах;
- переводе примеси цветных металлов из легкоплавкого состояния в достаточно тугоплавкие соединения с уменьшением их отри-

цательного влияния на горячую пластичность литого металла.

Необходимо отметить, что эффективность модифицирующей обработки зависит не только от качества исходного металла и свойств модификаторов, но и от приемов введения модификаторов в жидкий металл.

В настоящее время возможны и частично реализуются следующие способы введения модификаторов в жидкую сталь: присадки на струю при сливе металла из печи в ковш; модифицирование в форме; введение модификатора в виде порошковой проволоки непосредственно в ковш.

Первые два способа требуют однородности химического и структурного составов модификатора, который при этом должен характеризоваться высокой дисперсностью модифицирующих фаз и высокой плотностью, т. е. модификатор должен быть плавленным. Комплексный сплав, хотя и является более дорогим при его производстве, у потребителя имеет явные преимущества по эффективности воздействия на жидкий металл и позволяет снизить его расход при модифицирующей обработке. Плавленный модификатор универсален, так как может использоваться во всех перечисленных способах.

Порошковый наполнитель в проволоке часто представляет собой смесь компонентов, заданных в определенных соотношениях, полученную механическим путем. Это удешевляет затраты на производство проволоки у производителя, однако при этом снижается эффективность модифицирования при внепечной обработке стали. Как любые смеси разнородных материалов, такой наполнитель во время модифицирования работает как бы поэтапно, а не комплексно.

Кроме того, модифицирование порошковой проволокой производится с помощью трайб-аппа-

ратов, что требует для организации процесса вложения дополнительных средств.

Компания НПП разработала и выпускает серию комплексных модификаторов различного химического состава для сталей, получаемых сплавлением (ТУ 082-002-72684889-07 «Модификаторы комплексные INSTEEL»).

Для достижения однородности их структуры и распределения химических элементов эти модификаторы производят путем закалки из жидкого состояния. Этот прием был реализован НПП в ходе разработки метода непрерывной разливки жидкого модификатора с получением его в виде пластин толщиной до 3–5 мм [2–4].

Химическая неоднородность в микрокристаллическом модификаторе (МКМ) не обнаружена. При высокой скорости охлаждения жидкого расплава лигатур (700–1000 °C/c) достигается равномерность распределения фазовых структурных составляющих, их размеры уменьшаются в 10–100 раз [5]. Применение больших скоростей охлаждения при кристаллизации приводит к измельчению (в 5–10 раз) модифицирующих фаз. Кристаллизация намораживанием (получением продукта в виде литейной корки) способствует повышению плотности модификатора, снижению концентрации растворенных в нем газов (кислорода в 3,6 раза, азота в 4,0 раза, водорода в 1,4 раза), повышению срока хранения.

Примерами применения наших модификаторов (как в виде крупки из пластин-«чипсов», так и в виде наполнителя в порошковой проволоке) являются работы, проведенные на Челябинском и Нижнеднепровском трубопрокатных заводах (ЧТПЗ и НТЗ) [6], Таганрогском и Выксунском металлургических заводах (Тагмет и ВМЗ) [7,8]. На ЧТПЗ, НТЗ, Тагмете обработке модификаторами нашей Компании подвергали сталь для труб, на ВМЗ – колесную сталь.

Нефтегазовые трубы эксплуатируются, как правило, в высокоминерализованных коррозионно-активных средах, содержащих углекислый газ и сероводород как природного, так и бактериального происхождения. В условиях эксплуатации наряду с общей коррозией происходит наводороживание металла труб, их водородное охрупчивание, сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением и разрушение.

Задача повышения коррозионной стойкости стали для труб решалась путем введения в металл комплексных модификаторов, содержащих, помимо кальция, магний, редкоземельные металлы и барий.

Модифицирование стали 20ФА в мартеновском цехе ЧТПЗ осуществляли подачей сплава

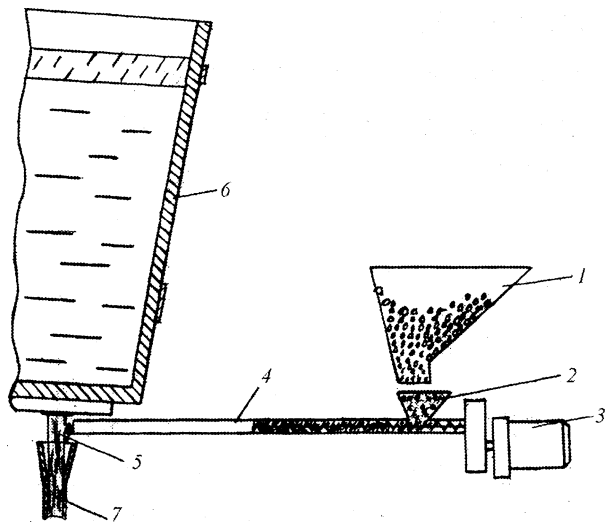


Рис. 1. Установка для модифицирования стали со шнековым транспортером: 1 – расходный бункер; 2 – приемная воронка; 3 – электродвигатель с редуктором; 4 – шнековый транспортер; 5 – струя металла, вытекающая из ковша; 6 – ковш с металлом; 7 – центровая

INSTEEL®5.1 (в составе по 10–12 % кальция и редкоземельных элементов) в струю стали при разливке с помощью шнекового питателя (рис. 1).

Устройство заблаговременно навешивается на сталеvoz и подключается электропитание. В расходный бункер засыпается модификатор из расчета обработки им в ходе разливки металла одного поддона. Шнековый питатель устанавливается напротив струи металла, вытекающего из ковша в центровую, и производится подача модификатора на струю стали. С использованием этого метода на заводе в 2002–2009 гг. было произведено более 200 тыс. т проката труб.

Качество металла исследовали на ЧТПЗ и ООО СамИТЦ.

Содержание кальция в металле находилось в узких пределах – 22–28 ppm, содержание редкоземельных элементов (Ce + La) – 42–67 ppm. Содержание газов в металле труб составило: водорода – 1,1–1,6 ppm, азота и кислорода – 40–50 ppm каждого.

При анализе химического состава проб металла, отобранных из ковша, изложницы и от проката (труб), обращает на себя внимание снижение содержания вредных примесей серы и фосфора. В готовом металле концентрации этих примесей снижались на 0,004 и 0,002% соответственно, при исходном содержании в металле (проба из ковша) серы – на 0,012–0,015% и фосфора – на 0,010–0,016%. Без обработки металла модификаторами такого явления не происходит. По-видимому, при обработке металла комплексными модификаторами образовывались комплексные включения, со-

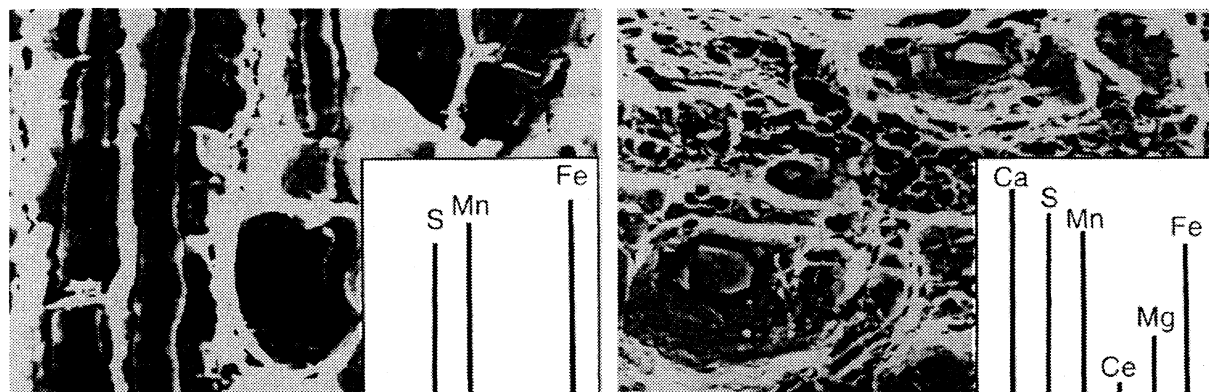


Рис. 2. Сульфидные включения на поверхности излома исходной и модифицированной стали. $\times 1500$

держание и соединения с фосфором, которые имели возможность удаляться из металла в изложнице.

Изучение загрязненности металла неметаллическими включениями и природы неметаллических фаз показало, что в металле, не прошедшем обработку модификатором, включения состояли из остроугольных продуктов раскисления алюминием – корунда и раскатанных вдоль направления прокатки легкоплавких сульфидов. В модифицированном металле обнаруживались комплексные оксисульфидные неметаллические включения, имеющие вытянутую чечевицеобразную форму и располагающиеся в объеме металла равномерно, что определяет вязкий характер разрушения металла (рис. 2). После обработки стали модификатором загрязненность металла самыми «опасными» строчечными оксидными включениями оценивалась баллом «0».

При испытании металла на образцах, от труб из подприбыльной части слитка, получено повышение ударной вязкости KCV^{-50} модифицированного металла в сравнении с исходным в среднем на 19,5 % (табл. 1).

Уровень коррозионных свойств опытного металла и металла сравнительных плавок, изготовленного по принятой технологии, определяли по трем показателям: скорости общей коррозии, стойкости металла к сульфидному растрескиванию (СКРН) и стойкости к водородному растрескиванию (ВР). Испытания проводили в соответствии со стандартом NACE TM 01-77(96) США и методиками, разработанными Институтом транспортировки нефти.

По отсутствию блистирингов (микротрещин) и снижению общей скорости коррозии с 0,62 до 0,50 мм/год (табл. 2) можно судить о значительном (~ 20%) повышении коррозионных свойств.

Таблица 1. Механические свойства исходного и модифицированного металла бесшовных труб (426 \times 9,0 мм) из стали марки 20ФА

Показатель	Исходный металл (9 плавок)	Опытный металл (4 плавки)
Предел прочности σ_b , Н/мм ²	<u>530–610</u> 571	<u>551–597</u> 577
Предел текучести σ_T , Н/мм ²	<u>360–450</u> 405	<u>392–485</u> 434
Относительное удлинение δ , %	<u>27,0–35,0</u> 30,5	<u>24,5–25,8</u> 25,3
Ударная вязкость KCV^{+20} , Дж/см ²	<u>168–207</u> 185	<u>184–197</u> 191
Ударная вязкость KCV^{-50} , Дж/см ²	<u>91–186</u> 145	<u>174–188</u> 180

В знаменателе приведена величина среднего значения

Таблица 2. Коррозионные свойства металла труб из стали марок 20 и 20ФА

Марка стали	Склонность к водородному растрескиванию ВР, %		СКРН, σ_{th} , %	Степень потери пластичности ζ , %	По стандарту NACE TM 01-77 (96)	
	коэффициент длины трещины, CLR	коэффициент толщины трещины, CTR			общая скорость коррозии, мм/год	наличие блистирингов
20	3,4	6,3	65	85	0,62	да
20ФА (исходная)	2,5	4,6	75	63	0,59	да
20ФА (модифицированная)	0	0	80	25	0,50	нет

Эти исследования показали, что в модифицированном металле образования трещин водородного растрескивания практически не происходит, хотя на металле сравнения они присутствовали. Это, по-видимому, связано с изменением морфологии неметаллических включений.

Таким образом, модифицирование сплавом INSTEEL®5.1 в условиях производства ЧТПЗ позволило значительно улучшить эксплуатационные характеристики труб из стали марок 20 и 20ФА.

Работы, проведенные на Нижнеднепровском трубопрокатном заводе, показали, что модифицирование стали по полученным результатам может являться альтернативой ее вакуумированию.

Металл выпускался из 250-тонного мартена в два ковша. Затем один ковш направлялся на вакуумирование (модифицирование его не производилось), другой без вакуумирования поступал на разливку. Обработку стали 20ХФ, так же, как на ЧТПЗ, проводили модификатором марки INSTEEL®5.1 из расчета присадки в ходе разливки металла 0,1% на 1 т обрабатываемой стали.

Присадку реагента осуществляли вручную, с помощью специального приспособления, в струю стали, вытекающую из ковша в центровую в ходе заполнения изложниц. Образцы металла из труб изучали в СамИТЦ. Результаты приведены в табл. 3 и на рис. 3.

Хотя оба варианта обработки стали, и вакуумирование, и модифицирование, увеличивают стойкость к водородному растрескиванию (табл. 3), при изучении внешнего вида образцов нефтепроводных труб после выдержки в сероводородсодержащей среде по NACE TM 01-77(96) на вакуумированном металле отмечались отдельные вздутия (рис. 3).

На поверхности испытываемых образцов металла, модифицированного на разливке комплексным модификатором, блистирингов не обнаружено.

Результаты этих экспериментов показывают, что снижение концентрации водорода в стали за счет проведения вакуумирования металла не является гарантией высокой коррозионной стойкости стали. Модифицирование металла комплексом щелочно- и редкоземельных элементов позволяет получить более надежные показатели коррозионной стойкости стали.

Это, очевидно, обусловлено введением в металл редкоземельных элементов – церия и лантана, которые при температурах жидкой стали образуют с водородом термодинамически устойчивые металлоподобные гидриды. Химические реакции с водородом протекают в кристаллизующемся металле в последнюю очередь лишь при достижении необходимого концентрационного пересыщения РЗМ ($\geq 0,15-0,20\%$), которое на порядок выше, чем для реакций раскисления. Влияние гидридообразующих элементов на флокеночувствительность стали обеспечивается совместной внутренней адсорбцией водорода и горофильных микролегирующих элементов в решетке железа. При этом диффузионная подвижность водорода подавляется.

По прочностным характеристикам модифицированный металл занимает промежуточное положение между вакуумированным и невакуумированным металлом и превосходит на 6–8 % исходный и вакуумированный металл по ударной вязкости (KCV^{60}) (табл. 3).

В данном случае проведение модифицирования является более эффективным как по полученным характеристикам стали для труб, так и по затратам.

Серия опытно-промышленных плавов трубной стали 13ХФА с внепечной обработкой порошковой проволокой, где в качестве наполнителя использовали комплексный модификатор, содержащий кальций и РЗМ [7], производства НПП была проведена на ОАО «Тагмет». Комплексный модифика-

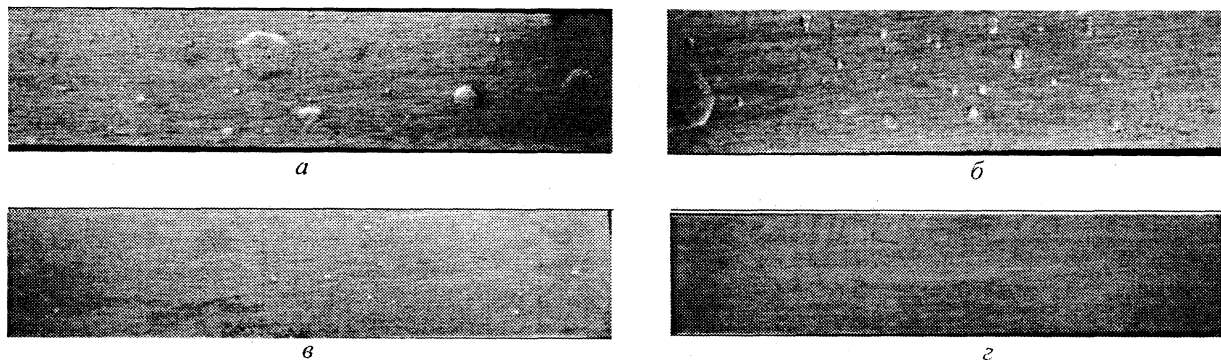


Рис. 3. Внешний вид образцов нефтегазопроводных труб из стали 20ХФ производства ОАО «НТЗ» после выдержки в сероводородной среде: а, б – невакуумированный металл; в – вакуумированный металл; з – невакуумированный металл, модифицированный на разливке комплексным модификатором. $\times 2$

Таблица 3. Результаты механических и коррозионных (ВР) испытаний металла нефтегазопроводных труб из стали марки 20ХФ производства ОАО «НТЗ»

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

тор использовали вместо силикокальция или алюмокальция, которые применяют по принятой технологии.

Порошковую проволоку вводили при достижении заданного химического состава стали и содержании серы не более 0,015%. После присадки порошковой проволоки с комплексным модификатором осуществляли «мягкую» продувку аргоном в течение не менее 15 мин (горячее пятно от струи аргона должно иметь диаметр не более 100–150 мм без оголения зеркала металла).

Стабильная степень усвоения церия при обработке трубной стали 13ХФА опытной проволокой с ЩЗМ и РЗМ (по вводу 80–85%, по готовому металлу – 30–35%) достигалась при содержании перед вводом проволоки 0,002–0,003% Al_{окс}.

На опытных плавках трубной стали 13ХФА большинство сульфидных включений, содержащих РЗМ, имели округлую форму как в ковшовой пробе, так и в готовом прокате. Размер включений не превышал 3–5 мкм. Неметаллические включения в металле ковшовых проб и в трубах после прокатки идентичны по химическому составу.

Характеристики коррозионной стойкости металла термически обработанных труб из стали 13ХФА:

- пороговое напряжение – 80% предела текучести;
- пороговый коэффициент интенсивности напряжений – 42 МПа·м^{0,5};
- водородные трещины и блистиринги отсутствуют.

Скорость общей коррозии 0,5 мм/год.

Металл труб характеризовался высокой стойкостью к бактериальной коррозии: плотность биопленки на образцах металла опытных плавков в 3–4 раза меньше, чем на образцах стали 09Г2С, не обработанной кальцием, и в 2–3 раза меньше, чем на образцах стали 13ХФА, модифицированной только кальцием. Устойчивость к бактериальной коррозии стали 13ХФА объясняется уменьшением адгезионных свойств сульфатредуцирующих бактерий в результате модификации включений.

Введение церия во включения наряду с микроструктурой стали изменяет адгезионные свойства бактерий по отношению к поверхности металла. С одной стороны, включения становятся достаточно мелкими и компактными, что не позволяет бактериальным клеткам прикрепляться к ним, а с другой – церий, действуя на бактериальные клетки, изменяет их способность адсорбироваться на поверхности металла.

Кальций также изменяет форму включений, однако не воздействует на адгезионные свойства бактерий и не уменьшает степени биокоррозии.

Лучшие результаты по снижению загрязненности трубной стали неметаллическими включениями (НВ) и качеству стали с обеспечением полной разливаемости металла достигались на плавках стали 13ХФА при расходе РЗМ 0,11–0,15 кг/т.

Таким образом, использование модификатора, содержащего в структуре комплекс химических активных элементов, позволяет получить более эффективное рафинирование стали от неметаллических включений, повысить качество стали и улучшить жидкотекучесть расплава.

Интересный эффект приносит модифицирование металла марками INSTEEL, содержащими барий.

Оценивая роль бария, исследователи [5, 9] утверждают, что барий оказывает модифицирующее влияние на неметаллические включения, ускоряя их всплытие. Механические свойства стали (предел усталости, ударная вязкость) и их изотропность заметно улучшаются. Отмечается также благоприятное влияние Са и Ва на микроструктуру низколегированной стали в состоянии после отжига.

Обычно в стали, обработанной сплавами с барием, исследователи не обнаруживают барий в неметаллических включениях. Нам удалось найти неметаллические включения, содержащие барий в литой пробе металла, отобранной из изложницы

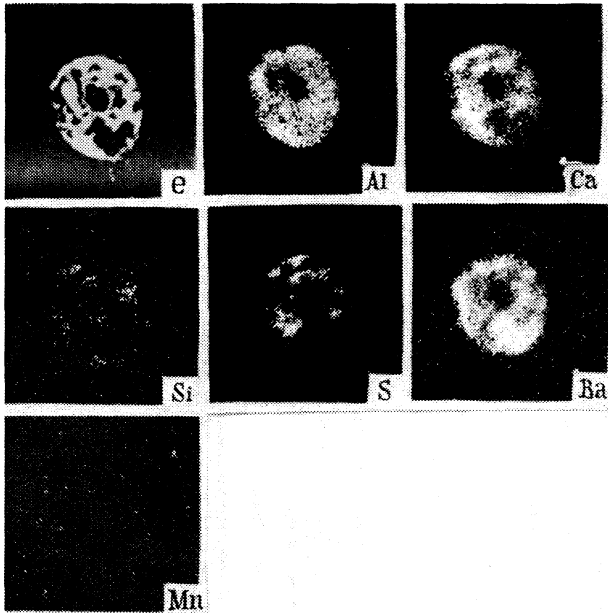


Рис. 4. Изображение оксисульфида кальция с барием. Металл модифицирован SiCaBa – 1 кг/т. Сталь для металлокорда (БП-1М). Проба из изложницы. $\times 600$

сразу после обработки высокоуглеродистого металла модификатором, содержащим кальций и барий (рис. 4). Содержание бария во включениях достигало 40–60% от общего химического состава, что подтвердило его участие в процессах раскисления.

Проведенный нами теоретический расчет и анализ термодинамических характеристик образования оксидных соединений кальция, бария, алюминия и кремния в виде алюминатов, силикатов и алюмосиликатов (табл. 4) позволили обосновать значительные преимущества бария при модифицировании [10].

Показано, что только алюминаты кальция CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 при температуре жидкой стали неустойчивы, поскольку величина ΔG°_{1873} образования этих соединений имеет положительные значения. Устойчивым является алюмосиликат кальция. Весьма устойчивы алюминаты и силикаты стронция и бария. Однако они имеют относительно высокую температуру плавления и при темпе-

ратуре разливки стали существуют в твердом состоянии.

Решение проблемы снижения загрязненности стали неметаллическими включениями авторы видят в замене традиционного силикокальция комплексными сплавами, содержащими ЩЗМ (в совокупности Ca, Ba, Sr). Из элементов II группы таблицы Д. И. Менделеева барий имеет максимальную реакционную способность [11]. Наряду с этим образующийся в жидкой стали оксид бария $\text{BaO}_{0,907}$ с дефицитом кислорода в решетке [12] также обладает повышенной реакционной способностью.

При добавке в сталь комплексных кремнистых сплавов с барием, стронцием, титаном или цирконием возможно образование легкоплавких оксидных соединений $\text{Ba}_2\text{SrSi}_3\text{O}_8$, $\text{BaSiTi}_2\text{O}_7$, BaSiTiO_5 , $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$ с температурой плавления соответственно 1325, 1250, 1400, 1450 °С. В системе $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ имеется эвтектика $\text{BaSiO}_3-\text{CaSiO}_3$, плавящаяся при температуре 1268 °С [13].

Таким образом, при раскислении стали комплексными барийсодержащими сплавами в металле возможно образование легкоплавких соединений и эвтектик, увеличивающих адгезионные свойства неметаллических включений.

Раскисление стали барием имеет не только термодинамические, но и кинетические преимущества, которые заключаются в быстром удалении продуктов раскисления из металлического расплава. Этому способствуют высокая реакционная способность бария и его оксида, легкоплавкость ряда барийсодержащих фаз и летучесть оксида бария [14].

Эффективность применения барийсодержащих модификаторов была подтверждена при получении колесного металла в условиях ВМЗ.

В ходе работы оценивали влияние основных технологических параметров внепечной обработки колесной стали на величину брака заготовок и изделий по различным признакам, а также загрязненность металла неметаллическими включениями и механические свойства готовых изделий в зависимости от соотношения Ca/Ba в модификаторе.

Таблица 4. Инвариантные точки системы $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Фаза	Процесс	Состав, мас.%			Температура, °С
		CaO	BaO	SiO ₂	
$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	Эвтектика	14,5	38,0	47,5	1150
$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	То же	14,0	39,5	46,5	1190
$2\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{твердый раствор} + \text{жидкость}$	Реакция	29,5	34,5	36,0	1300
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{твердый раствор} + \text{жидкость}$	То же	31,0	33,0	36,0	1310
$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{твердый раствор} + \text{жидкость}$	Эвтектика	15,5	51,5	33,0	1255
$2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{BaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	То же	11,5	52,5	36,0	1235
$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{CaO} \cdot \text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + 2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{жидкость}$	То же	11,0	48,0	41,0	1210

Таблица 5. Химический состав модификаторов с барием

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

Для обработки металла использовали модификаторы производства ООО «НПП Технология», химический состав которых приведен в табл. 5.

Результаты металлографических исследований опытного металла, выполненных в лаборатории ВМЗ, показали, что модифицирование колесной стали силикокальцийбариевыми лигатурами оказывает благотворное действие на сульфидные включения, форма которых приблизилась к глобулярной.

Отмечено, что загрязненность металла опытных плавков силикатами, недеформирующимися по среднему баллу, ниже, чем у исходного металла, а силикатами пластичными, хрупкими и оксидами точечными находилась на одном уровне с исходным металлом в сравнительных плавках и удовлетворяла требованиям ТУ 0943-157-01124328-2003; снизился ~ на 6 % суммарный балл кислородных включений металла колес опытных плавков в сравнении с исходным металлом.

Механические свойства опытных и сравнительных плавков полностью удовлетворяют требованиям ТУ 0943-157-01124328-2003. При этом отмечается тенденция к повышению ударной вязкости с увеличением концентрации кальция от 8–9 до 10–13 ppm. Твердость по Бринеллю металла опытных плавков на 1,5–3,5 % выше уровня металла сравнительных плавков. Повышение твердости металла связано, по-видимому, с протеканием более глубоких процессов его рафинирования, в том числе и от неметаллических включений, за счет применения барийсодержащих лигатур.

По результатам промышленных испытаний барийсодержащих модификаторов получены следующие результаты:

- на опытном металле максимальный балл силикатов пластичных и недеформирующихся не превышал 2 и 3 баллов соответственно, в исходном металле сравнительных плавков достигал 5 и 4 баллов;

- металл, обработанный барийсодержащими модификаторами, характеризовался снижением примерно на 0,8% брака колес по УЗК в сравнении с металлом, модифицированным силикокальцием.

При использовании INSTEEL®1.3 содержание кальция в металле составило 5–6 ppm при усвое-

нии кальция 12,1%, на сравнительных плавках среднее содержание кальция составило 9 ppm при среднем его усвоении 5,9%.

Для стали, раскисленной INSTEEL®1.3, характерно более низкое содержание силикатов и алюминатов при повышенном содержании неметаллических включений в форме алюмосиликатов кальция и магниевых шпинелей по сравнению с металлом, раскисленным СК-30. Обработка колесной стали этим модификатором (с расходом по наполнителю 0,67 кг/т) позволила добиться снижения показателей по загрязненности металла колес по всем видам неметаллических включений и суммарного брака колес. Положительными эффектами явилось повышение ударной вязкости и твердости металла.

Модификаторы марок Insteel®1, Insteel®3 и Insteel®4 (сплавы SiCaBa, SiCaBaP3M, SiCaBaTi) используются также для повышения жидкотекучести стали.

Так, при испытании на Чебоксарском ОАО «Промтрактор» отмечено значительное улучшение жидкотекучести стали 20ГЛ. Это проявилось в сокращении времени заливки одной формы примерно на 20%. В ковшах, принимающих металл с присадками лигатур, полностью исключены случаи «закозления» днища и стенок ковшей, разливка успешно проходила даже при пониженных температурах выпускаемой стали.

Повышение жидкотекучести стали на Ижевском механическом заводе путем введения модификатора Insteel 3.2 (SiCaBaP3MAl) позволило улучшить заполняемость форм, повысить качество поверхности отливок, что особенно важно при производстве точного литья.

Одно из технологических последствий повышения жидкотекучести модифицированного металла – возможность снижения температуры разливаемой стали.

Так, при производстве отливок из нержавеющей стали 12X18H9ТЛ за счет применения комплексного модификатора на ЗАО «Поликом» (г. Челябинск) удалось понизить температуру при разливке примерно на 20 °С, и при этом значительно снизить пораженность отливок пленами и неспаями. Живучесть расплава, т. е. возможная продол-

жительность успешной разливки, возросла при разливке 500 кг металла с 5–8 до 10–13 мин. Одновременно отмечено улучшение механической обрабатываемости отливок.

На Лысьвенском металлургическом заводе снижение температуры разливки стали 110Г13Л также на 20 °С позволило исключить пригар металла к жидкостекольным стержням.

Кроме того, понижение температуры разливаемой стали за счет уменьшения газонасыщенности жидкого металла и величины усадки позволяет ослабить развитие горячих термических трещин и других дефектов газоусадочного характера.

Повышение жидкотекучести стали связывают со снижением загрязненности модифицированной стали неметаллическими включениями [15]. При этом наиболее существенно уменьшается или полностью устраняется загрязненность высокоглиноземистыми включениями. Так, при добавке в центровую комплексной лигатуры Insteel® (Са, Ва, РЗМ) на стали 50ХГФА (ОАО «Чусовской металлургический завод») при отсутствии глиноземистых строчек отмечено резкое снижение балла пластичных силикатов и заметное улучшение по хрупким оксидам. Причина этого положительного воздействия, вероятно, заключается в том, что при вводе нескольких активных элементов, в первую очередь кальция, продуктами раскисления являются комплексные жидкие включения алюминатов кальция с добавками других соединений, в которых активность Al_2O_3 естественно ниже, чем в чистом глиноземе, что повышает раскислительную способность алюминия. В результате при одних и тех же температурах модифицированный металл в сравнении с исходным содержит меньше равновесного кислорода, а более раннее и интенсивное образование включений повышает возможность их удаления в ковше и изложнице.

Меньшая загрязненность модифицированного металла является причиной получения более высоких пластических свойств, в первую очередь ударной вязкости при обычных и пониженных температурах испытаний. Например, на ОАО «Икар»

(г. Курган) удаление глиноземистых включений с границ литых зерен за счет использования силикокальцийбариевой лигатуры обеспечило повышенный уровень хладостойкости ($KCU^{60} \geq 40$ Дж/см²) отливок из стали 25Л при их упрощенной термической обработке на основе нормализации, хотя обычно для этих целей используют легированные стали с более сложной термообработкой отливок.

Выводы

1. Применение микрокристаллических модификаторов приводит к получению на стальных отливках разнообразного сортамента стабильных результатов по механическим и эксплуатационным свойствам, таких, как повышение коррозионной стойкости стали для труб, более эффективная очистка расплава от неметаллических включений, снижение показателей брака.

2. Микрокристаллические модификаторы позволяют увеличить в 1,3–1,5 раза продолжительность действия на жидкий расплав, снизить в нем количество растворимых газов (кислорода, азота, водорода), улучшить технологические свойства металла.

3. Модифицирование металла комплексом щелочно- и редкоземельных элементов позволяет получить более надежные показатели коррозионной стойкости стали и может с этих позиций являться альтернативой ее вакуумированию.

4. Модифицирование стали модификаторами марок Insteel®1 и Insteel®3 дает возможность снизить температуры разливки стали за счет повышения ее жидкотекучести, что значительно влияет на экономику процесса подготовки и разливки металла, позволяет ослабить развитие горячих термических трещин и других дефектов газоусадочного характера.

ООО НПП «Технология» и в дальнейшем своей приоритетной задачей считает более глубокое изучение вопросов модифицирования железоуглеродистых сплавов и разработку новых экономичных и эффективных модификаторов.

Литература

1. Чичков В. И., Самсонов Ю. Н., Дробышев А. Н. и др. Опыт применения лигатур фирмы «НПП Технология» для получения высокопрочных чугунов в условиях ОАО «ЗСМК» // Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей: Докл. Литейного консилиума № 1, 5–8 декабря 2005 г. Челябинск. 2005. С. 30–33.
2. Усманов Р. Г., Дынин А. Я., Рябчиков И. В. Влияние структуры и формы частиц модификатора на эффективность его применения // Литье и металлургия. 2002. № 2. С. 58–61.
3. Пат. РФ 2116864. Способ непрерывной разливки ферросплава / И. В. Рябчиков, Р. Г. Усманов.
4. Пат. РФ 2101131. Устройство для непрерывной разливки сплава А. Я., Дынин, С. С. Мельчин, И. В. Рябчиков, Р. Г. Усманов.
5. Рябчиков И. В. Модификаторы и технология внепечной обработки железоуглеродистых сплавов. М.: Экомет, 2008.
6. Голубцов В. А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи. Челябинск, 2006.
7. Дюдкин Д. А., Кисиленко В. В., Маринцев С. Н. и др. Использование редкоземельных металлов в технологии производства трубных марок стали // Черная металлургия. Бюлл. ин-та Черметинформации. 2006. № 4. С. 51–53.

8. Шуб Л. Г., Голубцов В. А., Усманов Р. Г. и др. Использование комплексных барийсодержащих модификаторов для улучшения качества колесного металла // Сталь. № 3. 2009.
9. Muga i Kusuhigo, Нап Q i y n g. Применение барийсодержащих сплавов при производстве стали // ISIJ Int. 1999. Vol. 39. N 7. P. 625–636.
10. Рябчиков И. В., Ахмадеев А. Ю., Рогожина Т. В., Голубцов В. А. Сравнительная раскислительная и модифицирующая способность магния и щелочноземельных элементов при внепечной обработке стали // Сталь. 2008. № 12. С. 51–55.
11. Рябчиков И. В., Панов А. Г., Корниенко А. Э. О качественных характеристиках модификаторов // Сталь. 2007. № 18. С. 18–21.
12. Кубашевский О., Олкокк С. Б. Metallurgical thermodynamics. M.: Metallurgy, 1982.
13. Горопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем: Справ. Вып. 3. Тройные системы. Л.: Наука, 1972.
14. Горопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем: Справ. Вып. 1. Двойные системы. Л.: Наука, 1969.
15. Шуб Л. Г., Ахмадеев А. Ю. О целесообразности модифицирования стального литья // Модифицирование как эффективный метод повышения качества чугунов и сталей: Докл. Литейного консилиума № 1, 5–8 декабря 2005. Челябинск, 2005. С. 15–18.