

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ СТАЛИ КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫМИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

А. Н. ШАПОВАЛОВ, В. А. ГОЛУБЦОВ, И. В. БАКИН, И. В. РЯБЧИКОВ

Приведены результаты испытания комплексных микрокристаллических модификаторов (КМК), содержащих кальций, барий, стронций, редкоземельные металлы (РЗМ), при обработке стали для труб 17Г1С-У в целях снижения ее загрязненности неметаллическими включениями (НВ), в том числе коррозионно-активными.

Установлено, что при обработке стали опытными модификаторами обеспечивается снижение как максимального балла НВ, так и среднего уровня загрязненности по основным видам НВ. При этом наиболее существенное снижение НВ наблюдают по хрупким силикатам, что является положительным фактом, поскольку этот вид включений имеет остроугольную форму и является концентратором напряжений. Повышение показателей качества металла по НВ наблюдали по мере усложнения химического состава опытных модификаторов.

Применение опытных модификаторов позволило снизить загрязненность металла коррозионно-активными НВ. Наиболее чистый по этому виду НВ опытный прокат был получен при обработке металла модификаторами INSTEEL® 5.1 и INSTEEL® 9.4.

Кроме того, применение опытных модификаторов обеспечило получение сложных оксисульфидов кальция, церия, лантана с пониженным содержанием кислорода, что повышает коррозионную стойкость стали.

В результате проведенных экспериментов была показана потенциальная, более высокая эффективность КМК серии INSTEEL® для снижения загрязненности стали НВ всех видов, недостижимая при традиционной технологии внепечной обработки стали силикокальцием.

Ключевые слова: *силикокальций, комплексные микрокристаллические модификаторы, модифицирование стали, сталь для труб, неметаллические включения, коррозионно-активные неметаллические включения, редкоземельные металлы.*

Обзор проблемы

Повышение стойкости стали против локальной и общей коррозии, развивающейся по электрохимическому механизму, важно для многочисленных конструкций, работающих в атмосферных условиях: для трубопроводов тепловых сетей, систем водоснабжения, внутрипромышленных трубопроводов (нефтепроводов и водоводов) и многих других видов конструкций и оборудования, так как повышает срок их безаварийной и/или безремонтной эксплуатации.

К современным трубным маркам стали, помимо обычных требований по качеству, предъявляют еще и требования повышенной коррозионной стойко-

сти. Одной из главных причин низкой коррозионной стойкости в водных средах многих видов металлопродукции является повышенная загрязненность сталей НВ, содержащими кальций в виде оксидной или сульфидной составляющей [1–13], которые получили название «коррозионно-активные неметаллические включения» (КАНВ). С ростом плотности КАНВ в металле скорость локальной коррозии металла увеличивается и, соответственно, снижается срок службы трубопроводов. Так, повышение содержания в стали КАНВ с 2 до 5–10 ед/мм² приводит к увеличению скорости локальной коррозии нефтепромышленных трубопроводов с 0,5 до 10 мм/год и более [1–3]. Для металлопродукции с повышенными требованиями по коррозионной стойкости определено допустимое содержание КАНВ, не приводящее к аномальному ускорению коррозионных процессов, — не более 2 ед/мм² площади микрошлифа. Поэтому совершенствование технологии внепечной обработки стали относительно обеспечения заданного содержания включений этого типа представляет актуальную задачу.

Действующая в АО «Уральская Сталь» технология производства стального проката не обеспечивает условий получения металла с регламентированным уровнем КАНВ, количество которых изменяется от 1 до 6 ед/мм². Причем загрязненность проката КАНВ колеблется в указанных пределах для всего марочного

* *Новотроицкий филиал НИТУ «МИСиС», Новотроицк, Россия:*

канд. техн. наук А. Н. Шаповалов, доцент, зав. кафедрой металлургических технологий и оборудования;

ООО НПП Технология, Челябинск, Россия:

канд. техн. наук В. А. Голубцов, главный специалист по стали ООО НПП Технология;

И. В. Бакин, начальник отдела инноваций, модернизации и технического развития;

докт. техн. наук И. В. Рябчиков, профессор, научный консультант;

эл. почта: alshapo@misis.ru

© Шаповалов А. Н., Голубцов В. А., Бакин И. В., Рябчиков И. В., 2020

сортамента как в пределах партии проката, так и от плавки к плавке.

Целью настоящей работы является создание комплекса технологических рекомендаций по производству стали, обеспечивающих снижение загрязненности металла коррозионно-активными НВ менее 2 ед/мм² за счет применения КМК производства ООО НПП Технология.

Методика исследования

В целях определения возможности снижения загрязненности металла НВ, в том числе КАНВ, были проведены опытные плавки в электросталеплавильном цехе (ЭСПЦ) АО «Уральская Сталь», на которых при внепечной обработке применяли порошковую проволоку с различными наполнителями, в химический состав которых входили щелочноземельные и редкоземельные элементы.

Анализ действующей технологии ковшовой обработки стали в условиях АО «Уральская Сталь» показал, что использование традиционных раскислителей и модификаторов — алюминия и силикокальция (СК 40) не позволяет сталеплавильщикам изменять морфологию НВ и создавать условия для их удаления из жидкого металла. Большие колебания кальция в маркировочной пробе разных групп марок стали от 7 до 47 ppm приводят к образованию алюминатов кальция различного химического состава, плохо удаляемых из металла. При этом достигаемые показатели качества стали по загрязненности различными видами НВ не всегда удовлетворяют техническим требованиям.

Перспективным направлением повышения качества металлопродукции является использование для модифицирования НВ комплексных сплавов, содержащих кальций, барий, стронций и РЗМ [11, 14–26]. Кальций, стронций и барий обладают полной взаимной растворимостью, поэтому совместное применение этих элементов приводит к тому, что упругость их паров будет ниже упругости пара каждого отдельно взятого элемента [27–29]. Это приводит к более медленному испарению элементов, увеличению периода их взаимодействия с обрабатываемым металлом и, как следствие, более эффективному модифицированию НВ и снижению загрязненности металла. Опасность возникновения разрушений трубопроводов также может быть резко уменьшена при микролегировании металла РЗМ. Так, церий и лантан способствуют сфероидизации пластинчатых НВ, равномерному распределению НВ внутри зерен и очищению границ зерен от сульфидов и оксидов [28].

Для разработки эффективной технологии производства стали с регламентированным уровнем КАНВ была реализована серия опытно-промышленных экспериментов с использованием комплексных модификаторов INSTEEL® производства ООО НПП «Технология» (Челябинск), общая характеристика которых приведена в табл. 1.

| Номер п/п | Наименование | Описание |
|-----------|--------------|---|
| 1 | INSTEEL®1.5 | Ca–Ba модификатор на железокремниевой основе |
| 2 | INSTEEL®9.4 | Ca–Ba–Sr модификатор на железокремниевой основе |
| 3 | INSTEEL®5.1 | Модификатор с содержанием Ca и РЗМ на железокремниевой основе |
| 4 | INSTEEL®10.1 | Модификатор с содержанием Ca, Ba, Sr и РЗМ на кремниевой основе |

Опытно-промышленные эксперименты по производству стали с использованием комплексных модификаторов серии INSTEEL® в виде порошковой проволоки выполняли на плавках стали марки 17Г1С-У. Выплавку и внепечную обработку опытных плавков проводили в соответствии с действующими технологическими инструкциями по схеме дуговая сталеплавильная печь (ДСП) — агрегат ковш-печь (АКП) — установка вакуумирования стали (УВС) — установка непрерывного разлива стали (УНРС).

Модифицирование стали на сравнительных (по стандартной технологии с использованием силикокальция СК 40) и опытных плавках проводили по следующему технологическому режиму.

1. В конце обработки на АКП вводили алюминиевую проволоку, через 2–3 мин — проволоку с силикокальцием из расчета ввода 25–30 кг наполнителя СК 40 на плавку и через 3–5 мин усреднительной проводки ковш передали на УВС.

2. По окончании вакуумирования через 2–3 мин после ввода алюминиевой проволоки на сравнительных плавках вводили порошковую проволоку с силикокальцием СК 40 из расчета ввода 35–40 кг наполнителя на плавку, а на опытных плавках вводили порошковую проволоку с опытными наполнителями. Расход проволоки с опытными модификаторами изменяли относительно расхода силикокальция с учетом содержания кальция в модификаторах и его усвоения. В результате расход проволоки по опытным плавкам изменялся в диапазоне от 38,06 до 50,88 кг наполнителя на плавку. Проволоку с наполнителем СК 40 при обработке на УВС не использовали (кроме плавков с INSTEEL®10.1).

На опытных и сравнительных плавках дополнительно отбирали пробы металла перед вакуумированием и после введения порошковой проволоки, а также по три пробы (кромка — середина — кромка) от двух листов, полученных из слябов (по два первых, средних и последних по ходу разливки сляба), отлитых с каждой опытной и сравнительной плавки. Дополнительные пробы использовали для оценки загрязненности стали НВ.

Отбор проб и оценку загрязненности стали НВ проводили по ГОСТ 1778–70 [30] (метод Ш6). Микроспектральный анализ и оценку КАНВ в листовом прокате из стали опытных и сравнительных плавков выпол-

Таблица 2
Усредненные параметры и результаты модифицирования стали

| Параметр | | Значения параметров на плавках с модификаторами | | | | |
|--|---------|---|--------------|--------------|--------------|---------------|
| | | СК40 | INSTEEL® 1.5 | INSTEEL® 9.4 | INSTEEL® 5.1 | INSTEEL® 10.1 |
| Масса годного металла, т | | 125,85 | 123,71 | 118,89 | 114,45 | 133,24 |
| Основность ковшового шлака, ед. | | 2,54 | 2,09 | 2,15 | 2,43 | 2,51 |
| Содержание FeO в ковшовом шлаке, % | | 0,77 | 1,04 | 0,84 | 0,80 | 0,65 |
| Температура перед модифицированием, °С | | 1558 | 1560 | 1562 | 1556 | 1560 |
| Состав до модифицирования, % | C | 0,09 | 0,08 | 0,08 | 0,082 | 0,090 |
| | S | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,008 | 0,007 |
| | Al | 0,026 | 0,015 | 0,029 | 0,033 | 0,028 |
| | Ca | 0,0007 | < 0,0005 | 0,0006 | 0,0006 | <0,0005 |
| Состав после модифицирования, % | C | 0,09 | 0,08 | 0,08 | 0,085 | 0,087 |
| | S | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,005 | 0,005 |
| | Al | 0,036 | 0,039 | 0,042 | 0,044 | 0,037 |
| | Ca | 0,0015 | 0,0009 | 0,0014 | 0,0012 | 0,0016 |
| Маркировочная проба, % | C | 0,10 | 0,09 | 0,09 | 0,085 | 0,090 |
| | S | 0,003 | 0,003 | 0,002 | 0,005 | 0,004 |
| | Al | 0,034 | 0,034 | 0,035 | 0,039 | 0,037 |
| | Ca | 0,0013 | 0,0007 | 0,0010 | 0,0008 | 0,0014 |
| Водород, ppm | | 2,1 | 3,4 | 2,5 | 2,70 | 2,85 |
| Расход модификатора (по наполнению), кг | СК40 | 38,11 | – | – | – | 18,20 |
| | INSTEEL | – | 50,27 | 38,06 | 50,69 | 50,88 |
| Введено кальция, кг | | 15,24 | 15,33 | 7,88 | 5,68 | 14,56 |
| Время от введения модификатора до начала разливки, мин | | 30,5 | 36,0 | 37,0 | 31,00 | 32,50 |
| Усвоение Ca (общее) *, % | | 11,31 | 5,24 | 14,70 | 16,06 | 12,35 |
| Усвоение Ca (на УВС) **, % | | 7,10 | 3,64 | 12,53 | 12,16 | 11,44 |

* Расчет «Усвоение Ca (общее)» учитывает поступление Ca с модификаторами и его содержание в маркировочной пробе (не учитывает наличие кальция в металле до модифицирования).
 ** Расчет «Усвоение Ca (на УВС)» учитывает поступление Ca с модификаторами и разницу содержаний Ca в пробе на УВС до и после модифицирования (в расчете при исходном содержании Ca в металле до модифицирования <0,0005 % принимали 0,0003 %).

няли с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490LV в комплекте с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 250 при увеличении ×200 (число оцененных полей зрения на образце 30 ед.).

Результаты исследования и их обсуждение

Опытно-промышленные эксперименты по производству стали с использованием КМК серии INSTEEL в виде порошковой проволоки были проведены в течение сентября–октября 2018 г. Анализ производственных данных по опытным и сравнительным плавкам показал, что их внепечная обработка и разливка прошли без замечаний. В табл. 2 приведены сводные технологические параметры модифицирования стали и результаты расчета усвоения кальция металлом.

Наибольшее усвоение кальция было получено на плавках с модификатором INSTEEL®5.1, которое составило 12,16 % (на УВС) и 16,06 % (по маркировочной пробе). Отчасти этого удалось добиться за счет более высокого содержания алюминия, однако основное влияние на лучшее усвоение кальция, по-видимому, оказали редкоземельные элементы, входящие в состав модификатора. При использовании модификатора INSTEEL®10.1 также наблюдали более высокое усвоение кальция по сравнению со стандартным ва-

риантом, особенно по результатам обработки на УВС. Однако на конечный результат повлияло совместное использование силикокальция, а также более продолжительная выдержка металла в ковше после модифицирования.

Статистический анализ полученных результатов позволил установить, что усвоение кальция на УВС определяется главным образом исходной окисленностью стали (оценивали по содержанию алюминия в стали), а на общее усвоение кальция (по маркировочной пробе) оказывает дополнительное влияние продолжительность выдержки металла в ковше. Другими факторами, влияющими на усвоение кальция металлом, могут быть основность ковшового шлака и его окисленность.

Увеличение усвоения кальция металлом по сравнению с СК 40 было получено в случаях обработки металла INSTEEL®9.4, INSTEEL®5.1 и INSTEEL®10.1 соответственно на 76,5, 71,3 и 61,1 % (отн.). Применение INSTEEL®1.5 не вызвало увеличения усвоения кальция в сравнении с СК 40, что, по-видимому, связано с повышенной окисленностью ковшового шлака в опытных плавках. Содержание в модификаторе INSTEEL®9.4 стронция, в INSTEEL®5.1 — РЗМ, в INSTEEL®10.1 — стронция и РЗМ способствовало более глубокому раскислению металла и повышению усвоения кальция. Десульфурующее действие

Таблица 3
Результаты оценки загрязненности НВ стали 17Г1С-У по ГОСТ 1778–70 [30] (метод Ш6) и КАНВ

| Применяемый модификатор | Загрязненность НВ по ГОСТ 1778–70 [30] (метод Ш6) | | | | | | Средний балл загрязненности металла КАНВ, ед/мм ² | |
|-------------------------|---|--------------|------------------|--------------|----------------------------|--------------|--|--------|
| | Точечные оксиды | | Хрупкие силикаты | | Недеформирующиеся силикаты | | КАНВ 1 | КАНВ 2 |
| | Макс. балл | Средний балл | Макс. балл | Средний балл | Макс. балл | Средний балл | | |
| 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 |
| INSTEEL® 5.1 | 0,5 | 0,50 | 2,0 | 0,40 | 3,0 | 1,25 | 1,03 | 0,92 |
| INSTEEL® 10.1 | 0,5 | 0,50 | 1,5 | 0,30 | 2,5 | 1,35 | 1,46 | 1,54 |

INSTEEL®5.1 и INSTEEL®10.1 более сильное по сравнению с СК 40 на 33,3–50,0 % и на 29,0–33,3 % (отн.) соответственно.

Сравнительные и экспериментальные плавки разливали по стандартной технологии при регламентируемых параметрах температурно-скоростного режима, что позволяет исключить влияние условий разлива на загрязненность металла НВ. Результаты исследования образцов металлопроката из опытных и сравнительных плавков на загрязненность стали НВ включениями (по ГОСТ 1778–70 [30]) и коррозионно-активными неметаллическими включениями приведены в **табл. 3**.

Из данных табл. 3 следует, что при обработке стали опытными модификаторами обеспечивается снижение как максимального балла НВ, так и среднего уровня загрязненности по основным видам НВ. При этом наиболее существенное снижение НВ наблюдается по хрупким силикатам, что является положительным фактом, поскольку этот вид включений имеет остроугольную форму и является концентратором напряжений.

Применение всех четырех модификаторов позволило снизить и загрязненность металла КАНВ (см. табл. 3). Наиболее чистый по этому виду НВ прокат был получен в случае обработки металла INSTEEL®9.4 и INSTEEL®5.1. Однако результат, полученный при использовании модификатора INSTEEL®10.1, был искажен по причине одновременного использования силикокальция СК 40. Наибольший комплексный эффект снижения загрязненности стали НВ включениями наблюдали при использовании проволоки с наполнителем INSTEEL®5.1.

Таким образом, использование КМК INSTEEL® с содержанием Са, Ва, Sr и РЗМ обеспечивает значительное снижение загрязненности стали НВ всех видов в результате воздействия на свойства и поведение НВ, что, с одной стороны, способствует более эффективному их удалению, а с другой, снижает их вредное влияние на свойства стали.

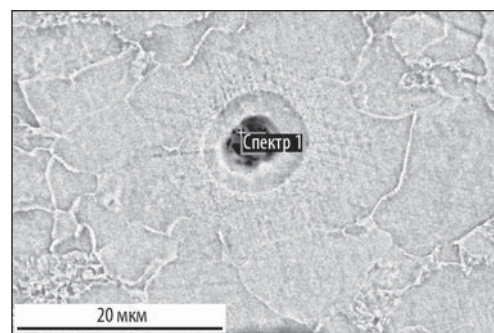
Для иллюстрации влияния опытных модификаторов на морфологию и состав КАНВ в **табл. 4** и на **рис. 1 и 2** приведены характерные результаты микроспектрального анализа проб листового проката от сравнительных и опытных плавков с применением INSTEEL®5.1.

Сравнительный анализ состава КАНВ (см. табл. 4) дает основание заключить, что обработка стали опытным модификатором INSTEEL®5.1 при-

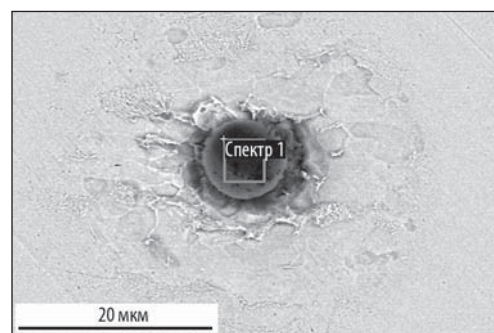
Таблица 4
Состав КАНВ (см. рис. 1 и 2)

| Элемент | Состав КАНВ по видам и модификаторам | | | |
|---------|--------------------------------------|-----------|-------------|-----------|
| | КАНВ 1 | | КАНВ 2 | |
| | INSTEEL®5.1 | СК40 | INSTEEL®5.1 | СК40 |
| | Рис. 1, а | Рис. 1, б | Рис. 2, а | Рис. 2, б |
| O | 12,65 | 40,42 | 15,38 | 19,36 |
| Mg | 4,46 | 2,05 | 2,81 | 3,52 |
| Al | 11,43 | 24,42 | 5,99 | 8,78 |
| S | 4,36 | – | 18,09 | 10,99 |
| Ca | 5,35 | 31,17 | 13,73 | 9,53 |
| Mn | 11,79 | – | 1,96 | 2,39 |
| Fe | 13,6 | 1,94 | 3,63 | 45,43 |
| La | 4,96 | – | 5,8 | – |
| Ce | 31,4 | – | 32,62 | – |
| Всего | 100 | 100 | 100 | 100 |

водит к снижению содержания кислорода в составе КАНВ 1 с 39–40 до 5–24 %, что свидетельствует о получении более глубоко раскисленного металла. Кроме того, по сравнению с СК 40 во включениях на-



а



б

Рис. 1. Микроструктура стали 17Г1С-У и вид КАНВ 1, ×200 (составы приведены в табл. 4): а – INSTEEL®5.1; б – СК 40

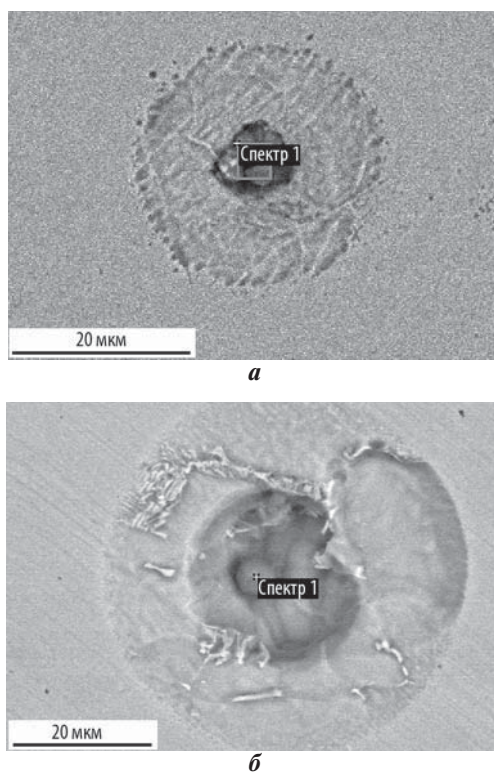


Рис. 2. Микроструктура стали 17Г1С-У и вид КАНВ 2, $\times 200$ (составы приведены в табл. 4):
а — INSTEEL®5.1; б — СК 40

блюдается заметное количество церия и серы, что увеличивает вероятность образования сульфидной оболочки.

При изучении химического состава КАНВ 2 в металле после использования опытных модификаторов, помимо снижения концентрации кислорода, обнаруживаются соединения с серой в большем количестве (от 13 до 36 %) по сравнению с металлом, модифицированным СК 40 (9,8–12,7 %).

Кроме снижения степени загрязненности металла НВ, использование КМК с РЗМ приводит к образованию более мелких сложных оксисульфидов кальция, церия, лантана с пониженным содержанием кислорода [27–29]. Сульфидная оболочка таких включений служит демпфирующим элементом, предупреждающим образование надрывов металла на границе металл — включение [2, 8–10, 27–29], что препятствует возникновению микротрещин — источников развития коррозионных процессов.

Таким образом, применение КМК производства ООО НПП Технология обеспечивает:

- более глубокое раскисление и повышение степени усвоения кальция по сравнению с используемым по действующей технологии СК 40 на 61,1–76,5 % (отн.);
- 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 сторону образования благопри-

ятных по повышению коррозионной стойкости стали оксисульфидных включений.

Эффект от применения опытных модификаторов можно использовать как при производстве стандартного марочного сортамента сталей, так и при производстве сталей с повышенными требованиями по НВ. При этом повышение степени усвоения кальция позволяет существенно сократить расход опытных модификаторов на плавку без ухудшения качества стали — на 40–50 % по сравнению с СК 40.

Выводы

1. Проведено опробование технологии обработки стали 17Г1С-У КМК серии INSTEEL® производства ООО НПП Технология (Челябинск).

2. Установлено, что при обработке стали опытными модификаторами обеспечивается снижение как максимального балла НВ, так и среднего уровня загрязненности по основным видам НВ в сравнении металлом, обработанным по традиционной технологии силикокальцием СК 40. Эффективность опытных модификаторов повышалась по мере усложнения химического состава: от модификаторов INSTEEL®1.5 (Ca+Ba+Si) и INSTEEL®9.4 (Ca+Ba+Sr+Si), до модификаторов INSTEEL®5.1 (Ca+PЗМ+Si) и INSTEEL®10.1 (Ca+Ba+Sr+PЗМ+Si).

3. Применение опытных модификаторов позволило снизить загрязненность металла КАНВ. В зависимости от вида применяемого модификатора количество КАНВ 1 может быть в среднем снижено с 1,78 до 1,03 ед/мм², а КАНВ 2 — с 1,88 до 0,62 ед/мм². Наиболее чистый по этому виду НВ опытный прокат был получен при обработке металла модификаторами INSTEEL®5.1 и INSTEEL®9.4.

4. Показана более высокая эффективность КМК серии INSTEEL® при обработке стали для снижения содержания НВ (включая КАНВ), недостижимая при традиционной технологии внепечной обработки стали силикокальцием.

6. Применение КМК серии INSTEEL® при внепечной обработке в условиях электросталеплавильного цеха АО «Уральская Сталь» особо актуально при выплавке стали ответственного назначения с высокими требованиями к чистоте металла по НВ, включая КАНВ. ЧМ

Библиографический список

1. Родионова И. Г., Бакланова О. Н., Амежнов А. В., Князев А. В., Зайцев А. И. и др. Влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей для нефтепромысловых трубопроводов // Сталь. 2017. №10. С. 41–48.
2. Филиппов Г. А., Родионова И. Г., Бакланова О. Н., Ламухин Л. М., Зинченко С. Д. и др. Коррозионная стойкость стальных трубопроводов // Технология металлов. 2004. № 2. С. 24–27.
3. Реформатская И. И., Родионова И. Г., Бейлин Ю. А., Нисельсон Л. А., Подобаев А. Н. Роль неметаллических включений и микроструктуры в процессе локальной коррозии углеродистых и низколегированных сталей // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 5. С. 498–504.

4. *Badmos A. Y., Ajimotokan H. A., Emmanuel E. O.* Corrosion Petroleum Pipelines // *New York Science Jour nal.* 2009. No. 2. P. 36–40.
5. *Foroulis Z. A.* Causes, mechanisms and prevention of internal corrosion in storage tanks for crude oil and distillates // *Anti-Corrosion Methods and Materials.* 1981. Vol. 28. No. 9. P. 4–9.
6. *Kadry S.* Corrosion Analysis of Stainless Steel // *European Journal of Scientific Research.* 2008. Vol. 22. No. 4. P. 508–516.
7. *Liu Z. Y., Li X. G., Cheng Y. F.* Electrochemical state on version model for occurrence of pitting corrosion on a cathodically polarized carbon steel in a near-neutral pH solution // *Electrochimica Acta.* 2011. Vol. 56, Iss. 11. P. 4167–4175.
8. *Stewart J., Williams D. E.* The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel — on the role and importance of sulfide inclusions // *Corrosion Science.* 1992. Vol. 33, Iss. 3. P. 457–474.
9. *Zheng S., Li C., Qi Y.* Mechanism of (Mg, Al, Ca)-oxide inclusion-induced pitting corrosion in 316L stainless steel exposed to sulphur environments containing chloride ion // *Corrosion Science.* 2013. Vol. 67. P. 20–31.
10. *Park I.-J., Lee S.-M., Kang M., Lee S., Lee Y.-K.* Pitting corrosion behavior in advanced high strength steels // *Journal of Alloys and Compounds.* 2015. Vol. 619. P. 205–210.
11. *Park J. H., Kang Y.,* Inclusions in Stainless Steels // A Review. *Steel research int.* 2017. Vol. 88. No. 12. 1700130.
12. *Wang L., Xin J., Cheng L., Zhao K., Sun B. et al.* Influence of inclusions on initiation of pitting corrosion and stress corrosion cracking of X70 steel in near-neutral pH environment // *Corrosion Science.* 2019. Vol. 147. P. 108–127.
13. *Шаповалов А. Н., Шевченко Е. А., Басков С. Н.* Совершенствование технологии предварительного раскисления стали в условиях АО «Уральская Сталь» // *Черные металлы.* 2019. № 8. С. 10–16.
14. *Григоревич 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.
15. *Смирнов Л. А., Ровнушкин В. А., Орыщенко А. С., Калинин Г. Ю., Милуц В. Г.* Модифицирование стали и сплавов редкоземельными металлами // *Металлург.* 2015. № 11. С. 57–63.
16. *Дюдкин Д. А., Кисиленко В. В., Маринцев С. Н., Мотренко С. А., Котельников Г. И.* Использование редкоземельных металлов в технологии производства трубных марок стали // *Бюллетень научно-технической информации «Черная металлургия».* 2006. № 4. С. 51–53.
17. *Мовенко Д. А., Котельников Г. И., Семин А. Е., Кузнецов М. С., Лешина Т. В.* Совершенствование режимов обработки трубной стали церием // *Электрометаллургия.* 2012. № 8. С. 7–12.
18. *Liu Y.-Q., Wang L.-J. and Chou K. C.* Effects of Cerium on Resistance to Pitting Corrosion of Spring Steel Used in Fasteners of High-Speed Railway // *Steel research int.* 2014. Vol. 85. No 11. P. 1510–1516.
19. *Cai G.-J., Li C.-S.* Effects of Ce on inclusions and corrosion resistance of low-nickel austenite stainless steel // *Materials and Corrosion.* 2015. Vol. 66. No 12. P. 1445–1455.
20. *Gollapalli V., Venkata Rao M. B., Karamched P. S., Borra C. R., Roy Gour G. et al.* Modification of oxide inclusions in calcium-treated Al-killed high sulphur steels // *Ironmaking & Steelmaking.* 2019. Vol. 46. No. 7. P. 663–670.
21. *Родионова И. Г., Амежнов А. В., Ябуров С. И., Зайцев А. И., Эндель Н. И.* О влиянии циркония на коррозионную стойкость углеродистой и низколегированной трубных сталей // *Проблемы черной металлургии и материаловедения.* 2018. № 3. С. 16–25.
22. *Jinlong Lu, Guoguang Cheng, Lie Chen et al.* Distribution and Morphology of MnS Inclusions in Resulfurized Non-Quenched and Tempered Steel with Zr Addition // *ISIJ International.* 2018. Vol. 58, Iss. 7. P.1307.
23. *Bizyukov P. V., Giese S. R.* Effects of Zr, Ti, and Al Additions on Non-metallic Inclusions and Impact Toughness of Cast Low-Alloy Steel // *Journal of Materials Engineering and Performance.* 2017. Vol. 26. No. 4. P. 1878–1889.
24. *Li X. B., Min Y., Liu C. J. et al.* Influence of zirconium on mechanical properties and phase transformation in low carbon steel // *Materials Science and Technology.* 2016. Vol. 32. No. 5. P. 454–457.
25. *Gao J., Fu P., Liu H., Li D.* Effects of Rare Earth on the Microstructure and Impact Toughness of H13 Steel // *Metals.* 2015. Vol. 5, Iss. 1. P. 383–394.
26. *Сафронов А. А., Мовчан М. А., Дуб В. С. и др.* Разработка технологии производства стали 09ГСФ повышенной коррозионной стойкости // *Сталь.* 2016. № 2. С. 58–66.
27. *Голубцов В. А., Милуц В. Г., Цуканов В. В.* Влияние комплексного модифицирования на загрязненность неметаллическими включениями судостроительной стали // *Тяжелое машиностроение.* 2013. № 1. С. 2–5.
28. *Bakin I. V., Mikhailov G. G., Golubtsov V. A.* Methods for improving the efficiency of steel modifying // *Materials Science Forum.* 2019. Vol. 946. P. 215–222.
29. *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.
30. *ГОСТ 1778–70.* Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений.— Введ. 01.01.1972.

“CHERNYE METALLY”, 2020, No. 6, pp. 4–10

THE USE OF COMPLEX MODIFIERS TO REDUCE THE CONTAMINATION OF STEEL BY CORROSION-ACTIVE NON-METALLIC INCLUSIONS

A. N. Shapovalov¹, Cand. Eng., Associate Prof., Head of the Metallurgical Technologies and Equipment Dept;
V. A. Golubtsov², Cand. Eng., Chief Specialist in Steel;
I. V. Bakin², Head of Innovation, Modernization and Technical Development Dept;
I. V. Ryabchikov², Dr. Eng., Professor, Scientific Consultant.

¹ National University of Science and Technology “MISIS”, Novotroitsk affiliate (Novotroitsk, Russia)

² NPP Technologiya Ltd. (Chelyabinsk, Russia)

E-mail: alshapo@isis.ru

Abstract: The results of testing complex microcrystalline modifiers (CMM) containing calcium, barium, strontium, rare-earth metals (REM) in the processing of steel for 17G15-U tubes in order to reduce its contamina-

tion by non-metallic inclusions (NMI), including corrosion-active ones are presented. It was established that during the processing of steel by experimental modifiers, a decrease in both the maximum NMI index and the average level of contamination for the main types of NMI is provided. The most significant decrease in NMI is observed for brittle silicates, which is a positive fact, since this type of inclusions has an acute-angled shape and is a stress concentrator. The increase in metal quality indicators for NMI was observed as the chemical composition of the experimental modifiers became more complicated.

The use of experimental modifiers allowed to reduce metal contamination with corrosive active NMI. The test rolled product, which is purest by NMI of this type, was obtained during the processing of metal with INSTEEL® 5.1 and INSTEEL® 9.4 modifiers. In addition, the use of experimental modifiers provided complex oxysulfides of calcium, cerium, lanthanum with a low oxygen content, which increases the corrosion resistance of steel. As a result of the experiments, the potential, higher efficiency of the CMM of INSTEEL® series for reducing the contamination of steel by NMI of all types was shown, unattainable with the traditional technology of out-of-furnace steel treatment using silicocalcium.

Keywords: silicocalcium, complex microcrystalline modifiers, steel modification, tube steel, nonmetallic inclusions, corrosion-active nonmetallic inclusions, rare earth metals.

References:

- Rodionova I. G., Baklanova O. N., Amezhnov A. V., Knyazev A. V., Zaytsev A. I. et. al. The effect of non-metallic inclusions on the corrosion resistance of carbon and low alloy steels for oilfield pipelines. *Stal*. 2017. No. 10. pp. 41–48.
- Filippov G. A., Rodionova I. G., Baklanova O. N., Lamukhin L. M., Zinchenko S. D., Reformatskaya I. I., Kuznetsova E. Ya. Corrosion resistance of steel pipelines. *Tekhnologiya metallov*. 2004. No. 2. pp. 24–27.
- Reformatskaya I. I., Rodionova I. G., Beylin Yu. A., Niselson L. A., Podobaev A. N. The role of non-metallic inclusions and microstructure in the process of local corrosion of carbon and low alloy steels. *Zashchita metallov*. 2004. Vol. 40. No. 5. pp. 498–504.
- Badmos A. Y., Ajimotokan H. A., Emmanuel E. O. Corrosion Petroleum Pipelines. *New York Science Journal*. 2009. No. 2. pp. 36–40.
- Foroulis Z. A. Causes, mechanisms and prevention of internal corrosion in storage tanks for crude oil and distillates. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 1981. Vol. 28. No 9. pp. 4–9.
- Kadry S. Corrosion Analysis of Stainless Steel. *European Journal of Scientific Research*. 2008. Vol. 22. No 4. pp. 508–516.
- Liu Z. Y., Li X. G., Cheng Y. F. Electrochemical state on version model for occurrence of pitting corrosion on a cathodically polarized carbon steel in a near-neutral pH solution. *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56, Iss. 11. pp. 4167–4175.
- Stewart J., Williams D. E. The initiation of pitting corrosion on austenitic stainless steel – on the role and importance of sulfide inclusions. *Corrosion Science*. 1992. Vol. 33, Iss. 3. pp. 457–474.
- Zheng S., Li C., Qi Y. Mechanism of (Mg, Al, Ca)-oxide inclusion-induced pitting corrosion in 316L stainless steel exposed to sulphur environments containing chloride ion. *Corrosion Science*. 2013. Vol. 67. pp. 20–31.
- Park I.-J., Lee S.-M., Kang M., Lee S., Lee Y.-K. Pitting corrosion behavior in advanced high strength steels. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 619. pp. 205–210.
- Park J. H., Kang Y. Inclusions in Stainless Steels. *A Review. Steel Research Int*. 2017. Vol. 88. No. 12. 1700130.
- Wang L., Xin J., Cheng L., Zhao K., Sun B. et al. Influence of inclusions on initiation of pitting corrosion and stress corrosion cracking of X70 steel in near-neutral pH environment. *Corrosion Science*. 2019. Vol. 147. pp. 108–127.
- Shapavalov A. N., Shevchenko E. A., Baskov S. N. Improvement of the technology of preliminary deoxidation of steel in the conditions of JSC Ural Steel. *Chernye Metally*. 2019. No. 8. pp. 10–16.
- Grigorovich K. V., Demin K. Yu., Arsenkin A. M. et al. Prospects for the use of barium-containing ligatures for deoxidation and modification of transport metal. *Metally*. 2011. No. 5. pp. 146–156.
- Smirnov L. A., Ravnushkin V. A., Oryshenko A. S., Kalinin G. Yu., Milyuts V. G. Modification of steel and alloys with rare-earth metals. *Metallurg*. 2015. No. 11. pp. 57–63.
- Dyudkin D. A., Kisilenko V. V., Marintsev S. N., Motrenko S. A., Kotelnikov G. I. The use of rare earth metals in the production technology of pipe grades of steel. *Chernaya metallurgiya. Byulleten nauchno-tehnicheskoy i ekonomicheskoy informatsii*. 2006. No. 4. pp. 51–53.
- Movenko D. A., Kotelnikov G. I., Semin A. E., Kuznetsov M. S., Leshina T. V. Improvement of the treatment of pipe steel with cerium. *Elektrometallurgiya*. 2012. No. 8. pp. 7–12.
- Liu Y.-Q., Wang L.-J. and Chou K. C. Effects of Cerium on Resistance to Pitting Corrosion of Spring Steel Used in Fasteners of High-Speed Railway. *Steel Research Int*. 2014. Vol. 85. No. 11. pp. 1510–1516.
- Cai G.-J., Li C.-S. Effects of Ce on inclusions and corrosion resistance of low-nickel austenite stainless steel. *Materials and Corrosion*. 2015. Vol. 66. No. 12. pp. 1445–1455.
- Gollapalli V., Venkata Rao M. B., Karamched P. S., Borra C. R., Roy Gour G. et al. Modification of oxide inclusions in calcium-treated Al-killed high sulphur steels. *Ironmaking & Steelmaking*. 2019. Vol. 46. No. 7. pp. 663–670.
- Rodionova I. G., Amezhnov A. V., Yaburov S. I., Zaytsev A. I., Endel N. I. On the effect of zirconium on the corrosion resistance of carbon and low alloy pipe steels. *Problemy chernoy metallurgii i materialovedeniya*. 2018. No. 3. pp. 16–25.
- Jinlong Lu, Guoguang Cheng, Lie Chen et al. Distribution and Morphology of MnS Inclusions in Resulfurized Non-Quenched and Tempered Steel with Zr Addition. *ISIJ International*. 2018. Vol. 58, Iss. 7. pp.1307.
- Bizyukov P. V., Giese S. R. Effects of Zr, Ti, and Al Additions on Non-metallic Inclusions and Impact Toughness of Cast Low-Alloy Steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2017. Vol. 26. No. 4. pp. 1878–1889.
- Li X. B., Min Y., Liu C. J. et al. Influence of zirconium on mechanical properties and phase transformation in low carbon steel. *Materials Science and Technology*. 2016. Vol. 32. No. 5. pp. 454–457.
- Gao J., Fu P., Liu H., Li D. Effects of Rare Earth on the Microstructure and Impact Toughness of H13 Steel. *Metals*. 2015. Vol. 5, Iss. 1. pp. 383–394.
- Safronov A. A., Movchan M. A., Dub V. S. et al. Development of technology for the production of 09GSF steel with increased corrosion resistance. *Stal*. 2016. No. 2. pp. 58–66.
- Golubtsov V. A., Milyuts V. G., Tsukanov V. V. The effect of complex modification on shipbuilding steel contamination by non-metallic inclusions. *Tyazheloe mashinostroenie*. 2013. No. 1. pp. 2–5.
- Bakin I. V., Mikhailov G. G., Golubtsov V. A. Methods for improving the efficiency of steel modifying. *Materials Science Forum*. 2019. Vol. 946. P. 215–222.
- Bakin I. V., Shaburova N. A., Ryabchikov I. V. et al. Experimental study of steel refining and modification with Si-Ca, Si-Sr and Si-Ba alloys. *Stal*. 2019. No. 8. pp. 14–18.
- GOST 1778–70. Steel. Metallographic methods for the determination of nonmetallic inclusions. Introduced: 01.01.1972.


Ore & Metals Weekly
 Since 2012

Горнорудная промышленность · Угольная промышленность · Metallurgiya

ЕЖЕНЕДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ НОВОСТНОЕ ИЗДАНИЕ

Всем клиентам предлагаем оформить бесплатную подписку на новый продукт Издательского дома «Руда и Металлы» — еженедельное новостное электронное издание Ore & Metals Weekly, распространяемое бесплатно в виде e-mail-рассылки

БЕСПЛАТНАЯ ПОДПИСКА:
<http://www.rudmet.ru/page/omw>



Реклама