

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА СТАЛИ

В. А. ГОЛУБЦОВ¹, канд. техн. наук, ведущий специалист, gol@npp.ru; И. В. БАКИН^{1,2}, начальник отдела инновации, модернизации и технического развития, аспирант кафедры материаловедения и физико-химии материалов; А. А. ТОКАРЕВ¹, начальник отдела внедрения; И. В. РЯБЧИКОВ¹, д-р техн. наук, профессор, научный консультант; Г. Г. МИХАЙЛОВ², д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов
(¹ ООО «НПП «Технология», Россия, г. Челябинск;
² Южно-Уральский государственный университет, Россия, г. Челябинск)

Аннотация. Для достижения высокого качества стали применяется широкий спектр методов обработки жидкого металла. Выбор метода зачастую определяется технологическими возможностями конкретного производителя металлопродукции. Выполнен анализ различных физико-химических методов улучшения качества стали, позволяющий делать выбор способа обработки жидкого металла в зависимости от поставленных задач и имеющихся технологических возможностей. Показано, что физико-химические методы улучшения качества металлопродукции наряду с другими способами внепечной обработки дают дополнительные возможности для влияния на свойства стали. В ряде случаев эти методы позволяют отказаться от сложного технологического оборудования, существенно сократить расходы на внепечную обработку жидкого металла и повысить качество продукции. Осуществлен сравнительный анализ внепечных методов обработки стали. Приведены данные по поведению активных элементов в расплавах на основе железа. Описан механизм процессов модифицирования, инокулирования и микролегирования стали. Приведены данные по промышленному применению этих процессов для получения качественной металлопродукции. Показано, что процесс модифицирования расплава позволяет изменить структуру металла, снизить его загрязненность неметаллическими включениями, изменить природу, форму и характер их распределения в металле. Влияние микролегирования носит длительный и устойчивый характер воздействия легирующих элементов и позволяет влиять на свойства стали, изменяя ее химический и фазовый состав. Инокулирование позволяет значительно повысить способность к зародышеобразованию и повлиять на параметры кристаллизации металла за счет создания готовых центров кристаллизации в затвердевающем сплаве. По результатам анализа сделан вывод о том, что физико-химические методы воздействия на сталь позволяют оказывать целенаправленное влияние на свойства металлопродукции, снижать стоимость обработки металла и повышать его качество.

Ключевые слова: физико-химические методы улучшения качества стали, внепечная обработка стали, модифицирование, инокулирование, микролегирование.

Ссылка для цитирования: Голубцов В.А., Бакин И.В., Токарев А.А., Рябчиков И.В., Михайлов Г.Г. Оценка эффективности физико-химических методов улучшения качества стали // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75. № 6. С. 695–705.

Doi: 10.32339/0135-5910-2019-6-695-705

EFFICIENCY EVALUATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS OF STEEL QUALITY IMPROVEMENT

V. A. GOLUBTSOV¹, PhD (Tech), Leading specialist, gol@npp.ru; I. V. BAKIN^{1,2}, Head of Innovation, Modernization and Technical development Dpt, postgraduate, Dpt Material Science and Materials physics and chemistry; A. A. TOKAREV¹, Head of Implementation Dpt; I. V. RYABCHIKOV¹, HD (Tech), Prof., Scientific Consultant; G. G. MIKHAILOV², HD (Tech), Prof., Head of Dpt of Material Science of Materials physics and chemistry
(¹ OJSC «NPP «Technologia», Russia, Chelyabinsk; ² South-Urals State University, Russia, Chelyabinsk)

Abstract. To achieve a high quality of steel a wide range of liquid metal treatment methods applied. The choice of method is often determined by technological possibilities of the metal products manufacturer. An analysis of various physical and chemical methods of steel quality improvement accomplished, which allowed making a choice of liquid metal treatment method, depending on existing tasks and technological possibilities. It was shown, that physical and chemical methods of metal products quality improvement apart from other methods of ladle treatment have additional possibilities to effect steel quality. In some cases, those methods allow to exclude a complicated technological equipment, to reduce considerably expenses for liquid metal ladle treatment and to improve the products quality. A comparative analysis of methods of steel ladle treatment accomplished. Data on the active elements behavior in the iron based melts quoted. The mechanism of modification, inoculation and steel micro-alloying processes described. Data on industrial application those processes to obtain quality metal products quoted. It was shown, that melt modification process allows changing the metal structure, decreasing its impurity by nonmetallic inclusions, to change the nature, form and character of their distribution in the metal. Effect of the micro-alloying has a long-term and stable character of alloying

elements impact and allows effecting the steel quality, changing steel chemical and phase compositions. Inoculation allows considerable increasing the ability of nuclei formation and effect the metal crystallization parameters due to formation of ready crystallization centers in the solidifying alloy. Base on analysis results a conclusion made, that physical and chemical methods of impact on steel allow purposefully effecting the metal products properties, reduce the cost of metal treatment and increase its quality.

Key words: physical and chemical methods of steel quality improvement, steel ladle treatment, modification, inoculation, microalloying.

For citation: Golubtsov V.A., Bakin I.V., Tokarev A.A., Ryabchikov I.V. Mikhailov G.G. Efficiency evaluation of physical and chemical methods of steel quality improvement. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2019, vol. 75, no. 6, pp. 695–705. (In Russ.).

Doi: 10.32339/0135-5910-2019-6-695-705

Современный уровень развития технологий применения конструкционных материалов отличается повышенными требованиями к качеству металлопродукции. При этом очень важны экономические характеристики применяемых технологий, что обуславливает контроль за снижением материалоемкости продукции и энергоемкости всех стадий ее производства.

Для уверенного достижения высокого качества стали применяется широкий спектр методов

обработки жидкого металла. Выбор метода зачастую определяется технологическими возможностями конкретного производителя металлопродукции. В данной работе авторами проведен анализ различных физико-химических методов улучшения качества стали, позволяющий делать выбор способа обработки жидкого металла в зависимости от поставленных задач и имеющихся технологических возможностей.

Анализ эффективности методов обработки стали

Обобщение имеющихся в литературе данных по влиянию на качество слитков и заготовок различных методов воздействия приведено в табл. 1 [1]. Авторы работы отмечают, что методы динамического (физического) воздействия обеспечивают разносторонние качественные эффекты, что делает их предпочтительными с точки зре-

ния повышения качества слитков и заготовок. Но в табл. 1 не учтен экономический фактор применения тех или иных методов динамического воздействия — установки для обработки металла этими методами дороги, их применение при массовом производстве слитков вызывает технологические осложнения.

ТАБЛИЦА 1. ВЛИЯНИЕ НА КАЧЕСТВО СЛИТКОВ И ЗАГОТОВОК МЕТОДОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО И ДИНАМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ [1]

TABLE 1. EFFECT OF PHYSICAL, CHEMICAL AND DYNAMIC IMPACT METHODS ON THE INGOTS AND BILLETS QUALITY [1]

Метод воздействия	Тип дефекта										Σ, балл
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Управление тепловым режимом	++	*	–	*	–	*	*	*	+	–	3
Изменение геометрии слитка или заготовки	+	+	*	+	+	*	*	*	+	*	5
Модифицирование	+	*	*	*	+	–	++	*	+	++	7
Микрохолодильники или армированные конструкционные материалы	+	*	+	+	*	+	–	*	+	+	6
Электромагнитное перемешивание	+	+	*	Нет св.	+	*	++	+	+	+	8
Вибрационная обработка формы	++	+	*	*	*	–	–	++	+	++	9
Реверсивное вращательное движение	+	–	+	+	*	–	+	Нет св.	+	*	4
Обработка ультразвуком	Нет св.	*	*	*	*	–	+	++	++	++	7
Электрогидроимпульсная обработка	+	–	*	*	*	–	+	+	++	++	7
Обработка колеблющимся стержнем	+	*	+	*	*	–	+	Нет св.	++	++	7
Пульсационное перемешивание	++	+	+	+	+	+	+	+	+	+	11

Примечание. “+” — оказывает положительное влияние; “++” — оказывает значительное положительное влияние; “*” — не оказывает влияния; “–” — оказывает отрицательное влияние.
Типы рассматриваемых дефектов: 1 — усадочная раковина; 2 — полосчатость; 3 — подсадочная ликвация; 4 — вневцентренная ликвация; 5 — осевая ликвация; 6 — конус отрицательной ликвации; 7 — однородность кристаллической структуры; 8 — газовая пористость; 9 — повышение плотности; 10 — измельчение первичного зерна.

Оценка различных методов воздействия на металл основана на определении суммы баллов положительного влияния (последний столбец табл. 1). Из сравнения этих величин следует, что метод модифицирования занимает в этой классификации срединное положение (7 баллов) по степени влияния на качество металла. Наряду с модифицированием широко применяются и другие физико-химические методы обработки стали (микролегирование, инокулирование). При этом физико-химические способы обработки металла,

по данным авторов, позволяют снизить уровень подусадочной и внецентренной ликвации, уменьшают проявления такого дефекта, как газовая пористость слитков. С учетом этого обстоятельства и технико-экономических параметров процесса (относительная дешевизна сплавов, для обработки жидкого металла, налаженность их производства, простота устройства для ввода реагентов при разливке) такой способ улучшения качества слитков является конкурентоспособным.

Модифицирование

Модифицирование металлов и сплавов представляет собой глубинный процесс активного воздействия на состояние металлических расплавов в предкристаллизационный период их существования путем введения малых добавок веществ, приводящий к изменению (измельчению, диспергированию) размеров и формы структурных составляющих и, соответственно, к повышению технологических и служебных свойств материалов. Реализация процесса модифицирования приводит не только к измельчению структуры металла, снижению загрязненности границ зерен, но и к изменению природы, формы и характера распределения неметаллических включений (НВ).

Модифицирование — процесс обработки металлического расплава химически активными элементами с переводом всей системы, включающей расплав, остаточные концентрации элементов и продукты их взаимодействия с примесями, в неустойчивое неравновесное состояние. Рассматриваются по крайней мере три механизма воздействия модификатора на металл.

Согласно первому из них при модифицировании в расплаве увеличивается количество тугоплавких НВ, которые могут быть центрами кристаллизации. Если эти включения находятся в физическом, химическом и структурном соответствии с основным металлом, они оказывают инокулирующее действие. Например, инокулирующая способность различных соединений увеличивается в ряду: оксиды, сульфиды, бориды, нитриды, карбиды и интерметаллиды [2].

Второй механизм модифицирования связан с адсорбцией элемента модификатора на поверхности раздела фаз кристалл–расплав, вследствие чего происходит замедление скорости роста кристаллов. Это так называемый адсорбционный механизм модифицирования, обусловленный высокой поверхностной активностью модификатора.

Наконец, согласно третьему механизму модифицирование связывают с предельной растворимостью модификатора в железе. При этом чем меньше растворимость элемента в железе,

тем при меньшей его концентрации может проявиться модифицирующий эффект. Наиболее эффективный модификатор, действующий по адсорбционному механизму, должен отвечать следующим требованиям:

- иметь низкую растворимость в твердом металле и ограниченную в жидком;
- быть донором свободных электронов для жидкого металла, т. е. иметь низкий потенциал ионизации;
- располагаться по границам кристаллов и кластеров, но не входить в их состав [3].

Распространенным дефектом литого и деформированного металла являются трещины. Первые микротрещины в металле зарождаются вблизи тех НВ, которые являются концентраторами напряжений. Наибольшую опасность в этом отношении имеют включения с остроугольной или пластинчатой формой пластин, наименьшее — глобулярные включения. Повышение качества металла может быть достигнуто не только за счет проведения сложных внепечных обработок, связанных с рафинированием жидкого расплава, но и за счет изменения природы и характера распределения НВ.

Для достижения максимального эффекта модифицирования необходимо проведение качественного раскисления металла и внепечной обработки стали. При этом происходит удаление из металла сверхравновесных при данной температуре вредных примесей, находящихся в металле как в растворенном состоянии, так и в виде НВ. Однако даже при условии достаточно эффективного рафинирования металла с понижением температуры расплава образуются вторичные включения, условия удаления которых ограничены. С понижением температуры жидкой стали происходит, во-первых, перераспределение ликвирующих элементов — серы и фосфора в центральные зоны слитков, литых деталей и заготовок, во-вторых, увеличивается раскислительная способность элементов-раскислителей, присутствующих в жидкой стали, что приводит к образованию дополнительных НВ. Однородность ме-

талла при этом нарушается, качество закристаллизовавшегося слитка снижается.

Значительное влияние на механические свойства стали оказывают величина зерна и состояние границ зерен. Границы кристаллов менее прочны, чем сами кристаллы, из-за скопления на границах зерен интерметаллидных соединений. Для предотвращения перемещения жидких ликватов на границу затвердевания необходимо связать их растворенными в металле поверхностно-активными веществами в более тугоплавкие соединения на ранней стадии кристаллизации. Это приводит к захвату соединений склонных к ликвации элементов растущим кристаллом, сравнительно равномерному распределению включений в микрообъеме кристалла и в конечном итоге вызывает равномерное их распределение в слитке, снижение или полное устранение зональной ликвации. Получение таких соединений, коренным образом улучшающих качество микро- и макроструктуры металла, воз-

можно лишь при модифицировании жидкого металла.

Важная особенность модифицирования — затухание модифицирующего эффекта и стремление системы вернуться в исходное состояние. Это обусловлено низкой растворимостью активных элементов модификатора в стали и интенсивным взаимодействием этих элементов с примесями. В связи с этим для получения максимального эффекта модификатор следует вводить в расплав непосредственно перед разливкой или в процессе разливки [4].

Другая особенность модифицирования заключается в том, что концентрация элемента-модификатора должна находиться в определенных, достаточно узких пределах. Недостаточное его содержание не обеспечивает требуемого изменения структуры и свойств металла и, наоборот, избыточное содержание элемента может привести к ухудшению его структуры и свойств, т. е. существуют понятия “недомодифицирование” и “перемодифицирование”.

Микролегирование

Эффективным способом воздействия на свойства стали является микролегирование.

Механизм воздействия элементов на свойства стали при микролегировании и модифицировании различен. Микролегирование, изменяя химический и фазовый состав стали, имеет длительный и устойчивый характер воздействия легирующих элементов.

При микролегировании атомы вводимого элемента относительно равномерно распределяются по всему объему сплава. Атомы вводимого элемента обогащают структурные несовершенства (границы зерен, субзерен, дислокаций и т. п.), создавая неоднородное распределение областей, обладающих различными свойствами. Учитывая, что все микролегирующие элементы обладают свойством горючести, т. е. адсорбционной активностью, они снижают роль несовершенств структуры металла, нейтрализуют вредное действие избыточных фаз, скапливающихся на границах зерен, способствуя их “выталкиванию” вглубь зерен аустенита.

Основная особенность микролегирующего элемента состоит в способности малых его количеств оказывать значительное воздействие на уровень различных характеристик металлической матрицы. При этом важнейшим фактором является химический состав обрабатываемого металла и прежде всего содержание азота, алюминия, серы, кислорода и карбонитридообразующих элементов.

Микролегирующие добавки уже в жидком расплаве формируют устойчивые соединения (“вторичные фазы”), способные проявлять ино-

кулирующее воздействие на процессы кристаллизации. Отдельные микролегирующие элементы способны оказывать также модифицирующее воздействие (на природу и морфологию НВ в стали или на форму графита в чугунах), тогда как собственно модифицирующие элементы ведут себя достаточно инертно в процессах фазовых превращений, протекающих в конденсированных (твердых) системах.

К неоднозначности в формулировке понятия микролегирования ведет то обстоятельство, что один и тот же элемент может исполнять роль раскислителя, модификатора или микролегирующей добавки. Поэтому четкое определение механизмов поведения малых добавок химических элементов в стали позволит составить представление о характере их влияния на качество металла. По мнению авторов работы [5], следует принять следующую классификацию эффектов при введении малых добавок.

1. При раскислении химические элементы взаимодействуют с кислородом, связывая и удаляя его из раствора.

2. При модифицировании химические элементы воздействуют на морфологию первичных кристаллов и степень дисперсности кристаллических фаз, размер, форму и распределение НВ.

3. При микролегировании роль химических элементов проявляется главным образом в результате образования растворов внедрения или замещения, воздействия на степень дисперсности вторичных зерен, строение границ зерен, тонкую структуру, нейтрализации влияния вредных примесей.

А.А. Дерябин и А.Б. Добужская в работе [6] сделали попытку систематизировать действие ряда химических элементов при их введении в жидкую рельсовую сталь. Схематично влияние

химических элементов на эффекты раскисления, модифицирования и микролегирования рельсовой стали в жидком и твердом состояниях показано в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. ВОЗДЕЙСТВИЕ РЯДА АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ МЕТАЛЛА [6]

TABLE 2. IMPACT OF SOME ACTIVE ELEMENTS ON THE METAL COMPOSITION AND STRUCTURE [6]

Возможности воздействия	ЩЗМ			Al	Ti	Zr	Σ РЗМ = Ce + La	V	Nb	B
	Ca	Ba	Sr							
Раскисление	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Модифицирование	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Микролегирование	—	+	—	+	+	+	+	+	+	+

Установлено четко выраженное деление элементов по воздействию на содержание растворенного в металле кислорода, степень которого убывает в последовательности (Ba, Ca, Mg) → (Al, Ti, Zr, РЗМ) → (V, Nb, B). Лишь последние три элемента не применяются для раскисления стали. Их роль в большинстве случаев сводится к микролегированию структуры металла.

Щелочноземельные элементы (Ca, Ba, Sr) вследствие очень высокого сродства к кислороду и сере обычно расходуются на связывание этих растворенных в стали примесей и выступают как раскислители и модификаторы. Кальций, введенный в металл, как правило, относят к числу модификаторов НВ, хотя его действие не должно ограничиваться “работой” с включениями в жидком металле. Его воздействие на металл продолжается в двухфазной зоне затвердевающего металла, а также в затвердевшем металле, участием в образовании четвертичных включений, где кальций выполняет роль микролегирующего элемента.

Общей особенностью влияния микродобавок является зависимость типа их воздействия от состояния обрабатываемого металла. Если ко-

личество вводимого элемента с высоким сродством к кислороду меньше, чем необходимо для связывания растворенного в жидкой стали кислорода, то элемент оказывает только раскисляющее действие. Если его количество больше необходимого для связывания кислорода, то элемент может оказывать не только раскисляющее, но и модифицирующее действие. Если вводимый элемент обладает большим сродством к элементам, выделяющимся из твердой стали (например, к азоту), то он может оказывать одновременно и микролегирующее действие.

При совмещении операций модифицирования и микролегирования может наблюдаться синергетический эффект. Совмещение модифицирующей и микролегирующей обработки стали 20ГФЛ приводит к повышению усвоения ванадия и приросту величины ударной вязкости металла по сравнению со стандартной технологией внепечной обработки металла (табл. 3). Такой эффект связан, во-первых, с защитными свойствами модификатора, способствующими повышению усвоения ванадия, а во-вторых, с зародышевым действием ванадия, измельчением микроструктуры металла.

ТАБЛИЦА 3. УДАРНАЯ ВЯЗКОСТЬ СТАЛИ 20ГФЛ, ОБРАБОТАННОЙ ЩЗМ И ВАНАДИЕМ

TABLE 3. IMPACT TOUGHNESS OF 20ГФЛ STEEL, TREATED BY ALKALINE-EARTH METALS AND VANADIUM

Присадка ванадия	Присадки в ковш в ходе внепечной обработки	Усвоение ванадия, % (абс.)	Ударная вязкость KCV ⁻⁶⁰ , кДж/м ²
ФВд50 в ковш в ходе выпуска металла из печи	Ca + Ba в порошковой проволоке	94,0	<u>225–388</u> 303,0
Присадка ванадия не производится	Ca + Ba + ФВд50 в порошковой проволоке	100,0	<u>228–400</u> 316,8
	% (отн.)	+6,0	+13,8

При обработке металла комплексными сплавами обычно трудно теоретически оценить роль каждого из вводимых элементов, поэтому о проявлении достигаемого интегрального эффекта приходится судить по фактическому результату.

Этот эффект зависит от многих факторов, включающих исходный состав стали, содержание в ней раскисляющих элементов, технологию введения легкоокисляющихся элементов и т. д.

Инокулирование

Существенное влияние на свойства металла может оказывать процесс инокулирования. Инокулирование — введение тугоплавких примесей и соединений, способных стать зародышевой фазой, превратиться в центры кристаллизации. Способность к зародышеобразованию может быть значительно повышена и внешним воздействием на параметры кристаллизации металла за счет создания готовых центров кристаллизации в затвердевающем сплаве.

К инокуляторам относятся тугоплавкие металлы (V, Nb, Ti) или их соединения, вводимые в расплав (или образующиеся в расплаве) в высокодисперсном (или коллоидно-дисперсионном) состоянии, облегчающие своим присутствием образование большого числа зародышей, вокруг которых образуются и растут кристаллы. Формирование большого числа центров кристаллизации обеспечивает получение мелкозернистой структуры и сопровождается повышением свойств металла. Происходит упрочнение металла при некотором снижении показателей, характеризующих пластические свойства (относительное удлинение и сужение).

Получение необходимой прочности стали достигается благодаря введению одной или нескольких микродобавок ванадия, ниобия, титана в суммарном количестве до 0,10–0,15 %. Эти добавки способны вызывать упрочнение за счет образования при охлаждении после деформации металла чрезвычайно мелких (~2–10 мкм) частиц карбонитридных фаз указанных элементов. При рациональном микролегировании эти элементы способствуют также смещению в сторону отрицательных температур переходной температуры хрупкого разрушения и повышению ударной вязкости стали. Дисперсионное упрочнение происходит не только за счет выделения мелких частиц карбонитридов (основной механизм упроч-

нения), но и в результате влияния их на структурные параметры, определяющие свойства стали: размер зерна, характер субструктуры, устойчивость переохлажденного аустенита и другие косвенные механизмы упрочнения.

Доказана целесообразность добавок в сталь ванадия (0,03–0,12 %), ванадия совместно с азотом (0,07–0,18 и 0,015–0,030 % соответственно) или ниобия (0,02–0,05 %) для повышения прочности, хладостойкости, снижения чувствительности к механическому старению в результате упрочнения феррита дисперсными карбонитридами и измельчения зерна. Упрочняющий эффект ванадия усиливается с повышением в металле содержания углерода и марганца.

Практически все перечисленные элементы широко применяются для микролегирования стали различного назначения. Но самые высокие показатели по усвоению жидким металлом и последующему воздействию на его качество достигаются при совместном использовании хотя бы по одному элементу из каждой группы металлов, применяемых в ходе внепечной обработки стали. Как отмечалось выше, введение в металл элементов-инокуляторов (V, Nb, Ti, B) вызывает упрочнение металла при некотором снижении пластических свойств. Присадка в этом случае кальция, как поверхностно-активной примеси, приводит к более равномерному распределению карбонитридов. В результате улучшается весь комплекс механических свойств — и прочностные характеристики, и показатели пластичности.

Модифицирование, микролегирование и инокулирование жидкого расплава, т. е. введение в расплав элементов, присутствие которых в малом количестве оказывает существенное влияние на свойства стали, является заключительной операцией, во многом определяющей уровень служебных свойств металлопродукции.

Комплексное и комбинированное модифицирование

Необходимо отдельно отметить такое перспективное направление, как комплексное и комбинированное модифицирование.

Для внепечной обработки стали наиболее широкое применение нашли алюминий, магний, щелочноземельные и некоторые редкоземельные элементы. Все они имеют низкую температуру плавления (табл. 4). Магний и ЩЗМ, кроме

бария, имеют также относительно низкую температуру кипения. Наряду с этим растворимость магния и всех ЩЗМ в жидком железе крайне мала. Их плотность значительно меньше, чем плотность железа. Плотность лантана и празеодима близка к плотности железа, а плотность церия даже превосходит ее.

ТАБЛИЦА 4. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ [7]

TABLE 4. PHYSICAL PROPERTIES OF CHEMICALLY ACTIVE ELEMENTS [7]

Элемент	Плотность, г/см ³	Атомная масса	T _{пл.} , °C	T _{кв.} , °C	Растворимость в жидком железе при 1600 °C и 1 атм, % (мас.)
Алюминий	2,70	26,98	660	2467	Неограниченная
Магний	1,74	24,31	649	1090	0,05
Кальций	1,55	40,08	839	1484	0,03
Стронций	2,54	87,62	769	1384	0,0006
Барий	3,59	137,33	729	1637	0,0003
Лантан	6,14	138,90	921	3457	Неограниченная
Церий	6,70	140,15	799	3426	Неограниченная
Прозеродим	6,77	140,91	931	3512	Неограниченная

Эффективный ввод в железоуглеродистый расплав без специальных технических средств таких активных элементов, как алюминий, магний, ЦЗМ, затруднен из-за их низких плотностей относительно плотности расплава. Кроме того, сложность ввода магния и ЦЗМ увеличивается вследствие их низкой растворимости в металлическом расплаве, а магния, кальция и стронция еще и из-за высокой упругости пара этих элементов.

Снижение давления пара кальция или другого легкоиспаряющегося элемента (например, стронция) может быть достигнуто путем сплавления этих элементов с другим компонентом (разбавлением активного элемента), упругость пара которого относительно низка. Выяснено, что кальций с барием и стронцием образует непрерывный ряд растворов в жидком и твердом состояниях [8]. Растворение кальция в этих металлах сопровождается уменьшением температуры плавления сплава. Минимум на кривой солидус на диаграмме Ca–Ba соответствует 54,5 % (ат.) Ca при температуре 605 °C, в системе Ca–Sr — 38,0 % (ат.) Ca и 738 °C соответственно.

При взаимодействии магния и ЦЗМ с элементами-растворителями наиболее устойчивые соединения, плавящиеся конгруэнтно, образуются в системах Mg–Si, Mg–Ni, Ca–Al, Ca–Si, Ca–Ni, Sr–Al, Sr–Si, Ba–Al и Ba–Si. Термодинамически устойчивые соединения с примесями стали образуются в системах Mg–Sb, Ca–P, Ca–Bi, Ca–Pb, Sr–Sn и Ba–P.

Суммарные значения потенциалов ионизации двухвалентных магния и ЦЗМ с увеличением их порядкового номера уменьшаются. Таким образом, в ряду Mg, Ca, Sr, Ba наиболее высокую реакционную способность имеет барий. В группе ЦЗМ кальций с относительно низкой реакционной способностью образует наиболее термодинамически устойчивые оксиды и сульфиды, но менее устойчивые карбиды и силициды. Имеющий самую высокую реакционную способность барий образует наиболее термодинамически устойчивые карбиды и силициды, но менее устойчивые оксиды и сульфиды.

Суммарные значения потенциалов ионизации a в ряду рассматриваемых трехвалентных РЗМ увеличиваются. В ряду La, Ce, Pr наиболее высокую реакционную способность имеет лантан.

Установленные закономерности могут быть использованы при разработке рациональных составов комплексных модификаторов, технологий их производства и применения. В частности, использование комплексного модификатора Si–Ca–Ba–Sr–Mg позволяет усилить рафинирующее и модифицирующее воздействие на обрабатываемый металл вследствие высокой реакционной способности бария, устойчивости оксида и сульфида кальция, а также дополнительного перемешивания расплава газообразными кальцием, стронцием и магнием.

Внепечная обработка стали является эффективным средством повышения качества металлопродукции и экономии металла. Для этих целей применяют различные комплексные сплавы на основе кремния: двойные (Si–Ca, Si–Ba, Si–PЗМ), тройные (Si–Ca–Ba, Si–Ca–PЗМ), а также другие многокомпонентные сплавы типа INSTEEL производства ООО «НПП «Технология».

Преимущества использования для обработки стали комплексных модификаторов показаны в работах по изучению раскислительной и модифицирующей способности магния и щелочноземельных элементов при внепечной обработке стали [8, 9]. В отличие от раскисления стали отдельными щелочноземельными элементами использование их в виде комплексных сплавов на основе кремния или алюминия может привести к более глубокому раскислению металла вследствие образования термодинамически устойчивых силикатов, алюминатов и других сложных соединений.

Преимущество комплексного раскисления и модифицирования заключается в том, что активности оксидов, образующихся в результате такой обработки, меньше единицы. За счет этого возрастают степень раскисления и возможность получения металла с меньшим количеством НВ. Присутствие в металле второго раскислителя облегчает зарождение оксидной фазы [10].

Вследствие более низкого межфазного натяжения комплексных зародышей в расплавах железа их образование происходит при более низких пересыщениях [11]. Наблюдаемое в ряде случаев уменьшение протяженности зоны столбчатых кристаллов слитков связано с уменьшением поверхностного натяжения стали при модифицировании, что облегчает образование зародышей кристаллов.

Уменьшение загрязненности стали оксидными включениями обусловлено, с одной стороны, более глубоким раскислением металла комплексом активных элементов, а с другой — ранним образованием НВ еще в жидком металле, когда значительная их часть имеет возможность всплыть, причем процесс укрупнения и всплывания этих включений облегчается тем, что они плохо смачиваются сталью.

Уменьшение содержания сульфидных включений обусловлено высокой способностью РЗМ, кальция и бария связывать серу и образовывать сульфиды, которые всплывают из металла в процессе разлива и затвердевания.

После проведения математического анализа термодинамических функций В.Е. Рошин и А.Д. Дрозин [12] показали, что вероятность образования смешанного зародыша в 105 раз больше вероятности зарождения чистого корунда.

Эффективность совместного применения сплавов с кальцием и барием в значительной степени обусловлена тем, что эти элементы обладают полной взаимной растворимостью. При вводе таких сплавов в жидкую сталь упругость паров будет ниже упругости пара каждого отдельно взятого элемента, что, естественно, ведет к более медленному испарению элемента и увеличению продолжительности взаимодействия с кислородом и серой и, как следствие, к более эффективному модифицированию. Действительно, растворение сплавов, содержащих одновременно кальций и барий, идет без заметного газовыделения в зоне контакта с жидким железом [13], а скорость удаления включений с барием значительно возрастает.

Авторы работ [14, 15] отмечают, что по сравнению с использованием SiCa в случае применения сплавов CaSiBaAl для обработки углеродистой стали существенно повышаются пластические свойства металла. Одновременное раскисление металла РЗМ и кальцием приводит к более низким значениям активности и концентрации кислорода в расплаве по сравнению с раскислением сплавами Si–РЗМ. Это явление можно объяснить положительным влиянием кальция на скорость удаления НВ за счет образования сложных соединений типа $\text{CaO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$ с меньшим удельным весом, чем R_2O_3 . Образовавшиеся комплексные соединения имеют относительно низкую температуру плавления, более

интенсивно коагулируют. Определенную положительную роль в очищении металла от НВ при раскислении кальцийсодержащими сплавами играет и снижение поверхностного натяжения на границе расплав–включение.

В.В. Лунёв и В.В. Аверин [16] считают, что лучший уровень пластичности и вязкости литой стали достигается при одновременном раскислении металла РЗМ и ЩЗМ. Сплавы, содержащие обе группы элементов, предпочтительнее для обработки стали по сравнению с содержащими только РЗМ или ЩЗМ. Одновременный ввод РЗМ и ЩЗМ целесообразен, как считают авторы этой работы, и из экономических соображений, так как ЩЗМ позволяют частично экономить дефицитные и дорогие РЗМ. Количество вводимого ЩЗМ должно быть равно количеству вводимого РЗМ, так как по сродству к вредным примесям они идентичны и при вводе в жидкий расплав ЩЗМ будут расходоваться в большей степени, сохраняя большую часть РЗМ для последующего взаимодействия с примесями при охлаждении и кристаллизации металла.

Совместное модифицирование ЩЗМ и РЗМ может улучшить свойства металла в большей степени, чем каждая из добавок в отдельности. Оксиды и сульфиды РЗМ тугоплавки, имеют высокий удельный вес, мелкодисперсны и трудно коагулируют. Скорость их всплывания невелика, поэтому для ускорения удаления из металла НВ при обработке РЗМ целесообразно вводить дополнительный элемент, тоже обладающий большим сродством к кислороду и сере, который участвовал бы вместе с РЗМ в формировании комплексных включений с более низкой температурой плавления и большей склонностью к коагуляции. Модифицирование хладостойких сталей лигатурами, содержащими ЩЗМ и РЗМ, во многих случаях можно рассматривать как альтернативу процессам рафинирования, так как глубокое рафинирование стали от вредных примесей не всегда возможно, а модифицирование обеспечивает существенную их нейтрализацию [17].

Положительное влияние модифицирования на снижение центральной зональной ликвации Ю.Я. Скок с соавторами [18] объясняет повышением подвижности двухфазной среды в конце затвердевания слитков при глобуляризации дендритов. В результате обработки стали 17ГС РЗМ, содержащей кальций, температура реального солидуса в соответствующих характерных структурных зонах, свободных от шнуров, повышается на 11–14 °С. По-видимому, в локальных микрообъемах межветвенных пространств дендритов температура солидуса повышается еще в большей степени. Это значительно снижает массоперенос сильно ликвирующих элементов —

углерода, серы, фосфора и уменьшает развитие зональной ликвации.

Проверка этих положений на слитках легированной конструкционной стали массой до 160 т подтвердила высокую эффективность модифицирования РЗМ с кальцием и снижение химической неоднородности металла.

Кальций и РЗМ не оказывают прямого влияния на зональную ликвацию фосфора и углерода, так как не образуют с ними термодинамически устойчивых соединений при температуре жидкой стали [18]. Косвенное влияние соединений кальция и РЗМ связано с их выделением в концентрационном пограничном слое растущих дендритов и снижением дендритной ликвации. При этом расстояние между вторичными осями дендритов слитков массой 13 т модифицированного металла снижается по сравнению с немодифицированными на 10–20 %. Около 90 % сульфидов и оксисульфидов в слитках обычной стали располагается в межветвенном пространстве дендритов. Это явление связано, по-видимому, с выделением последних в твердом виде при кристаллизации стали на более ранней стадии и захватом растущими ветвями дендритов. Повышение температуры затвердевания сульфидов и оксисульфидов в модифицированной стали и сравнительно равномерный захват их растущими кристаллами приводит к улучшению химической однородности слитка по сере и другим элементам (углероду, фосфору), что, в свою очередь, влечет за собой более равномерное распределение НВ.

В стали, модифицированной РЗМ и кальцием, загрязненность границ зерен охрупчивающими избыточными фазами значительно ниже, чем в обычной. Прежде всего сказывается благоприятное влияние измельчения неметаллических фаз.

Выводы

Модифицирование позволяет целенаправленно изменять структуру металла, снижать загрязненность границ зерен и изменять природу, форму и характер распределения неметаллических включений.

Микролегирование и инокулирование дают возможность повышать механические свойства металлоизделий и влиять на структуру металла.

Кроме того, вследствие горофильности атомов РЗМ и кальция, оставшихся в несвязанном (ионном) состоянии, происходит обогащение ими границ зерен, что подавляет выделение других элементов в пограничных областях. В немодифицированной стали по границам зерен встречаются сплошные выделения карбидов и сульфидов, в особенности на тройных стыках зерен. Модифицирование предотвращает непрерывность выделений на тройных стыках зерен, и избыточные фазы выделяются в виде прерывистых цепочек.

Действие описанного механизма улучшения структуры и повышения качества стального слитка реализуется при определенном соотношении концентраций активных элементов модификатора и примесей стали. Эффект от снижения химической неоднородности, улучшения макроструктуры слитка, технологических и механических свойств стали значительно повышается при комбинированной обработке металла. Такая обработка металла может состоять в предварительном рафинировании, обеспечивающем уменьшение концентрации серы в стали <0,015 %, и последующем модифицировании лигатурой РЗМ с кальцием. В связи с тем, что глубокое рафинирование стали не всегда можно осуществить, особенно при массовом производстве металла, в некоторых случаях модифицирование металла комплексными сплавами, содержащими ЦЗМ и РЗМ, можно рассматривать как альтернативу процессам рафинирования.

Повышение механических свойств и изотропности модифицированного металла обусловлено прежде всего снижением общего содержания оксидов и глобуляризацией сульфидных и оксисульфидных включений.

Физико-химические методы улучшения качества металлопродукции наряду с другими способами внепечной обработки дают дополнительные возможности для влияния на свойства стали. В ряде случаев эти методы позволяют отказаться от сложного технологического оборудования, существенно сократить расходы на внепечную обработку жидкого металла и повысить качество продукции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Смирнов А.Н., Пилюшенко В.Л., Момот С.В., Амитан В.Н. Затвердевание металлического расплава при внешних воздействиях. — Донецк: ВИК, 2002. — 169 с.
2. Скок Ю.Я., Таранов Е.Д., Козлова З.Л. Влияние комплексного микролегирования на структуру и свойства литой высокопрочной стали // *Металловедение и термическая обработка металла*. 1989. № 2. С. 23–26.
3. Гаврилин И.В., Рыжиков А.А., Каллиоппин И.К. О выборе рациональных модификаторов первого рода для стали // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1977. № 4. С. 90–94.
4. Голубцов В.А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи. — Челябинск, 2006. — 423 с.