Д. В. Руцкий, С. А. Гузенков, Н. А. Зюбан, М. С. Никитин, Р. М. Войтенко

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТАЛИ 45 НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЗАГРЯЗНЕННОСТЬ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ

Волгоградский государственный технический университет

e-mail: tecmat@vstu.ru

В статье приведены результаты исследования по влиянию модифицирования на химический состав и загрязненность неметаллическими включениями по длине и сечению слитков модифицированных тонкодисперсной смесью порошков. Установлено, что ввод модификатора способствует снижению неоднородности строения литой структуры. Изменяется химический и фазовый состав неметаллических включений, уменьшается их размер.

Ключевые слова: модифицирование, тонкодисперсные смеси порошков, слитков, неметаллические включения, макро- и микроструктура, конструкционная прочность стали.

D. V. Rutskii, S. A. Guzenkov, N. A. Zyuban, M. S. Nikitin, R. M. Voitenko

INFLUENCE OF MODIFICATION OF STEEL 45 ON THE CHEMICAL COMPOSITION AND CONTAMINATION WITH NON-METALLIC INCLUSIONS

Volgograd State Technical University

The article presents the results of research on the effect of modification on the chemical composition and contamination by non-metallic inclusions along the length and cross-section of ingots modified with a fine mixture of powders. It was found that the introduction of a modifier reduces the heterogeneity of the cast structure structure. Changes the chemical and phase composition of non-metallic inclusions, reduces their size.

Keywords: modification, fine powder mixtures, ingot, non-metallic inclusions, macro and microstructure, structural strength of steel.

Введение

Разработка новых месторождений в арктических условиях, строительство трубопроводов для транспортировки углеводородов, совершенствование и разработка сталей для атомной энергетики, требуют получения сталей с высокими показателями уровня механических и специальных (коррозионная стойкость, стойкость к сероводородному растрескиванию и т. д.) свойств. Одним из основных показателей, определяющих уровень заданных свойств, является химический состав и в большей степени содержание вредных примесей (серы,

фосфора, цветных металлов), а также неметаллических включений. В настоящее время проблема получения стали с низким и ультранизким содержанием серы и фосфора решена и достигается путем последовательной внепечной обработки на агрегатах внепечной обработки, при этом содержание S и P можно снизить до 0,0005 % каждого. Снижение содержания цветных примесей в стали решается путем подбора и последующего переплава чистых по цветным примесям шихтовым материалам [1–4]. Проблема получения сталей с низким содержанием неметаллических включений является сложной

задачей, так как развитие процессов внепечной обработки наряду с увеличением частоты стали по примесям неметаллическим, приводит к образованию нового типа неметаллических включений [5–7], наличие которых приводит к снижению значений ударной вязкости [7], ухудшению коррозионной стойкости, за счет увеличения количества коррозионно-активных неметаллических включений [5, 8] и т. д. В настоящее время неметаллические включения являются одним из основных составляющих металлургической наследственности, влияющей на качество металла. Получить сталь с полным отсутствием неметаллических включений невозможно. Авторами [9] утверждается, что сталь считается «супер» чистой если соблюдаются следующие условия:

- количество неметаллических включений в ней на 1 см^2 не превышает 500 шт;
- максимальный размер включений не более 10 мкм;
- количество включений размером 5–10 мкм составляет менее 10 % от общего количества включений

В настоящее время для уменьшения количества неметаллических включений в стали, широко распространены и успешно используются способы последовательной внепечной обработки на агрегатах ковш-печь → установках вакуумирования. Последовательная внепечная обработка стали позволяет значительно уменьшить загрязненность неметаллическими включениями, а также изменить их химический, фазовый состав и морфологию. Однако получить «супер» чистую сталь по неметаллическим включениям невозможно, например в работах [9–11] показано, что при последующей разливке возможно увеличение загрязненности стали неметаллическими включениями, вызванное вторичным окислением струи металлического расплава, продуктами зарастания погружных разливочных стаканов, включениями попавшими из ШОС во время нарушения стабильности разливки и т. д.

При затвердевании стали, включения оставшиеся в металле являются гетерогенными центрами для образования на их основе кристаллизационных третичных включений, таким образом положительный эффект, полученный на стадии выплавки и внепечной обработки может быть частично, а в некоторых случаях полностью утрачен, что в свою очередь приводит к ухудшению механических и физико-химических свойств.

Для уменьшения отрицательного воздействия неметаллических включений используются методы модифицирования [12–14, 17], позволяющие управлять фазовым составом, формой и размером неметаллических включений.

В последние годы большое внимание уделяется исследованиям в области введения ультрадисперсных порошков тугоплавких химических соединений, размеры которых не превышают 0,1 мкм [14].

Несмотря на значительное количество работ, посвященных увеличению эксплуатационных свойств при введении ультрадисперсных порошков, при реализации метода остается много нерешенных проблем [15]. Возникают трудности при их введении в жидкий металл с последующим равномерным их распределением в затвердевающем объеме, что не позволяет гарантированно получать высокую прочность и трещиностойкость изделий. Поэтому, наиболее перспективным по достигаемому эффекту воздействия на процесс затвердевания представляется их модифицирование в форме дисперсными порошками (ДП) тугоплавких соединений в составе смеси, содержащий восстановитель и флюсующую добавку.

Настоящая работа посвящена изучению влияния модифицирования тонкодисперсной смесью (ТДС) порошков на состав неметаллических включений [16], а также возможность повышения прочностных свойств углеродистых марок стали.

Материал и методика проведения исследований

В качестве тонкодисперсной смеси использовали: маршалит SiO_2 (природный минерал, средний размер частиц – 11,8 мкм, удельная поверхность – $1950 \text{ см}^2/\text{г}$, плотность – $2,6 \text{ г}/\text{см}^3$) и графит кристаллический марки ГЛ – 1 (средний размер частиц – 11,1 мкм, удельная поверхность – $2440 \text{ см}^2/\text{г}$, плотность – $2,2 \text{ г}/\text{см}^3$). Компоненты смешивали в соотношении равном стехиометрическому по реакции образования карбида кремния. Приготовленную ТДС расфасовывали на навески из расчета ввода смеси в количестве 2,5–3,0 кг/т жидкого металла.

Сталь 45 для отливки модельных бесприбыльных слитков массой 0,7 т диаметром 145 мм и высотой 600 мм выплавляли в дуговой печи ДСП двухшлаковым процессом с раскислением в ковше алюминием в количестве 0,8 кг/т. При отливке слитки модифицировали ТДС путем ее ввода в струю заливаемой в форму.

Для комплексного исследования качества литого металла от плавки были отобраны два слитка (один – модифицированный, второй – без добавок), каждый из которых был разрезан на пять поперечных темплетов через каждые 100 мм от низа слитка.

Идентификация неметаллических включений, проводилась методами оптической (Leica 8 C) и электронной микроскопии (FEI Versa 3D). Определение фазового состава включений, проводилось при помощи пересчета данных EDS анализа с помощью программного комплекса Thermocalc. Анализ загрязненности неметаллическими включениями проводился автоматизированным подсчетом с помощью программного обеспечения Axalut Soft. Выявление микроструктуры литого металла, проводили путем травления в 10 %-ном растворе HNO_3 . Механические свойства поперечных образцов, вырезанных из темплетов после термообработки (закалка + высокий отпуск) определяли: при растяжении – по ГОСТ 1497, при ударном изгибе – по ГОСТ 9454, на вязкость разрушения – по ГОСТ 25. 506. С ударных образцов после их

разрушения снимали угольные реплики для электронографического анализа.

Результаты исследования и их обсуждение

Распределение элементов по высоте и поперечному сечению слитков идентично. Исключением является содержание углерода, которое в модифицированном металле в среднем выше на 0,03 %.

Макроструктура сравнительного слитка в основном (~70 %) состоит из крупных столбчатых кристаллитов с ярко выраженной на темплетах осевой пористостью (рис. 1, а, б).

В верхней части слитка наблюдается характерная скелетная форма дендритов и наличие развитой усадочной раковины (рис. 1, а). Модифицирование стали резко изменяет макроструктуру слитка (рис. 1, в, д). Практически полностью устраняется крупнодендритная форма кристаллитов. По всему сечению темплетов металл приобретает однородное зернистое строение. В верхней части слитка имеется компактно расположенная усадочная раковина, занимающая около 1 % площади темплета (рис. 1, в).

Рис. 1. Макроструктура слитков:
а, б – верхний и нижний горизонт сравниваемого слитка;
в, д – верхний и нижний горизонт модифицированного слитка

На рис. 2 представлены серные отпечатки в сравниваемых слитках.

Рис. 2. Серные отпечатки слитков:
а – сравниваемый слиток; б – модифицированный слиток

Анализ серных отпечатков показал уменьшение количества и размеров сульфидов, а также их более равномерное распределение, в модифицированном слитке (рис. 2, б), чем в сравниваемом (рис. 2, а).

Изучение неметаллических включений (табл. 1 и 2) выявлено большое разнообразие форм и размеров алюмосиликатных и сульфидных включений. В корковой зоне сравнительного слитка сульфиды – мелкие, тонкие игло-

образные частички. От края к центру слитка форма сульфидов изменяется. В зоне столбчатых кристаллитов в большом количестве появляются дендритовидные включения MnS с примесью FeS , которые при смещении к центру слитка постепенно утолщаются и укрупняются. В модифицированном слитке во всех его зонах наблюдаются мелкие сульфиды неправильной формы, иногда располагающиеся цепочками.

Таблица 1

Количество и химический состав силикатных НМВ*

Слиток	Количество силикатов $\times 10^{-4}$, % об.	Состав силикатов, %					
		SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	MnO
Модифицированный	56	3,3	1,0	1,5	2,4	10,6	1,2
Без добавок	42	1,0	57,0	0,9	1,8	18,3	1,0

*Примечание: среднее содержание в слитке по результатам анализа образцов от пяти темплетов.

Таблица 2

Металлографический анализ содержания НМВ*

Слиток	Содержание НМВ $\times 10^{-3}$, % об.			
	Окисульфиды	Оксиды	Сульфиды	Σ НВ
Модифицированный	50,0	2,4	156,6	209,0
Без добавок	2,5	1,2	290,8	294,5

*Примечание: исследование проводилось на трех образцах, вырезанных из каждого темплета, при увеличении $\times 400$ в 300-х полях зрения.

Как видно из данных табл. 1, 2 количество оксидных включений в модифицированном слитке возросло незначительно. Однако на по-

рядок увеличилось содержание окисульфидов и в 1,5 раза уменьшилось количество сульфидов. При этом практически в 2 раза снизилось

содержание закиси железа в составе силикатных неметаллических включений. Возросла также их дисперсность: более 50 % силикатов имеют размеры 10–15 мкм, тогда как их характерный размер в сравнительном слитке составляет 30–35 мкм.

Оценка микроструктуры показала, что структурные составляющие более однородны

по форме и размерам: практически отсутствуют игольчатые выделения феррита, происходит измельчение цементита, его глобулизация, уменьшение в перлите межпластинчатого расстояния. Общий эффект измельчения величины литого зерна составил 2 балла.

Механические испытания металла слитков после термообработки, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты испытаний механических свойств металла слитков

Слиток	Номер темплета	Механические свойства				
		σ_t / σ_b	$\delta, \%$	$\psi, \%$	KCU ^{+20°C} / KCU ^{-50°C} , Дж/см ²	KIc ^{-50°C} , МПа·√М
Модифицированный	1	660 / 880	11,6	25,0	46 / 24	73,3
	3	620 / 830	12,0	23,0	44 / 22	70,6
	5	620 / 820	10,2	22,0	45 / 20	71,2
Сравнительный	1	560 / 760	6,0	17,0	42 / 16	52,2
	3	500 / 650	6,4	13,0	43 / 10	47,8
	5	500 / 640	4,2	14,0	40 / 8	45,4

Образцы вырезались из темплетов, соответствующих донной (№ 1), средней (№ 2) и верхней (№ 5) частям слитков. Из данных таблицы видно, что у модифицированного металла на 18 % возросли прочностные и на 37–50 % пластические свойства (δ , ψ). Испытания образцов при отрицательных температурах (–50 °C) показали, что трещиностойкость (KIc) и ударная вязкость (KCU) металла с модифицирующей добавкой в 1,5–2 раза выше, чем у исходной

стали. При этом снизился порог хладноломкости стали 45 с +5 °C до –15 °C.

Исследование структуры с помощью методов электронной микроскопии, выявило наличие в нем включений размером 0,3–1,0 мкм, которые идентифицировались как β -SiO₂ (см. рис. 3). При этом включения располагаются как внутри зерен, так и по их границам. Объемное содержание таких включений составляет около 0,01 %.

Рис. 3. Включения β -SiO₂, выявленные x 10000

Вышеизложенное позволяет предположить механизм воздействия модифицирования на структуру и свойства углеродистой стали. С термодинамической точки зрения при введении модифицирующей добавки в струю металла наиболее вероятно протекание следующей реакции:

Из теории гетерогенного затвердевания известно [3], что существование карбида кремния в расплаве носит ярко выраженный термовременный характер. Оно возможно в условиях некоторого пересыщения содержания углерода в зоне вокруг твердых частиц («подложек») кремнезема. По мере снижения температуры

металла и исчезновения зон пересыщения происходит разложение карбида кремния (SiC). При полной раскисленности стали алюминием кремний взаимодействует с оксидом железа (FeO), входящего в состав силикатов, с образованием высокодисперсных включений кремнезема, являющихся в дальнейшем центрами кристаллизации при формировании структуры металлической матрицы.

Именно описанными выше процессами можно объяснить полученные в настоящей работе результаты: изменение морфологии и содержания сульфидных и силикатных включений, наличие и расположение в структуре опытного слитка ультрадисперсных частиц $\beta\text{-SiO}_2$, измельчение литого зерна и улучшение структуры металла.

Заключение

Исследованием установлено, что введение модификатора в струю расплава при заливке жидкого металла в форму, оказывает инокулирующее воздействие на затвердевающий металл. При этом происходит диспергирование и изменение морфологии неметаллических включений: снижается содержание сульфидов, а также (FeO) в силикатах, одновременно растёт содержание оксисульфидных и оксидных включений. После термообработки металла по режиму улучшения эффект модифицирования усиливается за счёт дополнительной активации синтезированных дисперсных частиц. В результате этого образуется микроструктура металла с более мелким зерном и благоприятной формой ее структурных составляющих, что позволяет одновременно повысить прочностные свойства и трещиностойкость (вязкость разрушения), т. е. конструкционную прочность металлоизделий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коростелев, А. А. Использование горячебрикетированного железа при выплавке стали в дуговой сталеплавильной печи / А. А. Коростелев, А. Е. Семин, Г. И. Котельников [и др.] // Черные металлы. – 2018. – № 3. – С. 18–23.
2. Коростелев, А. А. Повышение эффективности производства электростали при использовании ГБЖ в завалке / А. А. Коростелев, Н. С. Съемщиков, А. Е. Семин [и др.] // Сборник трудов XV конгресса сталеплавателей. – Тула, 2018. – С. 224–234.
3. Гузенков, С. А. Производство особо ответственных кованых изделий из высокочистой стали / С. А. Гузенков, К. Ю. Бод, С. И. Жульев // Металлургия и материаловедение в машиностроении : сб. науч. тр. / под ред. С. И. Жульева. – Волгоград, 2006. – С. 67–73.
4. Жульев, С. И. Разработка рациональных технологий производства особочистой стали в условиях машиностроительных заводов / С. И. Жульев, С. А. Гузенков, Е. Х. Шахпазов // Сталь. – 2003. – № 1. – С. 62–64.
5. Родионова, И. Г. Влияние неметаллических включений новых типов на качество непрерывнолитых заготовок и проката из высокопрочных низколегированных сталей / И. Г. Родионова, А. И. Зайцев, А. И. Ковалев [и др.] // Металлург. – 2016. – № 7. – С. 48–53.
6. Optimization of the Composition and Amount of Non-metallic Inclusions in a Continuously Cast Billet Based on the Deoxidation of the Melt with Aluminum and Calcium Carbide / Д. В. Руцкий, Г. В. Бабин, С. Б. Гаманюк, В. В. Морозов, Ю. Л. Корнев // Metallurgist. – 2019. – Vol. 63, Issue 3–4 (July). – P. 356–365.
7. Дуб, А. В. Влияние неметаллических включений на свойства и коррозионную стойкость низколегированных трубных сталей / А. В. Дуб, С. И. Макаров, Т. В. Морозова [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2009. – № 4. – С. 36–42.
8. Амежнов, А. В. Влияние химического и фазового состава неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей в водных растворах, характерных для условий эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов / А. В. Амежнов, Т. Г. Родионова // Металлург. – 2019. – № 7. – С. 45–52.
9. Samara, A. Effect of calcium in Al-Ca-killed «clean» steel // 7 European Electric Steelmaking Conference // Milano, 2002, Vol.2. P. 101–110.
10. Optimization of the Composition and Amount of Nonmetallic Inclusions in a Continuously Cast Billet Based on the Deoxidation of the Melt with Aluminum and Calcium Carbide / Д. В. Руцкий, Г. В. Бабин, С. Б. Гаманюк, В. В. Морозов, Ю. Л. Корнев // Metallurgist. – 2019. – Vol. 63, Issue 3–4 (July). – P. 356–365.
11. Влияние карбида кальция в качестве раскислителя на химический состав и загрязненность неметаллическими включениями / Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, И. В. Неклюдов, А. Ю. Агарков // Черные металлы (Chernye Metally). – 2019. – № 5 (1049). – С. 15–21.
12. Модифицированный стальной слиток / В. Е. Неймарк. – Москва : Металлургия, 1977. – 200 с.
13. Влияние комплексного модифицирования на загрязненность неметаллическими включениями судостроительной стали / В. А. Голубцов, В. Г. Милуц, В. В. Цуканов // Тяжелое машиностроение. – 2013. – № 1. – С. 2–5.
14. Молотил, В. В. Нанотехнологии – новое направление в прецизионной металлургии / В. В. Молотил // Сталь. – 2005. – № 1. – С. 97–100.
15. Сидельников, В. В. Влияние ультрадисперсных порошков на форму кристаллов и свойства кристаллизующихся систем / В. В. Сидельников, В. И. Гурдин // Металлургия машиностроения. – 2004. – № 6. – С. 24–26.
16. Пат. 2311257 РФ, МПК B22D7, B22D27/04 Способ производства слитков и устройство для его осуществления / С. А. Гузенков, Д. Н. Федоров. – 2007.
17. Инокулирующее модифицирование высококачественных чугунов – направление повышения конкурентоспособности отливок / Н. И. Бестужев [и др.] // Литейное производство. – 2005. – № 5. – С. 8–12.