

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Волгоградский государственный технический университет»

На правах рукописи



НИКИТИН Макс Станиславович

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНОГО РАФИНИРОВАНИЯ
СЕРОСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДИФИКАТОРОВ
НА ОСНОВЕ БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ ЕЕ
КАЧЕСТВА**

2.6.2 – Metallurgy of black, colored and rare metals

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Зюбан Николай Александрович

Волгоград - 2025

Оглавление

Введение.....	5
Актуальность темы исследования.....	5
Текущее состояние вопроса по теме исследования	7
Цели и задачи исследования.....	8
Научная новизна работы	9
Практическая значимость работы	10
Методология и методы исследования	11
Основные положения, выносимые на защиту	11
Степень достоверности и апробация результатов	12
Публикации.....	13
Глава 1. Аналитический обзор литературы.....	14
1.1 Влияние НМВ на качество стали.....	14
1.2 Существующие методы снижения загрязненности стали НМВ	17
1.3 Модифицирование стали щелочноземельными элементами	20
1.4 Применение кальций и барийсодержащих модификаторов в сталеплавильном производстве	23
1.4.1 Общие сведения	23
1.4.2 Барий как раскислитель и модификатор	25
Глава 2. Материал и методика исследования.....	32
Глава 3. Результаты исследования образцов стали С45Е.....	39
3.1. Результаты исследования макроструктуры отложений на внутренней поверхности сталеразливочного стакана после разлива серии плавов 291936- 291938 (штатная технология, модифицирование СК30)	39
3.2. Результаты исследования загрязненности проб стали С45Е неметаллическими включениями, серия плавов 291936-291938 (штатная технология, модифицирование СК30).....	48
3.3. Моделирование процесса модифицирования НМВ комплексным модификатором	62

3.4. Исследование загрязненности стали С45Е неметаллическими включениями, произведенной по опытной технологии с применением комплексных барийсодержащих модификаторов	70
3.4.1. Определение загрязненности, фазового состава и природы образования НМВ при обработке на установках УПК-А и УПК-Б.....	70
3.4.2. Определение загрязненности, фазового состава и природы образования НМВ при обработке на УВД, непрерывной разливке и затвердевании	74
3.4.2.1. Двухстадийная обработка по схеме SiCa → вакуумирование → Al+SiCa	74
3.4.2.2 Двухстадийная обработка по схеме SiBa → вакуумирование → Al+SiCa	80
3.4.2.3 Двухстадийная обработка по схеме SiBa → вакуумирование → Al+SiBa+SiCa.....	88
3.4.2.4 Двухстадийная обработка по схеме SiBa → вакуумирование → Al+SiBa	94
3.4.3. Сравнение фазового состава включений опытных серий плавов....	100
3.4.4 Сравнение химического состава включений на стадиях выплавки, разливки и затвердевания	114
3.4.5 Сравнение загрязненности неметаллическими включениями на этапах выплавки и разливки непрерывнолитых заготовок.....	116
3.5. Особенности строения НЛЗ опытной серии плавов	119
3.5.1 Особенности распределения НМВ по сечению НЛЗ	119
3.5.2 Химическая неоднородность по сечению НЛЗ	121
3.5.3 Оценка развития внутренних макродефектов НЛЗ по ГОСТ 10243 .	123
3.6. Сопоставление характеристик отложений после разливки серии опытных плавов с ранее полученными результатами.....	125
Глава 4. Модифицирование стали 20ХМФБ барийсодержащим модификатором	134
4.1 Результаты исследования загрязненности проб стали 20ХМФБ неметаллическими включениями	134

4.2 Оценка вязкопластических свойств труб из стали 20ХМФБ, модифицированной барийсодержащим модификатором	143
Глава 5. Анализ технологических показателей производства НЛЗ из стали С45Е после внедрения опытной технологии.....	146
Заключение	150
Библиографический список	153

Введение

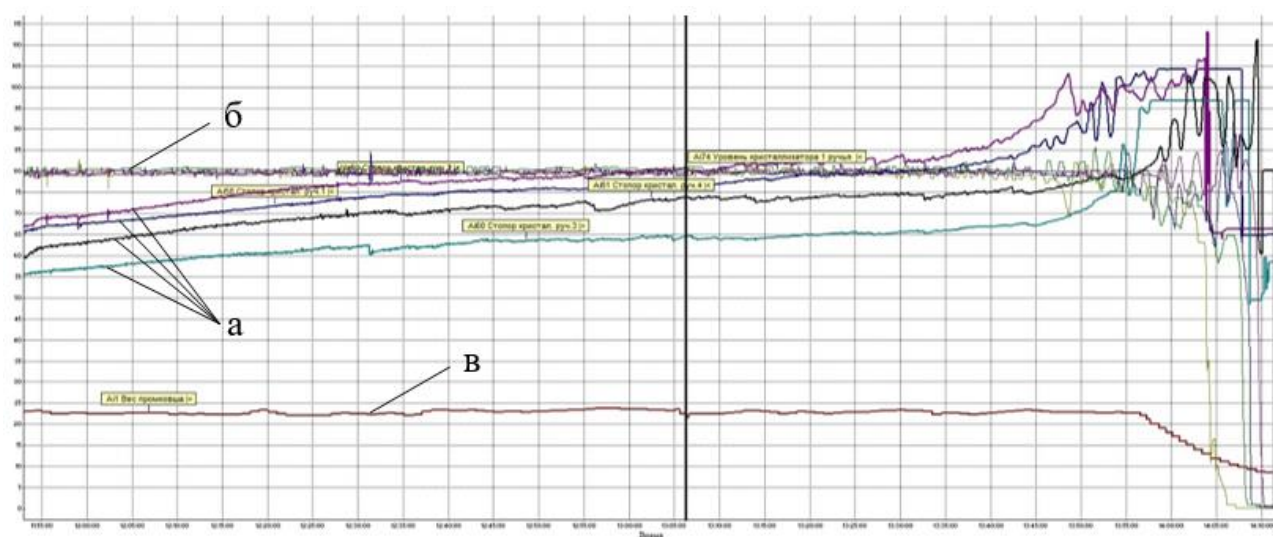
Актуальность темы исследования

Сталь является основным конструкционным материалом в современной промышленности благодаря комплексу эксплуатационных свойств и относительно низкой стоимости по сравнению с другими перспективными сплавами. На сегодняшний день существует огромное количество марок стали, применяемых во всех отраслях деятельности человека - от сельского хозяйства до атомной энергетики и космической техники.

Проблема НМВ остается одной из ключевых в сталеплавильной промышленности. Несмотря на значительные достижения в области повышения качества стали за последние 70-80 лет, вопрос минимизации содержания неметаллических включений (НМВ) остается актуальным. Это обусловлено тем, что формирование таких включений неизбежно происходит на всех этапах сталеплавильного передела, а их формы и размеры существенно влияют как на процессы производства стальных заготовок, так и на качественные показатели готовой продукции.

Тугоплавкие НМВ, образующиеся в процессе производства стали, оказывают существенное влияние на стабильность процесса непрерывной разливки. Присутствие таких включений приводит к формированию отложений на стенках сталеразливочных стаканов, что препятствует нормальному истечению металла из промежуточного ковша в кристаллизатор, снижает производительность машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) и увеличивает количество брака, связанного с образованием поверхностных и внутренних дефектов непрерывнолитых заготовок (НЛЗ). Одним из примеров трудно разливаемых типов сортамента служит производство серосодержащих марок стали, нормированное содержание серы в которых (от 0,020 до 0,040 масс. %) приводит к необходимости микролегирования расплава данным элементом. Относительно высокое содержание серы в таких

сталей при низкой температуре ликвидус, определяемой в основном содержанием углерода, способствует выделению в жидком металле тугоплавких сульфидов и окисульфидов, склонных к отложению на стенках сталеразливочных стаканов. Иллюстрация затягивания металлопроводки промежуточного ковша вследствие формирования отложений на стенках сталеразливочных стаканов в процессе производства НЛЗ квадратного сечения 360×360 мм из серосодержащей стали марки С45Е представлен на рисунке 1.1.



а – показания датчика положения стопорных механизмов, контролирующих скорость поступления металла в кристаллизатор; б – показания датчика колебаний уровня металла в кристаллизаторе; в – данные по измерению массы металла в промежуточном ковше

Рисунок 1.1 – Типовой процесс разливки стали марки С45Е в НЛЗ квадратного сечения 360×360 мм в условиях ЭСПЦ АО «ВТЗ»:

Эксплуатационная надежность металлопродукции напрямую зависит от металлургического качества металла и в первую очередь от загрязненности НМВ. Остроугольная форма недеформируемых включений, выстраивающихся в строчки после деформации, способствуют увеличению напряжений на границе НМВ – металлическая матрица, что может привести к снижению эксплуатационных характеристик продукции и ее преждевременному разрушению, что критически

важно не допускать в экстремальных условиях эксплуатации: при низких температурах, высоком давлении и в агрессивных средах.

Перечисленные факторы отрицательного влияния НМВ на качество сталей имеют металлургическое происхождение, и их изучение требует комплексного подхода с применением современных методов исследования. Высокие требования к качеству металла, а также трудности, связанные с использованием силикокальция (малое усвоение, нестабильность результатов и др.) обуславливают поиск более эффективных способов модифицирования НМВ, что является актуальной научно-практической задачей и, несмотря на достигнутый уровень развития металлургии стали, вызывает необходимость проведения дальнейших исследований в этой области.

Текущее состояние вопроса по теме исследования

Проблема НМВ в металлургии стала предметом глубоких исследований выдающихся советских, российских и зарубежных ученых: А.Ф. Вишкарёва, К.В. Григоровича, Г.Г. Михайлова, В.И. Явойского, I. Daisuke, L. Zhang и др. Каждый из них внес неоценимый вклад в понимание природы и влияния включений на свойства металлов, разработав собственные методы исследования и подходы к решению этой фундаментальной проблемы.

На основании исследования особенностей зарождения НМВ и их влияния на прочностные свойства сталей, Гуляевым А.П. в 1975 г. было введено понятие «чистой» стали, согласно которому сумма всех загрязнений (кислород, водород, азот, сера, фосфор) не должна превышать порядка 1300 атомов на 1 млн атомов железа. Достижение заданного уровня чистоты стали во многом обеспечивается отработкой технологии раскисления и внепечной обработки стали (десульфурация, рафинирование аргоном, технологические параметры вакуумирования и т.д.), и уже в наше время, Ботниковым С.А. было введено понятие и представлены способы получения «сверхчистой» стали, согласно которому сумма всех загрязнений не должна превышать 500 атомов на 1 млн атомов железа [1].

В настоящее время для управления фазовым составом НМВ широко используют методы модифицирования щелочноземельными (ЩЗМ) и редкоземельными (РЗМ) металлами, способствующие глобуляризации включений и их удалению из жидкого металла. Механизм модифицирования НМВ уже довольно подробно изучен, однако, применение бария в составе модификатора все еще остается актуальным объектом исследования ввиду отсутствия объективных свидетельств его участия в процессе модифицирования НМВ.

Цели и задачи исследования

Целью работы является совершенствование технологии модифицирования НМВ на основе изучения влияния комплексных модификаторов с барием и кальцием на изменение их морфологии, а также изучения влияния НМВ конкретного состава на стабильность протекания процессов разливки и изменение ударной вязкости металла труб.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие четыре задачи исследования:

- провести исследование химического состава отложений, образующихся в процессе разливки НЛЗ из стали марки С45Е, а также проб металла с этапов сталеплавильного производства, с целью определения природы образования НМВ, участвующих в процессах формирования отложений на стенках сталеразливочных стаканов;
- оценить влияние химического состава модификатора и схемы его ввода в расплав на изменение фазового состава НМВ и общую загрязненность стали;
- провести анализ влияния бария на изменение ударной вязкости металла труб;
- разработать рациональную схему присадки барийсодержащего модификатора, способствующей достижению наибольшего эффекта рафинирования металла.

Научная новизна работы

1. Установлено дискретное воздействие бария на формирование и фазовый состав включений, заключающееся в том, что на начальном этапе процесса модифицирования на имеющихся подложках в виде корунда или магнезиальной шпинели выделяются оксиды с барием типа $m\text{BaO} \times n\text{Al}_2\text{O}_3$. В результате быстрого окисления бария, активным модификатором в расплаве остается Ca, который расходуется на образование на поверхности формирующихся включений алюминатов кальция преимущественно состава $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (майенит) с температурой плавления около 1415°C , вероятность образования которых возрастает с увеличением содержания кальция в составе модификатора.

2. Установлено влияние комплексных барий и кальцийсодержащих модификаторов на получение мелких, в среднем до 2 мкм, оксидных и окисульфидных НМВ за счет большей модифицирующей способности бария по сравнению с кальцием.

3. Установлена взаимосвязь между соотношением элементов в составе модификатора и изменением температуры плавления НМВ. Показано, что при использовании модификатора, содержащего Ca – 18-35 масс. %, Ba – 13-20 масс. %, Si – 35-45 масс. %, в стали образуются преимущественно глобулярные легкоплавкие алюминаты кальция типа $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, в большей степени ассимилирующиеся шлаком внепечной обработки. Обработка расплава данным модификатором позволяет снизить среднюю температуру плавления получаемых неметаллических включений всех типов до уровня, не превышающего 1550°C , что позволяет минимизировать отложения на стенках сталеразливочных стаканов.

4. Показана возможность снижения общей загрязненности углеродистой стали неметаллическими включениями при обработке расплава барийсодержащим модификатором до 0,0090 об. % за счет снижения суммарной доли тугоплавких алюминатов кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

5. Установлено, что использование бария в составе модификатора обеспечивает более равномерное распределение по сечению непрерывнолитой заготовки оксидных, сульфидных и комплексных окисульфидных включений, по

сравнению с модификаторами, содержащими не менее 30 масс. % кальция и не менее 48 масс. % кремния (ГОСТ 4762).

Практическая значимость работы

1. В ходе проведения исследовательской работы выявлено, что обработка расплава широко распространенными модификаторами типа СК-30 приводит:

- к ухудшению разливаемости серосодержащих марок стали, обладающих низкой температурой ликвидус. Ухудшение разливаемости связано с отложением на стенках сталеразливочных стаканов тугоплавких НМВ типа алюминатов кальция $m\text{CaO} \times n\text{Al}_2\text{O}_3$ в оболочке CaS и чистых сульфидов CaS, образующихся на этапе модифицирования расплава, а также магниевых шпинелей $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$;

- к увеличению среднего размера НМВ и образованию их крупных скоплений, снижающих ударную вязкость металла труб в сравнении с использованием комплексного барий и кальцийсодержащего модификатора.

2. На основании результатов исследования разработан способ модифицирования стали, заключающийся в двухступенчатом вводе модифицирующей проволоки с комплексным смесевым наполнителем $\text{Ba}_{16}\text{Ca}_{25}\text{Si}_{40}$ в предварительно раскисленный металл (Патент РФ № 2828048 от 07.10.2024).

3. Внедрение результатов исследовательской работы в технологию производства серосодержащей стали марки С45Е, производимой в условиях ЭСПЦ АО «ВТЗ», позволило повысить серийность разливки до 6,00 плавов. На всех опытных сериях не фиксировалось затягивания сталеразливочных стаканов, влияющего на стабильность поступления металла в кристаллизатор в процессе производства НЛЗ.

4. Фактический экономический эффект от использования результатов исследовательской работы составил порядка 28,3 млн рублей, что связано со снижением доли образования технологических отходов в 2,8 раза при производстве серосодержащей стали марки С45Е за счет стабилизации процесса разливки НЛЗ.

5. Результаты исследовательской работы могут быть тиражированы на производство раскисляемых алюминием серосодержащих марок стали различной степени легирования ввиду более качественного воздействия модификатора с барием на морфологию и размер оксидных НМВ.

Методология и методы исследования

Лабораторные плавки проводились в индукционной печи ИПП-25 мощностью 25 кВт с магнезитовым тиглем емкостью 5 кг.

Определение загрязненности НМВ в металле лабораторных и промышленных плавок осуществлялось в соответствии с требованиями ГОСТ 1778-2022 (метод П). Микроструктурный анализ металла проводился на оптическом микроскопе Leica 8с, оснащенного программным обеспечением по обработке изображений Axalut Soft. Идентификация НМВ проводилась с помощью методов электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе FEI Versa 3D оснащенного системой энерго-дисперсионного анализа Oxford 51N1286 AZtecLive Expert с детектором Ultim Max 65 с использованием автоматического анализа частиц AZtecSteel совмещением SEM и EDS анализа.

Макро и микроанализ затвердевшего металла из разливочного стакана проводился с использованием стереомикроскопа МСП с увеличением 7-14 крат, EDS анализ проводился на растровом электронном микроскопе FEI Versa 3D, рентгеноструктурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 Advance».

Основные положения, выносимые на защиту

- результаты анализа химического состава, морфологии и объемной доли НМВ, обнаруженных в стали марок С45Е и 20ХМФБ, в зависимости от схемы ввода и химического состава модифицирующей проволоки;
- способ повышения объемной доли легкоплавких НМВ при их модифицировании, способствующий снижению общей загрязненности стали и

равномерному распределению включений по сечению непрерывнолитой заготовки;

- результаты исследования вязкопластических свойств труб из непрерывнолитых заготовок, обработанных барийсодержащим модификатором;
- результаты опытно-промышленных испытаний комплексных модификаторов с барием в условиях производства в электросталеплавильном цехе АО «ВТЗ».

Степень достоверности и апробация результатов

Все экспериментальные и опытные данные получены с использованием современных методов исследования. Достоверность определяется применением взаимодополняющих методов исследования НМВ, а также использованием результатов механических испытаний, проведенных в соответствии с требованиями нормативно технической документации. Достоверность проведенных исследований подтверждают положительные результаты их внедрения в производство непрерывнолитых заготовок. Полученные результаты исследования соответствуют ранее опубликованным теоретическим и экспериментальным результатам и не противоречат современным теоретическим представлениям.

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на Международной научно-практической конференции «ТРУБЫ-2023» (г. Челябинск), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (федеральная территория “Сириус”, 2024), XVIII Международном конгрессе сталеплавыльщиков и производителей металла (г. Санкт-Петербург, 2025), XXIV - XXVII Региональной конференции молодых ученых и исследователей Волгоградской области (г. Волгоград 2019 – 2022), Конкурс научно-исследовательских работ студентов Волгоградского государственного технического университета (г. Волгоград, 2020 – 2021).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, из которых 8 – в изданиях, рецензируемых ВАК, включая 3 публикации, индексируемых в базе RSCI, 4 публикации, индексируемых в международной базе Scopus, 3 публикации, индексируемых в международной базе WoS, 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, общих выводов по работе, списка использованных источников. Работа изложена на 172 страницах машинописного текста, содержит 86 рисунков, 23 таблицы, список использованных источников из 90 наименований, 2 приложения.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Влияние НМВ на качество стали

Неметаллические включения являются неотъемлемой частью любой металлопродукции. Они образуются на всех этапах сталеплавильного производства: при выплавке стали, внепечной обработке, разливке и кристаллизации металла (рисунок 1.1.1). Причинами образования НМВ являются продукты химических реакций с элементами, входящими в состав добавочных материалов, результат взаимодействия металлического расплава с футеровкой сталеплавильного агрегата, вторичное окисление при разливке, а также кристаллизационные процессы и явления, протекающие при затвердевании стали.

В связи с широким разнообразием причин возникновения НМВ существует их классификация по видам, химическому составу, моменту образования и природе происхождения.

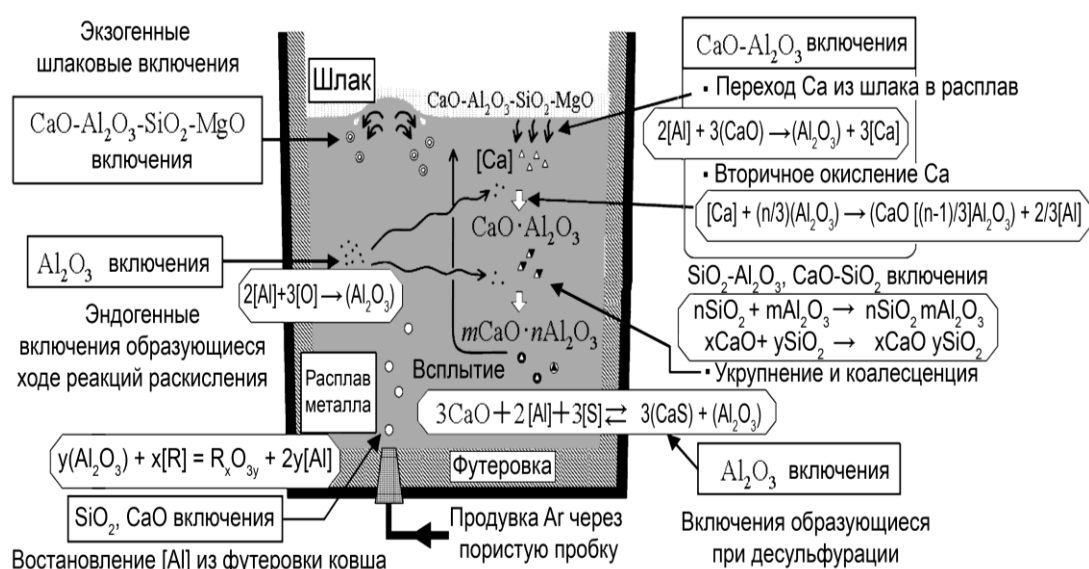


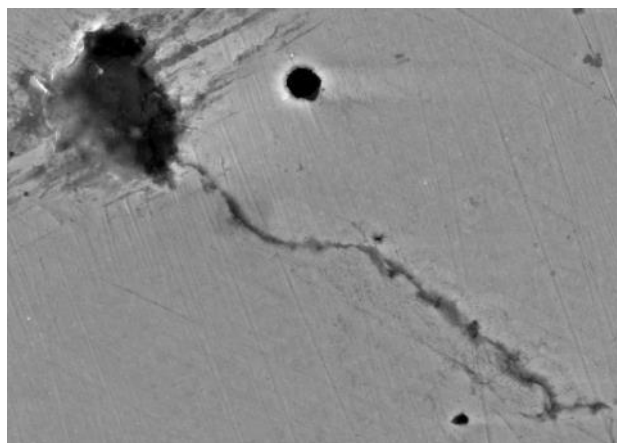
Рисунок 1.1.1 –Механизмы образования НМВ во время внепечной обработки стали [2]

В большинстве случаев неметаллические включения образуются в условиях метастабильного равновесия, о чем свидетельствует разнообразие типов присутствующих в стали включений и морфологии включений сходного состава [3]. Данное явление приводит к нарушению термодинамического равновесия между всеми компонентами системы. Состав НМВ может меняться и в процессе кристаллизации стали. Это объясняется диффузионными процессами, проходящими через межфазные границы системы включение-матрица.

В затвердевшем металле НМВ отрицательно влияют на качество стали, что связано со снижением ее прочностных характеристик. К примеру, при обработке стальных изделий давлением, из-за разности в степени деформируемости включений и матрицы, может происходить перераспределение НМВ в объеме металла с формированием строчек, наличие которых приводит к снижению пластических свойств и, как следствие, образованию дефектов, рванин, трещин, плен и т.д. (см. рисунок 1.1.2).



а



б

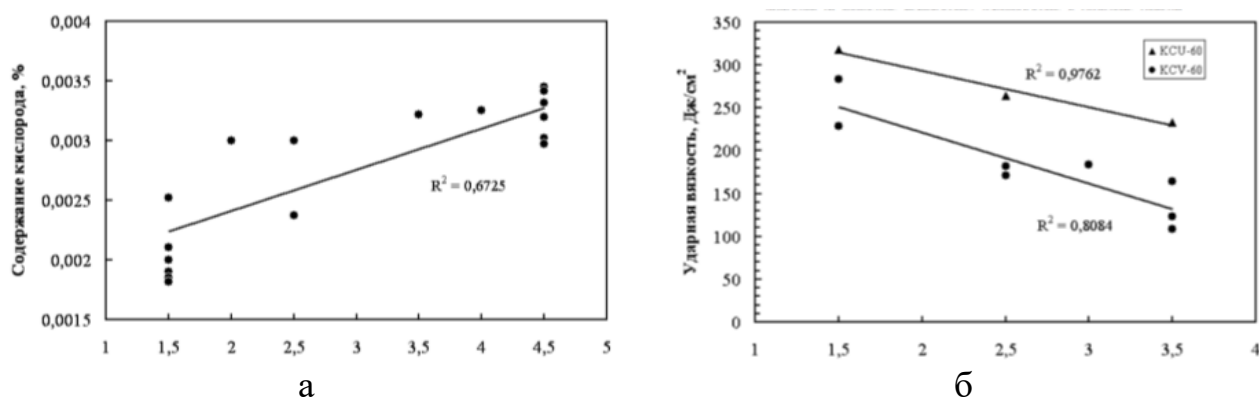
а – внешний вид дефектов на внутренней поверхности труб [4];

б – микротрещина в деформированном металле рядом с выкрошенным включением [5]

Рисунок 1.1.2 – Макро и микродефекты в металле после деформации

Высокое содержание оксидных и оксисульфидных, а также коррозионно-активных НМВ (КАНВ) в стали способствует снижению пластических свойств, а

также снижению коррозионной стойкости при эксплуатации в агрессивных средах [6].



а – влияние загрязненности неметаллическими включениями на содержание в стали кислорода; б – влияние балла включений на ударную вязкость трубной стали (метод Ш ГОСТ 1778)

Рисунок 1.1.3 – Влияние НМВ на свойства труб из стали 06ГФБА [7]

Снижение пластических и коррозионностойких свойств стали в основном связано с преимущественным расположением НМВ по границам зерен металла. В процессе нагружения стали вокруг данных включений активно скапливаются напряжения, что в последствии приводит к разрушению стали при высоких нагрузках.

Помимо влияния НМВ на свойства готовой продукции, существует их влияние и на процессы производства стальных слитков, определяющих качество будущих заготовок. В настоящее время высокую загрязненность стали НМВ напрямую или косвенно связывают с образованием таких поверхностных и внутренних дефектов, как сталеплавильные плены, газовые пузыри, усадочные раковины, точечная и химическая неоднородности и др. Выступая в качестве концентраторов напряжений, НМВ могут значительно ослаблять структуру металла, что способствует образованию трещин различного типа.

Стабильность протекания процесса разливки стали, за исключением отдельно взятых случаев нарушения технологической дисциплины, также в

значительной степени зависит от загрязненности стали НМВ, что связано с их отложением на огнеупорной металлопроводке и, как следствие, зарастанием сталеразливочного тракта. Наиболее часто данная проблема возникает при разливке высоколегированных или серосодержащих марок стали, компоненты которых могут вступать в реакцию либо с растворенными в стали газами, либо между друг другом, что приводит к образованию и отложению включений [8-11].

Ввиду неизбежности образования НМВ в стали, принято считать, что включения глобулярной формы являются наиболее предпочтительными, так как они оказывают минимальное воздействие на механические свойства стали ввиду своей формы. Такие включения округлой формы получаются в том случае, если их температура плавления невелика и их поверхность плохо смачивается.

1.2 Существующие методы снижения загрязненности стали НМВ

Снижение загрязненности стали НМВ начинается с момента подбора качественных материалов для футеровки металлургических агрегатов, поиска шихтовых материалов и рациональной организации процессов, связанных с образованием включений (раскисление и десульфурация стали). Наиболее широкое применение в качестве раскислителя получили алюминиевые материалы, что обусловлено высоким сродством алюминия к кислороду и возможности получения мелкозернистой структуры металла. На рисунке 1.2.1 представлены раскислительные способности широко применяемых элементов.

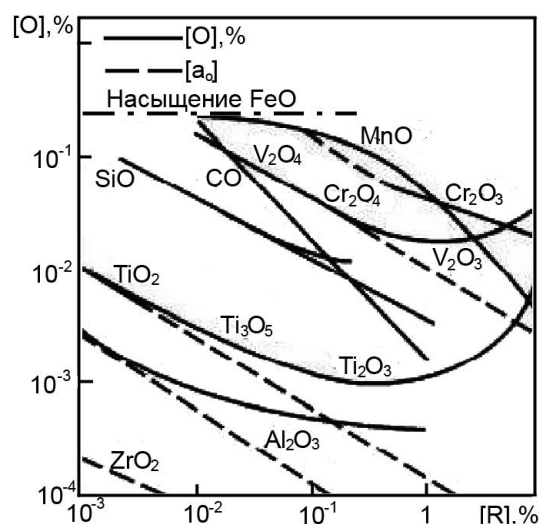


Рисунок 1.2.1 – Раскислительная способность элементов [12]

При раскислении стали алюминием в жидкой стали в качестве первичных продуктов реакций раскисления образуются тугоплавкие высокоглиноземистые оксиды, наличие которых в стали может приводить к осложнению процесса разлива на МНЛЗ [13]. Все редкоземельные элементы также могут выступать в роли раскислителей стали, что связано с их сродством к кислороду. Однако, использование данной группы металлов не получило широкого применения, что связано высокой плотностью их оксидов, сопоставимой с плотностью жидкой стали. Образующиеся в результате раскисления оксиды практически не удаляются из металлического расплава и, как следствие, сталь, раскисленная редкоземельным металлом, имеет повышенное содержание НМВ [14]. Также исследованиями отмечается, что применение редкоземельных элементов эффективно только на марках стали, содержащих в своем составе до 0,015 % серы. К примеру, при раскислении стали церием образуется карбосульфидная эвтектика, которая способствует после затвердевания образованию макро- и микротрещин в слитке [15].

Иттрий, как лантан и церий, обладает сильными раскисляющими и десульфуризирующими свойствами, что снижает общую загрязненность стали НМВ. В работе [16] было отмечено, что при обработке расплава иттрием плотность образующихся включений в некоторой степени ниже, чем при обработке лантаном или церием – от 3,4 до 5,1 кг/м³. Меньшая плотность включений может

свидетельствовать о большем влиянии иттрия на процесс удаления включений. Авторами работы было установлено, что при достижении содержания иттрия в расплаве на уровне 0,02 масс. % наблюдается повышение механических свойств металла и уменьшается количество дефектов в слитках. Однако, при достижении содержания иттрия на уровне 0,2 масс. % наблюдается ухудшение механических свойств, что является следствием образования в металле сегрегаций крупных НМВ и ограничивает его промышленное использование.

Несмотря на сильные стороны представленных выше раскислителей, продукты взаимодействия редкоземельных металлов с кислородом и серой, подобно глинозему, склонны к образованию отложений в сталеразливочном тракте при непрерывной разливке стали. Это сильнее проявляется при уменьшении диаметра стаканов, например стаканов промежуточных ковшей, особенно удлиненных, при отливке заготовок малого сечения [17].

Таким образом можно сделать вывод о том, что несмотря на свою важность, только оптимизация схемы раскисления стали не позволяет достичь максимального эффекта ее рафинирования вследствие неизбежного образования тугоплавких НМВ. С целью повышения чистоты стали в современной металлургии применяется ряд дополнительных мер, позволяющих минимизировать загрязненность стали НМВ. Помимо прочего, в качестве примера можно выделить внедрение промежуточных ковшей, конструкции которых способствуют безвредному для процесса разливки осаждению НМВ: используются сплошные и пористые перегородки, пороги, «турбостопы», внедряются системы продувки расплава аргоном через стопоры, шиберы, пористые вставки, а также используются погружные стаканы с подводом аргона [18-24].

Немаловажным критерием разливки является температура перегрева металла над ликвидусом, значение которой значительно влияет на процесс ассимиляции НМВ шлаковой фазой. Поддержание оптимальной температуры перегрева расплава над ликвидусом во многом достигается за счет подбора теплоизолирующих и шлакообразующих материалов с определенным химическим составом, специфичным для разных выплавляемых марок стали. В диссертации к.т.н.

Божескова А.Н. [18] по результатам опытного опробования было установлено, что использование шлакообразующей смеси состава портландцемент ПЦ 500 – 34 масс. %, сиенит 15 масс. %, формовочный песок 36 масс. %, углерод искусственный 5 масс. %, отходы огнеупоров ($MgO+SiO_2$) 10 масс. % способствует стабилизации процесса непрерывной разливки среднеуглеродистого сортамента с нормированным нижним пределом содержания алюминия и серы. Однако, несмотря на эффективность приводимых методов, минимизация количества НМВ на этапе ее разливки также не является гарантированным средством, вследствие чего в практике производства НЛЗ получила технология модифицирования НМВ.

1.3 Модифицирование стали щелочноземельными элементами

Проблема зарастания погружных стаканов способствовала поиску альтернативных решений в вопросе раскисления стали.

Наиболее экономным и простым с точки зрения технологического процесса методом борьбы с включениями является модифицирование. В результате процессов модифицирования происходит изменение степени дисперсности и морфологии фазовых составляющих стали, в том числе количества, размера и формы НМВ при введении в ее расплав небольших количеств активных добавок [25].

Современные модифицирующие сплавы могут содержать элементы, обуславливающие эффекты микролегирования, и наоборот. В таких случаях эффекты модифицирования и микролегирования могут накладываться, суммироваться, и во взаимосвязи усиливать или ослаблять действие каждого из них по отдельности [26].

Широкое распространение как модификатор получила группа щелочноземельных элементов. Присадка металлов этой группы (Ca, Mg, Ba, Sr) в качестве модификаторов способствует образованию прочных оболочек вокруг модифицируемых оксидов за счет высокого сродства к кислороду. В результате модифицирования НМВ приобретают глобулярный вид, а их химический состав усложняется.

В настоящее время при внепечной обработке стали наиболее широко применяются порошковые проволоки с кальцийсодержащими наполнителями (силикокальций; механическая смесь силикокальция и кальция металлического; чистый кальций или в смеси с инертными и активными добавками). Это связано с уникальными свойствами кальция – высокой раскисляющей и десульфуризирующей способностью, целенаправленным модифицированием оксидных и сульфидных НМВ в стали [27].

Совместная обработка стали алюминием и кальцием способствует более полному рафинированию металла. После ввода в металл кальцийсодержащих материалов начинается взаимодействие кальция с кислородом, серой и включениями глинозема. В результате этого снижается содержание серы в металле, происходит более глубокое раскисление и повышается степень удаления НМВ. Интенсифицировать удаление включений корунда можно, получив эти включения в жидком агрегатном состоянии, для чего необходимо иметь определенное количество остаточного кальция в металле [28].

Применение силикокальциевой проволоки приводит к модификации включений Al_2O_3 до жидких алюминатов кальция ($CaO \cdot Al_2O_3$, $3CaO \cdot Al_2O_3$, $CaO \cdot 2Al_2O_3$ и др.) при температурах внепечной обработки стали (1600-1670 °C). Данная процедура обеспечивает повышение разливаемости стали за счет глобуляризации включений и повышения их жидкоподвижности [12].

В работах [29, 30] авторами показано, что комплексное раскисление жидкого железа алюминием и кальцием приводит к трансформации включений корунда в жидкие алюминаты кальция, а содержание кислорода и его активность значительно ниже, чем при раскислении жидкого металла одним алюминием.

В работе китайских коллег [31] был подробно изучен вопрос взаимодействия кальция с растворенной в расплаве серой, а также процесс эволюции включений. Модифицирование расплава кальцием приводит к образованию тугоплавких сульфидов CaS , итоговое содержание которых от общего количества включений зависит от содержания серы в расплаве, т.е. специфично для различного сортамента. По результатам термодинамических расчетов и лабораторных экспериментов было установлено, что при повышении содержания серы до 90-180 ppm в углеродистой стали химический состав образующихся включений после модифицирования смещается к двухфазному $\text{CaS} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с увеличением массовой доли сульфида во включении.

Дальнейшие эксперименты по изучению реакций взаимодействия кальция с растворенной в расплаве серой показали, что и при крайне низких концентрациях серы (содержание $[\text{S}]$ от 10 до 20 ppm) происходит ее взаимодействие с кальцием. В работе [32] было установлено, что тип образующихся включений после ввода кальциевых лигатур определяется преимущественно равновесным содержанием растворенных в стали серы и кислорода независимо от времени выдержки после добавления кальция. При этом образование сульфидов кальция происходит всегда, что связано с большим значением активности серы к кальцию относительно кислорода.

В работе [33] было проведено исследование высокоуглеродистой промышленной конвертерной стали с содержанием углерода порядка 0,8-0,9 масс. %, кремния 0,2-0,3 масс. % и марганца 0,7-0,8 масс. %, которая подвергалась модифицирующей обработке кальцийсодержащими ферросплавами на этапе внепечной обработки. Результаты анализа ковшевых проб показали, что в момент обработки расплава кальцием происходит увеличение содержания включений, в том числе и единичных сульфидов CaS . В большей степени включения представлены в виде магнезиальных шпинелей $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с образующейся вокруг них сульфидной оболочкой. Также было установлено, что снижение количества растворенного в стали кислорода не способствует минимизации доли образующихся в стали тугоплавких включений по причине

существующей конкуренции между [S] и [O] в реакции с кальцием. При этом активность серы пропорционально увеличивается с увеличением содержания углерода, что приводит к избыточному образованию сульфидных НМВ CaS .

Таким образом многими исследованиями была установлена недостаточная эффективность модифицирования НМВ кальцием. Низкая температура кипения кальция и высокая упругость пара при температуре жидкой стали затрудняют его эффективное использование, что приводит к тому, что значительная часть кальция при введении в сталь испаряется и окисляется, удаляясь из металла и снижая эффективность использования данного модификатора.

Известно, что усиление модифицирующего воздействия кальция возможно путем совместной присадки с ним бария или стронция. При их комплексном вводе в жидкую сталь упругость паров будет ниже упругости пара каждого отдельно взятого элемента, что ведет к более медленному испарению и увеличению продолжительности взаимодействия с кислородом и серой и, как следствие, к более эффективному результату модифицирования [34, 35].

1.4 Применение кальций и барийсодержащих модификаторов в сталеплавильном производстве

1.4.1 Общие сведения

Уникальность процесса раскисления стали комплексными кальций и барийсодержащими сплавами заключается не только в возникновении наиболее благоприятных условий для образования соответствующих алюминатов, но и быстром удалении этих соединений из металлического расплава. Этому способствует относительно низкая температура плавления ряда оксидных фаз, содержащих стронций и барий [36]. Французские исследователи [37] полагают, что

быстрому удалению барийсодержащих НМВ способствует высокая поверхностная активность бария.

В работе [38] авторы отмечают, что широко применяемый для обработки кальций по модифицирующей способности значительно уступает стронцию и барию. Высокое значение этого параметра у бария обусловлено его крайне малой растворимостью в жидком железе. Из литературы известно, что чем меньше растворимость элемента в железе, тем при меньшей его концентрации может проявиться модифицирующий эффект [39].

Малая растворимость бария в железе, большая положительная энтальпия образования растворов в системе Ba-Fe, низкая температура плавления образующихся силикатов и алюминатов приводят к более раннему и эффективному реагированию бария с кислородом и быстрому удалению продуктов реакции [40, 41]. Согласно известным данным, барий может образовывать следующие химические соединения в зависимости от состава металла: 1 – жидкий шлак (FeO-BaO-SiO_2) переменного состава; 2 – силикаты бария ($2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$; $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$); 3 – $\text{BaO}_{\text{ТВ}}$; 4 – $\text{SiO}_{2\text{ТВ}}$;

при раскислении алюмобарием:

1 – жидкий шлак ($\text{FeO-BaO-Al}_2\text{O}_3$) переменного состава; 2 – алюминаты бария ($3\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{BaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$); 3 – $\text{BaO}_{\text{ТВ}}$; 4 – герценит ($\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$); 5 – корунд (Al_2O_3).

Точные данные о поведении щелочноземельных элементов и, в частности бария, в расплавленном металле обеспечить весьма трудно ввиду очень малой их растворимости в жидком и твердом металле и незначительности равновесных концентраций с остаточными их концентрациями.

Точная классификация некоторых сплавов ферросиликобария представлена в таблице 1.4.1.1 [42].

Таблица 1.4.1.1 – Классификация сплавов ферросиликобария [42].

№ п/п	Линейные и триангуляционны е системы	Промежуточные фазы						
		Формульны й состав	Химический состав, мас. %/ат.%			ρ, г/см ³	Т _{пл} , ° С	Марочны й состав
			Fe	Si	Ba			
1	FeBa-Fe ₂ Si	Fe ₄ SiBa ₂	42,6/57,2	5,3/14,2	52,1/28, 6	5,43	117 0	ФСБа50
2	Fe ₂ Si-Ba ₂ Si	FeSiBa	25,3/33,3 3	12,7/33, 3	62,0/33, 3	5,14	100 0	ФС10Ба60
3	Ba ₂ Si-FeBa	Fe ₂ SiBa ₄	16,3/28,6	4,1/14,2	79,6/57, 2	4,37	900	ФС5Ба80
4	FeBa-Fe ₂ Si-Ba ₂ Si	Fe ₈ Si ₄ Ba ₈	27,0/40,0	6,8/20,0	66,2/40, 0	5,30	950	ФС5Ба65
5	Fe ₂ SiBa ₂ -Fe ₂ Si	Fe ₄ Si ₂ Ba ₂	40,0/50,0	10,1/25, 0	49,5/25, 0	5,27	102 5	ФС10Ба50
6	Fe ₂ SiBa ₂ -Ba ₂ Si	FeSiBa ₂	15,6/25,0	7,9/25,0	76,5/50, 0	4,29	900	ФС10Ба76

1.4.2 Барий как раскислитель и модификатор

Сопоставляя температурные зависимости стандартной свободной энергии образования оксидов бария и стронция с оксидами кремния, алюминия и кальция, Плеккингер Э. пришел к выводу, что сродство к кислороду у всех щелочноземельных элементов выше, чем у алюминия, который поныне используется в большинстве случаев как сильнейший раскислитель [43].

Однако термодинамика любого процесса предполагает только теоретическую возможность его протекания и пределы, до которых этот процесс способен протекать самопроизвольно. Реализация же этой предпосылки определяется кинетикой процесса и условиями взаимодействия реагирующих веществ, то есть такими факторами, как растворимость и активность данного элемента в расплаве, условиями его введения, характером и продолжительностью межфазных контактов.

На сегодняшний день существуют различные точки зрения на целесообразность использования сплавов с барием в качестве раскислителя.

Согласно комплексу работ [44-47], проведенных Михайловым Г. Г. и Макровец Л.А., барий, в силу своей малой растворимости в жидком металле и высокой поверхностной активности, не может быть эффективным раскислителем стали, но может выступать в качестве эффективного модификатора НМВ. На рисунке 1.4.1.1 изображен пунктирной линией вероятный ход процесса раскисления стали при вводе алюмобариевой лигатуры.

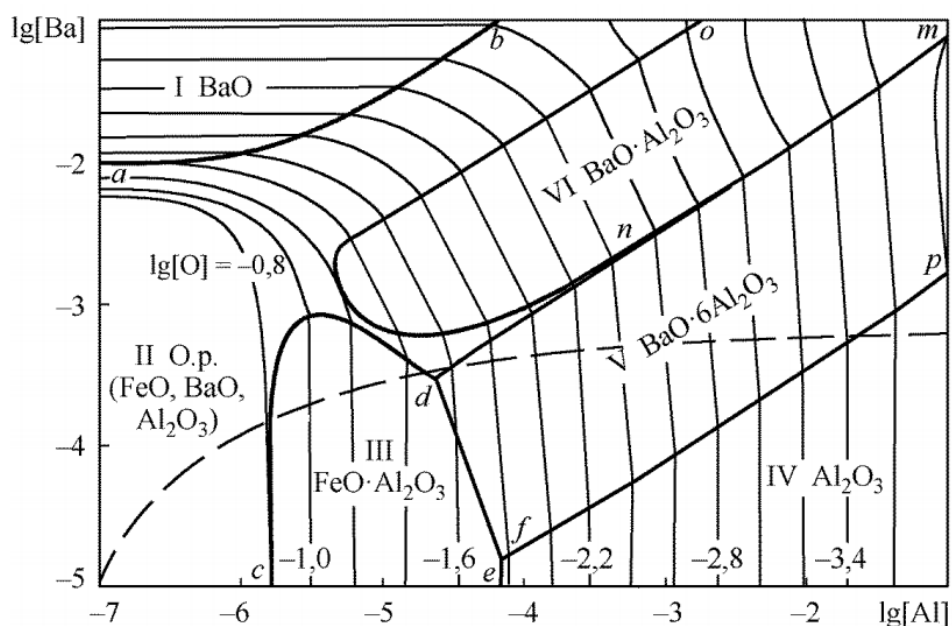


Рисунок 1.4.1.1 – Поверхность растворимости компонентов в металле системы Fe-Ba-Al-O (1873K) по данным [44]

Как видно из рисунка, вначале, при малых концентрациях бария и алюминия, возможно участие бария в образовании жидких НМВ. Затем, по мере роста концентрации алюминия, возможно образование алюминатов бария и далее корунда. При этом достигается предельная возможная концентрация бария в стали и несмотря на дальнейшее введение в сталь, он лишь в малых количествах может остаться в жидком металле [45].

В работе японских коллег [48, 49] осуществлялось изучение раскисляющей способности бария в никель-титановых сплавах с высоким и низким содержанием кислорода. По ходу эксперимента расплав выдерживали в тигле, состоящем на 99,9 % из CaO, при температуре 1673 K (1400 °C) с усредняющей продувкой аргоном в

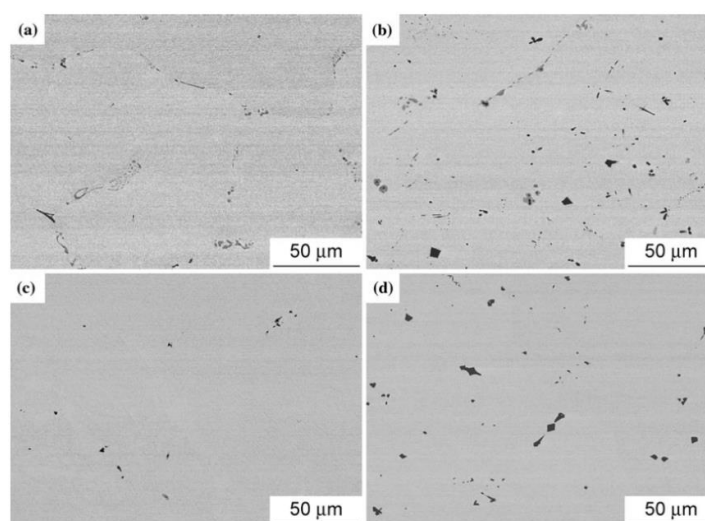
течение 600 с. Для раскисления вводился металлический барий (>99%) в виде капсулы. После повторной продувки осуществлялась дополнительная присадка металлического бария в количестве 25 % от первой порции. Затем расплав медленно охлаждался с печью до комнатной температуры.

По результатам работ авторами было установлено, что раскисление барием способствует снижению содержания кислорода в сплаве:

- с низким кислородом – с 330 ppm до 130 ppm;
- с высоким кислородом – с 710 ppm до 210 ppm.

После повторной присадки бария было зафиксировано снижение содержания кислорода до 64 ppm. Также раскисление барием способствовало изменению основного типа НМВ в сплаве с $Ti_4Ni_2O_x$ на $Ti(C,N,O)_x$. Общая загрязненность НМВ снизилась с 0,678 до 0,131 % и с 1,578 до 0,784 % в сплавах с низким и высоким содержанием кислорода соответственно. В представленных работах эффективное применения бария как раскислителя можно охарактеризовать наличием большого количества никеля, который увеличивает растворимость бария в сплаве.

На рисунке 1.4.1.2 представлены нетравленные микроструктуры сплавов с распределением в них НМВ.



а, б–без добавки бария; с, д– с добавками бария

Рисунок 1.4.1.2–Микроструктуры сплава NiTi с низким (а, с) и высоким (б, д) кислородом после выплавки [48]

В работе [50] также подтверждается эффективность комплексных барийсодержащих сплавов с микрокристаллической структурой с точки зрения раскисления стали. Согласно выводам авторов по проделанной работе, такие сплавы обеспечивают не только высокую скорость раскисления стали, но и удаление из металла НМВ, измельчение зерна и повышение ударной вязкости.

Авторы многих работ отмечают благоприятное влияние модификаторов с барием на количество, форму и распределение НМВ. В работах [51-62] подробно оценены модифицирующие способности бария. Подытоживая выводы, заключенные различными авторами, о модифицирующей способности бария можно сказать следующее:

1. Высокая поверхностная активность бария позволяет эффективно снижать общую загрязненность стали неметаллическими включениями за счет создания прочных оболочек вокруг включений неправильной формы и тем самым увеличивая их подвижность в жидком расплаве.

2. Использование бария способствует измельчению НМВ, гомогенизации жидкого металла, снижению температуры ликвидус, измельчению первичного зерна литой стали, увеличению технологической пластичности.

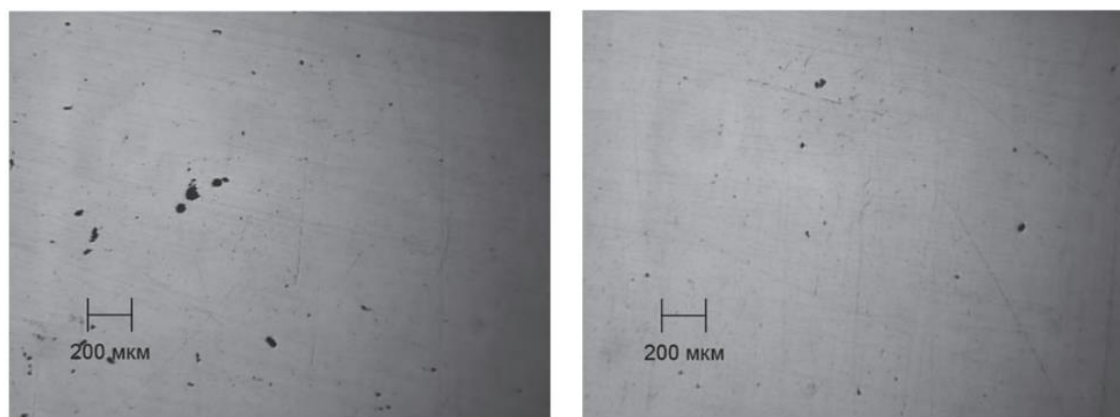
3. Барий способствует изменению химического состава и стехиометрического числа включений в сторону более легкоплавких составов, что также увеличивает подвижность включения в расплаве.

4. Барий благоприятно сказывается на коррозионной стойкости стали, повышая ее за счет более равномерного распределения НМВ в объеме металла.

5. Комбинированное воздействие паров нескольких щелочноземельных элементов способствует повышению жидкотекучести стали в результате защиты поверхности расплавленной стали от контакта с атмосферой и снижению поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение оказывает значительное влияние на динамическую вязкость расплава, которая в наибольшей степени определяет литейные свойства сплавов [34].

В ходе проведения работы [51] авторами была поставлена задача по установлению влияния бария на механические и технологические свойства стали

марки 45Л. В качестве модификатора использовался материал следующего химического состава: Si – 60-70 %; Ba– 8-12 %; Ca– 5-7 %; Sr– 2,5-4,0 %; Fe– остальное. На рисунке 1.4.1.3 изображены НМВ в стали 45Л.



а

б

а – без добавки модификатора; б – с добавкой модификатора

Рисунок 1.4.1.3–Неметаллические включения в стали 45Л [51]

Из данных, полученных в ходе исследования, было установлено, что небольшие добавки модификатора повышают механические характеристики стали, особенно относительное удлинение. Значения жидкотекучести значительно повышаются (рост на 40-55 %). Наиболее оптимальная величина ввода модификаторов в расплав составляет 0,2 % от общей массы металла [51].

В работе [62] авторами отмечено, что при модифицировании стали 25Л повышенный расход кальция понижается механические свойства. В то же время с повышением расхода бария механические свойства стали 25Л слабо растут.

В работах [38, 63, 64] авторы приходят к выводу, что при одном и том же расходе кальция, применение сплава Si-Ca-Ba вместо СК-30 для обработки стали трубного сортамента позволяет на 10-15 % повысить содержание кальция в металле. Усвоение кальция при этом может быть повышено на 50,0-55,0 %, что является благоприятным на поздних этапах модифицирования НМВ, в том числе образующихся на этапе готовности стали к разливке. Повышение механических характеристик стали также связано с уменьшением количества в ней НМВ

вследствие благоприятных условий удаления из металлического расплава барий и стронций-содержащих оксидных соединений.

Краткие выводы по главе 1

1. В отечественной и зарубежной практике выплавки стали имеются методы и способы управления процессами формирования, морфологии и модифицирования НМВ, в т. ч. на основе использования кальция и бария.

2. На основании опытных работ многими авторами отмечается благоприятное влияние модификаторов с барием на количество, форму и распределение НМВ. Барий способствует изменению фазового состава НМВ в сторону более легкоплавких составов. Также отмечается, что использование лигатур с барием приводит к повышению механических свойств стали, что в первую очередь связывается с проявлением его поверхностно-активных свойств.

3. Несмотря на наличие практического эффекта от использования барийсодержащих модификаторов НМВ, в настоящий момент в литературе существует ряд гипотез относительно протекания процесса модифицирования НМВ барием, однако, отсутствие значимых статистических данных в данной области дает основания предполагать, что барий может не оказывать прямого модифицирующего воздействия на НМВ.

С целью дальнейших исследований влияния бария на морфологию НМВ, в настоящей работе был произведен ряд лабораторных и промышленных плавов серосодержащей стали, обработка которой осуществлялось различными барий и кальций содержащими модификаторами. Улучшение понимания процесса взаимодействия бария как модификатора с НМВ позволит в большей степени управлять данным процессом, что является востребованным с точки зрения

получения устойчивых и гарантированных результатов, обеспечивающих высокую стабильность свойств и надёжность стальных заготовок и изделий, а также позволит получить новые решения проблем нестабильного влияния НМВ на свойства сталей, что на сегодняшний день является актуальным и значимым.

Глава 2. Материал и методика исследования

Исследования НМВ производились на образцах металла серосодержащей стали марки С45Е и углеродистой стали 20ХМФБ, произведенных как по штатной технологии ЭСПЦ АО «ВТЗ», так и по опытной. В таблице 2.1 представлены требования к химическому составу сталей указанных марок.

Таблица 2.1 Химический состав исследуемых марок стали [65, 66].

Марка стали	Стандарт	Массовая доля элементов, масс. %											
		C	Si	Mn	S	Al	Mo	V	Nb	Cr	Ni	P	B
											не более		
C45E	EN 10083- 2:2006	0,42- 0,50	0,20- 0,35	0,5- 0,8	0,020- 0,035	0,015- 0,050	-	-	-	н.б. 0,40	0,030	0,030	-
20ХМФБ	ГОСТ 20072-74	0,18- 0,25	н.б. 0,37	0,5- 0,8	н.б. 0,03	-	0,8- 1,1	0,7- 1,0	0,05- 0,15	1,0- 1,5	0,30	0,03	0,005

Согласно штатной технологии производства, сталь выплавлялась по схеме ДСП→УПК→УВД→МНЛЗ, где ДСП – дуговая сталеплавильная печь, УПК – установка внепечной обработки стали ковш-печь, УВД – установка вакуумной дегазации металла, МНЛЗ – машина непрерывного литья заготовок. В ДСП получали полупродукт путем плавления углеродистой металлошихты по утвержденным энерготехнологическим режимам с использованием инжекционных горелок. Выпуск стали из ДСП осуществлялся после достижения требуемого содержания углерода (от 0,20 до 0,40 масс. %) и фосфора (не более 0,015 масс. %) по расплаву, через эркерное отверстие. Активность кислорода перед выпуском не превышала 500 ppm. Для первичного раскисления на выпуске стали из ДСП применялись брикетированный алюминий марки АВ-87, масса раскислителя определялась на основании фактической активности кислорода в ДСП. Помимо раскислителя, в сталеразливочный ковш при выпуске плавки из ДСП присаживались шлакообразующие материалы (известь, алюмокорундовая смесь (АКС)), ферросплавы и антрацит на нижний предел марочного содержания. С целью удержания серы в металле и исключения необходимости ее доводки на

участке внепечной обработки стали (УВОС) в ковш на шлак присаживался кварцевый песок. После доводки стали по основным элементам, плавки передавались на УВД для вакуумирования и модифицирования НМВ. Вакуумирование стали производилось при достижении абсолютного давления в вакуумкамере не более 1,5 мбар. Модифицирование стали производилось с использованием кальцийсодержащих проволок марок СК-30 (штатно используемая проволока), Ba17Ca9Si50, Ba16Ca25Si40 и СКBa15 (опытные проволоки). Отдача модифицирующей проволоки производилась в два этапа (до вакуумирования и после) с различным расходом, скорость ввода проволоки в расплав определялась на основании ее технологических параметров (от 150 до 180 м/мин). Варианты отдачи опытных проволок:

1. Ba17Ca9Si50 до вакуумирования, СК-30 после вакуумирования (пл. 205207).
2. Ba17Ca9Si50 до и после вакуумирования (пл. 205208).
3. Ba16Ca25Si40 до и после вакуумирования (пл. 212631-212636).
4. СКBa15 до вакуумирования, СК-30 после вакуумирования.
5. СКBa15 и СК-30 после вакуумирования.

Нормативный химический состав наполнителей проволок представлен в таблице 2.2.

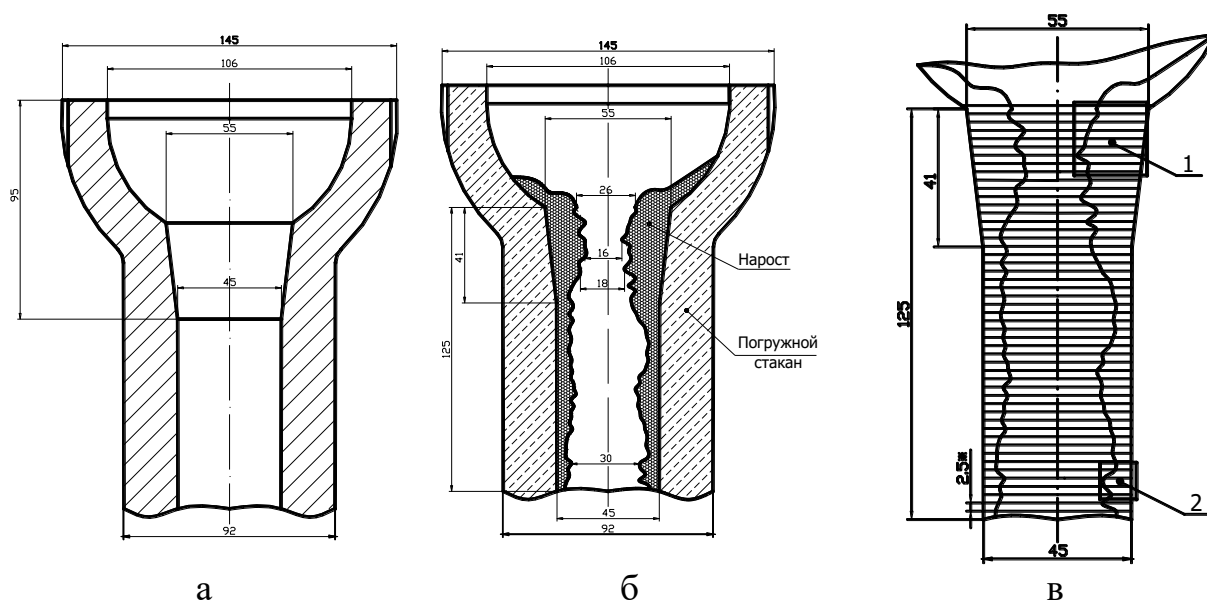
Разливка стали С45Е осуществлялась в НЛЗ квадратного сечения размером 360×360 мм на четырех ручьевой МНЛЗ криволинейного типа. Разливка стали 20ХМФБ осуществлялась в НЛЗ диаметром 260, 340, 360 мм.

Таблица 2.2 – Химический состав наполнителей модифицирующих проволок [67, 68].

Марка наполнителя	Наименование НД	Массовая доля элементов в наполнителе, масс. %					
		Ca	Ba	Si	Al	C	P
СК30	ГОСТ 4762	не менее 30	-	не менее 50	не более 2,0	не более 0,5	не более 0,02
СКBa15	ТУ 1479-012-31184235-2012	11-16	12-15	40-55	не более 2,0	не более 1,0	-
Ba17Ca9Si50		5-10	16-20	40-55	не более 2,0	-	-
Ba16Ca25Si40		18-35	13-20	35-45	не более 2,0	-	-

В первой главе настоящей исследовательской работы сообщались основные проблемы, связанные с производством исследуемых марок стали. Резюмируя представленные в главе 1 аргументы можно сказать, что основной проблемой производства сортамента в условиях ЭСПЦ АО «ВТЗ» являлась фактическая загрязненность стали неметаллическими включениями, которая, в случае производства заготовок из стали С45Е оказывала значительное влияние на стабильность процесса разливки стали на МНЛЗ, а в случае производства сортамента из стали 20ХМФБ – на качественные показатели по загрязненности неметаллическими включениями оксидной группы.

Для определения точных причин нестабильной разливки стали С45Е производилось исследование отложений высотой 130 мм со сталеразливочного тракта промежуточного ковша (стакан-дозатор), извлеченного из верхней части разливочного стакана (рисунок 2.1) и образовавшегося после разливки серии из 3 плавов стали марки С45Е, произведенных по штатной технологии.



а – разливочный стакан; б – отложения на внутренней поверхности разливочного стакана; в – схема исследования особенностей строения отложений

Рисунок 2.1 – Схема исследования отложений, образовавшихся на внутренней поверхности разливочного стакана

Результаты исследования сравнивались с отложениями после разливки серии плавок С45Е, произведенных по опытной технологии. Окончательный химический состав плавок приведен в таблицах 2.3 и 2.4. Изменение химического состава плавок стали С45Е по этапам сталеплавильного передела представлено в приложении А.

Таблица 2.3 – Химический состав сдаточных проб стали С45Е.

№ плавки	Химический состав, масс. %								
	С	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ca	Al
Первая серия плавок, производство по штатной технологии (модифицирование СК30)									
291936- 291938	0,47	0,28	0,73	0,009	0,024	0,13	0,11	0,0012	0,017
	0,46	0,27	0,74	0,010	0,023	0,12	0,10	0,0017	0,024
	0,46	0,28	0,75	0,014	0,023	0,12	0,10	0,0020	0,023
Вторая серия плавок, производство по опытной технологии (использование Ba17Ca9Si50 + СК30)									
205206, штатная технология (обработка СК30), сравнительная плавка	0,48	0,29	0,71	0,011	0,025	0,16	0,16	0,0014	0,018
205207 (Ba17Ca9Si50 до вакуум., СК30 после вакуум.)	0,48	0,27	0,71	0,013	0,029	0,16	0,13	0,0013	0,021
205208 (Ba17Ca9Si50 до и после вакуум.)	0,47	0,32	0,72	0,015	0,025	0,16	0,13	0,0013	0,020
Третья серия плавок, производство по опытной технологии (использование Ba16Ca25Si40)									
212631	0,47	0,27	0,75	0,011	0,023	0,18	0,13	0,0012	0,020
212632	0,45	0,25	0,78	0,014	0,022	0,17	0,13	0,0013	0,022
212633	0,45	0,27	0,77	0,018	0,023	0,15	0,11	0,0013	0,020
212634	0,47	0,27	0,76	0,011	0,023	0,15	0,13	0,0011	0,020
212635	0,46	0,28	0,75	0,012	0,023	0,14	0,12	0,0016	0,020
212636	0,46	0,29	0,77	0,014	0,022	0,14	0,12	0,0012	0,023

Таблица 2.4 – Химический состав сдаточных проб стали 20ХМФБ.

№ плавки	Массовая доля элементов, масс. %									
	С	Si	Mn	S	Al	Mo	Cr	Ni	P	V+Nb
1	0,21	0,15	0,56	0,011	0,018	0,84	1,09	0,28	0,023	0,77
2	0,20	0,16	0,57	0,009	0,017	0,84	1,08	0,27	0,022	0,77
3	0,22	0,21	0,61	0,010	0,019	0,83	1,10	0,27	0,020	0,76

С целью исследования особенностей строения отложений на внутренней поверхности разливочного стакана (см. рисунок 2.1, б) был вырезан продольный

макротемплет (см. рисунок 2.1, в). Определение толщины отложений проводилось по высоте макротемплета с шагом 2,5 мм (см. рисунок 2.1, в). Толщина слоев отложений определялась с помощью стереомикроскопа МСП вар. 3 при увеличениях от 7 до 14 крат.

Определение особенностей внутреннего строения в поперечном и продольном направлениях относительно оси разливочного стакана проводили на пробах №1 и №2 (см. рисунок 2.1, в), вырезанных из верхней (проба №1, см. рисунок 2.1, в) и нижней части (проба №2, см. рисунок 2.1, в) отложений длиной 130 мм разливочного стакана.

Элементный химический состав структурных составляющих определяли методом EDS анализа в режиме вторичных электронов FEI Versa 3D при увеличениях от 150 до 10 000 крат.

Качественный и количественный рентгенофазовый анализ, проводился на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 Advance» в излучении медного анода. Анализ дифрактограмм и расшифровка фазового состава проводились с помощью программного обеспечения к дифрактометру Diffrac.EVA (version 4.2.1) с использованием лицензионной базы данных PowderDiffraction File-2 (The International Center for Diffraction Data).

Для идентификации и определения загрязненности стали неметаллическими включениями на всех этапах сталеплавильного передела производился отбор проб металла.

Загрязненность проб стали неметаллическими включениями определялась по ГОСТ 1778 (метод П) [69]. Идентификация НМВ проводилась с помощью методов оптической и электронной микроскопии. Оценка загрязненности проводилась с помощью оптического микроскопа Leica 8с. Обработка параметров микроструктуры проводили с помощью программного обеспечения Axalit Soft.

Микрорентгеноспектральный анализ (EDS) проводили на растровом электронном микроскопе FEI Versa 3D, который снабжен энергодисперсионным спектрометром: кремний-дрейфовые рентгеновские детекторы APOLLOX (Ametek Inc). Идентификация элементов, содержащихся в образце, при

энергодисперсионном анализе основана на регистрации сигналов, возникающих при взаимодействии электронного пучка с приповерхностным объемом образца на глубине менее нескольких микрометров.

Количественный анализ элементов проводили измерением интенсивности линий характеристического спектра участвующих элементов.

Пересчет химического состава НМВ в стехиометрический состав оксидов на основании EDS спектра осуществлялся в несколько этапов по следующей методике:

– если в составе включения была найдена сера и элементы, обладающие сродством к ней, то для расчета содержания этих элементов, связанных в оксиды необходимо из общего содержания элемента в неметаллическом включении вычесть ту его часть, которая связана в сульфид:

$$m_{Me'} = m_{Me} - \frac{A_{Me} \cdot m_S}{A_S}, \quad (2.1)$$

где $m_{Me'}$ – содержание металла, связанного с кислородом, %;

m_{Me} – общее содержание металла во включении, %;

A_{Me} – атомная масса элемента, а.е.м.;

m_S – общее содержание серы во включении, %;

A_S – атомная масса серы, а.е.м.

– расчет содержания каждого из оксидов во включении:

$$m_{Me_xO_y} = m_{Me} \cdot \left(1 + \frac{y \cdot A_O}{x \cdot A_{Me}}\right), \quad (2.2)$$

где $m_{Me_xO_y}$ – содержание оксида во включении, %;

m_{Me} – общее содержание металла во включении, %;

A_{Me} – атомная масса элемента, а.е.м.;

A_O – атомная масса кислорода, а.е.м.

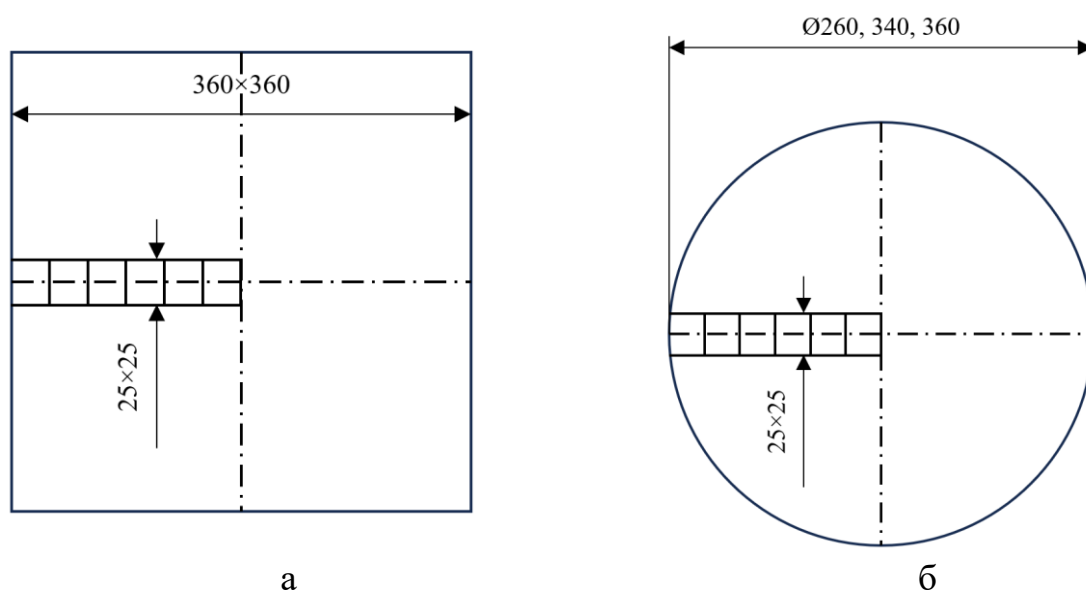
– определение стехиометрического состава оксида:

$$Me_xO_y = \frac{m_{Me_xO_y} \cdot 100\%}{\sum_i (m_{Me_xO_y})^i}, \quad (2.3)$$

Температура плавления включений и термовременная природа образования определялась по тройным диаграммам состояния систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$, построенных в программном комплексе Thermocalc и FactSage.

В процессе разливки осуществлялся отбор проб от средней и последней непрерывнолитых заготовок, соответствующих середине и концу разливки.

После отбора проб из НЛЗ с полученных темплетов, отбирались образцы для проведения металлографических исследований методами оптической и электронной микроскопии согласно схеме, приведенной на рисунке 2.2.



а

б

а – макротемплет НЛЗ сечения 360×360 мм из стали С45Е;

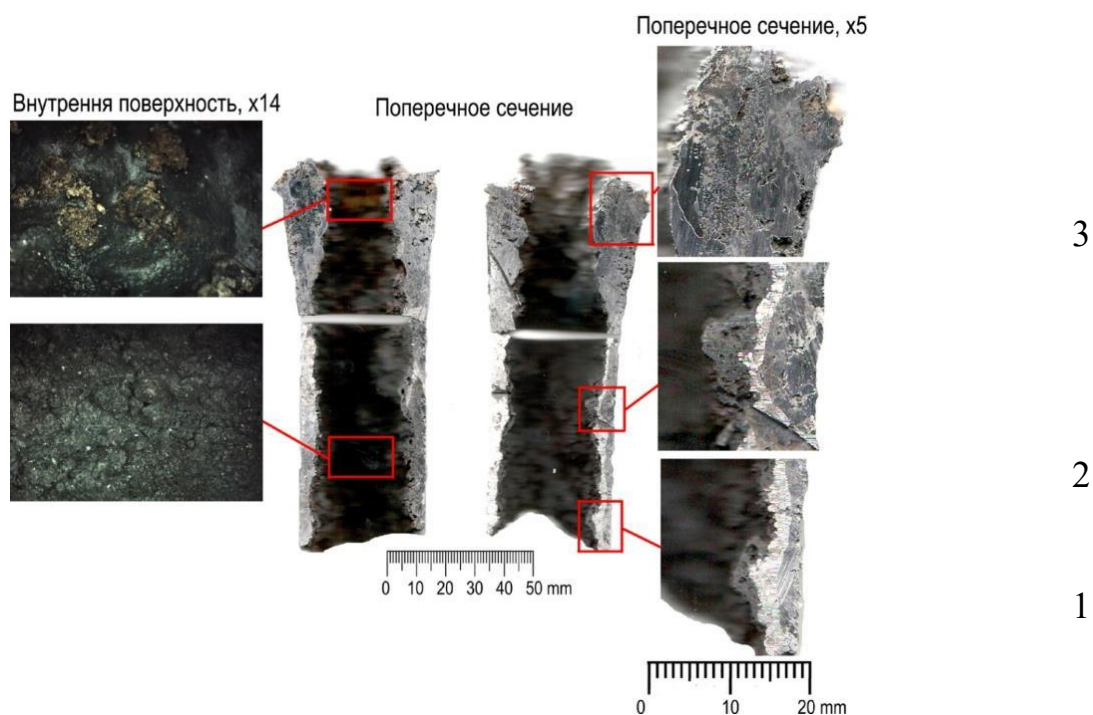
б – макротемплет НЛЗ сечений $\varnothing 260, 340, 360$ мм из стали 20ХМФБ

Рисунок 2.2 – Схема вырезки образцов из макротемплетов НЛЗ для проведения металлографических исследований

Глава 3. Результаты исследования образцов стали С45Е

3.1. Результаты исследования макроструктуры отложений на внутренней поверхности сталеразливочного стакана после разливки серии плавов 291936-291938 (штатная технология, модифицирование СК30)

Исследование макроструктуры продольного темплета показало, что отложения имеют неоднородное строение по толщине слоя. Общий вид макроструктуры отложений на стенках сталеразливочных стаканов представлен на рисунке 3.1.1.

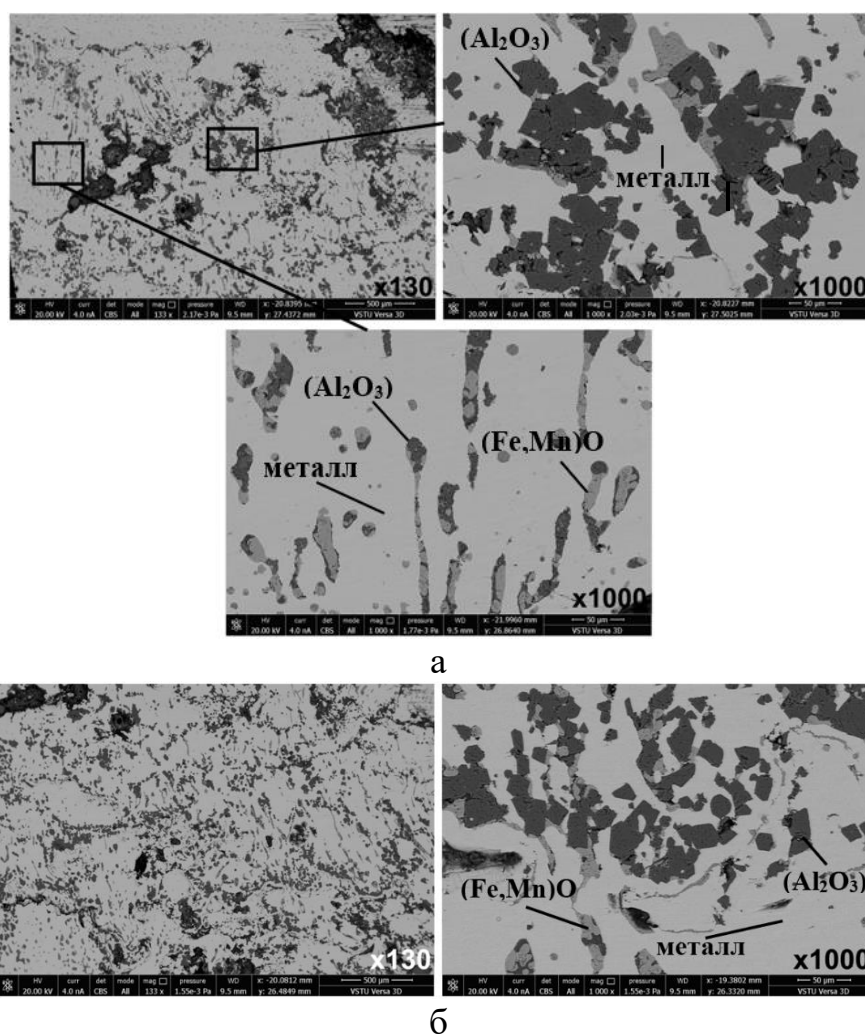


1 – наружный слой; 2 – промежуточный слой; 3 – внутренний слой

Рисунок 3.1.1 – Макротемплет отложений с внутренней поверхности разливочного стакана

По сечению отложений выявлено три характерных слоя: 1 – наружный слой, прилегающий к внутренней полости стакана; 2 – промежуточный слой; 3 – внутренний слой серого матового цвета, имеющего вид коралловых отложений.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа пробы № 1 (см. рисунок 2.1), отобранной из верхней части отложений, приведены на рисунке 3.1.2.



б

а – поверхностный слой отложений, прилегающий к внутренней поверхности разливочного стакана (2 мм от внутренней поверхности стакана);

б – внутренний слой отложений (5 мм от внутренней поверхности стакана)

Рисунок 3.1.2 – Микрорентгеноспектральный анализ отложений из верхней части сталеразливочного стакана (в области нахождения дозатора металла)

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что поверхностный слой отложений содержит включения магнезиальной шпинели в основе содержащие корунд (Al_2O_3). Кроме включений корунда в поверхностном слое на глубину до 5 мм от внутренней полости разливочного стакана выявлены вытянутые включения оксидов (Fe)O максимальной протяженностью 200 мкм. Расположение включений корунда является послойным, т.е. чередующееся с металлом.

Исследование особенностей строения поверхностного слоя в нижележащих горизонтах отложений (проба №2, см. рисунок 2.1) показало, что поверхностный слой содержит отложения включений корунда Al_2O_3 (см. рисунок 3.1.3). Расположение включений также, как и в пробе №1, носит послойный характер, чередуясь с металлом (см. рисунок 3.1.5). Включений вюстита по всей высоте нижележащих горизонтов отложений не выявлено.

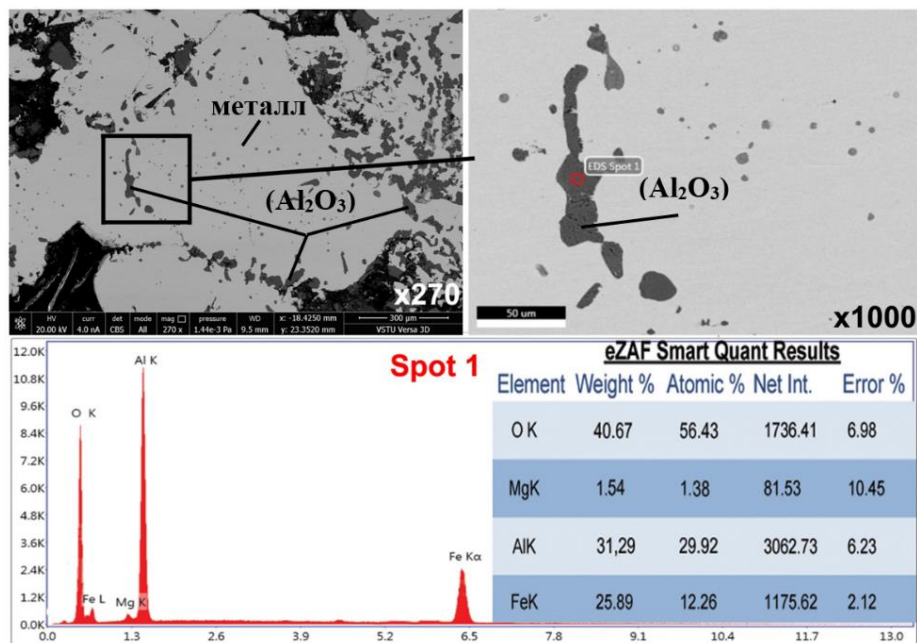


Рисунок 3.1.3 – Строение слоя из нижней части отложений

Исследование особенностей строения промежуточного слоя отложений в пробах показало, что промежуточный слой содержит отложения включений магнезиальной шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и включений сульфида кальция (CaS) (см. рисунок 3.1.4). Расположение выделений носит послойный характер, чередуясь с металлом. Включений вюстита по всей высоте нижележащих горизонтов отложений – не выявлено.

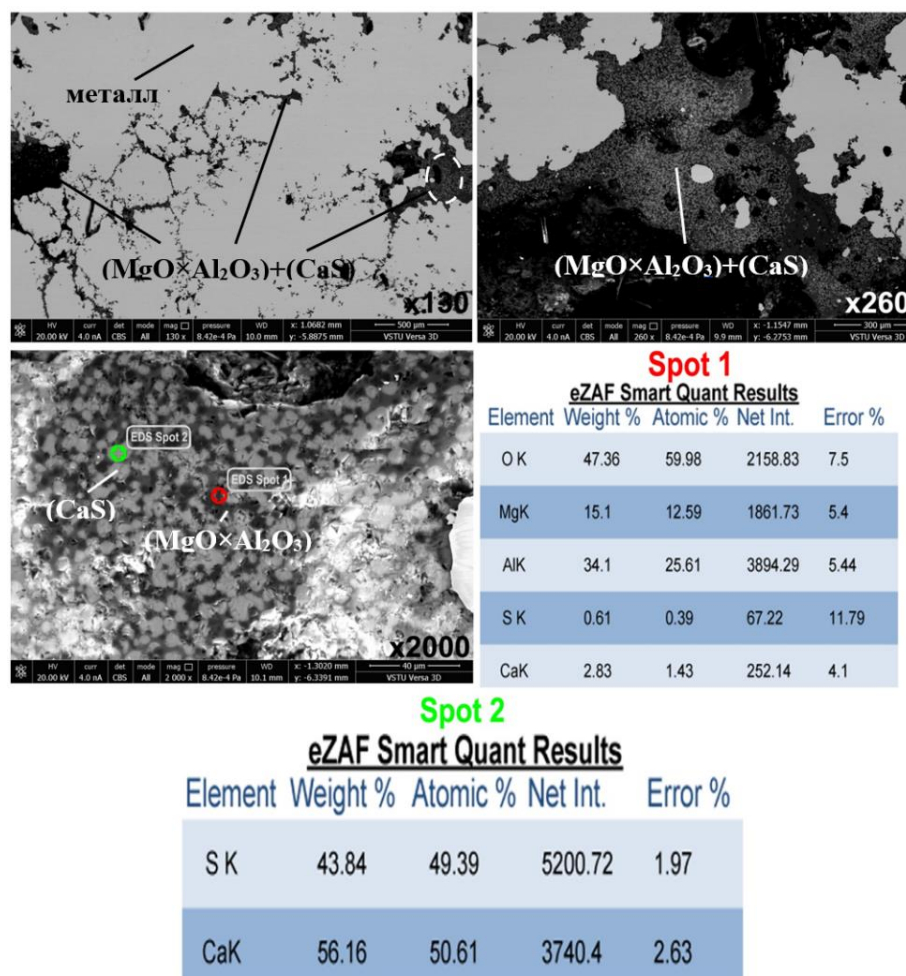


Рисунок 3.1.4 – Строение промежуточного слоя отложений

Анализ поперечного сечения внутреннего слоя отложений показал, что его структура по высоте однотипна и представлена вытянутыми иглами включений. Микрорентгеноспектральный анализ включений выявил, что соединения представлены сульфидом кальция (CaS), алюминатами кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Внутренняя поверхность канала представляет собой коралловые слои отложений из сульфида кальция (CaS) и алюминатов кальция типа $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ (см рисунок 3.1.5).

Для уточнения фазового состава внутреннего слоя отложений был проведен качественный и количественный рентгеноструктурный анализ (РСА) (см. рисунок 3.1.6). Для проведения РСА внутренний слой отложений снимался шлифовальной машинкой. В качестве материала для проведения РСА использовался полученный порошок.

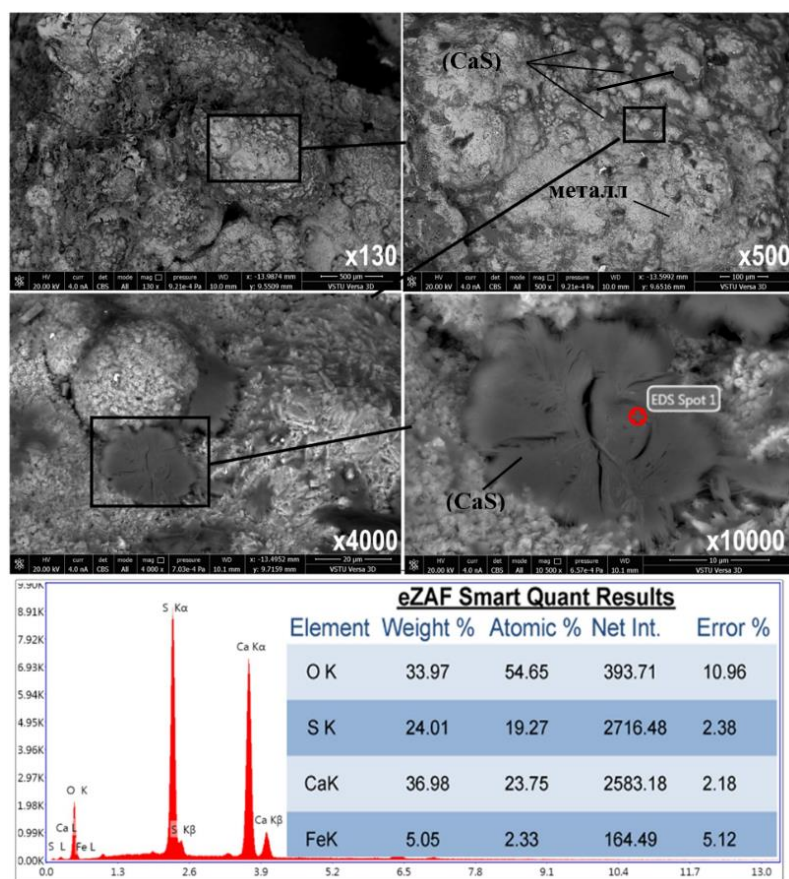


Рисунок 3.1.5 – Отложения на внутренней поверхности

Результаты PCA показали, что внутренний слой отложений состоит из следующих фаз:

- сульфид кальция CaS – олдамит в количестве 30 масс. %;
- алюминат кальция типа $(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ в количестве 15 масс. %;
- алюминат кальция типа $(\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3)$ в количестве 8 масс. %;
- магнетит Fe_3O_4 в количестве 47 масс. %.

Наличие магнетита связано с окислением внутренних стенок отложений в результате контакта с атмосферой во время их извлечения из разливочного стакана, а также во время пробоподготовки для проведения исследований.

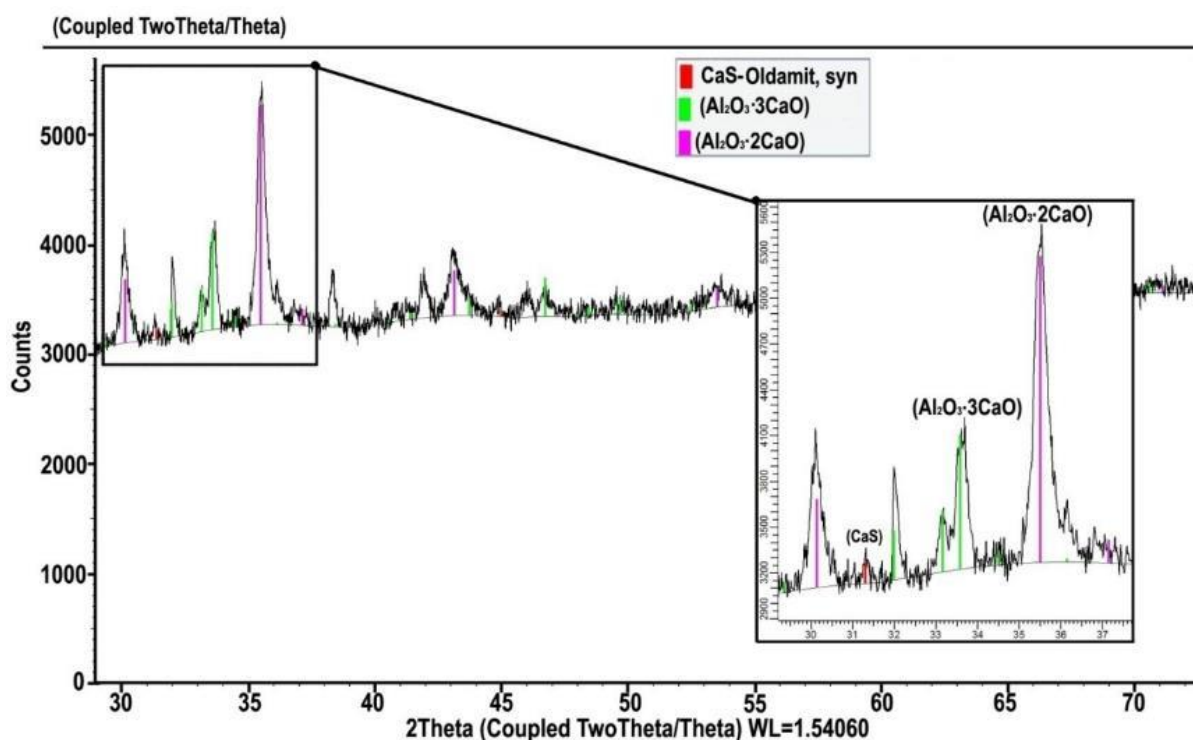
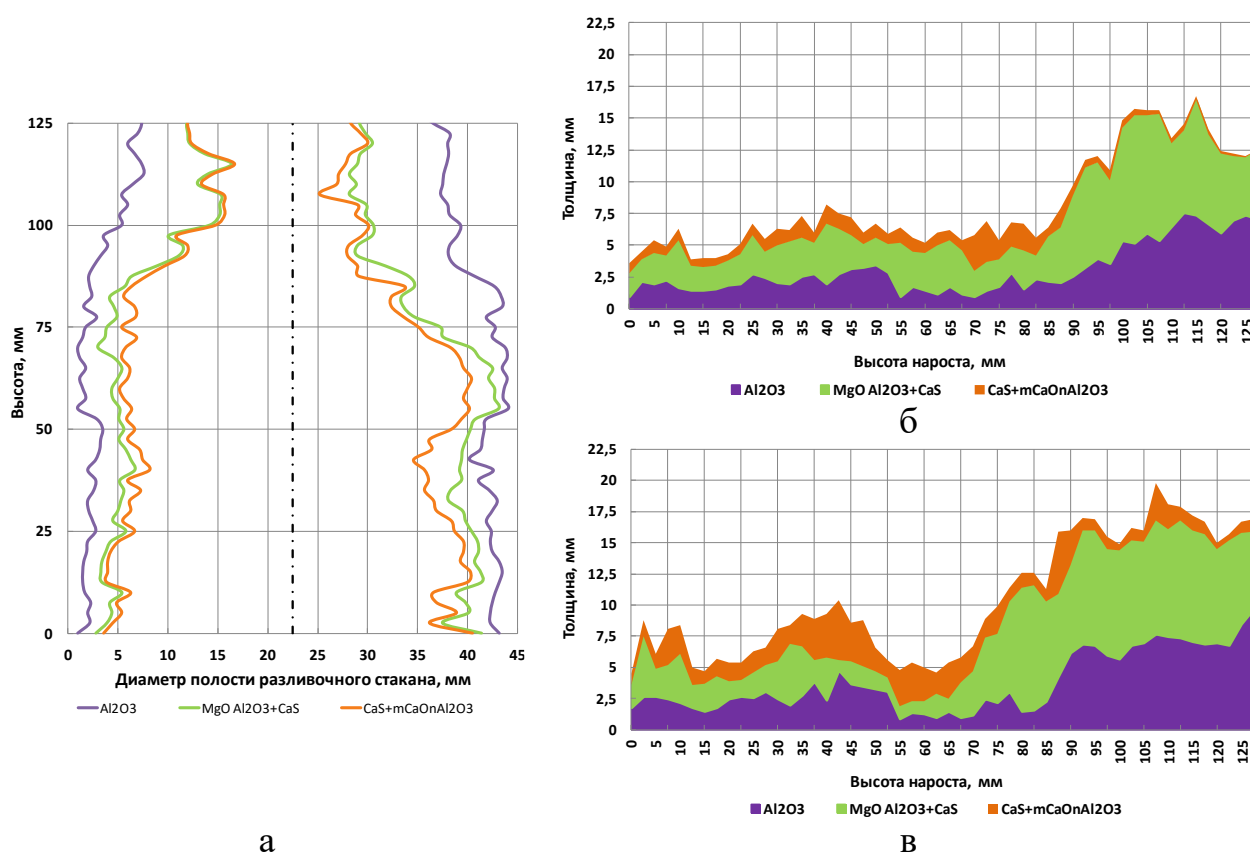


Рисунок 3.1.6 – Результаты рентгеноструктурного анализа внутреннего слоя отложений

Таким образом, исследования особенностей строения отложений на внутренней поверхности разливочного стакана показали, что отложения имеют неравномерную толщину по высоте разливочного стакана. В верхней части стакана диаметр отверстия минимален и составляет 10–15 мм. Исследование особенностей строения показало, что по высоте и сечению отложения имеют неоднородное строение и имеют три характерных слоя. Распределение слоев представлено на рисунке 3.1.7.



а – изменение толщины слоев по высоте и сечению;
б – левая часть; в – правая часть

Рисунок 3.1.7 – Изменение толщины слоев отложений по высоте и сечению
внутренней полости разливочного канала

Наружный слой, прилегающий к внутренней полости разливочного стакана, состоит из включений корунда Al_2O_3 , наличие которых в составе наружного слоя отложений связано с высокой температурой плавления включений, в также градиентом температур между расплавом и сталеразливочными стаканами в начальный момент разливки. Расположение включений корунда имеет послойное расположение, чередуясь с металлом. Кроме включений корунда в поверхностном слое отложений, соответствующем верхней части разливочного стакана, на глубину до 5 мм от внутренней полости разливочного стакана, в металле отложений выявлены вытянутые включения оксидов железа максимальной протяженностью

200 мкм. В поверхностных слоях ниже по сечению отложений таких включений не выявлено.

Промежуточный слой отложений содержит включения магнезиальной шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$ и включений сульфида кальция (CaS). Расположение выделений носит послойный характер, чередуясь с металлом.

Внутренний слой в поперечном сечении представлен вытянутыми иглами включений. Микрорентгеноспектральный анализ включений показал, что соединения представлены сульфидом кальция (CaS), алюминатами кальция ($3CaO \cdot Al_2O_3$). Микрорентгеноспектральный анализ поверхности внутреннего слоя отложений показал, что внутренняя поверхность канала представляет собой коралловые слои отложений из сульфида кальция (CaS) и алюминатов кальция типа $mCaO \cdot nAl_2O_3$. Качественный и количественный рентгеноструктурный анализ, показал, что внутренний слой имеет следующий фазовый состав: CaS – 30 %; $3CaO \cdot Al_2O_3$ – 15 %; $CaO \cdot 2Al_2O_3$ – 8 %.

В результате определения толщины слоев, а также идентификации структурных составляющих по высоте и сечению отложений, были получены данные об особенностях развития отложений на внутренней поверхности разливочного стакана.

Отложения на внутренней поверхности разливочного стакана по его высоте изменяются неравномерно. Максимальная толщина слоя отложений находится в верхней части полости разливочного стакана, общая толщина слоя достигает 20 мм, по мере продвижения к нижней части стакана толщина слоя отложений уменьшается до 7,5 – 3,0 мм. Наружный слой отложений, состоящий преимущественно из отложений корунда, имеет максимальное развитие в верхней части полости разливочного стакана, в которой протяженность этого слоя составляет ~ 8,0 мм. В нижней части стакана протяженность слоя с отложениями корунда уменьшается в среднем до 3,5 мм, при этом его максимальная толщина не превышает 5 мм.

К поверхностному слою, состоящему из отложений корунда, примыкает промежуточный слой, содержащий отложения магнезиальной шпинели и

включений сульфида кальция. Изменение толщины этого слоя по высоте и сечению отложений носит идентичный характер с поверхностным слоем. Максимальная толщина в верхней части отложений (до 10 мм) в нижней части уменьшается до 2,0 мм. В среднем толщина промежуточного слоя отложений, содержащего отложения $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaS}$ составляет 4,5 мм.

Внутренний слой отложений находится на поверхности полости канала и состоит из отложений сульфида кальция, а также алюминатов кальция типа $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Внутренний слой имеет небольшую протяженность, по сравнению с поверхностным и промежуточным слоем. Толщины этого слоя по высоте и сечению отложений носит противоположный характер по сравнению с поверхностным и промежуточным слоями. Толщина в верхней части минимальная (0,5 мм) в нижней части увеличивается до 5 мм. В среднем толщина промежуточного слоя, содержащего отложения $\text{CaS} + m\text{CaO} \times n\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 4,5 – 5,0 мм. Уменьшение толщины внутреннего слоя в верхней части отложений связано с их размыванием поступающими порциями металлического расплава во время непрерывной разливки и как следствие попаданием отложений, содержащих сульфиды типа CaS , алюминатов $m\text{CaO} \times n\text{Al}_2\text{O}_3$ и магнезиальной шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в затвердевающую НЛЗ.

Сравнение относительной величины развития слоев отложений показало следующее количественное соотношение:

- 36 % с отложениями (Al_2O_3) – поверхностный слой;
- 50 % с отложениями (CaS) и ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) – промежуточный слой;
- 14 % с отложениями (CaS) и алюминатов кальция типа $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{пл}}=1535^\circ\text{C}$) и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{пл}}=1745^\circ\text{C}$) – внутренний слой.

Исходя из представленных выше результатов исследования можно сделать вывод о том, что зарастание внутренней полости разливочного стакана при разливке стали С45Е связано с выделением отложений (CaS) и ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) образующихся на поверхностных слоях отложений, образующихся за счет налипания частиц (Al_2O_3) на стенках сталеразливочного стакана. Кроме частиц (CaS) причиной зарастания полости разливочного стакана, является отложение

тугоплавких алюминатов кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, являющихся продуктом модифицирования неметаллических включения корунда (Al_2O_3), при обработке металлического расплава силикокальцием. Отложение всех типов включений на стенках сталеразливочных стаканов вероятно является следствием высокой температуры плавления обнаруженных НМВ и низкой температурой разливки стали, обусловленной ее химическим составом.

Для уточнения природы происхождения включений и их точной морфологии, было проведено исследование металла серии плавов 291936-291938 с различных этапов сталеплавильного передела.

3.2. Результаты исследования загрязненности проб стали С45Е неметаллическими включениями, серия плавов 291936-291938 (штатная технология, модифицирование СК30)

В процессе производства исследуемой серии плавов 291936-291938 стали С45Е был произведен отбор медалеобразных (леденцовых) проб металла с различных этапов сталеплавильного передела. С целью фиксирования включений в том состоянии, в котором они находились в жидком металле, пробы закаливали в воде после отбора.

Определение фазового состава НМВ показало, что в исследуемых плавках на всех этапах сталеплавильного передела встречаются включения одинакового типа:

- силикатные включения богатые содержанием кремния;
- алюминатные включения богатые содержанием алюминия;
- сложные оксидные включения, содержащие алюминаты кальция $m(\text{CaO}) \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3)$, различного стехиометрического состава;
- сульфидные неметаллические включения;

- сложные комплексные оксисульфидные включения.

Силикатные включения в рассматриваемых плавках, имеют идентичный фазовый состав и представлены следующими оксидами (см. таблицу 3.2.1, рисунок 3.2.1): спессартит $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $T_{\text{пл}} \approx 1400^\circ\text{C}$; $2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ $T_{\text{пл}} \approx 1500^\circ\text{C}$; метасиликат $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ + тридимит SiO_2 $T_{\text{пл}} \approx 1650^\circ\text{C}$; анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) $T_{\text{пл}} \approx 1600^\circ\text{C}$; кристобалит SiO_2 $T_{\text{пл}} \approx 1600^\circ\text{C}$.

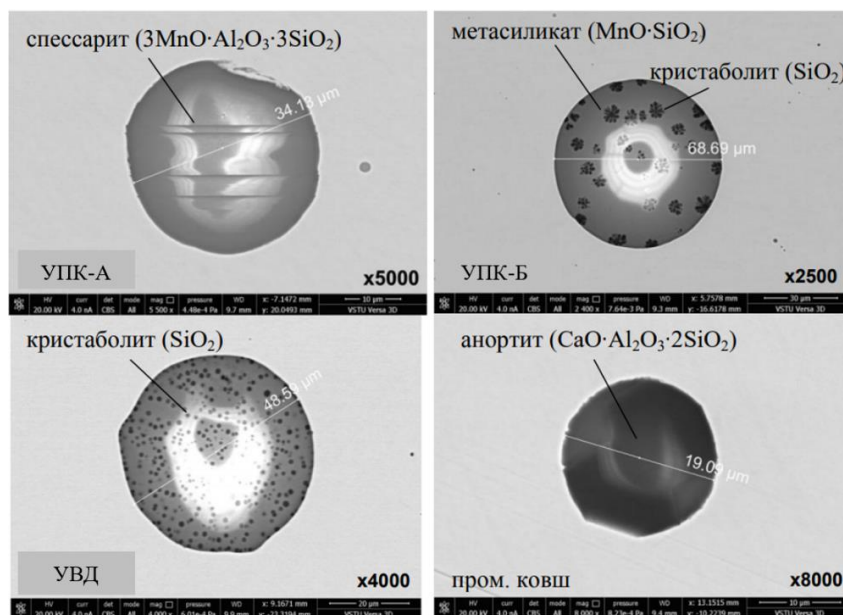


Рисунок 3.2.1 – Силикатные включения в стали С45Е

Фазовый состав силикатных включений на различных этапах сталеплавильного производства представлен в таблице 3.2.1.

Таблица 3.2.1 – Обобщенный фазовый состав силикатных включений на различных этапах сталеплавильного производства плавов 291936-291938.

Агрегат	УПК-А		УПК-Б		УВД		Промковш	НЛЗ	
	начало	конец	начало	конец	до вак-я	после вак-я		1/3	центр
Спессартит $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	+	+	+	+	—	—	—	—	—
$2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Кристобалит SiO_2	+	+	+	+	+	+	—	—	—
Метасиликат $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ + тридимит SiO_2	+	+	+	+	—	—	—	—	—
Анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	—	—	—	+	+	+	+	+	+

Примечание: + наличие оксидов соответствующего фазового состава; — отсутствие оксидов соответствующего фазового состава.

Во всех исследуемых плавках на всех этапах внепечной обработки и разливки стали С45Е силикатные включения имеют глобулярную форму. Размер включений изменяется от 10 до 70 мкм, большая часть легкоплавких силикатных включений встречается на ранних стадиях внепечной обработки в пробах, отобранных из агрегатов УПК-А и УПК-Б. После последовательной обработки УПК-А → УПК-Б загрязненность легкоплавкими силикатными включениями снижается, после вакуумирования силикатные включения представлены кристобалитом SiO_2 и анортитом $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, в непрерывно литой заготовке встречаются единичные включения анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Алюминатные включения богатые содержанием алюминия в рассматриваемых плавках, также как и силикаты, имеют идентичный фазовый состав и представлены следующими оксидами (см. таблицу 3.2.2, рисунок 3.2.2): корунд (Al_2O_3) $T_{\text{пл}} = 2000^\circ\text{C}$; корунд (Al_2O_3) $T_{\text{пл}} = 2000^\circ\text{C}$ в оболочке анортита ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) $T_{\text{пл}} \approx 1600^\circ\text{C}$; алюмомагнезиальная шпинель ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$).

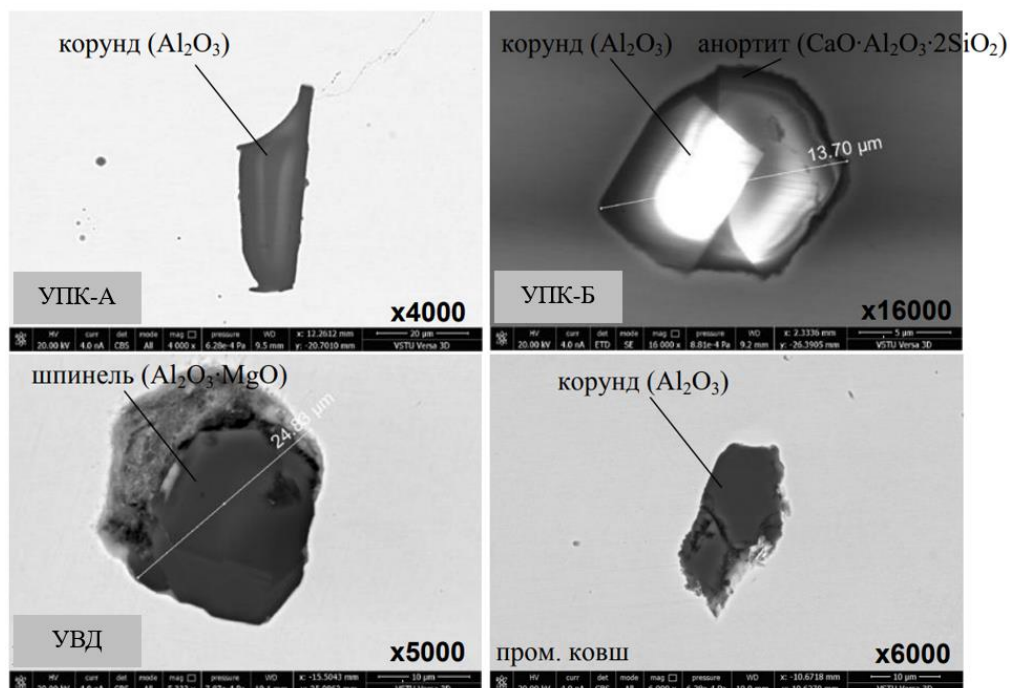


Рисунок 3.2.2 – Алюминатные включения в стали С45Е

Содержащие в основе корунд алюминатные включения имеют неправильную форму, имеют размер от 5 до 20 мкм, загрязненность включениями корунда встречается на всех этапах металлургического передела. Вначале обработки на

агрегате ПК-А корунд имеет неправильную форму при этом его размер не превышает 20 мкм, после обработки на агрегате ПК-Б размер включений уменьшается до 10-15 мкм, при этом включения корунда модифицируются кальцием в анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. После вакуумирования стали на установке УВД, кроме включений корунда в металлическом расплаве образуются крупные включения магнезиальной шпинели ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$) размером до 25 мкм. В пробах из промежуточного ковша и непрерывнолитой заготовки встречаются только единичные включения корунда неправильной формы, размер которых не превышает 10 мкм.

Фазовый состав алюминатных включений на различных этапах сталеплавильного производства представлен в таблице 3.2.2.

Таблица 3.2.2 – Обобщенный фазовый состав алюминатных включений на различных этапах сталеплавильного производства плавов 291936-291938.

Агрегат	УПК-А		УПК-Б		УВД		Промковш	НЛЗ	
	начало	конец	начало	конец	до вак-я	после вак-я		1/3	центр
Корунд Al_2O_3	+	+	–	–	–	+	+	+	–
Корунд в оболочке анортита	–	–	+	+	–	–	–	–	–
Шпинель $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$	–	–	–	–	–	+	+	+	–
Примечание: + наличие оксидов соответствующего фазового состава; – отсутствие оксидов соответствующего фазового состава.									

Алюминаты кальция, представленные сложными оксидными включениями типа $m(\text{CaO}) \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ также, как и в случае с силикатами и алюминатами, имеют идентичный фазовый состав и представлены следующими оксидами (см. таблицу 3.2.3, рисунок 3.2.3): алюминат кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ $T_{\text{пл}} = 1745^\circ\text{C}$; алюминат кальция $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ $T_{\text{пл}} = 1820^\circ\text{C}$; магнезиальная шпинель в оболочке $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$; магнезиальная шпинель в оболочке $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Начиная с проб, отобранных в конце обработки на агрегате УПК-Б, встречаются крупные (до 62 мкм) тугоплавкие включения алюминатов кальция типа $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, образовавшиеся путем

модифицирования включений корунда во время обработки расплава на агрегатах УПК-А → УПК-Б. После обработки SiCa на агрегате УВД, кроме тугоплавких алюминатов кальция типа $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, образуются модифицированные включения алюмомагнезиальной шпинели, имеющие оболочку из алюминатов $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, размером до 25 мкм.

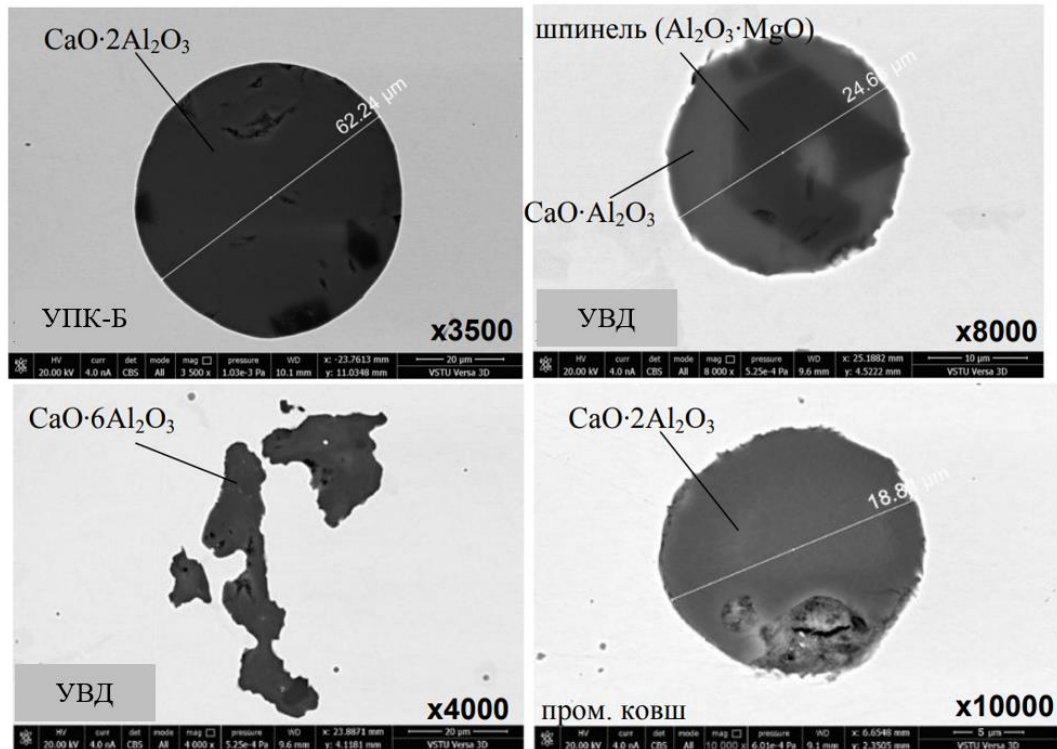


Рисунок 3.2.3 – Сложные оксидные включения содержащие алюминаты кальция $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$

В плавке 291938 в пробах, отобранных после УВД, преобладают тугоплавкие алюминаты кальция типа $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, что связано с большим расходом алюминия и меньшим расходом силикокальция.

В затвердевшей непрерывнолитой заготовке (плавка 291936) алюминаты кальция представлены тугоплавким $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, размер которых не превышает 20 мкм.

Фазовый состав алюминатов кальция на различных этапах сталеплавильного производства представлен в таблице 3.2.3.

Таблица 3.2.3 – Обобщенный фазовый состав алюминатов кальция на различных этапах сталеплавильного производства плавов 291936-291938.

Агрегат	УПК-А		УПК-Б		УВД		Промковш	НЛЗ	
	начало	конец	начало	конец	до вак-я	после вак-я		1/3	центр
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	+	+	+	+	+	+	+
Шпинель в оболочке $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	+	+	—	—
Шпинель в оболочке $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	+	—	—	—
$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	+	—	—	—
Примечание: + наличие оксидов соответствующего фазового состава; — отсутствие оксидов соответствующего фазового состава.									

Сульфидные неметаллические включения, в исследуемых плавках (см. таблицу 3.2.4, рисунок 3.2.4) представлены следующим типом: сульфид марганца MnS ; сульфид кальция CaS .

Во всех пробах, взятых с различных стадий обработки в ЭСПЦ, а также в пробах, отобранных из непрерывнолитой заготовки, выявлены сульфиды марганца (MnS) (см. рисунок 3.2.4). В пробах, отобранных из агрегатов УПК-А, УПК-Б, УВД, пром. ковш — сульфиды марганца, представлены мелкими глобулярными включениями, размер которых не превышает 10 мкм. В пробах из непрерывнолитой заготовки сульфиды марганца представлены вытянутыми пленочными включениями, образовавшимися в результате избирательной кристаллизации на стадии затвердевания непрерывно литой заготовки. Размер пленочных включений MnS по сравнению с пробами из агрегатов внепечной обработки увеличивается и достигает 40-50 мкм.

В плавках 291936 и 291937, кроме сульфидов MnS , в пробах, отобранных из промежуточного ковша, выявлены включения сульфидов CaS , имеющих форму приближенную к сферической. В плавке 291938 сульфиды кальция выявлены в пробах, отобранных из УВД и промежуточного ковша.

Источником образования сульфидов кальция являются включения, затягиваемые из шлаковой фазы во время обработки на УВД, а также из промежуточного ковша МНЛЗ. Кроме того, источником сульфидных включений CaS, может являться сера, поступающая в металлический расплав после добавления серосодержащей проволоки перед обработкой расплава на УВД. При этом включения CaS имеют большой размер, который составляет 40-50 мкм (см. рисунок 3.2.4).

В непрерывнолитой заготовке (плавка 291936) чистых сульфидов кальция не выявлено, что вероятно связано с отложением наибольшей части CaS на стенках разливочных стаканов. В литом металле чистые сульфиды, представлены в основном сульфидом марганца MnS.

Фазовый состав сульфидных включений на различных этапах сталеплавильного производства представлен в таблице 3.2.4.

Таблица 3.2.4 – Обобщенный фазовый состав сульфидных НМВ на различных этапах обработки плавок 291936-291938.

Агрегат	УПК-А		УПК-Б		УВД		Промковш	НЛЗ	
	начало	конец	начало	конец	до вак-я	после вак-я		1/3	центр
MnS	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CaS	—	—	—	—	—	—	+	—	—

Примечание:
+ наличие оксидов соответствующего фазового состава;
— отсутствие оксидов соответствующего фазового состава.

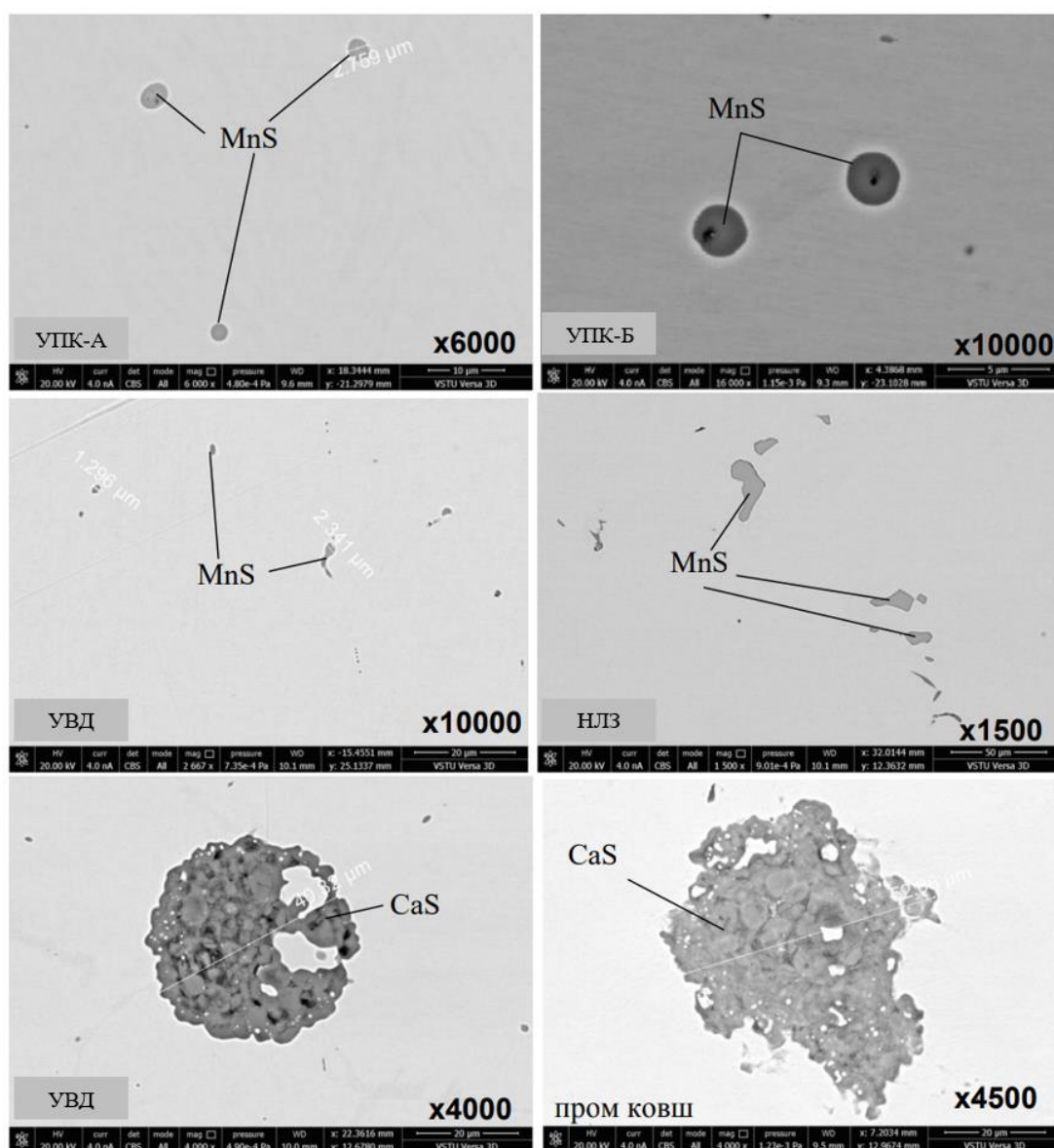


Рисунок 3.2.4 – Сульфидные включения

Сложные комплексные оксисульфидные включения (см. таблицу 3.2.5, рисунок 3.2.5) представлены следующим типом: магнезиальная шпинель в двойной оболочке $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, затем в оболочке CaS; корунд в оболочке CaS; магнезиальная шпинель в оболочке $\text{CaS} + \text{MnS}$; CaS в оболочке $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

В пробах, отобранных из металла непрерывнолитой заготовки, кроме силикатов, алюминатов, тугоплавких алюминатов кальция и сульфидов выявлены комплексные оксисульфидные неметаллические включения. Оксисульфидные включения в непрерывнолитой заготовке имеют глобулярную форму размером не более 20 мкм.

Оксисульфидные включения могут иметь различную фазовую составляющую:

- в центре сульфид CaS , образовавшийся на окончательной стадии обработки стали в установке УВД и разливке в промежуточном ковше оболочка оксисульфидного включения, состоит из тугоплавкого алюмината кальция типа $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$;

- в центре корунд (Al_2O_3 или алюмомагнезиальная шпинель $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ в оболочке сульфида CaS или $\text{CaS} + \text{MnS}$ (см. рисунок 3.2.6).

Источником образования оксисульфидных НМВ являются включения CaS и тугоплавкие алюминаты кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, образовавшиеся на стадии внепечной обработки и разливки, оседающие на внутренних стенках разливочного стакана и попадающие в затвердевающую непрерывнолитую заготовку. Причиной образования сульфидов на оксисульфидных включениях, в основе содержащих Al_2O_3 или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, могут являться кристаллизационные процессы, приводящие к выделению сульфидов как поверхностно активных элементов на готовой поверхности раздела, которой являются алюминаты Al_2O_3 или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$.

В непрерывнолитой заготовке, кроме оксисульфидных включений, выявлены включения нитридов титана (см. рисунок 3.2.5). На остальных стадиях сталеплавильного передела включений TiN не выявлено.

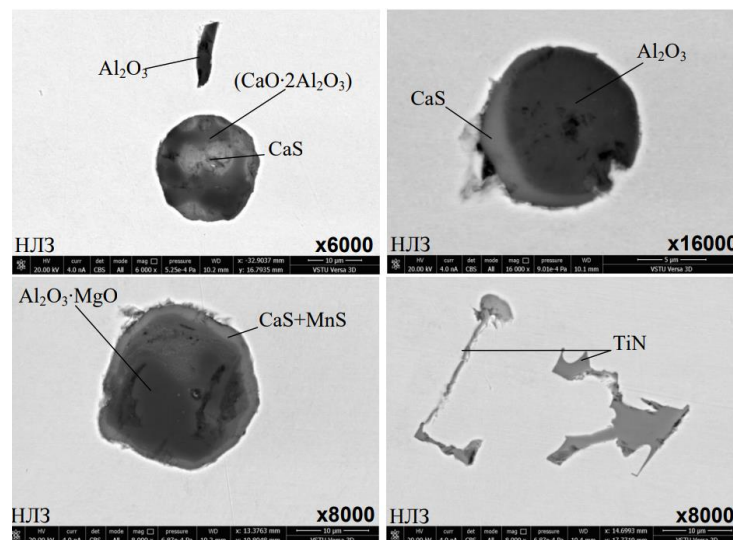


Рисунок 3.2.5 – Комплексные оксисульфидные включения

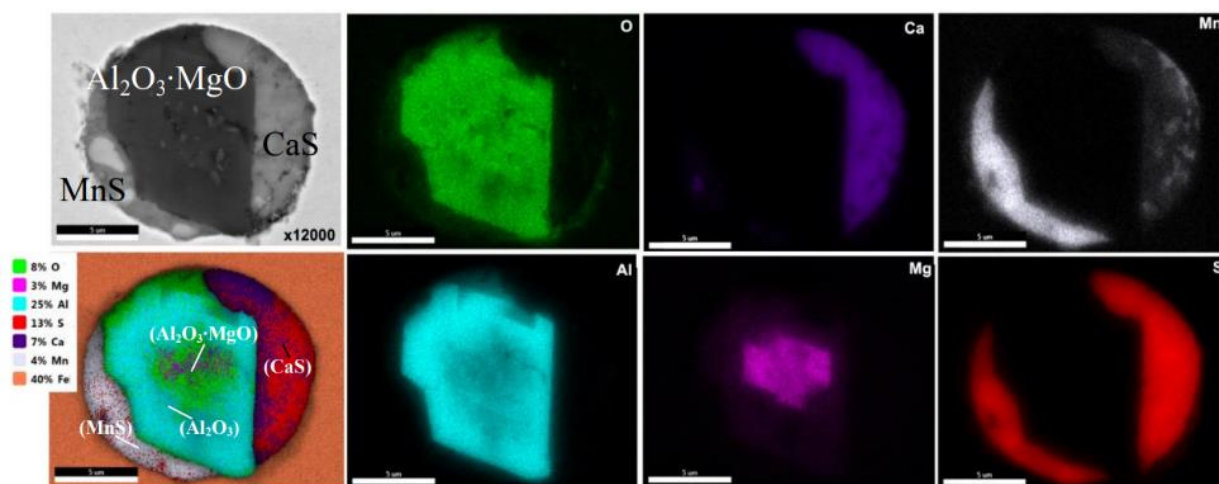


Рисунок 3.2.6 – Карта распределения химических элементов оксисульфидного неметаллического включения $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}) + (\text{MnS}) + (\text{CaS})$ в непрерывнолитой заготовке

Таблица 3.2.5 – Обобщенный фазовый состав оксисульфидных НМВ на различных этапах обработки плавок 291936-291938

Агрегат	УПК-А		УПК-Б		УВД		Промковш	НЛЗ	
	начало	конец	начало	конец	до вак-я	после вак-я		1/3	центр
CaS в оболочке $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	—	+	—	+
Шпинель в оболочке $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и CaS	—	—	—	—	—	—	—	+	+
Коорунд в оболочке CaS	—	—	—	—	—	—	—	+	+
Шпинель в оболочке MnS + CaS	—	—	—	—	—	—	—	+	+
Шпинель в оболочке CaS	—	—	—	—	—	—	—	+	+
Примечание:									
+ наличие оксидов соответствующего фазового состава;									
— отсутствие оксидов соответствующего фазового состава.									

На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что фазовый состав НМВ напрямую связан с этапом ведения внепечной обработки. Обобщенные данные по переделам представлены на рисунке 3.2.7.

На начальных стадиях внепечной обработки на агрегате УПК-А, содержание легкоплавких силикатных включений системы $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (спессартит $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, кристобалит SiO_2 , метасиликат $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ + тридимит SiO_2) максимальное. Последующая внепечная обработка, а также вакуумирование стали,

приводят к значительному снижению загрязненности стали силикатными включениями. При непрерывной разливке содержание силикатных включений не увеличивается и остается постоянным.

Загрязненность алюминатными включениями (корунд Al_2O_3 , алюмомагнезиальная шпинель $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, корунд Al_2O_3 в оболочке анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) во время выпечной обработки снижается. При добавлении алюминиевой проволоки в конце обработки на УПК-Б, а также после вакуумирования на УВД, загрязненность включениями, обогащенными алюминием, возрастает. При этом размер алюминатных включений на конечных стадиях выпечной обработки на УВД и непрерывной разливке уменьшается до 25 мкм.

Последовательная выпечная обработка на агрегатах УПК-А→УПК-Б, способствующая модификации и ассимиляции включений корунда шлаковой фазой, а также обработка SiCa после вакуумирования стали на УВД, способствуют выделению тугоплавких алюминатов кальция типа $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, а также комплексных соединений этих алюминатов с включениями $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$. Загрязненность этими включениями во время непрерывной разливки возрастает, при этом размер включений уменьшается с 62 до 40 мкм, в непрерывнолитой заготовке размер алюминатов не превышает 20 мкм.

Сульфидные неметаллические включения являются одним из основных типов включений встречающихся при выплавке стали С45Е. Они также являются источником зарастания разливочного стакана. Загрязненность сульфидными включениями при выплавке стали С45Е уменьшается пропорционально изменению содержания серы в стали (см. рисунок 3.2.7). Определение фазового состава сульфидных НМВ показало, что при обработке на установках УПК-А и УПК-Б, сульфиды представлены только сульфидом MnS . Они имеют небольшой размер (не более 10 мкм), глобулярную форму и равномерное расположение. В плавке 291938 после добавления серосодержащей проволоки перед обработкой стали на УВД, а также в промежуточном ковше, кроме сульфидов MnS , встречаются крупные (до 52 мкм) сферические включения чистых сульфидов CaS (см. рисунки 3.2.4, 3.2.8),

источниками образования которых являются шлак УПК-Б, оставшийся в стальковше перед обработкой наУВД и перешедший в шлакообразующую смесь промежуточного ковша, а также обработка серосодержащей проволокой перед вакуумированием. Добавление серосодержащей проволоки приводит к общему увеличению содержания серы в стали, а также трехкратному повышению содержания сульфидов CaS и MnS в стали (см. рисунок 3.2.7).

В плавках 291936 и 291937 сульфиды представлены в основном мелкими глобулярными (не более 10 мкм) соединениями MnS . При этом загрязненность сульфидами при последующей разливке постепенно возрастает. В пробах из промежуточного ковша загрязненность сульфидами увеличивается в 1,5 – 2,0 раза, при чем в первой плавке в серии загрязненность сульфидами в пром. ковше минимальная по сравнению с последующими плавками в серии (см. рисунок 3.2.7).

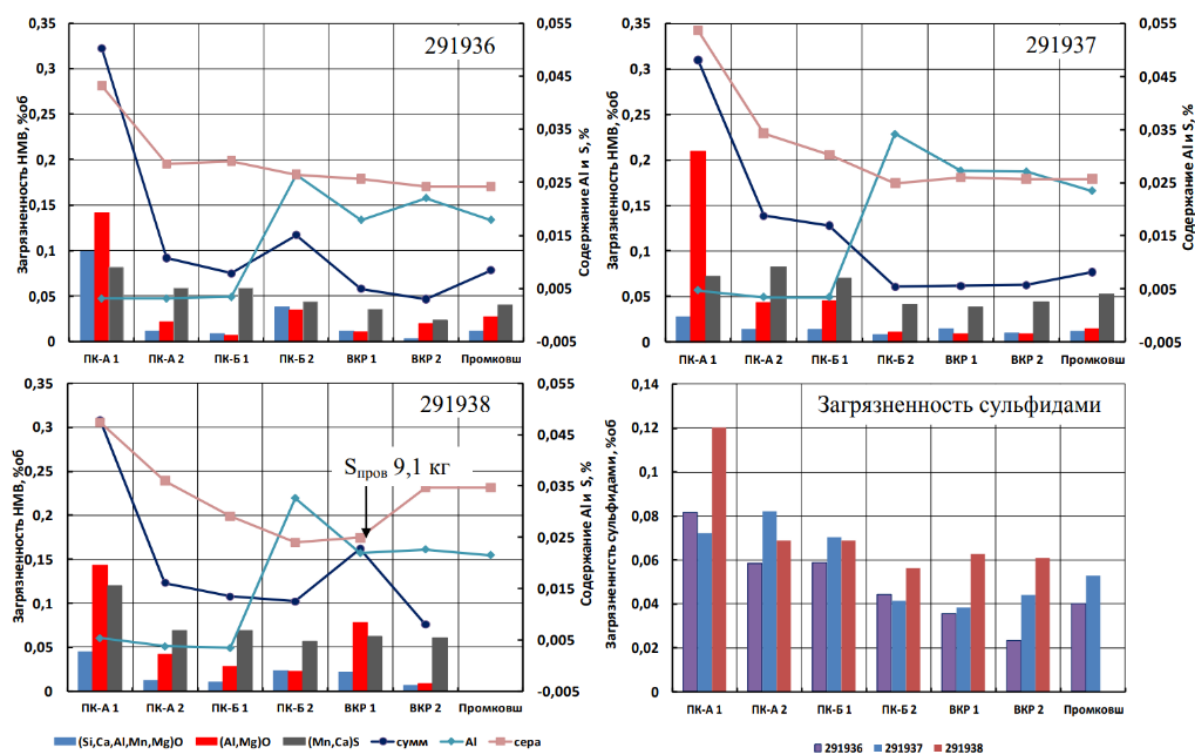


Рисунок 3.2.7 – Изменение загрязненности и фазового состава НМВ при получении стали С45Е

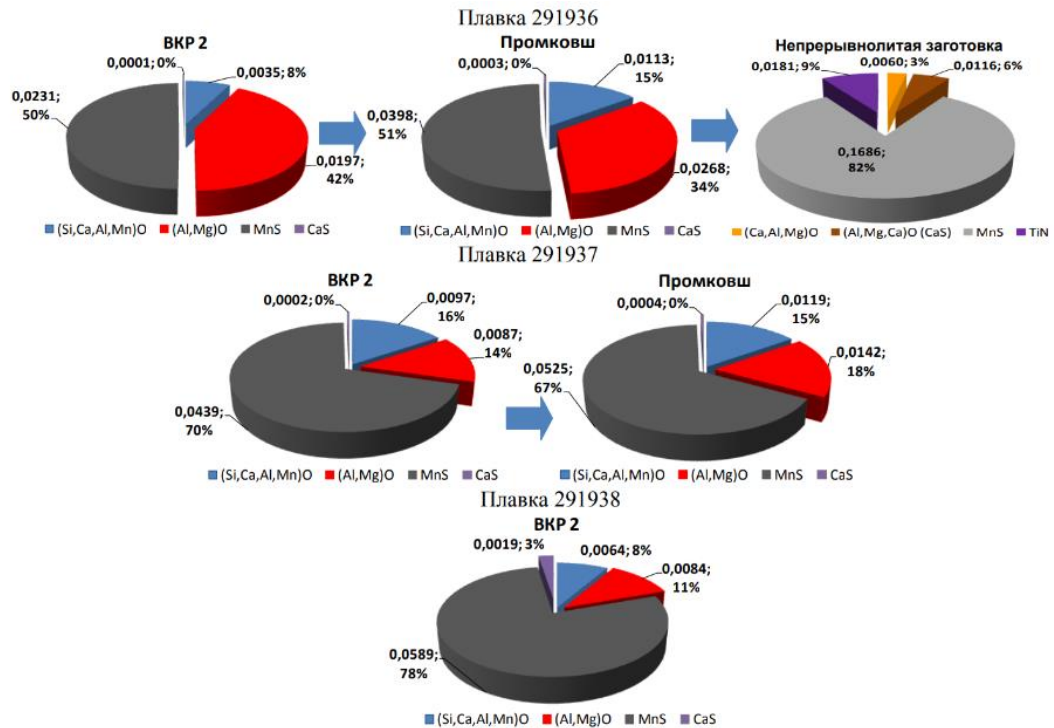


Рисунок 3.2.8 – Изменение типа НМВ после внепечной обработки и разливки

Определение фазового состава НМВ, выявленных на различных стадиях сталеплавильного передела исследуемых плавов № 291936; 291937; 291938 показало, что неметаллические включения в них представлены двумя основными группами: I – первичными и вторичными (докристаллизационными); II – третичными (кристаллизационными).

Первичные и вторичные (докристаллизационные) неметаллические включения, возникшие на стадии внепечной обработки (первичные) и охлаждения до температур ликвидус (вторичные) металлического расплава, встречаются на всех стадиях сталеплавильного передела, на конечных этапах внепечной обработки (обработка на УВД) их содержание уменьшается.

I – группа включений представлена следующим типом:

- легкоплавкие силикатные включения (спессарит – $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$; $2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$; метасиликат – $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ + тридимит SiO_2 ; анортит – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; кристобалит – SiO_2);

- алюминатные включения (корунд – Al_2O_3 ; корунд – Al_2O_3 в оболочке анортита – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; алюмомагнезиальная шпинель – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$);

- комплексные оксидные включения алюминатов кальция типа ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ в оболочке $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ в оболочке $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$);
- мелкие глобулярные включения сульфида марганца – MnS .

II группа включений - третичные (кристаллизационные) включения, образующиеся в интервале температур ликвидус – солидус. Включения, выявлены только в литом металле непрерывнолитой заготовки, представлены сложными комплексными глобулярными оксисульфидными включениями размером не более 20 мкм. Центрами зарождения оксисульфидных включений, являются первичные и вторичные включения. Неметаллические включения второй группы представлены следующими типами: магнезиальная шпинель в оболочке $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ в оболочке CaS ; корунд в оболочке CaS ; магнезиальная шпинель в оболочке $\text{CaS} + \text{MnS}$; CaS в оболочке $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$; нитриды титана TiN .

Настоящим исследованием было показано, что продукты зарастания разливочного стакана, а также включения, образовавшиеся, после выпечной обработки, являются источником загрязнения литого металла включениями различного типа. Тугоплавкие Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, а также CaS , являются гетерогенными центрами кристаллизации для образования сложных оксисульфидных включений двух видов:

- в центре оксид Al_2O_3 или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ в оболочке сульфидов $\text{CaS} + \text{MnS}$;
- в центре CaS в оболочке $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

Источником образования такого типа оксисульфидных НМВ являются включения CaS и тугоплавкие алюминаты кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, образовавшиеся на стадии выпечной обработки и разлива, оседающие на внутренних стенках разливочного стакана и попадающие в затвердевающую непрерывнолитую заготовку. Загрязненность оксисульфидными включениями первой плавки (291936) в серии низкая, 0,0116 % об, что составляет 6 % от суммарной загрязненности. Включения оксисульфидов имеют размер не более 15 мкм глобулярной формы. Источником повышенной загрязненности стали НМВ может являться наличие высокого содержания остаточного кальция в металле (таблица 2.3) – соотношение кальция к алюминию на рассматриваемых плавках составило от 0,081 до 0,091.

При затвердевании непрерывнолитой заготовки (плавка №291936 – первая в серии) изменяется, форма, размер и состав сульфидных НМВ. Чистых сульфидов CaS не выявлено. Основным видом включений 82 % (0,1686 об. %) являются включения MnS, которые имеют пленочную форму протяженностью до 50 мкм. При затвердевании загрязненность сульфидами MnS значительно повышается. Изменение формы и увеличение загрязненности сульфидами MnS, вызвано протеканием кристаллизационных процессов, приводящих к процессу выделения сульфидов по границам зерен.

Алюминатные и силикатные включения имеют сферическую форму размером не более 15 мкм, их доля составляет 3 % (0,060 об. %) от общего количества включений. Фазовый состав соответствует составу включений после внепечной обработки, содержание включений в затвердевшей непрерывнолитой заготовке минимальное.

3.3. Моделирование процесса модифицирования НМВ комплексным модификатором

Ввиду отсутствия широкого опыта применения барийсодержащих лигатур при выплавке стали и отсутствия в общей теории модифицирования НМВ понимания степени участия бария в данном процессе, в настоящей работе был произведен ряд лабораторных плавок, направленных на изучение поведения барийсодержащего наполнителя порошковой проволоки при его вводе в расплав.

Для проведения опытных плавок использовали индукционную лабораторную печь ИПП-25 мощностью 25 кВт с набивным магнезитовым тиглем емкостью до 5 кг.

В рамках эксперимента была произведена серия из двух плавов стали 45. В качестве шихты использовался лом токарных резцов, химический состав лома соответствовал требованиям ГОСТ 1050-2013 [70]. В процессе выплавки обе плавки подвергались раскислению алюминиевыми гранулами (крупка) марки АВ-87 с расходом 1,1 г/кг. Для повышения чистоты эксперимента, перед экспериментальными плавками была произведена промывочная выплавка.

Первая плавка в серии не подвергалась модифицирующей обработке с целью определения исходной загрязненности стали НМВ. В процессе обработки второй плавки в расплав производилась присадка наполнителя порошковой проволоки Ba17Ca9Si50 с расходом 0,2 г/кг. Химический состав наполнителя представлен в таблице 2.2. Присадка модификатора осуществлялась посредством вдувания порошка из стальной трубы после ее погружения в расплав. Спустя 20 сек после ввода модификатора был произведен отбор пробы жидкой стали с помощью стеклянной вакуумной трубки.

С целью повышения качества лабораторных слитков, обе плавки перед выпуском нагревали до 1590-1610 °С. Выпуск стали производили в предварительно разогретый ковш, после чего производили выливание металла в изложницы с установленной прибыльной частью. Результаты подсчета загрязненности лабораторных плавов НМВ представлены в таблице 3.3.1.

Таблица 3.3.1 – Загрязненность металла лабораторных плавов НМВ.

Образец	Загрязненность НМВ, об. %				
	общая	(Ca,Mn)S	MnS	Алюминаты кальция	Корунд
плавка 1 (без модиф., слиток)	0,21334	0,00000	0,05035	0,00026	0,04993
плавка 2 (модиф., слиток)	0,16881	0,00004	0,05147	0,00307	0,03975
ковшовая проба плавки 2	0,10564	0,00158	0,05534	0,00452	0,00213

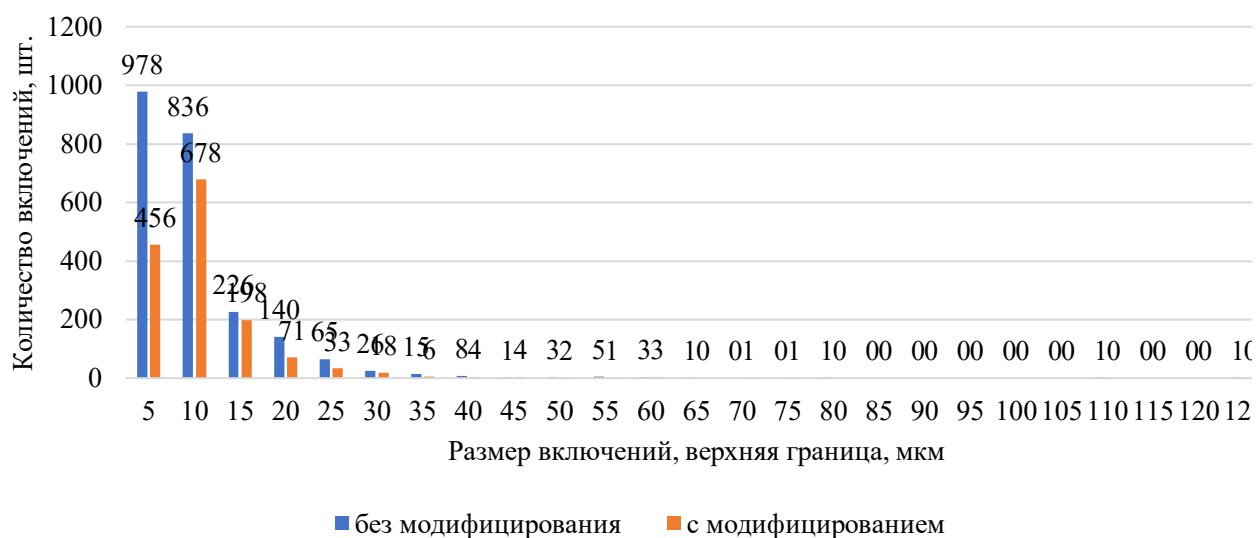
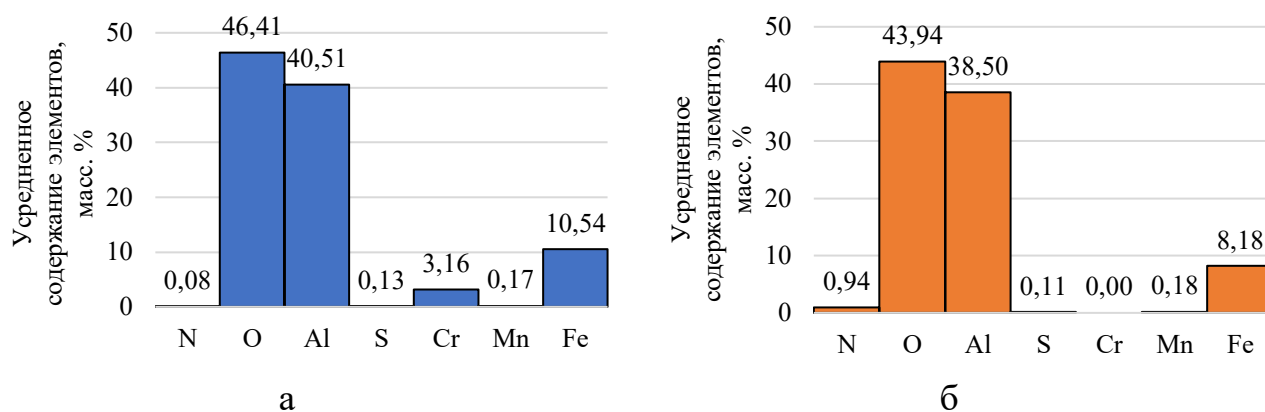


Рисунок 3.3.1 – Распределение включений корунда в опытных плавках в зависимости от размера

Анализ данных таблицы 3.3.1 в первом приближении показывает, что обработка стали модификатором Ba17Ca9Si50 в лабораторных условиях влияет на состав включений и позволяет снижать общую загрязненность НМВ. В основном данный эффект достигается за счет модифицирования включений корунда до алюминатов кальция различного стехиометрического состава и ассимиляции их шлаком, о чем свидетельствует снижение объемной доли корунда в плавке, обработанной модификатором. Диаграмма распределения включений корунда в зависимости от их размера представлена на рисунке 3.3.1.

В обеих плавках основная масса включений корунда Al_2O_3 представлена в виде мелких частиц, средний размер которых варьируется от 3 до 15 мкм. В случае обработки расплава модификатором, максимальный размер включений корунда достигает 71 мкм. В плавке без модифицирования зафиксированы единичные включения размером от 70 до 126 мкм. Среднее распределение химических элементов во включениях корунда представлено на рисунке 3.3.2.



а – плавка 1 (без модифицирования); б – плавка 2 (с модифицированием Ba17Ca9Si50)

Рисунок 3.3.2 – Обобщенный химический состав включений корунда

Содержание алюминатов кальция в лабораторных плавках значительно отличается, что обусловлено отсутствием модифицирования на первой плавке – данный тип включений практически не обнаруживается, единичные включения обладают хаотичным химическим составом и не представляют значимости для исследования. Размер алюминатных включений в слитке модифицированной плавки варьируется от 3 до 50 мкм. Химический состав включений представлен на рисунке 3.3.3.

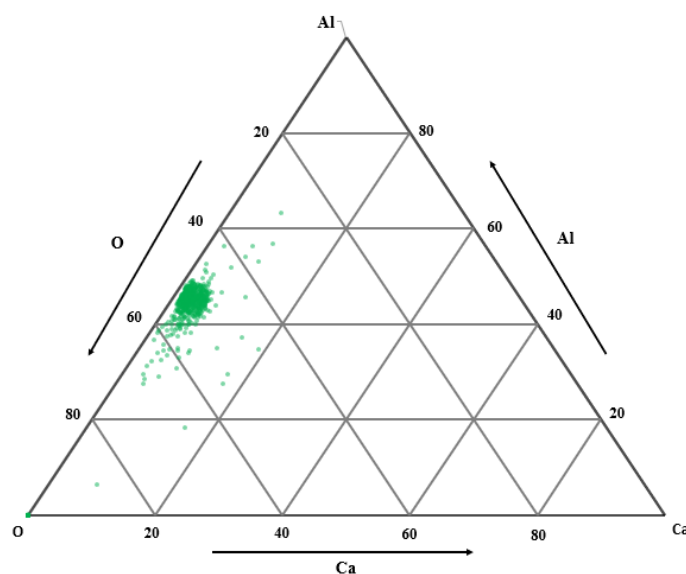


Рисунок 3.3.3 – Диаграмма распределения химического состава алюминатов кальция в слитке плавки 2 (с модифицированием Ba17Ca9Si50)

Из представленной на рисунке 3.3.3 диаграммы видно, что алюминаты кальция в опытной плавке в основном представлены в виде тугоплавких соединений типа $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Доля кальция во включениях варьируется от 1,5 до 12,0 масс. % со средним содержанием 3,0-5,0 масс. %. Отсутствие в металле легкоплавких алюминатов кальция может свидетельствовать об всплывании в шлаковую фазу вследствие перемешивания расплава токами высокой частоты.

Исследование алюминатных включений в ковшевой пробе плавки 2 показало сопоставимые со слитком результаты. Среди прочих результатов в данной пробе были выявлены алюминаты кальция, обладающие более низкой температурой плавления. Химический состав алюминатных включений в ковшевой пробе модифицированной плавки представлен на рисунке 3.3.4.

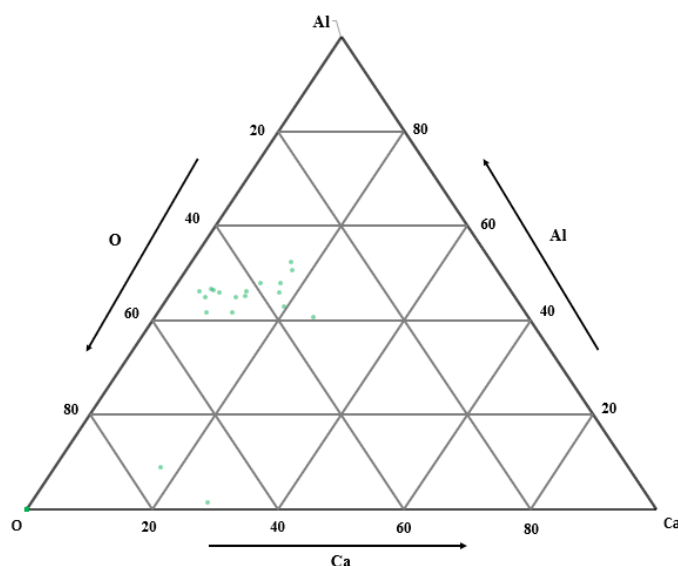


Рисунок 3.3.4 – Диаграмма распределения химического состава алюминатов кальция в ковшевой пробе модифицированной плавки

Объемная доля сульфидов в обеих плавках находится на сопоставимом уровне. Количество сульфидов в обеих плавках носит подавляющий характер относительно других типов включений, что обусловлено наличием серы в химическом составе металлошихты в качестве микролегирующего элемента. При модифицировании расплава обнаружено незначительное выделение комплексных

сульфидов $(Ca,Mn)S$, что говорит о выделении сульфидов кальция в процессе обработки расплава проволокой.

Размер сульфидных включений в плавке без модифицирования варьируется от 3 до 107 мкм, в основной своей массе сульфиды имеют размер до 10 мкм. В плавке с модификатором размер сульфидных включений варьируется от 3 до 117 мкм, при этом основная масса включений имеет размер до 7 мкм. Диаграмма распределения сульфидных включений в зависимости от их размера представлена на рисунке 3.3.5.

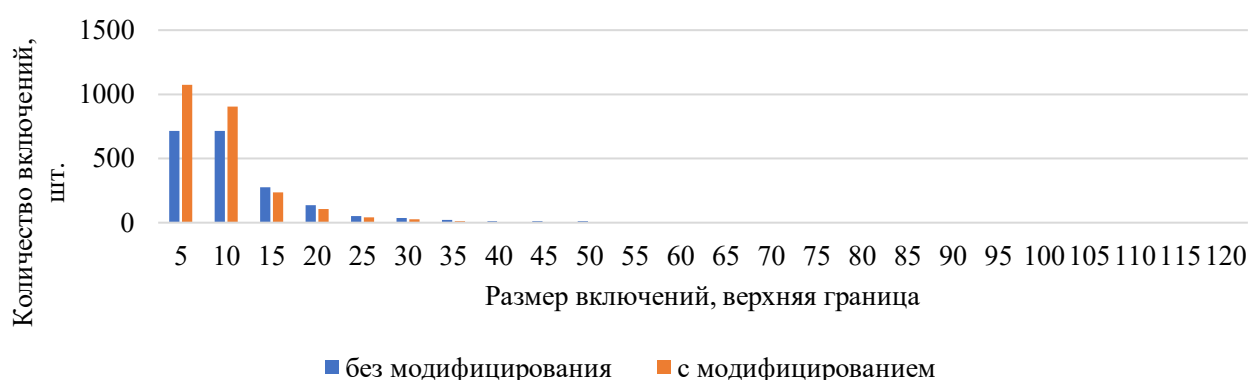
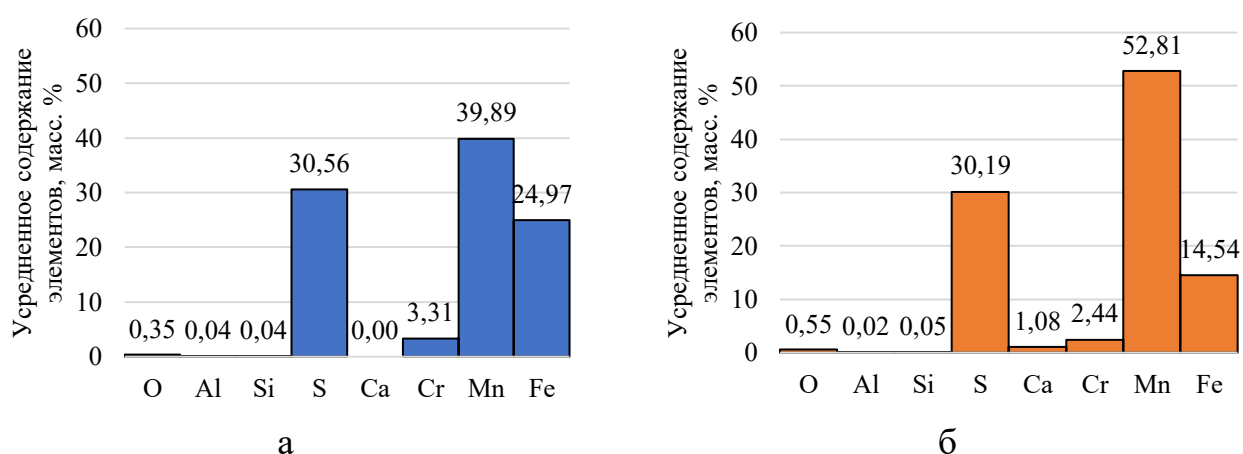


Рисунок 3.3.5 – Распределение сульфидных включений в опытных плавках в зависимости от размера

Среднее распределение химических элементов в обнаруженных сульфидных включениях представлено на рисунке 3.3.6.



а – плавка 1 (без модифицирования); б – плавка 2 (с модифицированием $Ba_{17}Ca_9Si_{50}$)

Рисунок 3.3.6 – Обобщенный химический состав сульфидных включений

В ковшевой пробе плавки, обработанной модификатором, были обнаружены комплексные сульфидные включения, содержащие в своем составе кальций. Размер включений $(Ca,Mn)S$ в данной пробе варьируется от 0,8 до 7,1 мкм, средний размер включений составляет 1,7 мкм. Максимальное содержание кальция во включениях составило 2,3 масс. %. Гомогенных сульфидов кальция как в ковшевой пробе, так и в металле модифицированной плавки не обнаружено. Химический состав включений $(Ca,Mn)S$ в ковшевой пробе модифицированной плавки представлен на рисунке 3.3.7.

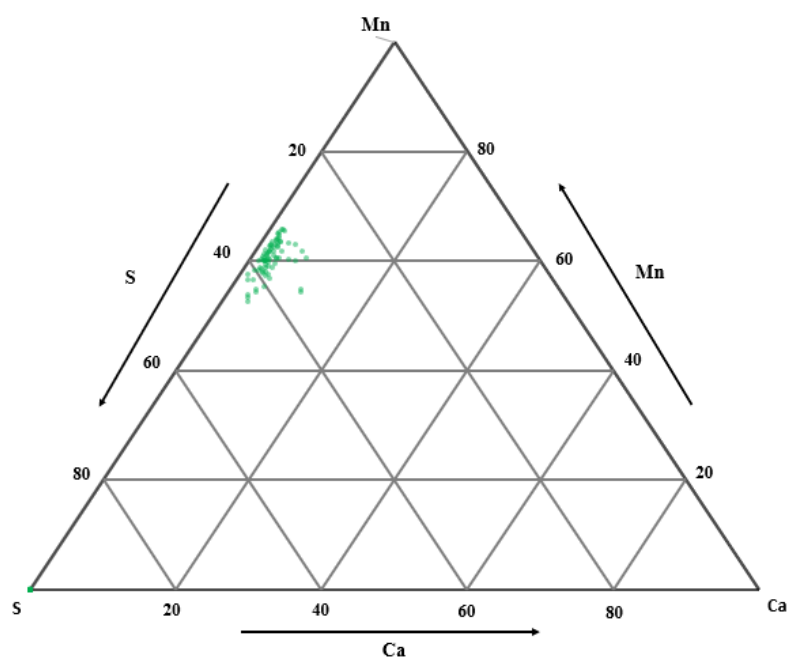


Рисунок 3.3.7 – Диаграмма распределения химического состава включений $(Ca,Mn)S$ в ковшевой пробе модифицированной плавки

В ковшевой пробе (после ввода модификатора) и в слитке модифицированной плавки зафиксированы единичные оксисульфидные НМВ, содержащие в своем составе барий. Максимально зафиксированное содержание бария во включениях достигает 9 масс. %, размер включений не достигает 2 мкм. Изображение включений с максимально обнаруженным содержанием бария представлено на рисунках 3.3.8 и 3.3.9.

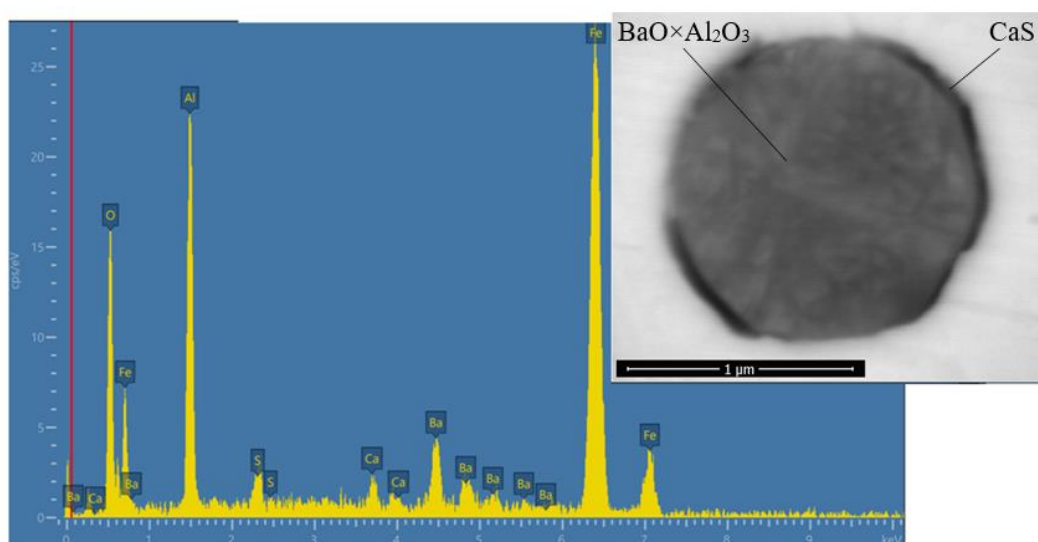


Рисунок 3.3.8 – Корунд в оболочке сульфида кальция, содержание бария во включении 9 масс. %

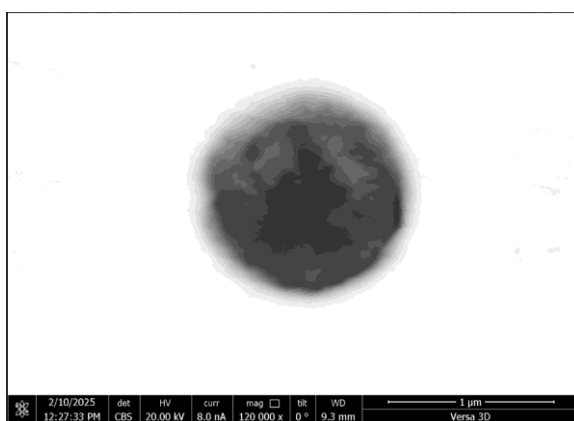


Рисунок 3.3.9 – Корунд в оболочке сульфида кальция, содержание бария во включении 6 масс. %

Сопоставление полученных экспериментальных данных позволило выдвинуть гипотезу о том, что совместное применение бария и кальция в составе модификатора может приводить к снижению загрязненности серосодержащей стали НМВ, а также менять фазовый состав включений в сторону минимизации доли тугоплавких НМВ. Участие бария в процессе модифицирования может способствовать получению мелких, в среднем до 2 мкм, оксидных НМВ.

3.4. Исследование загрязненности стали С45Е неметаллическими включениями, произведенной по опытной технологии с применением комплексных барийсодержащих модификаторов

На основании результатов исследований металла лабораторных и промышленных плавов (291936-291938), по измененной технологии внепечной обработки в ЭСПЦ АО «ВТЗ» были произведены опытные серии плавов 205206-205208 и 212631-212636 стали марки С45Е с получением непрерывнолитой заготовки сечением 360х360 мм. Подробная информация по технологии отдачи проволок и их химическому составу представлена в главе 2 и приложении 1. Отклонений от требований технологии при производстве опытных плавов, за исключением отдачи модификаторов, не зафиксировано.

3.4.1. Определение загрязненности, фазового состава и природы образования НМВ при обработке на установках УПК-А и УПК-Б

Определение фазового состава НМВ показало, что во всех плавках опытных серий (205206, 205207, 205208, 212631, 212632, 212633, 212634, 212635, 212636), на этапах выплавки, разливки и затвердевания, выявлен одинаковый тип встречающихся НМВ:

1) Оксидные включения: силикатные включения, богатые содержанием кремния; алюминатные включения, богатые содержанием алюминия; сложные оксидные включения, в центре имеющие тугоплавкий корунд или магнезиальную

шпинель, в оболочке алюмината кальция $m(\text{CaO}) \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3)$, различного стехиометрического состава.

2) Сульфидные включения: в виде сульфидов MnS ; сульфидов CaS ; сульфидов $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}_2$.

3) Сложные комплексные окисульфидные включения, содержащие в центре тугоплавкие оксиды (корунда, магнезимальной шпинели, а также тугоплавкие алюминаты кальция) в оболочке сульфидных включений.

4) Нитриды – TiN .

Определение фазового состава и подсчет загрязненности стали неметаллическими включениями в опытной серии показали, что на ранних стадиях внепечной обработки на установках УПК-А и УПК-Б в плавках 205206, 205207, 205208, 212631, 212632, 212633, 212634, 212635, 212636 выявленные включения имеют однотипный химический и фазовый состав.

Силикатные включения имеют глобулярную форму, размер включений изменяется от 10 до 70 мкм, большая часть легкоплавких силикатных включений встречается после введения кремний и марганецсодержащих ферросплавов. После последовательной обработки УПК-А → УПК-Б загрязненность легкоплавкими силикатными включениями снижается. Характерный вид силикатных включений представлен на рисунке 3.4.1.1.

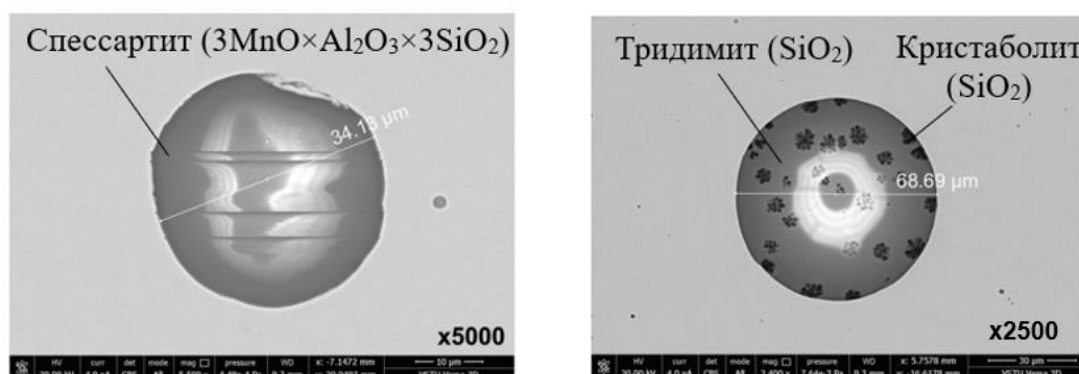


Рисунок 3.4.1.1 – Характерный вид силикатных включений в опытной серии плавов 205206-205208 и 212631-212636 при обработке на агрегатах УПК-А и УПК-Б

Алюминатные включения, в основе содержащие корунд имеют неправильную форму размером от 5 до 20 мкм. В начале обработки на УПК-А корунд имеет неправильную форму при этом его размер не превышает 20 мкм, после обработки на УПК-Б размер включений уменьшается до 10-15 мкм, при этом включения корунда модифицируются кальцием в анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, а также алюминаты кальция типа $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Начиная с проб, отобранных вовремя обработки на УПК-Б, встречаются крупные (до 62 мкм) тугоплавкие включения алюминатов кальция типа $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рисунок 3.4.1.2), которые образовались путем модифицирования включений корунда шлаковой фазовой во время обработки расплава на УПК.

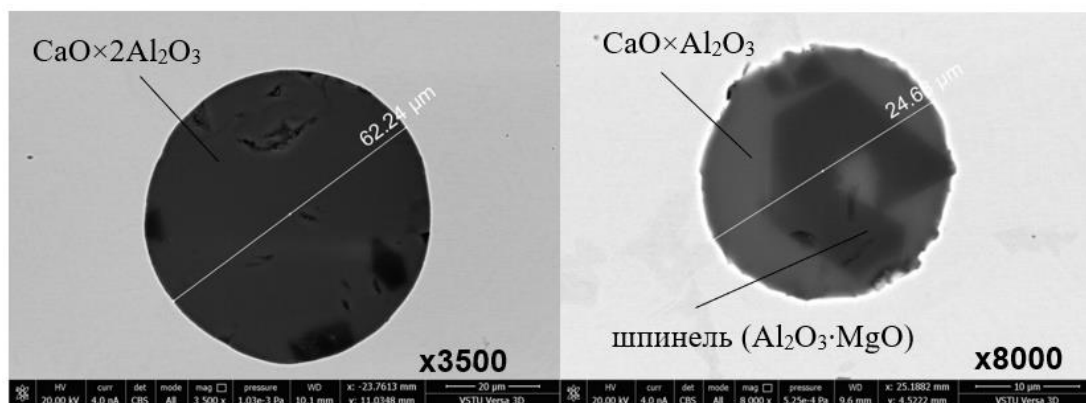


Рисунок 3.4.1.2 – Включения алюминатов кальция в опытной серии плавов 205206-205208 и 212631-212636 при обработке на агрегатах УПК-А и УПК-Б

Сульфидные неметаллические включения, в исследуемых плавках на ранних стадиях обработки (УПК) представлены следующим типом:

- сульфид марганца MnS ;
- сульфид кальция CaS

В пробах, отобранных на УПК-А и УПК-Б, сульфиды марганца представлены мелкими глобулярными включениями, размер которых не превышает 10 мкм (см. рисунок 3.4.1.3).

В плавках 205206-205208 опытной серии для корректировки содержания серы до 0,020 – 0,025 % перед УВД на УПК-Б добавляли серосодержащую

проволоку. В пробах, отобранных на УПК-Б (после добавления $S_{\text{пров}}$), выявлены включения сульфидов CaS, имеющих форму, приближенную к сферической. Источником сульфидных включений CaS может являться сера, поступающая в металлический расплав после добавления серосодержащей проволоки перед обработкой расплава на установке УВД, а также шлаковые включения, затянутые в металлический расплав. Размер включений CaS составляет 40-50 мкм (см. рисунок 3.4.1.3).

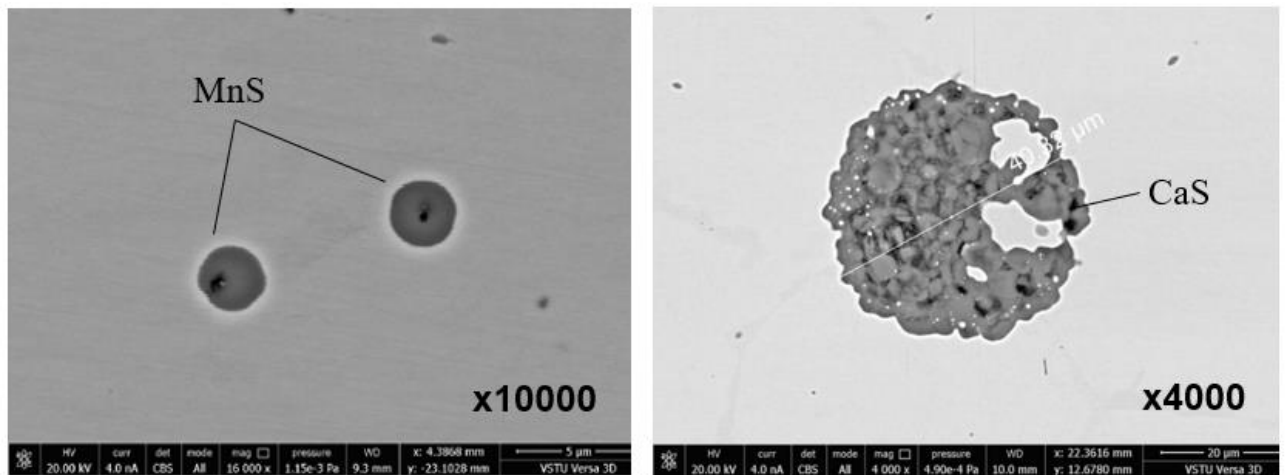


Рисунок 3.4.1.3 – Сульфидные включения в опытной серии плавов 205206-205208 и 212631-212636 при обработке на установках УПК-А, УПК-Б

В опытной серии плавов (212631-212636) после обработки УПК корректировку по содержанию серы не проводили (кроме плавки 212634), «чистых» включений CaS не выявлено.

Дальнейшая обработка на УВД приводит к изменению загрязненности и модифицированию НМВ. При этом фазовый состав включений после обработки на УВД в опытных плавах имеет значительные отличия.

3.4.2. Определение загрязненности, фазового состава и природы образования НМВ при обработке на УВД, непрерывной разливке и затвердевании

3.4.2.1. Двухстадийная обработка по схеме SiCa → вакуумирование → Al+SiCa

Определение фазового состава НМВ в первой плавке №205206, которая обрабатывалась по стандартной технологии с двухстадийной обработкой SiCa на УВД показало наличие следующих типов неметаллических включений, представленных в таблице 3.4.2.1 и на рисунках 3.4.2.1 – 3.4.2.5.

Таблица 3.4.2.1 – Фазовый состав НМВ, встречающихся во время обработки на УВД, во время разливки и затвердевания плавки 205206.

Фазовый состав включений	Агрегат			
	УВД		Пром ковш	НЛЗ
	SiCa до вакуумирования	Al +SiCa после вакуумирования		
алюминаты и оксисульфиды				
CA3+C12A7+CaS	—	—	—	+
C12A7 + Шпинель	—	+	—	—
C12A7+CA+Шпинель+CaS	—	—	—	+
CA	+	—	—	—
CA+Шпинель	—	+	—	—
CA+Шпинель+CaS	+	+	+	—
CA+CaS	+	—	—	—
CA+CaS+TiO ₂	—	—	—	+
CA+CA2+CaS	—	—	—	+
Mn-Кордиерит	+	—	—	—
Шпинель+CaS	—	+	+	+
Корунд	—	—	—	+
Корунд+Спессартит+TiO ₂	—	+	+	—
Мулит+TiO ₂	—	+	—	—
сульфиды				
MnS	+	+	+	+
силикаты				
Спессартит	+	—	—	—
Спессартит+TiO ₂	—	+	+	+
Тридимит+Кристобалит	+	—	+	+
нитриды				
TiN	—	+	+	+

Силикатные включения. В начале обработки на УВД, после введения проволоки с SiCa наполнителем силикатные включения представлены легкоплавкими силикатами (спессартит – $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $T_{\text{пл}} = 1195^\circ\text{C}$) и двухфазными силикатами, состоящими из тридимита ($T_{\text{пл}} = 1470^\circ\text{C}$) с вкраплениями кристобалита ($T_{\text{пл}} = 1670^\circ\text{C}$). После вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ состав силикатных включений изменяется. Кроме двухфазных силикатных включений выделяются силикатные включения спессартита ($T_{\text{пл}} = 1195^\circ\text{C}$) содержащие тугоплавкие включения корунда ($T_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$) и муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ $T_{\text{пл}} = 1830^\circ\text{C}$). Во время непрерывной разливки включения корунда и муллита в оболочке спессартита трансформируются во включения типа корунд+ TiO_2 +спессартит.

В затвердевшей НЛЗ силикатные включения представлены двумя видами. В виде спессартита с вкраплениями пластин рутила (TiO_2). Двухфазными силикатными включениями тридимита ($T_{\text{пл}} = 1470^\circ\text{C}$) с вкраплениями кристобалита ($T_{\text{пл}} = 1670^\circ\text{C}$). Размер силикатных включений не превышает 20 мкм.\

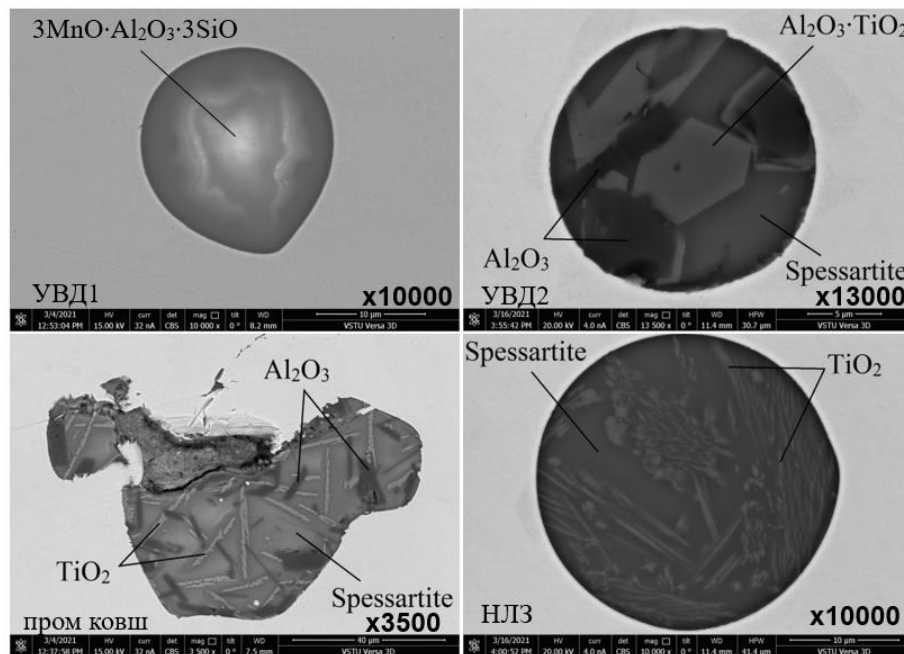


Рисунок 3.4.2.1 – Силикатные включения во время обработки на УВД, непрерывной разливке и затвердевании (плавка 205206)

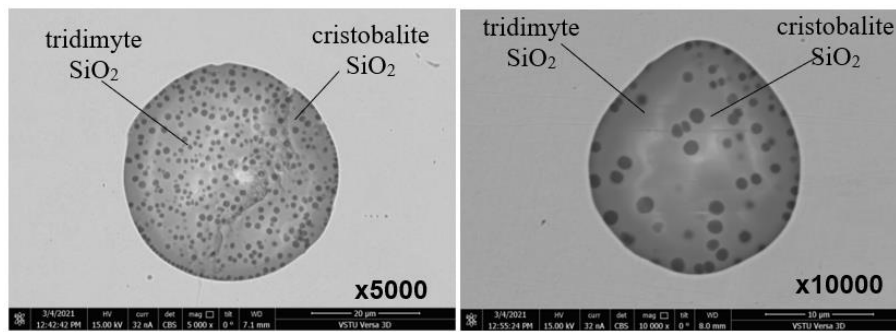


Рисунок 3.4.2.2 – Двухфазные легкоплавкие силикатные включения, выявленные на всех этапах выплавки, разливки и затвердевании (плавка 205206)

Алюминатные включения представлены сложными оксидными включениями, содержащими алюминаты кальция различного стехиометрического состава $m\text{CaO} \times n\text{Al}_2\text{O}_3$.

После введения $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ до вакуумирования алюминаты представлены тугоплавкими соединениями типа СА ($T_{\text{пл}} = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) и сложными комплексными оксидами в основе содержащими тугоплавкую алюмомagneзиальную шпинель ($T_{\text{пл}} = 2135\text{ }^{\circ}\text{C}$) в оболочке тугоплавких СА ($T_{\text{пл}} = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$).

После вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ состав алюминатных включений изменяется незначительно, они также как и до вакуумирования представлены оксидами в основе содержащими тугоплавкую магнезиальную шпинель ($T_{\text{пл}} = 2135\text{ }^{\circ}\text{C}$) в оболочке тугоплавких СА ($T_{\text{пл}} = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также включениями, содержащими в оболочке легкоплавкие С12А7 ($T_{\text{пл}} = 1415\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Во время непрерывной разливки алюминатные включения представлены оксидами шпинели в оболочке алюмината типа СА ($T_{\text{пл}} = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также включениями, содержащими в оболочке легкоплавкие С12А7 ($T_{\text{пл}} = 1415\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Во время разливки и затвердевания НЛЗ состав алюминатных включений не изменяется. В основе они содержат шпинель в оболочке алюминатов типа СА ($T_{\text{пл}} = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) и легкоплавких С12А7 ($T_{\text{пл}} = 1415\text{ }^{\circ}\text{C}$), кроме перечисленных оксидов в состав включений входит сульфид CaS . При этом размер алюминатных и

оксисульфидных включений на всех этапах выплавки, разливки и затвердевания НЛЗ, в отличие от силикатных включений, не превышает 10 мкм. Данный тип включений был выявлен при исследовании отложений на внутренней полости сталеразливочного стакана (см. главу 3, раздел 3.1).

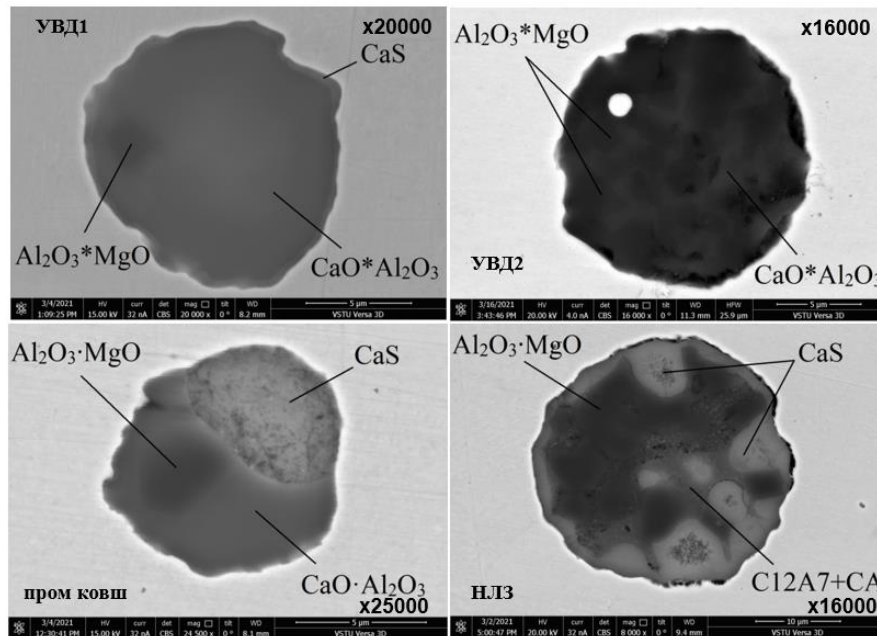


Рисунок 3.4.2.3 – Алуминатные включения во время обработки на УВД, разливке и затвердевании (плавка 205206)

Сульфидные включения. В пробах перед вакуумированием сульфиды представлены в виде сульфидов MnS , сульфид кальция CaS выделяется только в связанном с алуминатными включениями виде. После обработки $SiCa$ до набора вакуума, а также после вакуумирования и введения $FeTi_{\text{пров}}$, $Al_{\text{пров}}$, и $SiCa_{\text{пров}}$ сульфид марганца не изменяет своего фазового состава, имеет глобулярную форму, размером не более 10 мкм.

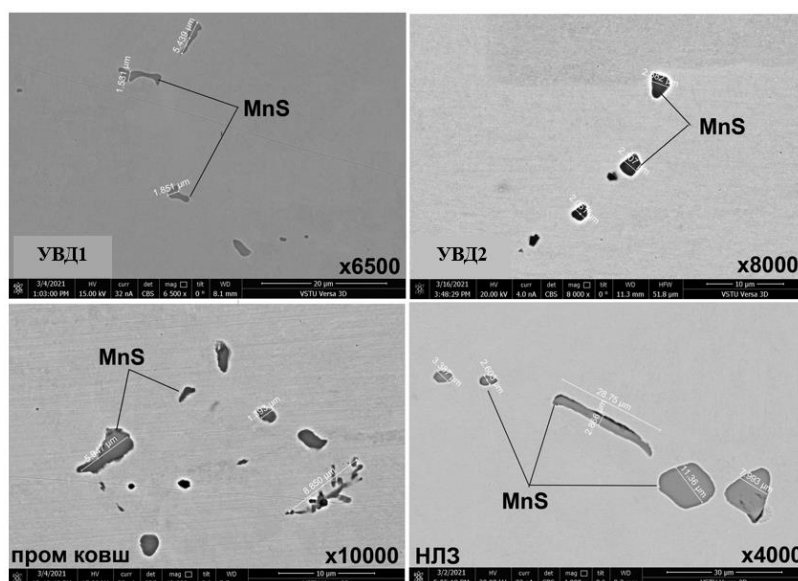


Рисунок 3.4.2.4 – Сульфиды марганца во время обработки на УВД, разливке и затвердевании

Во время затвердевания непрерывнолитой заготовки сульфид марганца сохраняет свой состав. При этом изменяется его форма и размер, в НЛЗ сульфиды марганца имеют вид пленочных включений, образовавшихся в результате избирательной кристаллизации на стадии затвердевания непрерывно литой заготовки. Размер пленочных включений MnS по сравнению с пробами из агрегатов внепечной обработки увеличивается и достигает 30–40 мкм.

Сульфид кальция в свободном виде не выявлен. Он встречается только в связанном с оксидными (алюминатными) включениями виде. При этом доля CaS в оксисульфидных включениях возрастает в процессе непрерывной разливки (пробы из промежуточного ковша). Во время затвердевания данный тип включений сохраняет свой состав и форму. Источником образования оксисульфидных НМВ являются включения CaS и тугоплавкие алюминаты кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, образовавшиеся на стадии внепечной обработки и разливки, оседающие на внутренних стенках разливочного стакана и попадающие в затвердевающую НЛЗ. Причиной образования сульфидов CaS на оксисульфидных включениях в основе содержащих Al_2O_3 или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ могут являться кристаллизационные процессы, приводящие к выделению поверхностно активных сульфидов на готовой поверхности раздела, которой являются тугоплавкие алюминаты Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$.

Нитридные включения в пробах, отобранных после вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$ и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$, выявлены в виде включений TiN . Нитриды имеют неправильную форму расположены равномерно, размер не превышает 10 мкм. Во время разливки и затвердевания фазовый состав нитридов титана не изменяется, при этом изменяется их форма и размер. При затвердевании нитриды изменяют свою форму с глобулярной на пластинчатую, размер их увеличивается до 20 мкм.

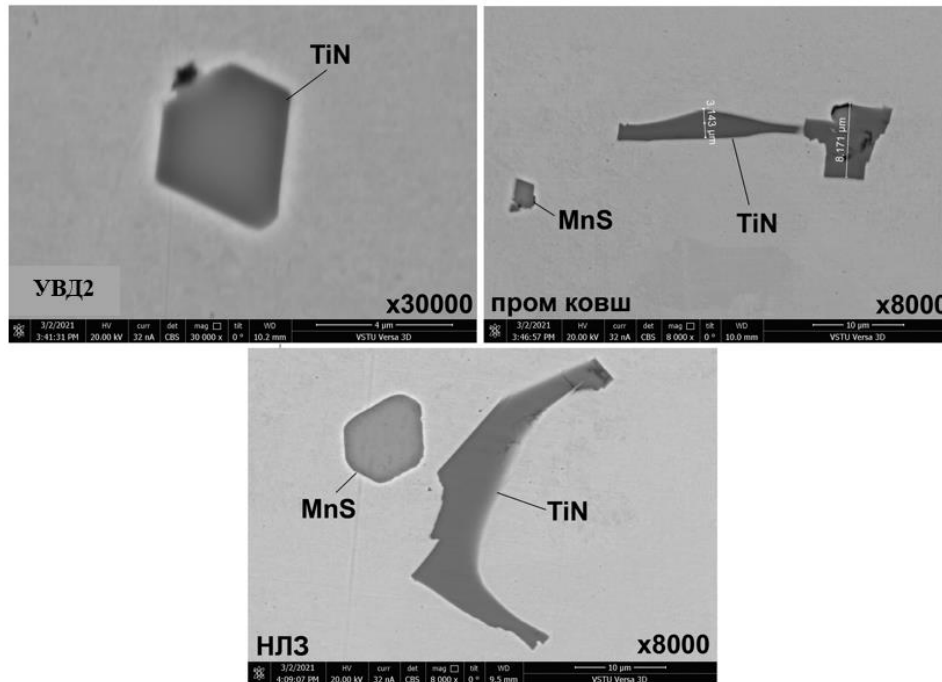


Рисунок 3.4.2.5 – Нитриды титана во время обработки на УВД, разливке и затвердевании

Сравнение фазового состава НМВ на этапах выплавки, разливки и затвердевания, показало, что при двухстадийной обработке $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ (плавки 205206, 291936, 291937, 200316) неметаллические включения имеют однотипный фазовый состав.

Результаты определения фазового состава НМВ в плавке 205206 подтверждают данные, полученные при исследовании причин застывания погружного разливочного стакана.

3.4.2.2 Двухстадийная обработка по схеме SiBa → вакуумирование → Al+SiCa

Определение фазового состава НМВ во второй плавке №205207, которая обрабатывалась по технологии с двухстадийной обработкой на УВД и вводом барийсодержащей проволоки до вакуумирования показало наличие следующих типов неметаллических включений, представленных в таблице 3.4.2.2 и на рисунках 3.4.2.6 – 3.4.2.11.

Силикатные включения. В начале обработки на УВД, после введения проволоки с SiBa наполнителем силикатные включения представлены легкоплавкими двухфазными силикатами, состоящими из тридимита ($T_{пл} = 1470\text{ }^{\circ}\text{C}$) с вкраплениями кристобалита ($T_{пл} = 1670\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также высокотемпературными двухфазными силикатами кристобалит+муллит ($T_{пл} = 1830\text{ }^{\circ}\text{C}$).

После вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ состав силикатных включений изменяется. Двухфазный силикат кристобалит+муллит ($T_{пл} = 1830\text{ }^{\circ}\text{C}$) трансформируется в силикатные включения муллита ($T_{пл} = 1830\text{ }^{\circ}\text{C}$) с пластинчатыми вкраплениями рутила ($T_{пл} = 1840\text{ }^{\circ}\text{C}$). Во время непрерывной разливки силикатные включения муллит+ TiO_2 ассимилируются шлаковой фазой, при этом в металлическом расплаве выделяются легкоплавкие включения спессартита ($3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ $T_{пл} = 1195\text{ }^{\circ}\text{C}$) с вкраплениями рутила (TiO_2), одновременно с спессартином, выделяются легкоплавкие силикатные включения состоящие из анортита ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ $T_{пл} = 1553\text{ }^{\circ}\text{C}$) в основе содержащие высокотемпературную шпинель ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ $T_{пл} = 2135\text{ }^{\circ}\text{C}$), а также пластинки рутила (TiO_2 $T_{пл} = 1840\text{ }^{\circ}\text{C}$). В затвердевшей непрерывнолитой заготовке тугоплавких силикатных включений не выявлено. Силикаты представлены легкоплавкими двухфазными включениями, состоящими из тридимита ($T_{пл} = 1470\text{ }^{\circ}\text{C}$) + кристобалита ($T_{пл} = 1670\text{ }^{\circ}\text{C}$) и спессартит ($T_{пл} = 1195\text{ }^{\circ}\text{C}$) + рутил (TiO_2).

Таблица 3.4.2.2 – Фазовый состав НМВ, встречающихся во время обработки на УВД, во время разливки и затвердевания (плавка 205207).

Фазовый состав включений	Агрегат			
	УВД		Пром ковш	НЛЗ
	SiBa до вакуумирования	Al +SiCa после вакуумирования		
1	2	3	4	5
алюминаты и оксисульфиды				
C12A7+CA	+	–	–	–
C12A7+CA+CaS	+	–	–	–
Шпинель+CaS	–	+	+	+
CA+High-T BA+Шпинель	–	+	–	–
CA+CaS	–	+	–	–
CA+CA2	+	–	–	–
CA+CA2+CaS	–	–	+	–
CA2	–	+	–	–
CA6+TiO ₂	–	+	–	–
Шпинель+CaS	–	+	–	+
Шпинель+MnS	–	–	–	+
Корунд	–	–	–	–
Корунд+MnS	–	–	–	+
Корунд+Муллит	+	–	–	–
силикаты				
Тридимит+Кристаллит	+	+	+	+
Кристаллит+Муллит	+	–	–	–
Спессартит+TiO ₂	–	–	+	+
Муллит	–	–	+	–
Муллит+TiO ₂	–	+	–	–
Анортит+Корунд+TiO ₂	–	–	+	–
Анортит+Шпинель+TiO ₂	–	–	+	–
сульфиды				
MnS	+	+	–	+
нитриды				
TiN	–	+	+	+

Размер силикатных включений не превышает в начале обработки на УВД 20–60 мкм. После вакуумирования уменьшается до 20–30 мкм, во время разливки и затвердевания НЛЗ размер не превышает 20 мкм.

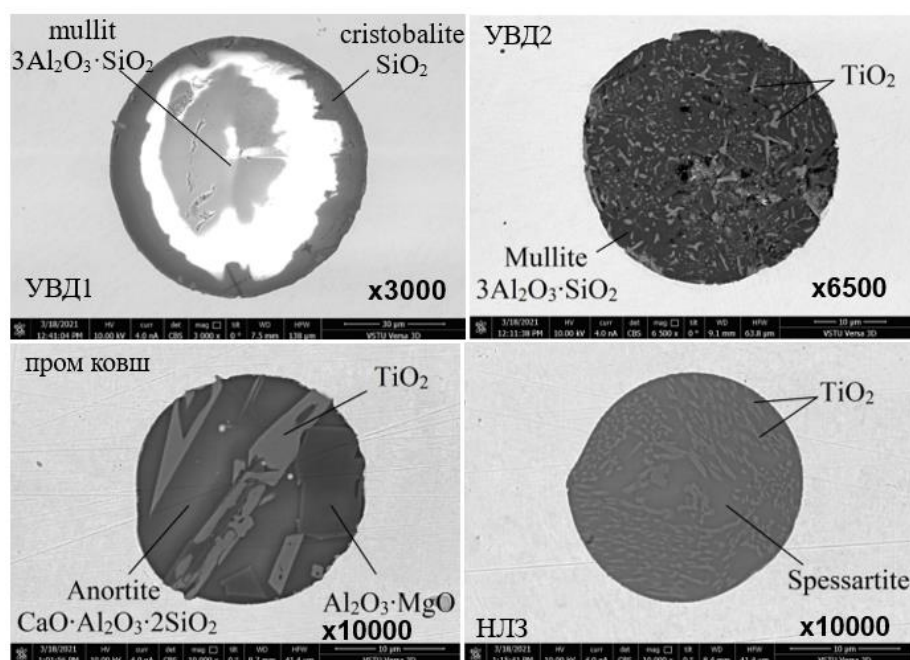


Рисунок 3.4.2.6 –Силикатные включения во время обработки на УВД, непрерывной разливке и затвердевании (плавка 205207)

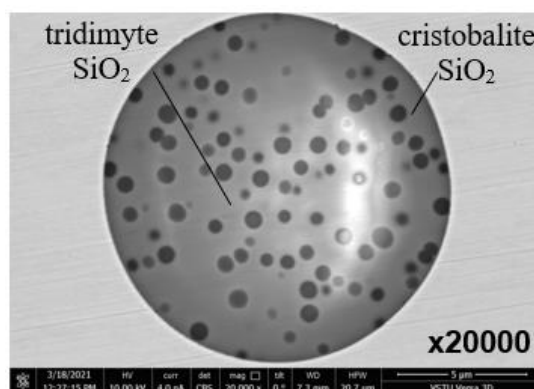


Рисунок 3.4.2.7 – Двухфазные легкоплавкие силикатные включения, выявленные на всех этапах выплавки, непрерывной разливки и затвердевании (плавка 205207)

Алюминатные включения представлены сложными оксидными включениями, содержащими алюминаты кальция различного стехиометрического состава $m(\text{CaO}) \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3)$, а также комплексные включения в основе содержащие корунд (Al_2O_3) или магнезиальную шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

После введения $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ до набора вакуума алюминаты кальция представлены легкоплавкими соединениями типа C12A7 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{пл}} = 1415^\circ\text{C}$). Кроме алюминатов кальция типа C12A7 встречаются тугоплавкие включения типа CA ($T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$).

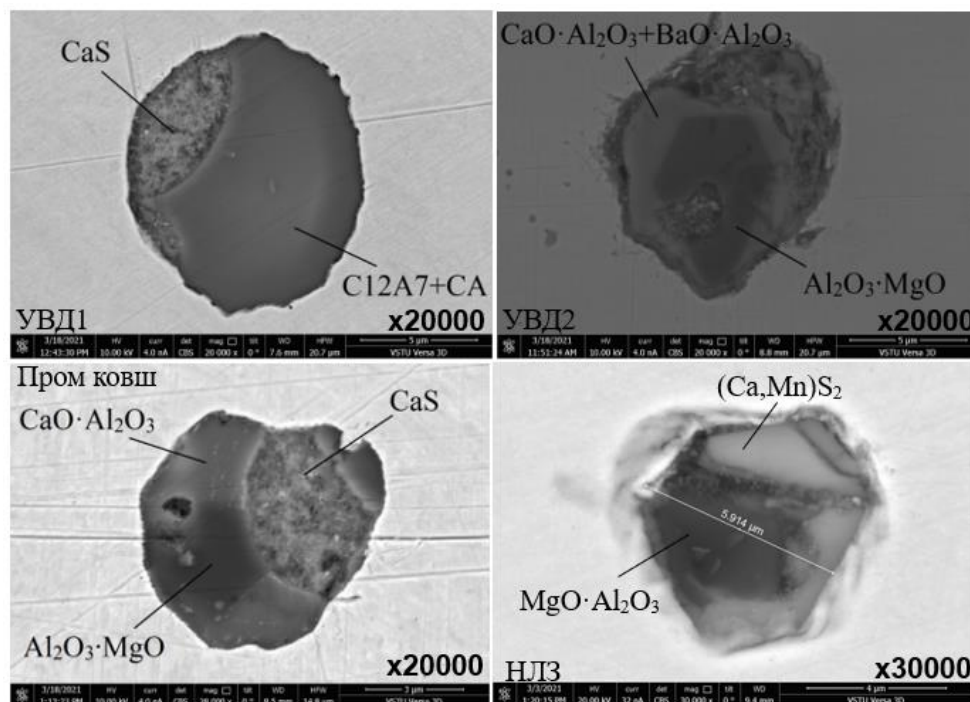


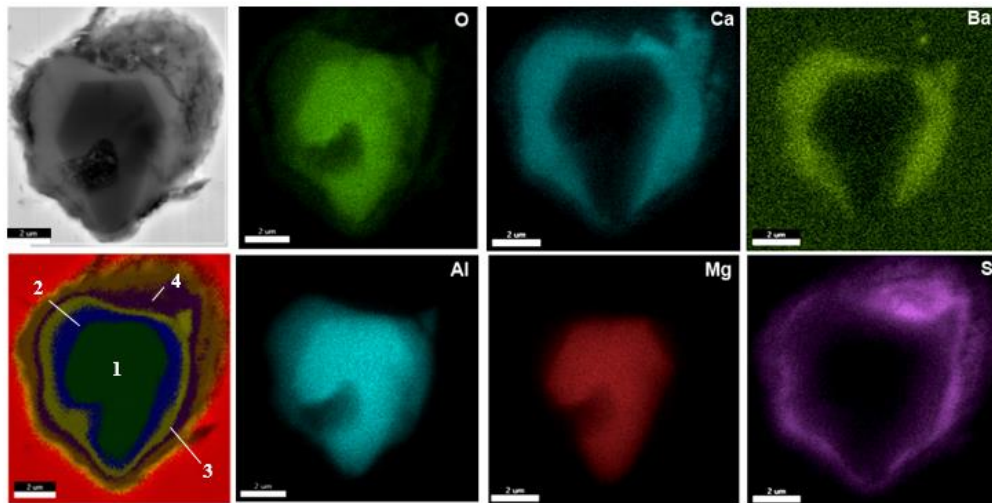
Рисунок 3.4.2.8 – Алюминатные включения во время обработки на УВД, непрерывной разливке и затвердевании (плавка 205207)

После вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ состав алюминатных включений изменяется. Алюминатные включения приобретают сложный химический и фазовый состав, в основе включения содержат тугоплавкую шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{пл}} = 2135^\circ\text{C}$) периферия включений корунда модифицируется Ca и Ba до алюмината типа CA ($T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$) и соединения BA ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{пл}} = 1750^\circ\text{C}$).

Барий в виде соединения ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) располагается в тонком (не более 1 мкм) поверхностном слое, располагающемся между шпинелью и алюминатом типа CA (см. рисунок 3.4.2.9).

Во время непрерывной разливки алюминатные включения не изменяют своей формы и состава и представлены включениями шпинели в оболочке алюмината типа СА ($T_{пл} = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Во время разливки и затвердевания, кроме перечисленных оксидов (шпинель+СА) в состав включений входит сульфид CaS, а в непрерывнолитой заготовке в состав оксидов, входит сульфид $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}_2$. При этом размер алюминатных и оксисульфидных включений во время обработки на УВД, непрерывной разливке и затвердевании не превышает 10 мкм.



1 – шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{пл} = 2135\text{ }^{\circ}\text{C}$); 2 – высокотемпературный оксид ВА ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{пл} = 1750\text{ }^{\circ}\text{C}$); 3 – алюминат кальция СА ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{пл} = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$); 4 – сульфид кальция (CaS)

Рисунок 3.4.2.9 – Карта распределения химических элементов оксисульфидного неметаллического включения $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}) + (\text{CA}) + (\text{BA})$
плавка 205207

Сульфидные включения. В пробах, отобранных после введения SiBa, перед вакуумированием сульфиды представлены в виде сульфидов MnS, сульфид кальция CaS выделяется только в связанном с алюминатными включениями виде.

После обработки SiBa до набора вакуума, а также после вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ сульфид марганца не изменяет своего фазового состава, он имеет глобулярную форму, размером не более 10 мкм (см. рисунок 3.16).

Во время непрерывной разливки сульфид MnS не претерпевает изменения фазового состава, сохраняет свою начальную форму и размеры (не более 10 мкм).

Во время затвердевания непрерывнолитой заготовки сульфид марганца сохраняет свой состав, изменяется расположение сульфидов MnS . Сульфиды марганца имеют глобулярную форму, но располагаются в виде скоплений (цепочек) по границам первичного зерна, такое расположение связано с явлением избирательной кристаллизации, протекающей на стадии затвердевания непрерывно литой заготовки. Протяженность цепочек, выделившихся по границам зерна включений MnS , не превышает 20–30 мкм (см. рисунок 3.4.2.10).

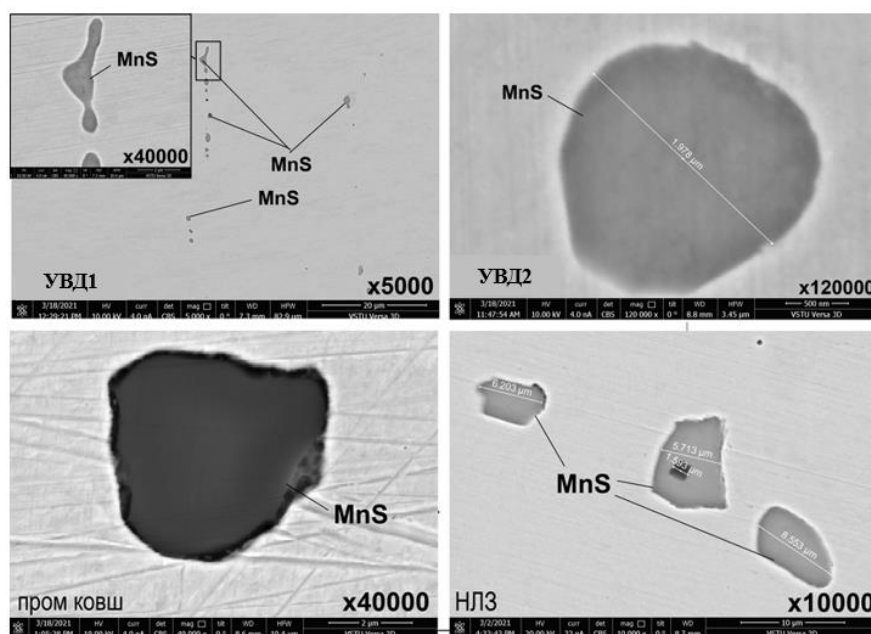


Рисунок 3.4.2.10 – Сульфиды марганца во время обработки на УВД, во время непрерывной разливки и затвердевания (плавка 205207)

Сульфид кальция в свободном виде не выявлен. Он встречается только в связанном виде с тугоплавкими оксидными (алюминатными) включениями. При этом доля CaS в оксисульфидных включениях возрастает в процессе непрерывной разливки (пробы из промежуточного ковша). Во время затвердевания НЛЗ данный

тип включений сохраняет свой состав и форму, при этом сульфидная фаза в оксисульфидных включениях представлена сульфидом $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}_2$.

Нитридные включения, выявленные в пробах, отобранных после вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$. Нитридные включения выделяются преимущественно в виде нитридов титана (TiN), которые имеют неправильную форму, расположены равномерно, их размер не превышает 10 мкм. Во время разливки и затвердевания фазовый состав нитридов титана не изменяется, но изменяется их форма и размер. При затвердевании нитриды изменяют свою форму на пластинчатую, размер их увеличивается до 20 мкм (см. рисунок 3.4.2.11).

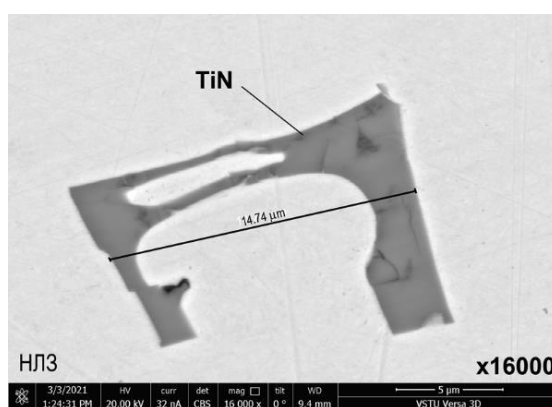


Рисунок 3.4.2.11 – Нитриды титана в затвердевшей непрерывнолитой заготовке (плавка 205207)

Обработка проволокой с SiBa наполнителем до набора вакуума, приводит к модифицированию на данной стадии тугоплавких алюминатных включений в оксидные включения, имеющие легкоплавкую оболочку C12A7 ($T_{\text{пл}}=1415\text{ }^{\circ}\text{C}$). При стандартной обработке проволокой с SiCa наполнителем в алюминатах более тугоплавкая оболочка из включений CA ($T_{\text{пл}}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$). Силикатные включения на всех стадиях выплавки, разливки и затвердевания в плавках 205206 и 205207 представлены легкоплавкими двухфазными силикатами, состоящими из тридимита ($T_{\text{пл}}=1470\text{ }^{\circ}\text{C}$) с вкраплениями кристобалита ($T_{\text{пл}}=1670\text{ }^{\circ}\text{C}$), данный вид силикатов встречается на всех стадиях, они имеют одинаковый химический и фазовый состав. Кроме двухфазных включений тридимит+кристоболит в плавке 205207 после введения SiBa происходит образование тугоплавких силикатных включений,

содержащих муллит+кристобалит ($T_{пл} = 1723 \text{ }^{\circ}\text{C}$) при обработке SiCa в пробе до вакуумирования силикаты представлены легкоплавким спессартитом ($T_{пл} = 1195 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

После вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ фазовый состав включений изменяется. Алуминатные включения в плавках 205207 и 205206 после вакуумирования, в процессе непрерывной разливки и затвердевания имеют идентичный характер, представлены в основном оксидами в основе содержащими тугоплавкую магнезиальную шпинель в оболочке тугоплавких оксидов типа СА ($T_{пл} = 1600 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Свободных соединений CaS во время обработки на УВД, разливки и затвердевания не выявлено. CaS связан в сложные оксидные включения, причем его доля в них возрастает при непрерывной разливке и затвердевании. В плавке 205207 (SiBa до вакуумирования) на стадии затвердевания в единичных оксисульфидных включениях сульфид имеет состав $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}_2$. Свободный CaS встречается только в пробах отобранных после введения серы.

Силикатные включения в плавках 205207 и 205206 после вакуумирования изменяют свой состав кроме легкоплавких включений (тридимит +кристобалит), появляются легкоплавкие включения анортита ($T_{пл} = 1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$) (плавка 205207 SiBa до вакуумирования) и спессартита (205206 стандартная технология) ($T_{пл} = 1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$) содержащего рутил ($\text{TiO}_2 T_{пл} = 1840 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Сульфидные включения в плавках 205206 и 205207 выделяются в виде MnS на всех переделах. Во время внепечной обработки имеют мелкую глобулярную форму размером не более 10 мкм. Во время непрерывной разливки и затвердевания в сравниваемых плавках сульфид MnS не изменяет своего состава. Сульфиды марганца после затвердевания располагаются в виде скоплений (цепочек) или в виде пленочных включений по границам первичного зерна, такое расположение связано с явлением избирательной кристаллизации, протекающей на стадии затвердевания непрерывно литой заготовки. Протяженность цепочек и пленочных включений составляет 20–40 мкм.

Нитридные включения в рассматриваемых плавках выявляются в пробах после вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ состав (TiN) и форма включений в сравниваемых плавках идентичная.

3.4.2.3 Двухстадийная обработка по схеме $\text{SiBa} \rightarrow \text{вакуумирование} \rightarrow \text{Al+SiBa+SiCa}$

Определение фазового состава НМВ во третьей плавке №205208, которая обрабатывалась по технологии с двухстадийной обработкой на УВД и вводом барийсодержащей проволоки до и после вакуумирования показало наличие следующих типов неметаллических включений, представленных в таблице 3.4.2.3 и на рисунках 3.4.2.12 – 3.4.2.16.

Силикатные включения. В начале обработки на УВД, после введения проволоки с SiBa -наполнителем силикатные включения представлены легко плавкими двухфазными силикатами, состоящими из тридимита ($T_{\text{пл}} = 1470^\circ\text{C}$) с вкраплениями кристобалита ($T_{\text{пл}} = 1670^\circ\text{C}$), а также легкоплавкими включениями анортита ($T_{\text{пл}} = 1553^\circ\text{C}$). При этом размер включений может достигать 90 мкм.

Таблица 3.4.2.3 – Фазовый состав НМВ, встречающихся во время обработки на УВД, во время разливки и затвердевания (плавка 205208).

Фазовый состав включений	Агрегат			
	УВД		Пром ковш	НЛЗ
	SiBa до вакуумирования	Al +SiBa+SiCa после вакуумирования		
алюминаты и оксисульфиды				
C12A7+CA+CaS	+	+	–	–
CA	+	–	+	–
CA+CaS	–	–	+	–
CA+Шпинель	+	–	–	–
CA+Шпинель+CaS	–	–	+	–
CA+CA2+Шпинель+CaS	–	–	+	–
CA2+Шпинель+MnS	–	–	–	+
CA2+(Ca,Mn)S ₂	–	–	–	+
CA2+CA6	–	–	–	+
CA2+CA6+(Ca,Mn)S ₂	–	–	–	+
CA6+(Ca,Mn)S ₂	–	–	–	+
Шпинель+(Ca,Mn)S ₂	–	–	–	+
Корунд	–		–	–
силикаты				
Корунд+Спессартит+TiO ₂	–	+	–	–
Корунд+Спессартит+Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	–	+	+	–
Спессартит+TiO ₂	–	–	+	–
Спессартит+Al ₂ O ₃ ·TiO ₂		+	–	–
Анортит	+	–	–	–
Анортит+Муллит	+	–	–	–
Анортит+Шпинель+TiO ₂	–	–	+	–
Тридимит+Кристаллит	+	+	+	+
сульфиды				
MnS	+	+	+	+
CaS		+	–	–
нитриды				
TiN	–	+	+	+

После вакуумирования и введения FeTi_{пров}, Al_{пров}, SiBa_{пров} и SiCa_{пров} состав силикатных включений изменяется. Вместе с легкоплавкими двухфазными силикатами (тридимит+кристаллит) выделяются двухфазные включения, состоящие из легкоплавкого спессартита ($3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ – T_{пл} = 1195 °C) и тугоплавкого алюмината титана ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ – T_{пл} = 1860 °C). Размер включений составляет 20–30 мкм.

Во время непрерывной разливки двухфазные включения состоящие из легкоплавкого спессартита ($3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ – T_{пл} = 1195 °C) и тугоплавкого алюмината титана ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ – T_{пл} = 1860 °C) трансформируются в легкоплавкие

включения спессартита ($T_{пл} = 1195\text{ }^{\circ}\text{C}$) с мелкими вкраплениями рутила (TiO_2 – $T_{пл}=1840\text{ }^{\circ}\text{C}$).

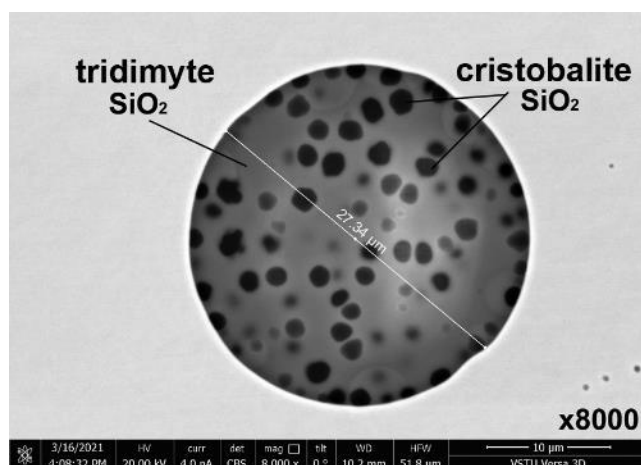


Рисунок 3.4.2.12 – Двухфазные легкоплавкие силикатные включения, выявленные на всех этапах выплавки, непрерывной разливке и затвердевании (плавка 205208)

В затвердевшей непрерывнолитой заготовке тугоплавких силикатных включений не выявлено. Силикаты представлены легкоплавкими двухфазными включениями тридимит ($T_{пл} = 1470\text{ }^{\circ}\text{C}$) + кристобалит ($T_{пл} = 1670\text{ }^{\circ}\text{C}$) и спессартит ($T_{пл} = 1195\text{ }^{\circ}\text{C}$) + рутил (TiO_2).

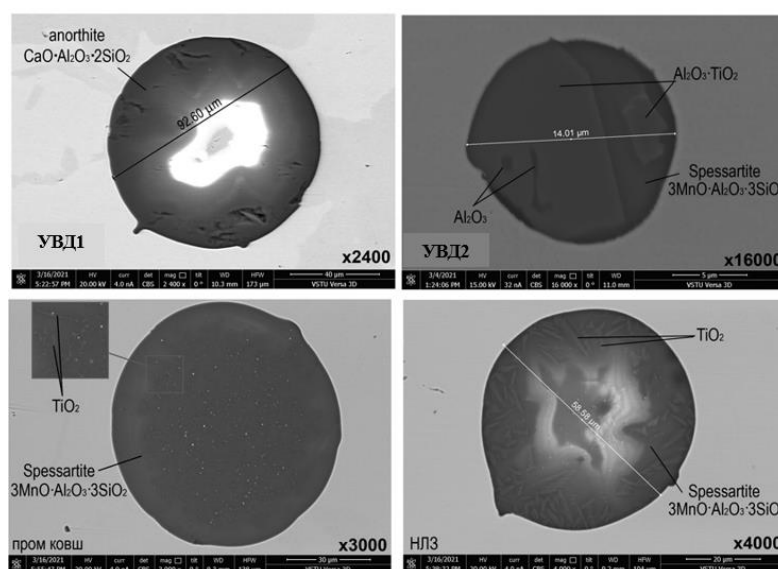


Рисунок 3.4.2.13 – Силикатные включения во время обработки на УВД, непрерывной разливке и затвердевании (плавка 205208)

Алюминатные включения, представлены сложными оксидными включениями, содержащими алюминаты кальция различного стехиометрического состава $m(\text{CaO}) \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3)$, а также комплексные включения в основе содержащие корунд (Al_2O_3) или магнезиальную шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

После введения $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ до набора вакуума алюминаты кальция представлены сложными комплексными оксидами в основе содержащими тугоплавкую шпинель ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 T_{\text{пл}} = 2135^\circ\text{C}$) в оболочке алюмината типа СА ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$), также встречаются алюминаты более простого химического состава СА ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$). Размер включений составляет 10–20 мкм.

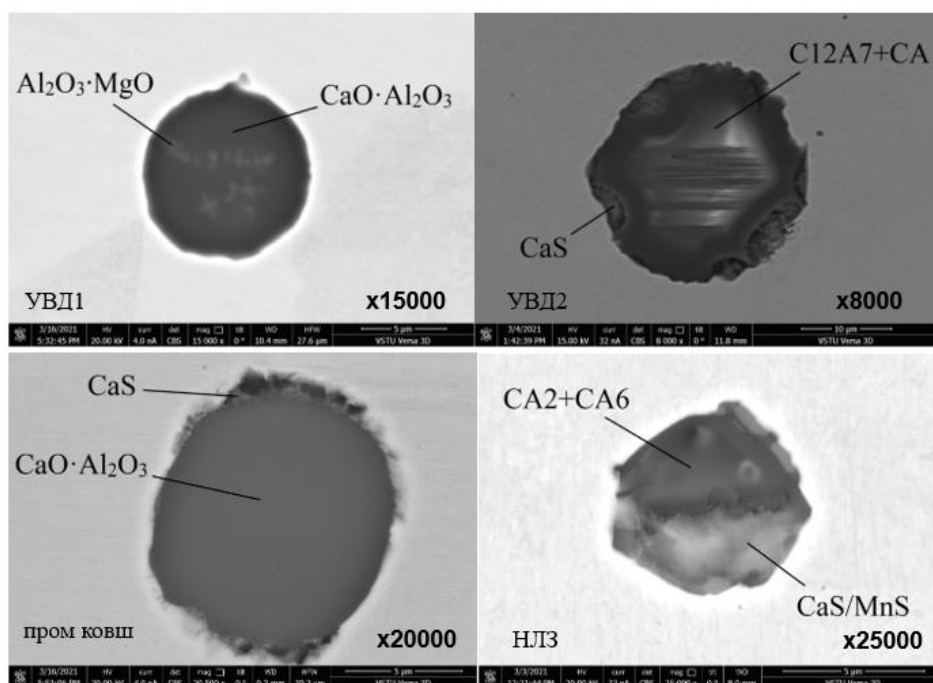


Рисунок 3.4.2.14 – Алюминатные включения во время обработки на УВД, непрерывной разливке и затвердевании (плавка 205208)

После вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ состав алюминатных включений изменяется. Алюминатные включения, модифицируются до алюминатов в основе содержащих оксид СА ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$) в легкоплавкий алюминат типа C12A7 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{пл}} = 1415^\circ\text{C}$) в оболочке данные включения содержат сульфид кальция CaS .

Во время непрерывной разливки легкоплавкие алюминатные включения удаляются, в расплаве алюминатные включения не изменяют своей формы и

состава и представлены включениями СА ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$) в оболочке CaS, а также включениями шпинели в оболочке алюмината типа СА ($T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$) и сульфида кальция.

В затвердевшей непрерывнолитой заготовке алюминаты, представлены включениями сложного химического состава, в основе содержат двойной алюминат типа СА2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{пл}} = 1750^\circ\text{C}$) + СА6 ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{пл}} = 1850^\circ\text{C}$).

При затвердевании, кроме перечисленных оксидов изменяется состав сульфидной фазы, в ее составе образуется сульфид $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}_2$. При этом размер алюминатных и оксисульфидных включений во время обработки на УВД, непрерывной разливке и затвердевании не превышает 10 мкм.

Сульфидные включения. В пробах, отобранных после введения SiBa, перед вакуумированием сульфиды представлены в виде сульфидов MnS. Сульфид кальция CaS в основном выделяется только в связанном с алюминатными включениями виде, также выделяются единичные включения CaS.

После обработки SiBa до набора вакуума, а также после вакуумирования и введения FeTi_{пров}, Al_{пров}, SiBa_{пров} и SiCa_{пров} сульфид марганца не изменяет своего фазового состава, он имеет глобулярную форму, размером не более 10 мкм.

Кроме сульфидов марганца в пробах выявлены единичные включения типа ВА ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – $T_{\text{пл}} = 1750^\circ\text{C}$) + CaS. Барий, как элемент, обладающий высоким сродством к кислороду, при наличии алюминия (введение Al_{пров}) образует оксиды типа $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, при этом кальций, который входит в состав SiBa_{пров} расходуется на образование сульфидов CaS, которые могут откладываться на стенках разливочного стакана и привести к его зарастанию. Подобная картина распределения элементов наблюдается в случае введения бария до набора вакуума и последующего введения SiCa_{пров}, плавка 205207.

Во время затвердевания непрерывнолитой заготовки сульфиды марганца имеют соответствующий состав –MnS. Единичные чистые сульфиды имеют состав $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}_2$, при этом большая часть сульфидов представлена сульфидом MnS.

В непрерывно литой заготовке изменяется состав оксисульфидной фазы в плавках 205206 и 205207 состав сульфидов в оксисульфидных включениях

представлен в основном оксидом CaS в плавке 205208 состав сульфидов в оксисульфиде представлен соединением $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}_2$.

Сульфидные включения имеют глобулярную форму располагаются в виде скоплений (цепочек) по границам первичного зерна, такое расположение связано с явлением избирательной кристаллизации, протекающей на стадии затвердевания непрерывно литой заготовки. Протяженность цепочек, выделившихся по границам зерна включений MnS, не превышает 20–30 мкм.

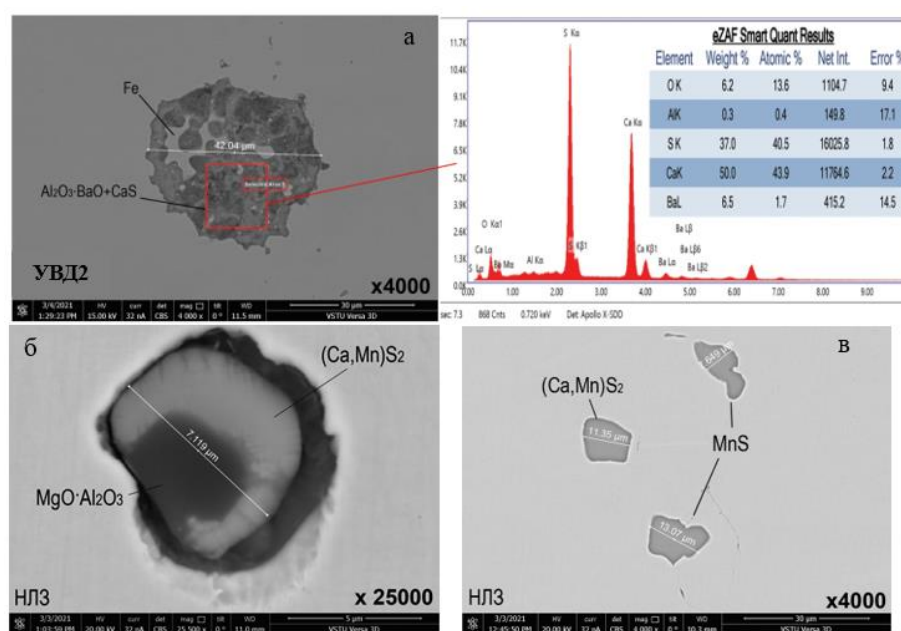


Рисунок 3.4.2.15 – Сульфидные включения на УВД, во время непрерывной разливки и затвердевания (плавка 205208)

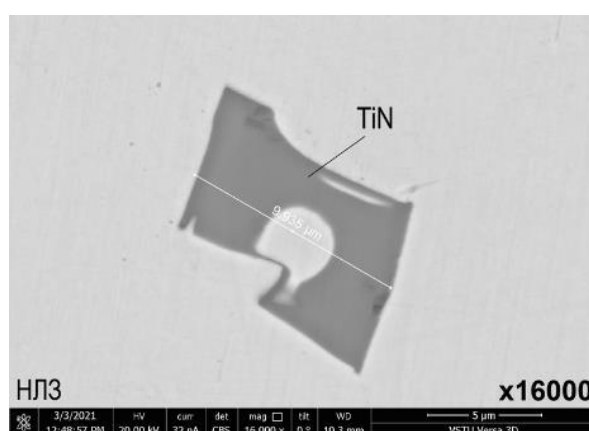


Рисунок 3.4.2.16 – Нитриды титана в затвердевшей непрерывнолитой заготовке (плавка 205208)

Нитридные включения, выявлены в пробах, отобранных после вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$, а также в пробах из промежуточного ковша и НЛЗ. Нитридные включения выделяются преимущественно в виде нитридов титана (TiN), нитриды имеют неправильную форму, расположены равномерно, размер не превышает 10 мкм. Во время разливки и затвердевания фазовый состав нитридов не изменяется, размер составляет не более 10 мкм.

3.4.2.4 Двухстадийная обработка по схеме $\text{SiBa} \rightarrow \text{вакуумирование} \rightarrow \text{Al+SiBa}$

Результаты определения фазового состава НМВ в опытной серии плавов №212632 – 212636, которая обрабатывалась по технологии с двухстадийной обработкой на УВД, представлены в таблице 3.4.2.4 и на рисунках 3.4.2.17 – 3.4.2.XX.

Силикатные включения. В начале обработки на УВД, после введения проволоки с SiBa -наполнителем силикатные включения представлены легкоплавкими двухфазными силикатами, состоящими из тридимита ($T_{\text{пл}} = 1470^\circ\text{C}$) с вкраплениями кристобалита ($T_{\text{пл}} = 1670^\circ\text{C}$), спессартита ($T_{\text{пл}} = 1195^\circ\text{C}$), а также включений анортита ($T_{\text{пл}} = 1553^\circ\text{C}$). При этом размер этих включений может достигать 90 мкм.

После вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ состав силикатных включений изменяется. Вместе с легкоплавкими силикатами (тридимит, спассартит и анортит), выделяются включения, состоящие из спессартита с вкраплениями рутила (TiO_2), а также менее легкоплавкие включения анортита ($T_{\text{пл}} = 1553^\circ\text{C}$) с вкраплениями рутила. Размер включений составляет 20 – 30 мкм.

Таблица 3.4.2.4 – Фазовый состав НМВ при обработке по схеме SiBa→вакуумирование→Al+SiBa.

Фазовый состав включений	212632			212633			212634			212635			212636			
	УВД 1	УВД 2	Пром ковш	УВД1	УВД2	Пром ковш	УВД 1	УВД 2	Пром ковш	УВД 1	УВД 2	Пром ковш	УВД1	УВД 2	Пром ковш	НЛЗ
алюминаты и оксисульфиды																
C12A7+CA+(CaMn)S ₂	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–	+	+	+
CA	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	–
CA+(CaMn)S ₂	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	+
CA+Шпинель	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–
Шпинель+ CA +(Ca,Mn)S ₂	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–
Шпинель+(Ca,Mn)S ₂	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–
силикаты																
Спессартит	+	+	–	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–	+	+	+
Спессартит+TiO ₂	–	+	+	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	–
Анортит	–	+	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	+
Корунд+анортит	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–
Тридимит+Кристобалит	+	+	+	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–
Корунд+анортит+ TiO ₂	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–	+	–	–
Анортит+Шпинель+TiO ₂	–	+	–													
сульфиды																
MnS	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
CaS	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
нитриды																
TiN	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–	+	+	–	+	+	+

Во время непрерывной разливки двухфазные включения состоящие из легкоплавкого спессартита ($3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ – $T_{\text{пл}} = 1195^\circ\text{C}$) и тугоплавкого алюмината титана ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ – $T_{\text{пл}} = 1860^\circ\text{C}$) трансформируются в легкоплавкие включения спессартита ($T_{\text{пл}} = 1195^\circ\text{C}$) с мелкими вкраплениями рутила (TiO_2 – $T_{\text{пл}} = 1840^\circ\text{C}$).

В затвердевшей непрерывнолитой заготовке тугоплавких силикатных включений не выявлено. Силикаты представлены легкоплавкими двухфазными включениями тридимит ($T_{\text{пл}} = 1470^\circ\text{C}$) + кристобалит ($T_{\text{пл}} = 1670^\circ\text{C}$) и спессартит ($T_{\text{пл}} = 1195^\circ\text{C}$) + рутил (TiO_2).

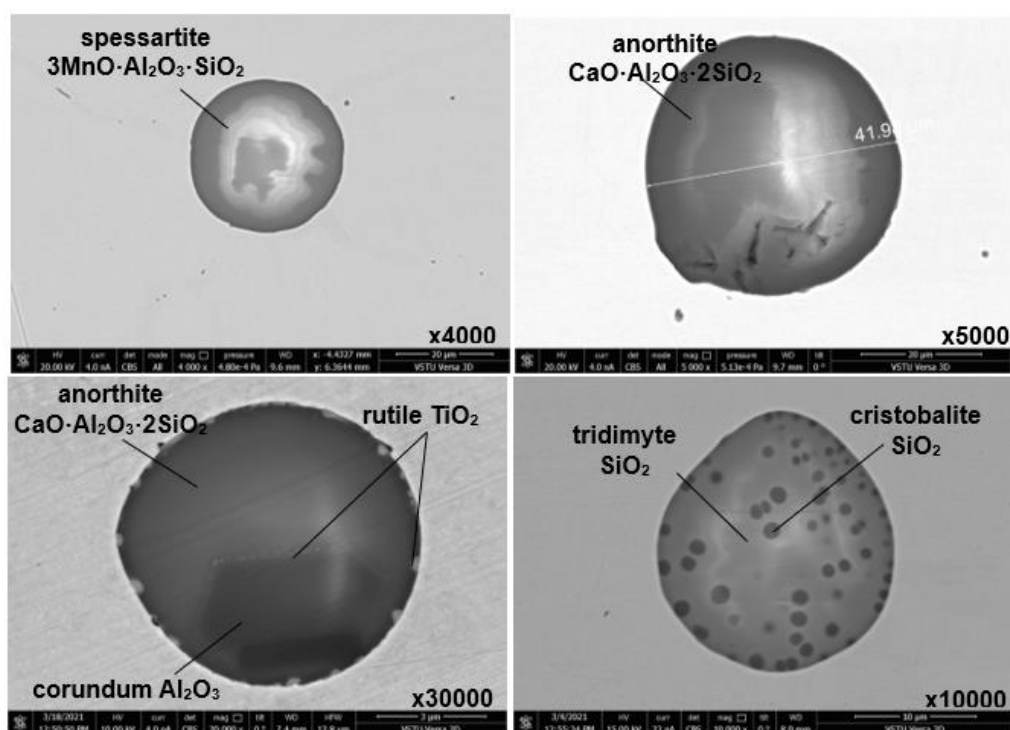


Рисунок 3.4.2.17 – Характерный вид силикатных включений
(плавки 212632-212636)

Алюминатные включения, представлены сложными оксидными включениями, содержащими алюминаты кальция различного стехиометрического состава $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, а также комплексные включения в основе содержащие корунд Al_2O_3 или магнезиальную шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

После введения $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ до набора вакуума алюминаты кальция представлены сложными комплексными оксидами типа СА ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$), размер включений составляет 20 – 40 мкм.

После вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ состав алюминатных включений изменяется. Алюминатные включения, модифицируются до алюминатов типа СА ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$) и С12А7 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{пл}} = 1415^\circ\text{C}$).

Во время непрерывной разливки легкоплавкие алюминатные включения удаляются, при затвердевании оставшиеся алюминатные включения, являются гетерогенными центрами для образования оксисульфидных включений, которые в основе содержат включения типа СА и С12А7 в оболочке $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}_2$. В пробах после вакуумирования также встречаются оксисульфидные включения шпинелей и алюминатов типа СА в оболочке $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}_2$. Размер алюминатных и оксисульфидных включений во время обработки на УВД, непрерывной разливке и затвердевании не превышает 20 мкм.

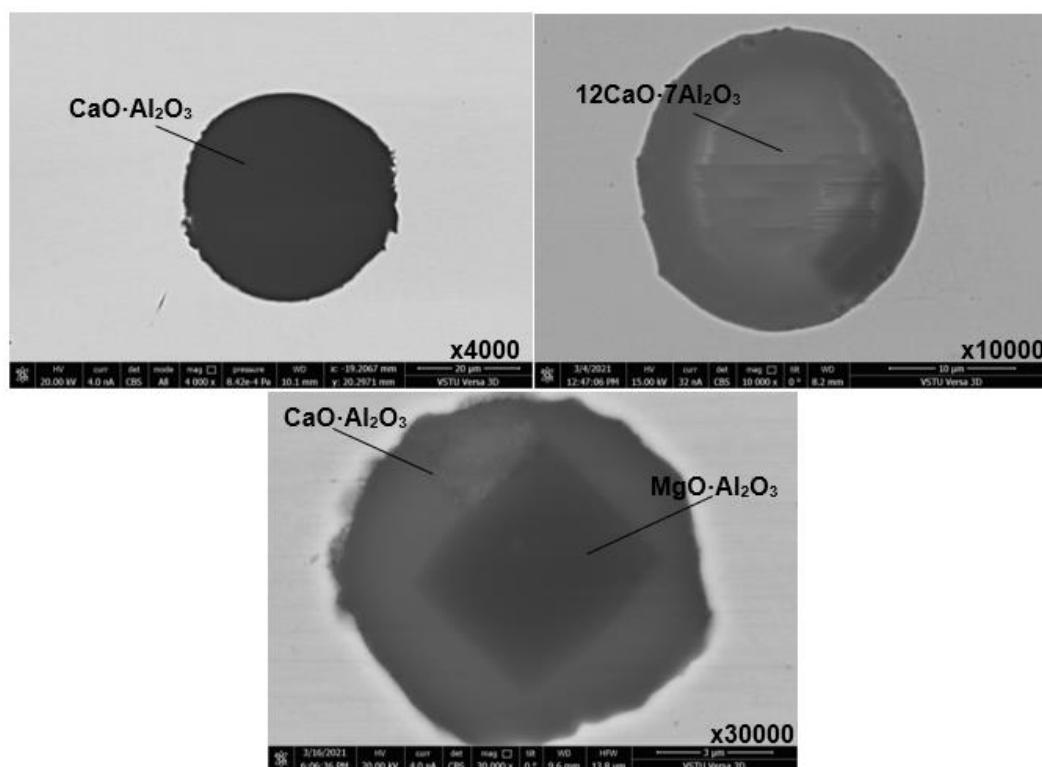


Рисунок 3.4.2.18 – Характерный вид алюминатных включений
(плавки 212632-212636)

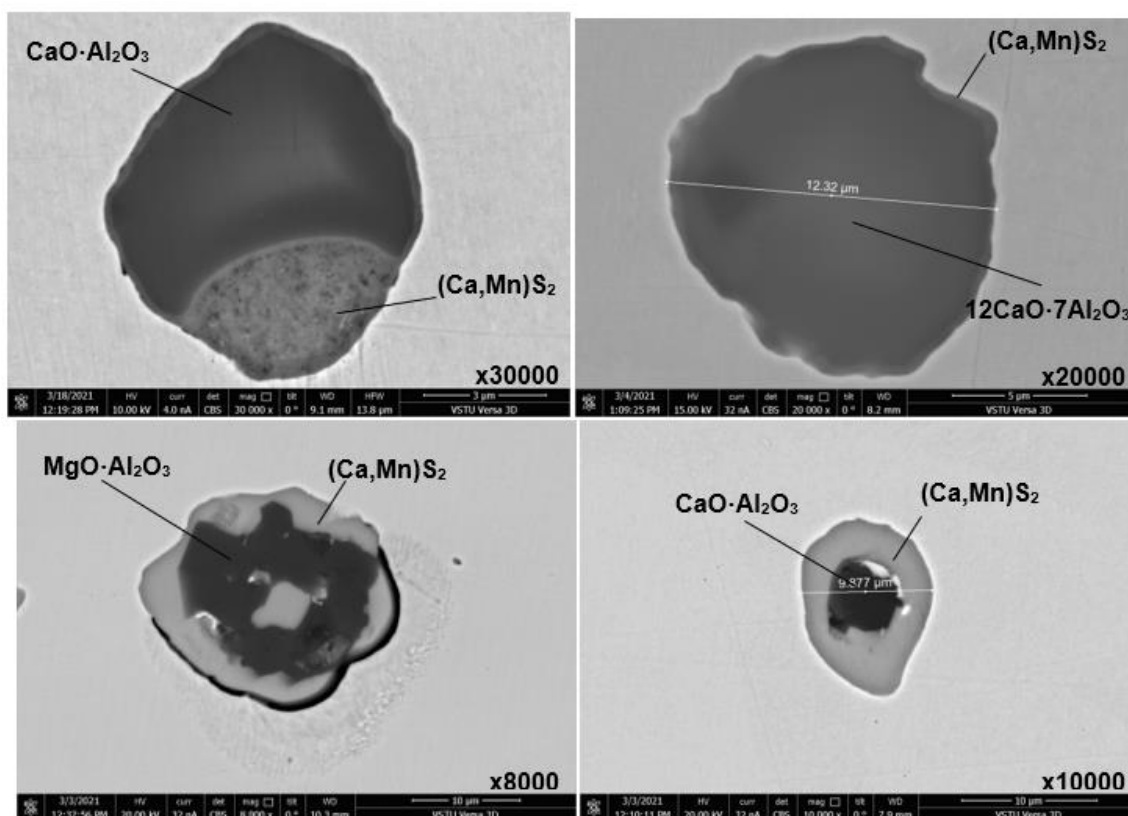


Рисунок 3.4.2.19– Характерный вид оксисульфидных включений
(плавки 212632-212636)

Сульфидные включения в пробах, отобранных после введения SiBa перед вакуумированием, представлены в виде сульфидов MnS. Сульфид кальция CaS в основном выделяется только в связанном с алюминатными включениями виде, единичных включений CaS не выявлено.

После обработки SiBa до набора вакуума, а также после вакуумирования и введения FeTi_{пров}, Al_{пров}, SiBa_{пров} сульфиды марганца не изменяют своего фазового состава, они имеют глобулярную форму размером не более 10 мкм (см. рисунок 3.4.2.20, а).

Во время затвердевания непрерывнолитой заготовки сульфиды марганца имеют состав соответствующий – MnS и (Ca,Mn)S₂, при этом большая часть чистых сульфидов представлена сульфидом MnS.

В непрерывно литой заготовке изменяется состав оксисульфидной фазы в плавках 205206 и 205207 состав сульфидов в оксисульфидных включениях

представлен в основном оксидом CaS , в плавках 212632 - 212636 состав сульфидов в окисульфиде представлен соединением $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}_2$ (см. рисунок 3.4.2.19).

Сульфидные включения имеют глобулярную форму располагаются в виде скоплений (цепочек) по границам первичного зерна.

Нитридные включения, выявлены в пробах, отобранных после вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, $\text{SiBa}_{\text{пров}}$, а также в пробах из промежуточного ковша и НЛЗ. Нитридные включения выделяются преимущественно в виде нитридов титана (TiN), нитриды имеют неправильную форму, расположены равномерно, размер не превышает 10 мкм. Во время разливки и затвердевания фазовый состав нитридов не изменяется, размер не превышает 10 мкм (см. рисунок 3.4.2.20, б).

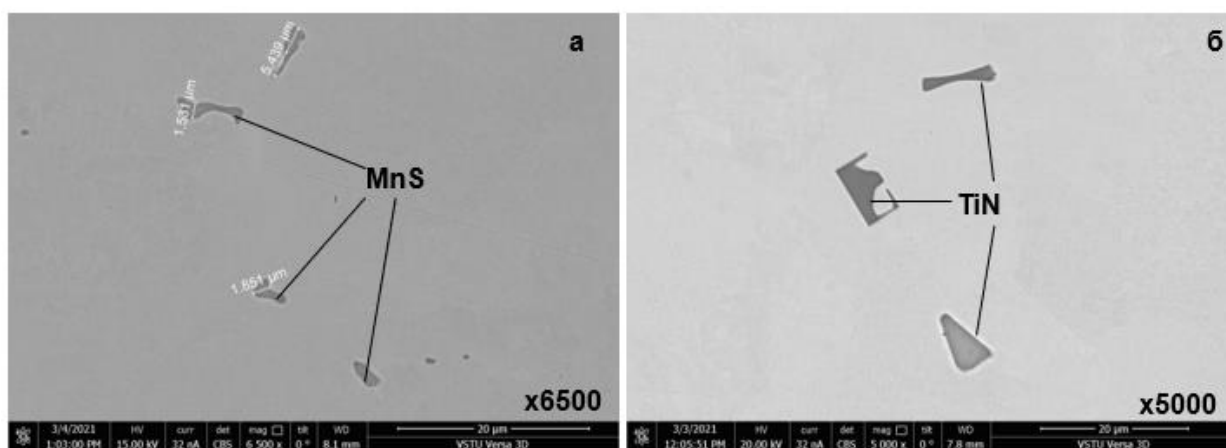


Рисунок 3.4.2.20 – Сульфидные (а) и нитридные (б) включения

3.4.3. Сравнение фазового состава включений опытных серий плавок

Силикатные включения

Обобщенные результаты сравнения фазового состава силикатных включений представлены на рисунке 3.4.3.1.

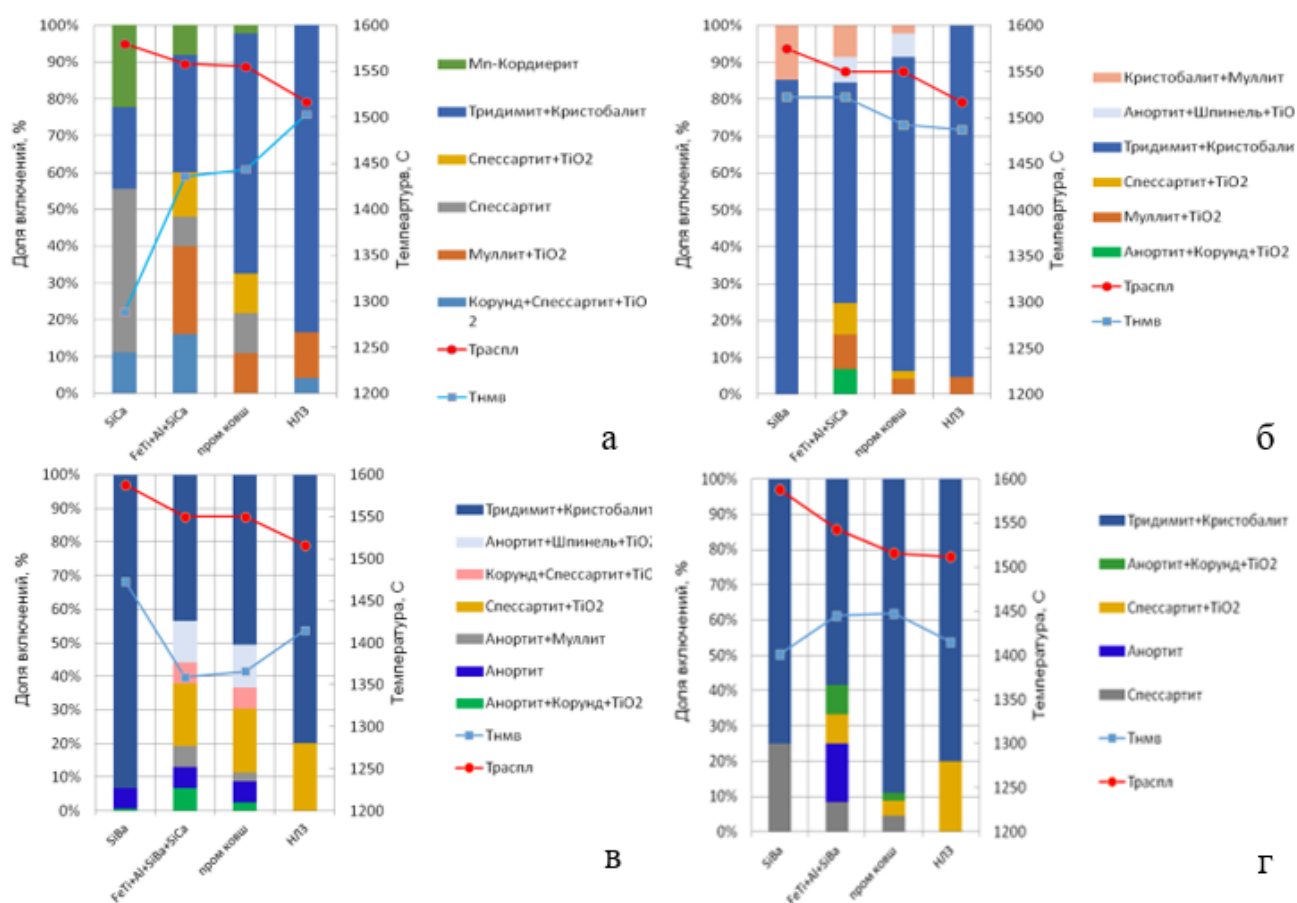


Рисунок 3.4.3.1 – Сравнение фазового состава Si-содержащих НМВ:

а – SiCa→вакуумирование→Al+SiCa; б – SiBa→вакуумирование→Al+SiCa; в – SiBa→вакуумирование→Al+SiBa +SiCa; г – SiBa→вакуумирование→Al+SiBa

Сравнение фазового состава силикатных включений показало, что после введения SiCa_{пров} до вакуумирования силикаты представлены легкоплавкими включениями, температура плавления которых не превышает 1300 °С (см. рисунок 3.4.3.1, а). После вакуумирования и введения FeTi_{пров}, Al_{пров} и SiCa_{пров}, фазовый

состав включений изменяется, образуются более тугоплавкие силикатные включения содержащие оксиды титана (TiO_2), а также тугоплавкие включения муллита ($T_{\text{пл}} = 1830^\circ\text{C}$), и корунда ($T_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$) в оболочке спессартита ($T_{\text{пл}} = 1195^\circ\text{C}$) их доля составляет около 15 – 20 % соответственно от общего количества силикатных включений. После вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$ и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$, их температура плавления увеличивается до 1450°C . Во время непрерывной разливки доля более легкоплавких силикатов уменьшается, за счет ассимиляции их шлаковой фазой промежуточного ковша. В затвердевшей НЛЗ силикаты представлены легкоплавкими двухфазными включениями (тридимит+кристаболит) доля которых 83 % от общего количества силикатов, $T_{\text{пл}} = 1470^\circ\text{C}$), а также тугоплавкими силикатными включениями муллита ($T_{\text{пл}} = 1830^\circ\text{C}$) доля которых не превышает 15 %. Температура плавления включений не превышает 1500°C что меньше температуры разливки для данной марки стали.

После введения $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ на УВД, до набора вакуума силикатные включения представлены легкоплавкими включениями в основе содержащими тридимит ($T_{\text{пл}} = 1470^\circ\text{C}$) их доля 85 % от общего количества включений, остальные 25 % составляют тугоплавкие включения кристобалита ($T_{\text{пл}} = 1723^\circ\text{C}$) и муллита ($T_{\text{пл}} = 1830^\circ\text{C}$) (см. рисунок 3.4.3.1, б). После вакуумирования и введения после вакуумирования $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$ и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$, в силикатных включениях выделяются оксиды титана (TiO_2). При этом большая часть силикатных включений представлена легкоплавкими включениями в основе содержащими тридимит ($T_{\text{пл}} = 1470^\circ\text{C}$), анортит ($T_{\text{пл}} = 1553^\circ\text{C}$) и спессартит ($T_{\text{пл}} = 1195^\circ\text{C}$) суммарно их доля составляет 85 %. Доля тугоплавких включений муллита ($T_{\text{пл}} = 1830^\circ\text{C}$) составляет около 15 %. Тугоплавкие включения корунда и шпинели находятся в жидкой оболочке легкоплавких силикатов, что способствует их ассимиляции шлаковой фазой. Во время непрерывной разливки доля тугоплавких силикатных включений уменьшается до 8 %. В затвердевшей непрерывнолитой заготовке силикатные включения представлены легкоплавкими тридимитом и спессартитом, а также тугоплавким муллитом, доля которого составляет не более 5 %. Температура

плавления этих включений ниже температуры разливки металлического расплава (см. рисунок 3.4.3.1, б).

Двухэтапная обработка $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ марки Ba17Ca9Si50 совместно с $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ приводит в начале к образованию легкоплавких силикатов тридимита ($T_{\text{пл}}=1470\text{ }^{\circ}\text{C}$) и анортита ($T_{\text{пл}}=1553\text{ }^{\circ}\text{C}$) (см, рисунок 3.4.3.1, в). После вакуумирования, введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$, фазовый состав силикатов изменяется, кроме двухфазных легкоплавких включений тримит+кристаболит, образуются включения содержащие тугоплавкие шпинели, а также силикаты с вкраплениями оксидов TiO_2 , при этом тугоплавкие составляющие включений корунд ($T_{\text{пл}}=2050\text{ }^{\circ}\text{C}$), рутила TiO_2 ($T_{\text{пл}}=1860\text{ }^{\circ}\text{C}$) и т.д. находятся в легкоплавкой оболочке, представленной соединениями анортита ($T_{\text{пл}}=1553\text{ }^{\circ}\text{C}$), тридимита ($T_{\text{пл}}=1470\text{ }^{\circ}\text{C}$) и спессартита ($T_{\text{пл}}=1195\text{ }^{\circ}\text{C}$). Средняя температура плавления силикатных включений минимальная и не превышает $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Во время последующей непрерывной разливки доля включений, содержащих тугоплавкие оксиды уменьшается, что вызвано более эффективным модифицированием тугоплавких составляющих и их ассимиляцией шлаковой фазой промежуточного ковша во время разливки. В затвердевшей непрерывнолитой заготовке силикатные включения на 80 % представлены легкоплавким тридимитом и спессартитом (см. рисунок 3.4.3.1, в). Температура плавления силикатных включений во время разливки незначительно увеличивается (не превышает $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Обработка барий содержащей лигатурой марки Ba16Ca25Si40 до вакуумирования, приводит к образованию легкоплавких силикатов тридимита 75 % ($T_{\text{пл}}=1470\text{ }^{\circ}\text{C}$) и спесартита ($T_{\text{пл}}=1553\text{ }^{\circ}\text{C}$) 25 % от общего количества силикатов (см, рисунок 3.4.3.1, г).

После вакуумирования, введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$, $\text{SiBa}_{\text{пров}}$, фазовый состав силикатов изменяется, кроме двухфазных легкоплавких включений тримит+кристаболит, образуются включения содержащие включения корунда ($T_{\text{пл}}=2050\text{ }^{\circ}\text{C}$), рутила TiO_2 ($T_{\text{пл}}=1860\text{ }^{\circ}\text{C}$) и т.д, эти тугоплавкие составляющие находятся в легкоплавкой оболочке, представленной соединениями анортита ($T_{\text{пл}}=1553\text{ }^{\circ}\text{C}$), и спессартита ($T_{\text{пл}}=1195\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Во время последующей непрерывной разливки доля включений, содержащих тугоплавкие оксиды уменьшается, что вызвано их модифицированием и последующей ассимиляцией шлаковой фазой промежуточного ковша. В затвердевшей непрерывнолитой заготовке силикатные включения на 80 % представлены легкоплавким тридимитом и 20 % спессартитом (см. рисунок 3.4.3.1, г). Температура плавления силикатных включений при двухстадийной обработке Ва-содержащей лигатурой без использования SiCa, находится в интервале 1400 – 1450 °С.

Использование SiCa_{пров} до и после вакуумирования приводит к образованию тугоплавких включений муллита в НЛЗ, доля которых не превышает 10 % от общего количества силикатных включений. Силикаты во время внепечной обработки, разливки и затвердевания представлены легкоплавкими включениями, фазовый состав которых соответствует тридимиту и спрессариту. При этом температура плавления силикатных включений увеличивается с 1300 °С (начало обработки на УВД) до 1500 °С (разливка и затвердевание НЛЗ) (см. рисунок 3.4.3.1, а).

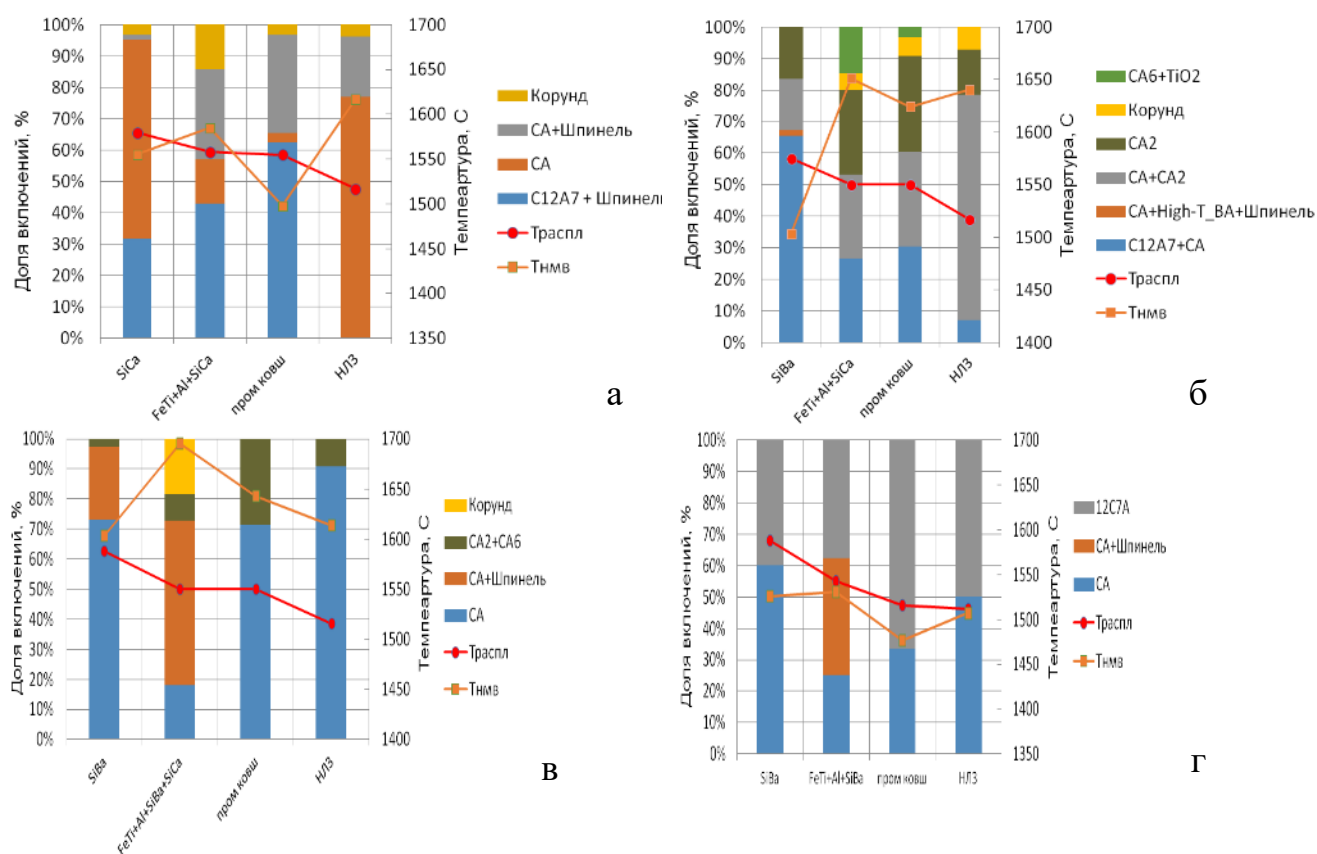
Применение SiBa_{пров} (Ba17Ca9Si50) до вакуумирования и SiCa_{пров} не исключает образования в НЛЗ тугоплавких силикатных включений (муллит с вкраплениями TiO₂), при этом их доля не превышает 5 %. Температура плавления силикатных включений во время разливки не превышает 1500 °С (см. рисунок 3.4.3.1, б).

Применение SiBa_{пров} (Ba16Ca25Si40) в процессе внепечной обработке на УВД приводит к образованию в затвердевшей НЛЗ легкоплавких силикатов: 80 % тридимит и 20 % спессартит. Изменение температуры плавления силикатных включений при двухстадийной обработке Ва-содержащей лигатурой (без использования SiCa) во время внепечной обработки и разливки более стабильна и составляет 1400 – 1450 °С.

Алюминатные включения

Обобщенные результаты сравнения фазового состава алюминатных включений представлены на рисунке 3.4.3.2.

Сравнение фазового состава алюминатных включений (см. рисунок 3.4.3.2, а) показало, что в после введения $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ до вакуумирования 95 % включений представлены алюминатами двух типов: C12A7 ($T_{\text{пл}}=1415\text{ }^{\circ}\text{C}$) – 32 %, и CA ($T_{\text{пл}}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) – 63 %. Остальные 5 % составляют тугоплавкие включения корунда ($T_{\text{пл}}=2050\text{ }^{\circ}\text{C}$). После вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$ и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$, алюминатные включения изменяют свой фазовый состав. Доля легкоплавких включений C12A7 , уменьшается до 40 %, остальные 60 % занимают тугоплавкие включения корунда – 12 %, а также двухфазные включения - шпинель в оболочке CA . Во время непрерывной разливки доля легкоплавких включений увеличивается до 60 %, при этом доля тугоплавких включений корунда уменьшается до 5 %. Увеличение количества легкоплавких C12A7 вызвано продолжающимся протеканием процессов модифицирования тугоплавких включений после ввода $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ и последующей усреднительной продувки перед передачей сталеразливочного ковша на разливку. В затвердевшей НЛЗ доля включений C12A7 уменьшается. Алюминатные включения в основном представлены однофазными включениями CA – 75 % и шпинелью в оболочке CA – 25 %. Отсутствие легкоплавких включений типа C12A7 говорит об их растворении в металлическом расплаве и ассимиляцией шлаковой фазой во время разливки. Температура плавления включений, выявленных в затвердевшей НЛЗ, составляет порядка $1620\text{ }^{\circ}\text{C}$.



а – SiCa→вакуумирование→Al+SiCa; б – SiBa→вакуумирование→Al+SiCa;
 в – SiBa→вакуумирование→Al+SiBa +SiCa; г –
 SiBa→вакуумирование→Al+SiBa

Рисунок 3.4.3.2 – Сравнение фазового состава Ca и Al содержащих НМВ

Введение SiBa_{пров} (Ba17Ca9Si50) на УВД до набора вакуума приводит к образованию легкоплавких включений C12A7 – 65 % ($T_{пл}=1415\text{ }^{\circ}\text{C}$), CA2 в оболочке CA – 20 % ($T_{пл}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) и CA2 – 15 % ($T_{пл}=1750\text{ }^{\circ}\text{C}$) (см. рисунок 3.4.3.2, б). После вакуумирования и введения FeTi_{пров}, Al_{пров} и SiCa_{пров}, алюминатные включения изменяют свой фазовый состав. Доля легкоплавких включений C12A7 уменьшается до 28 %, остальные включения представлены алюминатными включениями типа CA2 – 52 % ($T_{пл}=1750\text{ }^{\circ}\text{C}$), CA6 – 15 % ($T_{пл}=1850\text{ }^{\circ}\text{C}$) корунда – 5 % ($T_{пл}=2050\text{ }^{\circ}\text{C}$). При непрерывной разливке и затвердевании количество включений корунда и легкоплавких C12A7 уменьшается, что говорит об их растворении в металлическом расплаве или ассимиляцией шлаковой фазой во время разливки. В затвердевшей непрерывнолитой заготовке алюминатные включения в основном представлены

двухфазными включениями CA_2 в оболочке CA , при этом температура плавления включений увеличивается до $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рисунок 3.4.3.2, б).

Введение $SiBa_{\text{пров}}(Ba17Ca9Si50)$ на УВД до вакуумирования приводит к образованию однофазных включений типа CA ($T_{\text{пл}}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) и двухфазных имеющих оболочку CA ($T_{\text{пл}}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) при этом температура плавления этих включений сопоставима с температурой металлического расплава, что увеличивает возможность их удаления на данном этапе обработки. Причиной отсутствия легкоплавких включений типа $C12A7$ является их растворение, ассимиляция шлаковой фазой или их последующая трансформация в другие виды НМВ (оксисульфиды).

После вакуумирования и введения $FeTi_{\text{пров}}$, $Al_{\text{пров}}$, $SiBa_{\text{пров}}$ и $SiCa_{\text{пров}}$ состав алюминатных включений изменяется, большая часть алюминатных включений представлена тугоплавкими включениями (см. рисунок 3.4.3.2, в), доля корунда ($T_{\text{пл}}=2050\text{ }^{\circ}\text{C}$) составляет 20 %, CA_2 ($T_{\text{пл}}=1750\text{ }^{\circ}\text{C}$) – 5 %, остальное шпинель в оболочке CA ($T_{\text{пл}}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$). Высокое содержание тугоплавких алюминатных включений вызвано высоким расходом $Al_{\text{пров}}$, в сравнительных плавках (205206 и 205207) расход $Al_{\text{пров}}$ после вакуумирования составлял по 9 кг. В затвердевшей непрерывнолитой заготовке алюминаты кальция представлены $CA(T_{\text{пл}}=1600\text{ }^{\circ}\text{C})$ – 90 % и двухфазными $CA_2 + CA_6$ ($T_{\text{пл}}=1850\text{ }^{\circ}\text{C}$) – 10 %, температура плавления алюминатных включений во время разливки не превышает $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рисунок 3.4.3.2, в).

Введение $SiBa_{\text{пров}}(Ba17Ca9Si50)$ на УВД до набора вакуума приводит к образованию легкоплавких включений $C12A7$ – 65 % ($T_{\text{пл}}=1415\text{ }^{\circ}\text{C}$), CA_2 в оболочке CA – 20 % ($T_{\text{пл}}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) и CA_2 – 15 % ($T_{\text{пл}}=1750\text{ }^{\circ}\text{C}$) (см. рисунок 3.4.3.2, б). После вакуумирования и введения $FeTi_{\text{пров}}$, $Al_{\text{пров}}$ и $SiCa_{\text{пров}}$, алюминатные включения изменяют свой фазовый состав. Доля легкоплавких включений $C12A7$, уменьшается до 28 %, остальные включения представлены алюминатными включениями типа CA_2 – 52 % ($T_{\text{пл}}=1750\text{ }^{\circ}\text{C}$), CA_6 – 15 % ($T_{\text{пл}}=1850\text{ }^{\circ}\text{C}$) корунда – 5 % ($T_{\text{пл}}=2050\text{ }^{\circ}\text{C}$). При непрерывной разливке и затвердевании количество включений корунда и легкоплавких $C12A7$ уменьшается, что говорит об их

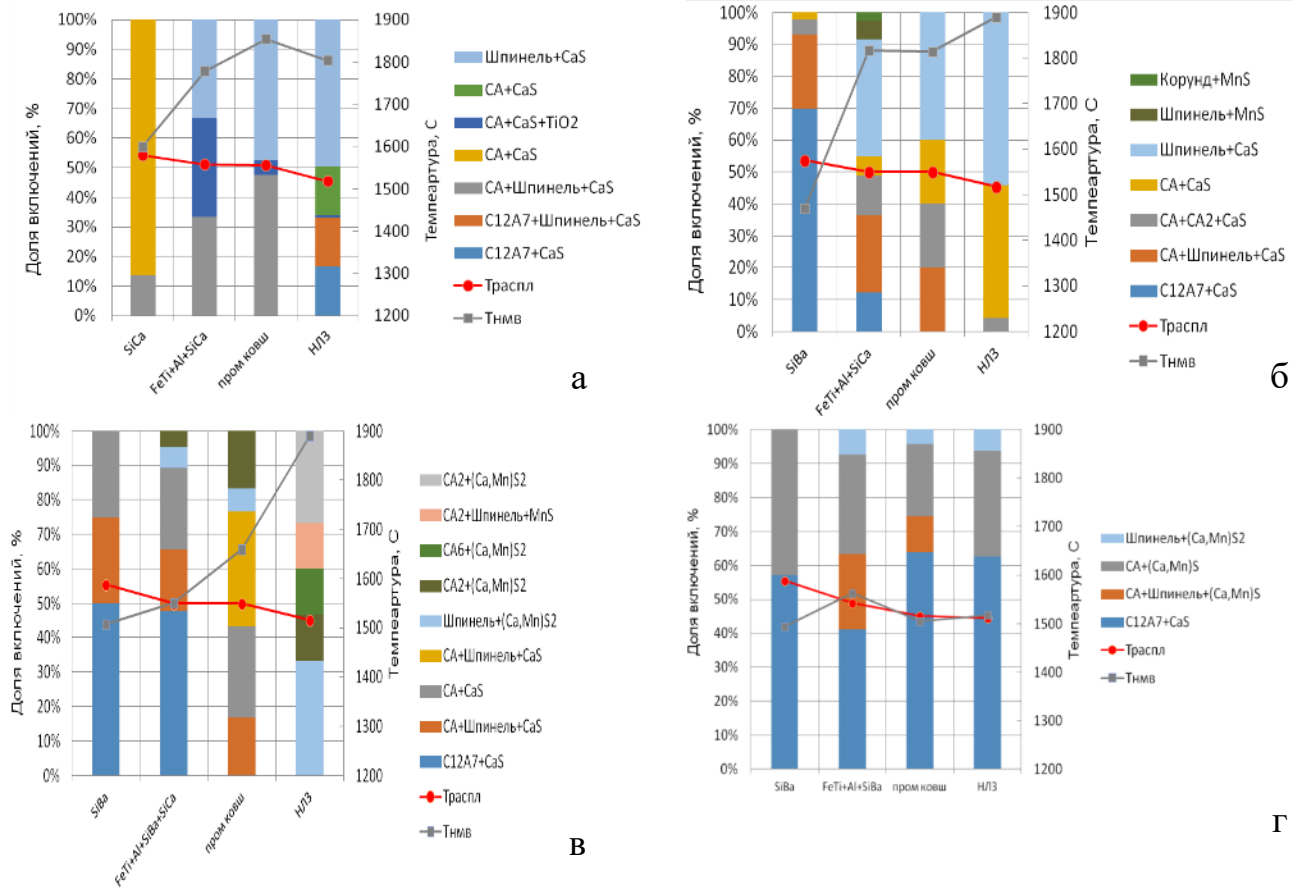
растворении в металлическом расплаве или ассимиляцией шлаковой фазой во время разливки. В затвердевшей непрерывнолитой заготовке алюминатные включения в основном представлены двухфазными включениями СА2 в оболочке СА, при этом температура плавления включений увеличивается до 1650 °С (см. рисунок 3.4.3.2, б).

Введение SiBa_{пров}(Ba16Ca25Si40) на УВД до вакуумирования, приводит к образованию однофазных включений типа СА ($T_{пл} = 1600$ °С) и 12С7А ($T_{пл} = 1415$ °С) при этом температура плавления этих включений ниже температуры металлического расплава, что увеличивает возможность их удаления на данном этапе обработки (см. рисунок 3.4.3.2, г).

После вакуумирования и введения FeTi_{пров}, Al_{пров}, SiBa_{пров} кроме перечисленных выше типов включений, образуются двухфазные включения шпинели в оболочке СА (40 %). (см. рисунок 3.4.3.2, г) тугоплавких включений корунда, СА2 и т.п. не выявлено. Во время непрерывной разливки из-за продолжающегося процесса модифицирования тугоплавкие включения модифицируются до включений типа 12С7Аи СА. В затвердевшей непрерывнолитой заготовке алюминаты кальция представлены СА ($T_{пл} = 1600$ °С) – 50 % и 12С7А ($T_{пл} = 1415$ °С) – 50 %. Температура плавления выявленных алюминатных включений на этапах обработки на УВД, во время разливки и в затвердевшей НЛЗ не превышает 1550 °С.

Оксисульфидные включения.

Обобщенные результаты сравнения фазового состава оксисульфидных включений представлены на рисунке 3.4.3.3.



а – SiCa→вакуумирование→Al+SiCa; б – SiBa→вакуумирование→Al+SiCa; в – SiBa→вакуумирование→Al+SiBa +SiCa; г – SiBa→ вакуумирование →Al+SiBa

Рисунок 3.4.3.3 – Сравнение фазового состава оксисульфидных НМВ

Сравнение фазового состава оксисульфидных включений (см. рисунок 3.4.3.3) показало, что оксисульфидные включения при обработке SiCa_{пров} до вакуумирования представлены алуминатами типа СА ($T_{пл}=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) в оболочке сульфида кальция (CaS) (см. рисунок 3.4.3.3, а). После вакуумирования и введения FeTi_{пров}, Al_{пров} и SiCa_{пров}, фазовый состав оксисульфидов изменяется, появляются включения, состоящие из шпинели ($\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) в оболочке CaS, оксида СА с вкраплениями TiO_2 в оболочке CaS. При дальнейшей непрерывной разливке происходит уменьшение включений содержащих TiO_2 и увеличению доли оксисульфидов в основе содержащих шпинель. В затвердевшей НЛЗ оксисульфидные включения представлены, не только легкоплавкими оксисульфидами их доля суммарно 32 %, оставшаяся часть представлена тугоплавкими включениями в центре содержащими шпинели и СА в оболочке CaS,

при этом температура плавления включений к концу внепечной обработки, а также во время разливки увеличивается (см. рисунок 3.4.3.3, а). Двухстадийная обработка SiCa способствует не полному модифицированию включений, при этом в расплаве на стадии разливки остаются тугоплавкие включения, которые являются центрами для образования включений CaS, что приводит к зарастанию сталеразливочного тракта при непрерывной разливке.

Использование SiBa_{пров} до вакуумирования приводит к образованию легкоплавких оксидов C12A7 на которых выделяется сульфидная фаза CaS (см. рисунок 3.4.3.3, б). После вакуумирования доля оксисульфидов типа C12A7+CaS уменьшается, при этом количество оксисульфидов с тугоплавкой основой (шпинель и СА) увеличивается. Во время разливки включения типа C12A7+CaS исчезают, за счет их растворения или ассимиляцией шлаковой фазой, при этом увеличивается доля оксисульфидов с тугоплавкой основой типа СА+CaS. В затвердевшей НЛЗ доля тугоплавких оксисульфидов (шпинель+CaS– 55% и СА+CaS– 40 %) суммарно составляет 95 %, по сравнению с предыдущим вариантом (обработка SiCa), данная схема модифицирования также не является эффективной, так как в расплаве остаются тугоплавкие включения, которые являются гетерогенными центрами для образования сульфидов CaS (см. рисунок 3.4.3.3, б).

Применение SiBa_{пров} до и после вакуумирования приводит к образованию легкоплавких оксидов C12A7 на которых выделяется сульфидная фаза CaS (см. рисунок 3.29в), при этом температура плавления образующихся включений ниже температуры расплава.

После вакуумирования и введения FeTi_{пров}, Al_{пров}, SiBa_{пров} и SiCa_{пров}, включения на 50 % представлены оксисульфидами с легкоплавкой основой C12A7, остальные 50 % тугоплавкие включения в основе содержащие шпинель или СА в оболочке CaS. В двух предыдущих сравниваемых схемах (см. рисунок 3.4.3.3 а и 3.4.3.3 б) на данном этапе обработки доля легкоплавких включений была минимальная или отсутствовала.

Последующая разливка приводит к ассимиляции жидких включений шлаковой фазой, в металлическом расплаве остаются тугоплавкие включения в основе содержащие шпинель или оксид СА и оболочку из сульфида CaS_2 .

В затвердевшей непрерывнолитой заготовке чистых сульфидов CaS в оксисульфидах не выявлено. Оксисульфиды представлены сульфидами MnS и $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}_2$ (см. рисунок 3.4.3.3, в).

Отсутствие чистых сульфидов CaS в составе оксисульфидов в НЛЗ, полученных с применением $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ до и совместно с $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ после вакуумирования, говорит об ассимиляции существующих включений CaS шлаковой фазой во время разливки на МНЛЗ, что уменьшает вероятность образования отложений CaS на стенках разливочного стакана.

При данной схеме обработки ($\text{SiBa} \rightarrow \text{вакуумирование} \rightarrow \text{Al} + \text{SiBa} + \text{SiCa}$) температура плавления оксисульфидных включений возрастает на стадии разливки и затвердевания (см. рисунок 3.4.3.3, в). В сравниваемых схемах температура плавления НМВ увеличивалась после проведения вакуумирования (см. рисунок 3.4.3.3, а, б).

Двухстадийная обработка SiBa с уменьшенным расходом SiCa способствует более эффективному модифицированию включений. Наличие легкоплавких включений до и после вакуумирования увеличивает вероятность их удаления во время непрерывной разливки и затвердевания. Результаты исследования показали, что использование Ва содержащей лигатуры марки Ba17Ca9Si50 не позволяет полностью провести модифицирование включений, при разливке и затвердевании остаются тугоплавкие включения, которые являются гетерогенными центрами для образования сульфидов CaS , что приводит к зарастанию полости разливочного стакана и ухудшению разливаемости стали.

Введение $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ (Ba16Ca25Si40) на УВД до вакуумирования, приводит к образованию оксисульфидных включений в основе содержащих легкоплавкие СА и 12С7А в оболочке CaS при этом температура плавления этих включений ниже температуры металлического расплава (см. рисунок 3.4.3.3, г).

После вакуумирования, $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al}_{\text{пров}}$ и $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ кроме перечисленных выше легкоплавких типов включений, образуются тугоплавкие включения шпинели в оболочке $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}_2$ (8 %). (см. рисунок 3.4.3.3, г), при этом температура плавления включений увеличивается до 1560 °С.

Во время непрерывной разливки, из-за продолжающегося процесса модифицирования, тугоплавкие оксидные включения модифицируются и образуются включений типа $12\text{C7A} + (\text{Ca},\text{Mn})\text{S}_2$ и $\text{CA} + (\text{Ca},\text{Mn})\text{S}_2$.

В затвердевшей непрерывнолитой заготовке оксисульфиды представлены САВ оболочке $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}_2$ и 12C7A в оболочке $(\text{Ca},\text{Mn})\text{S}_2$. Доля тугоплавких включений не превышает 10 % (см. рисунок 3.4.3.3, г). Температура плавления выявленных включений во время разливки и в затвердевшей НЛЗ не превышает 1550 °С.

Сравнение различных схем обработки показало, что применение Ва-содержащей лигатуры марки Ва16Са25Si40 позволяет провести более эффективное модифицирование НМВ. При данной схеме обработки ($\text{SiBa} \rightarrow \text{вакуумирование} \rightarrow \text{Al} + \text{SiBa}$) температура плавления оксисульфидных включений минимальная при этом во время разливки и затвердевания уменьшается и не превышает 1550 °С (см. рисунок 3.4.3.3, г), в сравниваемых схемах температура плавления НМВ после внепечной обработки, а также во время разливки увеличивается до 1800 – 1900 °С (см. рисунок 3.4.3.3, а,б,в).

Отсутствие чистых сульфидов CaS в составе оксисульфидов в НЛЗ, полученных с применением $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ марки Ва16Са25Si40 до и после вакуумирования, говорит об ассимиляции существующих включений CaSшлаковой фазой во время разливки на МНЛЗ, что уменьшает вероятность образования отложений CaS на стенках разливочного стакана.

Сульфидные и нитридные включения.

Обобщенные результаты сравнения фазового состава сульфидных и нитридных включений представлены на рисунке 3.4.3.4.

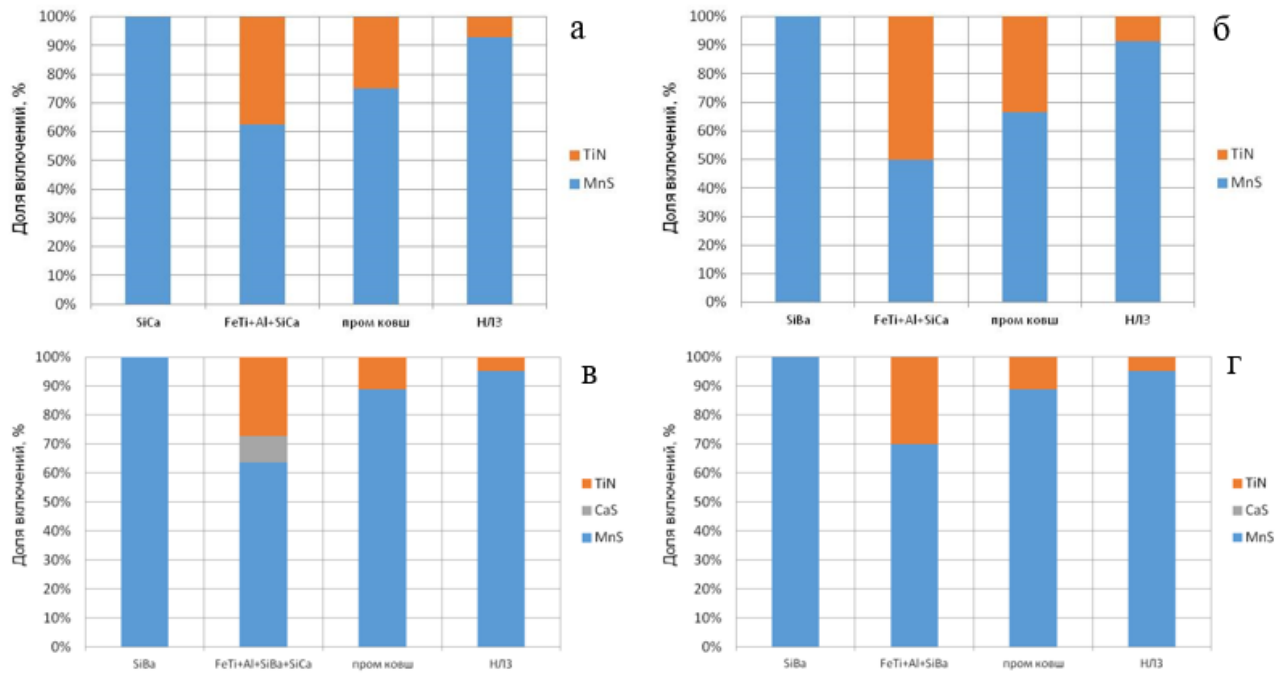


Рисунок 3.4.3.4 – Сравнение фазового состава сульфидных и нитридных НМВ:
 а – SiCa→вакуумирование→Al+SiCa; б – SiBa→вакуумирование→Al+SiCa; в – SiBa→вакуумирование→Al+SiBa +SiCa; г – SiBa→ вакуумирование →Al+SiBa

На всех стадиях передела сравниваемых плавов в свободном виде выявлены только сульфиды MnS. Сульфиды кальция CaS выделяются только в связанном с алюминатными включениями виде. Сульфиды марганца не изменяют своего фазового состава на всех этапах выплавки стали С45Е сравниваемых плавов. На этапах выплавки и разлива MnS имеет глобулярную форму размером не более 10 мкм.

Во время затвердевания сульфид марганца сохраняет свой состав. При этом изменяется его форма и размер, сульфиды марганца приобретают вид пленочных включений, образовавшихся в результате избирательной кристаллизации на стадии затвердевания. Размер пленочных включений MnS по сравнению с пробами из агрегатов внепечной обработки увеличивается и достигает 30–40 мкм.

В плавке 205208 в пробах, отобранных после вакуумирования и добавления FeTi_{пров}, Al_{пров}, SiBa_{пров} и SiCa_{пров} выявлены единичные сульфиды CaS, в последующих пробах из промежуточного ковша и НЛЗ свободных сульфидов CaS не обнаружено (см. рисунок 3.4.3.4). Свободный CaS в центре содержит остатки

выкрошенного включения $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рисунок 3.4.2.15). Выявленный тип включения с барием может служить доказательством влияния бария как модификатора. Наличие бария в металлическом расплаве после проведения операции вакуумирования, привело к модифицированию им включений корунда, при этом Ca (из $\text{SiBa}_{\text{пров}}$) расходуется на образование соединения CaS . Подобную картину влияния бария можно увидеть в пробах, отобранных после вакуумирования (см. рисунок 3.4.2.9). Барий взаимодействует с включениями корунда с образованием тугоплавкого соединения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ ($T_{\text{пл}} = 1750^\circ\text{C}$), после расходования Ba, происходит дальнейшая модифицирование включения Ca с образованием соединения Ca ($T_{\text{пл}} = 1600^\circ\text{C}$), оставшийся кальций расходуется на образования сульфида кальция CaS .

Форма сульфидного включения (см. рисунок 3.4.2.15, а) показывает, что данное включение в момент отбора пробы находилось в жидком состоянии, об этом говорят прослойки Fe в полости включения, данный тип включений в дальнейшем не был выявлен, что говорит о хорошей работе ШОС промежуточного ковша и кристаллизатора.

Все кальций содержащие включения выявлены только в виде соединения с алюминатными включениями различного стехиометрического состава.

Кроме сульфидных включений в сравниваемых плавках выявлены включения нитридов титана TiN . Данный тип включений выявлен в пробах, отобранных на УВД после введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$. Нитридные включения сохраняют свой фазовый состав во время разливки и затвердевания непрерывнолитой заготовки. При этом доля нитридных включений во время разливки, а также в затвердевшей НЛЗ уменьшается и в затвердевшей НЛЗ не превышает 10 % (см. рисунок 3.4.3.4).

3.4.4 Сравнение химического состава включений на стадиях выплавки, разливки и затвердевания

Сравнение химического состава оболочки оксисульфидных и сульфидных НМВ показало, что при использовании SiCa содержание Ca в неметаллических включениях в непрерывнолитой заготовке увеличивается и в среднем составляет 35 %. При использовании Ba содержащей лигатуры (марок Ba16Ca25Si40 и Ba17Ca9Si50) содержание Ca в оболочке оксисульфидных и сульфидных включений уменьшается и не превышает 10 %. (см. рисунок 3.31).

Анализ содержания серы во включениях показал, что её содержание возрастает до 12 % на стадии разливки (в промковше) тогда как при использовании SiBa на стадии разливки содержание серы во включениях не превышает 5 % (см. рисунок 3.31).

Увеличение содержание серы и кальция в оболочке оксисульфидных и сульфидных НМВ, способствует повышению вероятности отложения включений, содержащих CaS (оксисульфиды и оксиды) на стенках разливочного стакана. При затвердевании непрерывнолитой заготовки за счет общего увеличения сульфидов в стали в сравниваемых плавках увеличивается содержание серы во включениях до 20–25 %. При этом в случае обработки SiCa в непрерывнолитой заготовке уменьшается содержание Mn (15–20 %) во включениях и растёт содержание Ca (30–35 %). В случае использования SiBa обратная закономерность содержание Mn увеличивается до 30–35 %, Ca уменьшается до 5–10 % (см. рисунок 3.4.4.1).

Обработка SiBa способствует, увеличению содержания Mn и S и образованию сульфидов MnS, что снижает вероятность образования отложений CaS на стенках разливочного стакана и способствует улучшению разливаемости стали марки С45Е.

Барий в неметаллических включениях выявлен только в пробах, отобранных после вакуумирования. При двухстадийной обработке SiBa до и после вакуумирования его концентрация составляет в среднем 1,5 %. При одностадийной

обработке SiBa до вакуумирования его концентрация составляет в среднем 0,9 %. При дальнейшей разливке и затвердевании непрерывнолитой заготовки Ва и его соединений не выявлено, что вызвано его удалением с неметаллическими включениями из металлического расплава на стадии разливки.

Барий, в выявленных неметаллических включениях находится в виде соединения типа ВА ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $T_{\text{пл}} = 1750^\circ\text{C}$) (см. рисунок 3.4.2.9) и входит в состав комплексных оксисульфидных НМВ. При этом наружной оболочкой включений является CaS.

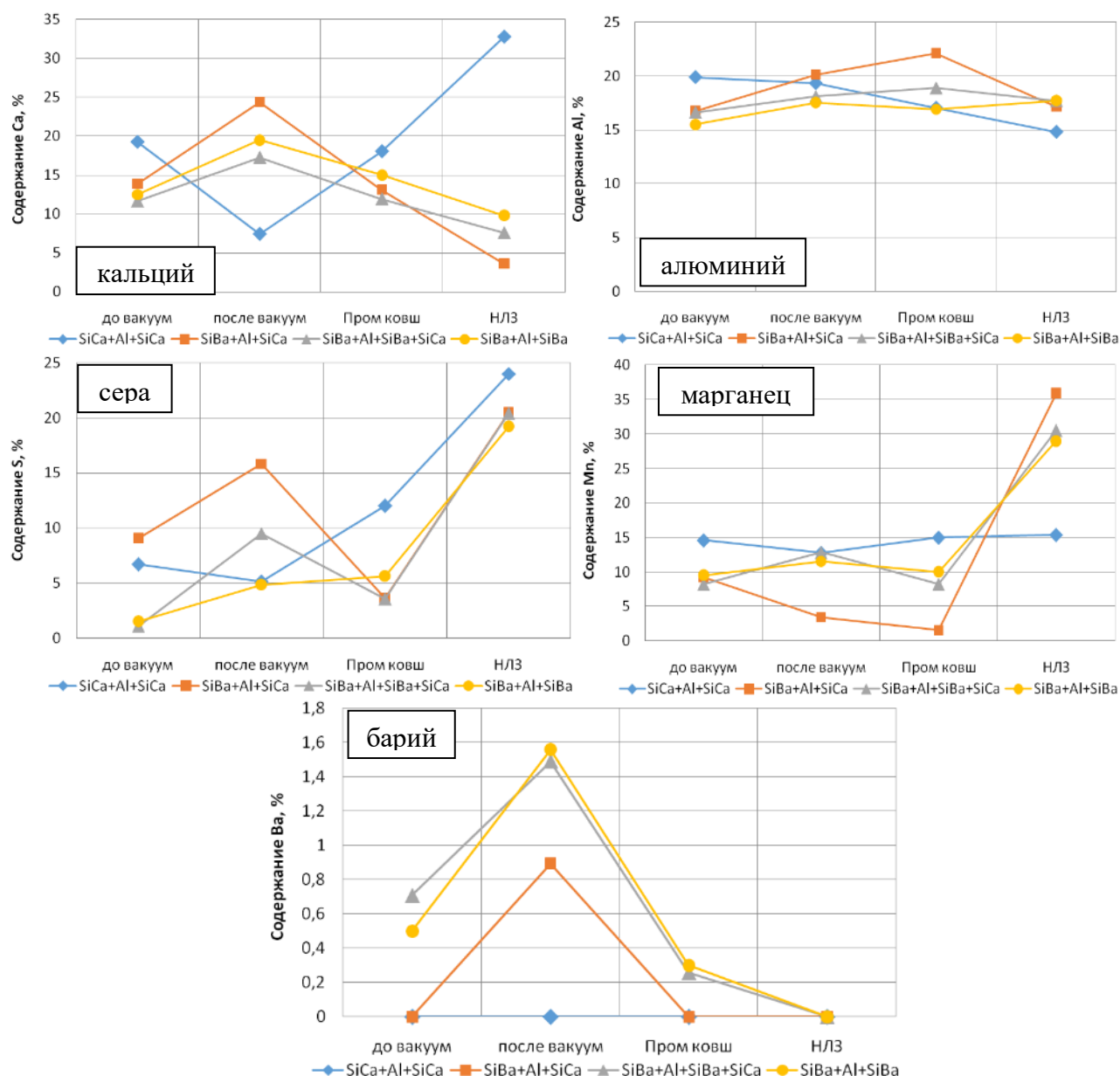


Рисунок 3.4.4.1 – Изменение химического состава НМВ в сравниваемых плавках

Сопоставление данных опытных плавок по содержанию элементов в НМВ и химическому составу стали, позволило установить, что применение барийсодержащих модификаторов способствует более качественному изменению химического состава включений, что выражается в снижении концентрации кальция в сульфидах (см. рисунок 3.4.4.1). Снижение содержания активного кальция в металле при высоком содержании серы снижает вероятность образования сульфидов CaS, что подтверждается сравнением химического состава стали на этапе разливки и увеличением доли марганца в составе неметаллических включений. Таким образом можно сказать, что обработка расплава барийсодержащим модификатором снижает вероятность образования отложений CaS на стенках разливочного стакана и способствует улучшению разливаемости стали марки С45Е.

3.4.5 Сравнение загрязненности неметаллическими включениями на этапах выплавки и разливки непрерывнолитых заготовок

Идентификация НМВ методами электронной микроскопии и определение загрязненности методами оптической микроскопии показала, что большая часть включений в рассматриваемых представлена сульфидными включениями. На этапах выплавки их доля составляет около 50 % от всех видов включений, фазовый и химический состав сульфидной фазы подробно рассмотрен в подразделе 3.4.

Анализ фазового состава и загрязненности неметаллическими включениями опытных серий плавок показал, что на начальных этапах выплавки загрязненность и фазовый состав НМВ носит одинаковый характер.

При обработке на агрегате УПК-А содержание легкоплавких силикатных включений системы $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (спессартит $3\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$, кристобалит

SiO_2 , метасиликат $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ + тридимит SiO_2) и алюминатных включений (корунд Al_2O_3 , магнезиальная шпинель $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, корунд Al_2O_3 в оболочке анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) максимальное. Последующая обработка на УПК-Б приводит к снижению загрязненности всеми видами включений.

Дальнейшая обработка на УВД с введением Са и/или Ва содержащей проволоки, приводит к изменению фазового состава и характера загрязненности неметаллическими включениями.

Обработка по схеме $\text{SiCa}_{\text{пров}} \rightarrow \text{вакуумирование} \rightarrow \text{Al} + \text{SiCa}_{\text{пров}}$, приводит к повышению количества легкоплавких силикатных включений, в пробах, отобранных после вакуумирования и вовремя непрерывной разливки, такая же картина наблюдается и при введении $\text{SiBa}_{\text{пров}}$, при чем в плавке 205208 при введении $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ и $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ в пробах после вакуумирования загрязненность легкоплавкими силикатами максимальная (см. рисунок 3.4.5.1, в). При дальнейшей разливке и затвердевании загрязненность силикатами снижается до минимальных значений.

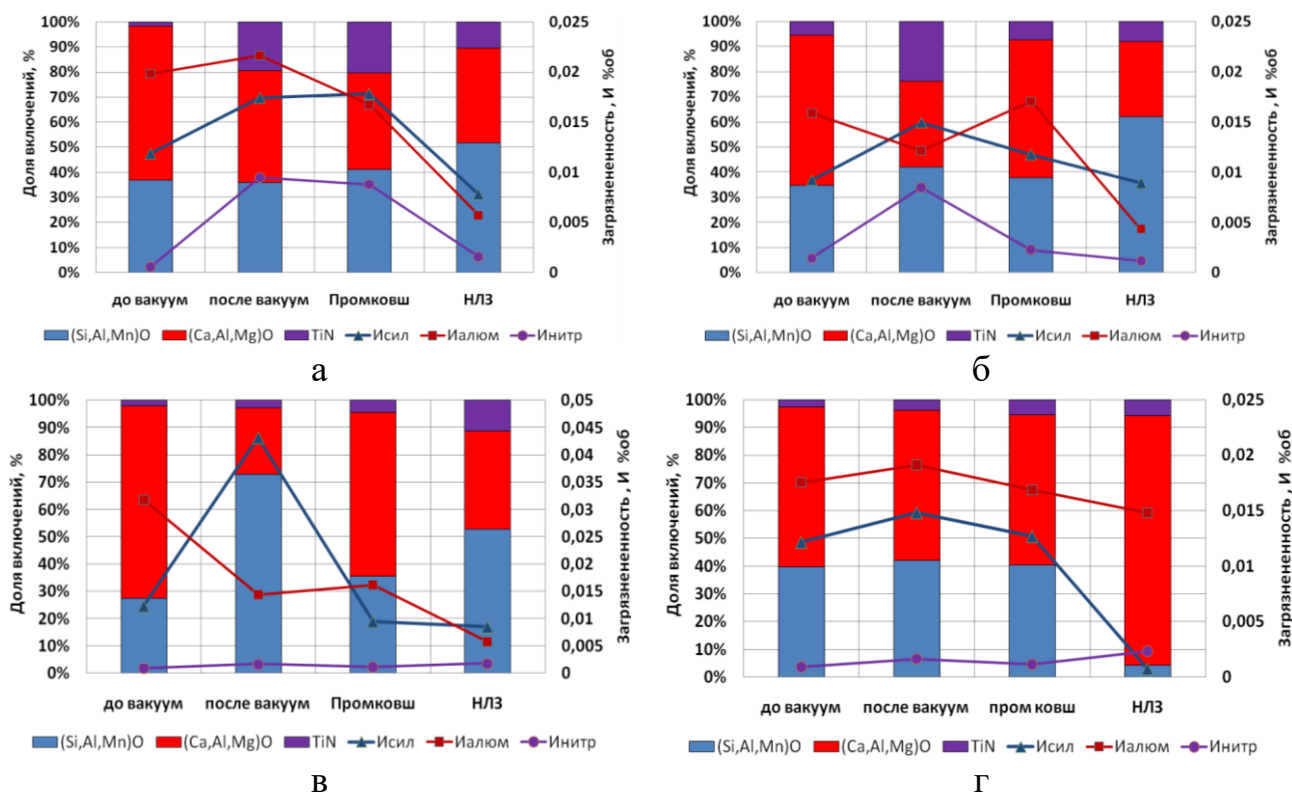


Рисунок 3.4.5.1 – Изменение типа НМВ после внепечной обработки и разливки

Обработка по схеме $\text{SiBa}_{\text{пров}} \rightarrow$ вакуумирование $\rightarrow \text{Al} + \text{SiBa}_{\text{пров}}$, приводит к увеличению содержания легкоплавких силикатных включений после вакуумирования, при этом доля легкоплавких силикатов не превышает 40 %. При последующей разливке загрязненность силикатными включениями снижается и на 1/3 радиуса НЛЗ не превышает 0,0015 % (см. рисунок 3.4.5.1, г).

Во всех сравниваемых плавках, загрязненность алюминатными включениями, в начале обработки на УВД выше, чем силикатными.

После вакуумирования и введения $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al} + \text{SiCa}_{\text{пров}}$ и $\text{FeTi}_{\text{пров}}$, $\text{Al} + \text{SiBa}_{\text{пров}} + \text{SiCa}_{\text{пров}}$, загрязненность алюминатными включениями уменьшается (см. рисунок 3.4.5.1, а,б,в) при этом изменяется их фазовый состав в пробах появляются комплексные многофазные тугоплавкие алюминатные включения. В составе алюминатных включений после обработки на УВД появляется сульфидная фаза, состоящая из CaS (обработка $\text{SiCa}_{\text{пров}}$) и $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}_2$ в плавке (обработка $\text{SiBa}_{\text{пров}}$). В процессе разливки, а также во время затвердевания непрерывнолитой заготовки загрязненность алюминатными включениями всех типов уменьшается, при этом остаются более тугоплавкие включения.

Обработка расплава Ва содержащей лигатурой марки Ba16Ca25Si40 до и после вакуумирования показала, что загрязненность алюминатными включениями на стадиях обработки на УВД находится на одинаковом уровне, при последующей разливке и затвердевании снижается до 0,015 %. При этом во всех пробах преобладает загрязненность легкоплавкими алюминатными включениями (см. рисунок 3.4.5.1, г). В затвердевшей НЛЗ 90 % включений представлены легкоплавкими алюминатами типа 12C7A (см. рисунок 3.4.3.2, г).

Сравнение загрязненности металла на 1/3 РНЛЗ показало, что загрязненность включениями различного типа при обработке $\text{SiCa}_{\text{пров}}$ и $\text{SiBa}_{\text{пров}}$ находится на одинаковом уровне (см. таблицу 3.4.5.1).

Таблица 3.4.5.1 – Загрязненность непрерывно литых заготовок неметаллическими включениями ГОСТ 1778 (метод П) (1/3 радиуса НЛЗ).

Схема модифицирования	Оксиды		Нитриды	Сульфиды
	(Si,Al,Mn)O	(Ca,Al,Mg)O	TiN	(Mn,Ca)S
	%об			
SiCa→вакуумирование→Al+SiCa	0,0094	0,0057	0,001579	0,1920
SiBa→вакуумирование→Al+SiCa	0,0089	0,0043	0,001144	0,2067
SiBa→вакуумирование→Al+SiBa +SiCa	0,0085	0,0058	0,001812	0,1811
SiBa→вакуумирование→Al+SiBa	0,0012	0,015	0,002012	0,1888

3.5. Особенности строения НЛЗ опытной серии плавок

3.5.1 Особенности распределения НМВ по сечению НЛЗ

Идентификация НМВ показала, что большая часть включений в затвердевшей НЛЗ из стали С45Е представлена сульфидами типа (Ca,Mn)S их доля составляет до 80 – 90 %, 5 – 7 % оксисульфидов, остальное приходится на оксидные (силикаты (Si,Mn,Al)O и алюминаты (Ca,Al,Mg)O) и нитридные включения (TiN).

Анализ распределения НМВ по сечению непрерывнолитых заготовок, приведен на рисунке 3.5.1.1. В сравниваемых НЛЗ распределение сульфидных включений носит одинаковый характер, содержание сульфидов увеличивается до 1/3 радиуса НЛЗ, что соответствует границе зон столбчатых и равноосных кристаллов и достигает максимума в осевой части заготовок. При этом в заготовках, полученных с использованием в качестве модификатора SiBa_{пров} (см. рисунок 3.5.1.1, б-г), распределение сульфидных включений в по сечению НЛЗ более равномерное и изменяется в пределах от 0,1 в поверхностных слоях до 0,25 %об в

осевой части. В заготовке, полученной с использованием $\text{SiCa}_{\text{пров}}$, содержание включений увеличивается с 0,1 (поверхность НЛЗ) до 0,6 % (центр).

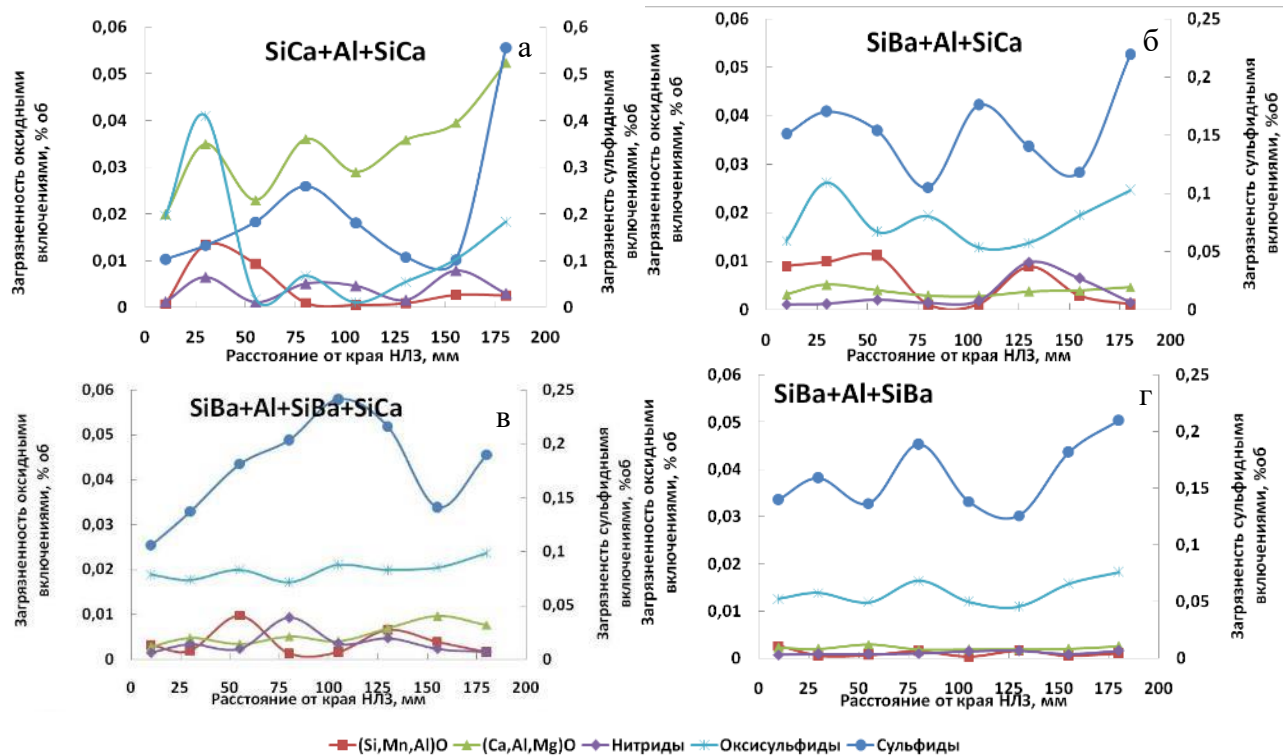


Рисунок 3.5.1.1 – Изменение загрязненности неметаллическими включениями по сечению НЛЗ из стали C45E опытных плавков

В заготовке, полученной с использованием в качестве модификатора SiCa поверхностные слои имеют высокую загрязненность оксисульфидными (алюминаты в оболочке CaS) и оксидными (преимущественно алюминатными) тугоплавкими включениями (см. рисунок 3.5.1.1, а,б). Причиной такого распределения включений в поверхностных слоях НЛЗ, являются первичные и вторичные неметаллические включения, попавшие в заготовку при непрерывной разливке, в том числе и из отложений на внутренней поверхности погружного разливочного стакана. С приближением к осевой части сравниваемых заготовок распределение содержание оксисульфидных включений увеличивается, при оксидные включения распределяются более равномерно.

При обработке SiBa с уменьшенным расходом SiCa (см. рисунок 3.5.1.1, б) и без его использования (см. рисунок 3.5.1.1, в) распределение оксисульфидных и оксидных включений по сечению НЛЗ более равномерное, чем в случае обработки с применением SiCa.

Нитриды (TiN) распределяются равномерно по сечению сравниваемых заготовок их распределение колеблется в интервале 0,001–0,01 % об.

3.5.2 Химическая неоднородность по сечению НЛЗ

Определение химического состава в пробах, отобранных по сечению непрерывнолитых заготовок из стали С45Е показало, что состав стали в различных частях НЛЗ соответствует требованиям марочника сталей АО «ВТЗ».

Анализ распределения по наиболее ликвирующим примесям (см. рисунок 3.5.2.2) показал, что распределение углерода серы и фосфора по сечению НЛЗ неравномерное. Концентрация этих примесей увеличивается при приближении к оси заготовки. При этом фактическое содержание С, Si Р находится в допустимых марочником пределах.

Расчет степени ликвации примесей (С, S, Р) (см. рисунок 3.5.2.1) показал, что ее величина в НЛЗ опытной серии плавков не превышает 10 %. В сравниваемых плавках (обработка силикокальцием) степень ликвации по углероду не превышает 10 %, сере 40 %.

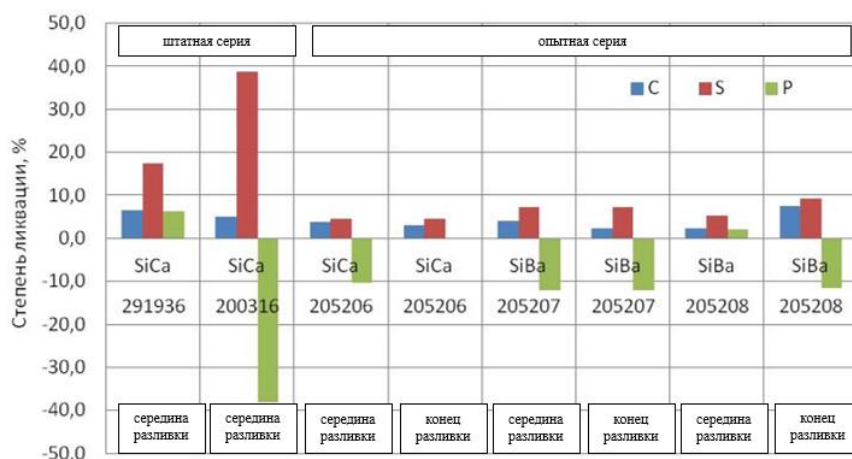


Рисунок 3.5.2.1 – Химическая неоднородность НЛЗ

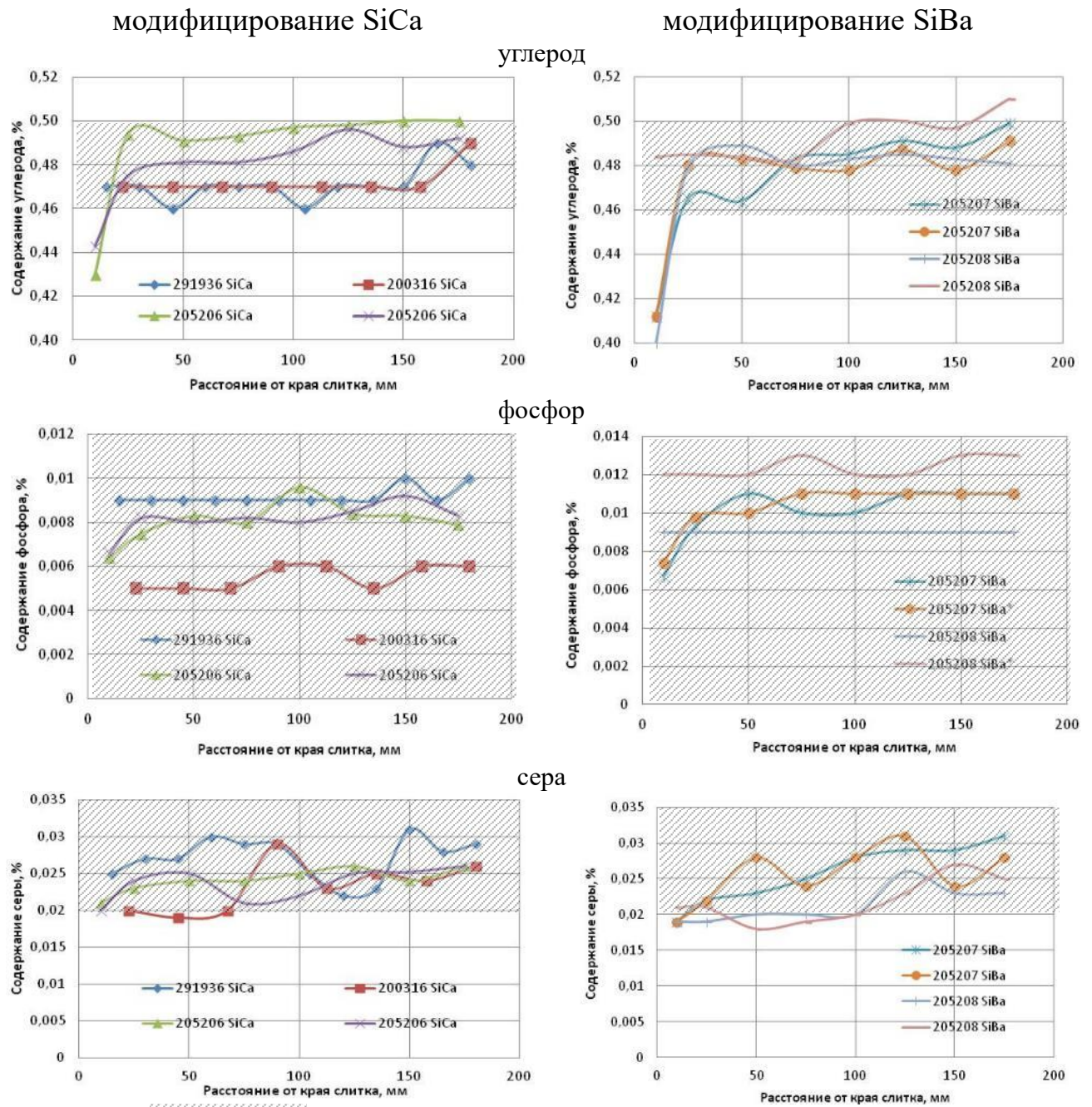


Рисунок 3.5.2.2 – Химический состав непрерывнолитой заготовки из стали С45Е

3.5.3 Оценка развития внутренних макродефектов НЛЗ по ГОСТ 10243

Оценку развития внутренних дефектов в непрерывнолитых заготовках опытной серии плавов проводили по ГОСТ 10243 [71]. Результаты приведены в таблице 3.5.3.1.

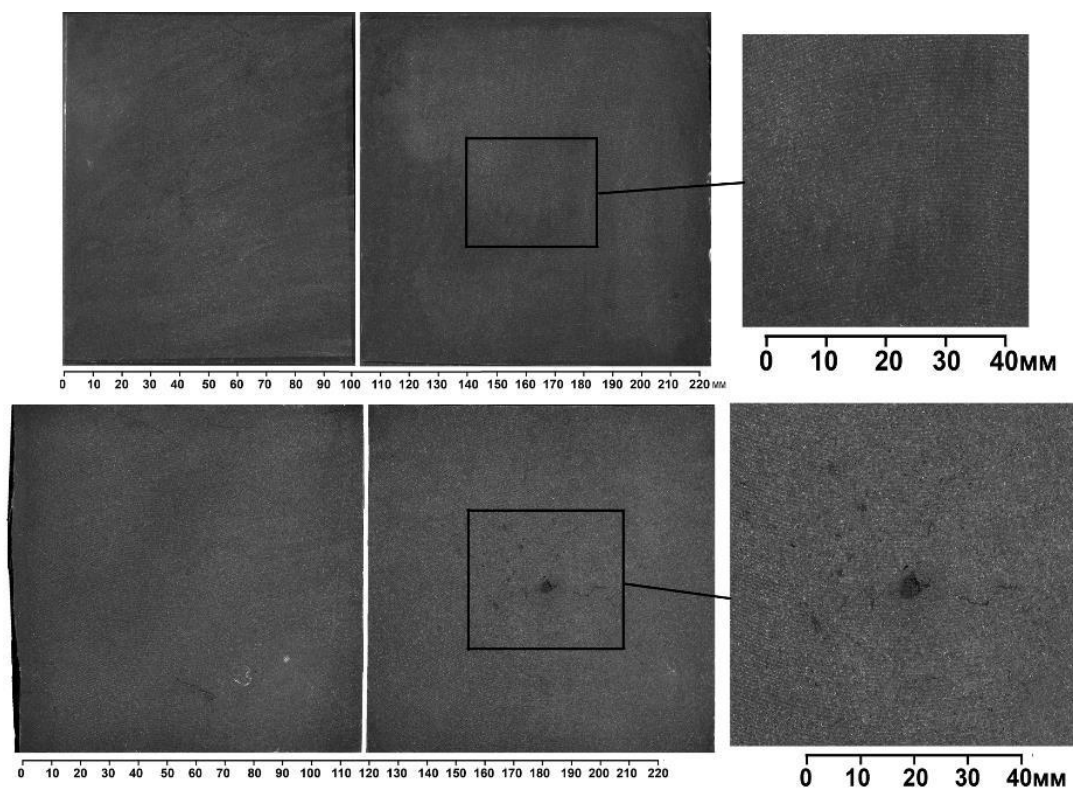
Таблица 3.5.3.1 – Результаты исследования макроструктуры непрерывнолитых заготовок из стали С45Е (ГОСТ 10243) [71]

№ плавки	Сечение	ЭМП	№ ручья/№ заготовки	Дефекты макроструктуры, балл						
				ЦП	ТН	ОПЛ	ПЛ	ЛК	ПУ	МТ
205206	360x360	нет	3/3*	0	0	0	0	0	0	0
	360x360	нет	4/4**	0	0	0	0	0	1,0	0,5
205207	360x360	нет	2/3*	0	0	0	0	0	1,5	0
	360x360	нет	1/4**	0	0	0	0	0	0	1,0
205208	360x360	нет	3/3*	0	0	0	0	0	1,0	0
	360x360	нет	4/4**	0	0	0	0	0	2,0	1,5
* - середина разливки; ** - конец разливки										

Оценка развития внутренних дефектов непрерывнолитых заготовок опытной серии плавов, показала наличие в них внутренних дефектов усадочного и ликвационного происхождения, проявляющихся на макротемплетах в виде, подусадочной ликвации и межкристаллитных трещин (см. рисунки 3.5.3.1 – 3.5.3.3).

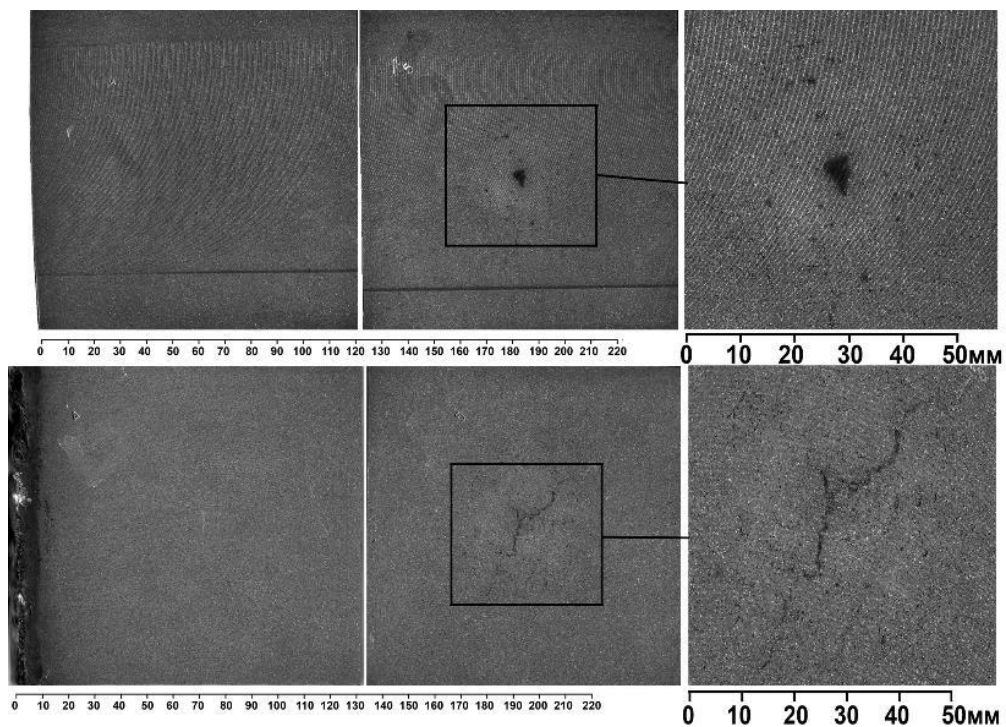
Заготовки № 4, соответствующие концу разливки имеют более развитые внутренние дефекты, при этом максимальный балл развития внутренних дефектов не превышает 2,0.

Наименее дефектными являются непрерывнолитые заготовки, соответствующие первой плавке в серии, последняя плавка в серии имеет наибольшую поражённость внутренними дефектами, при этом развитие дефектов макроструктуры находится в допустимых пределах.



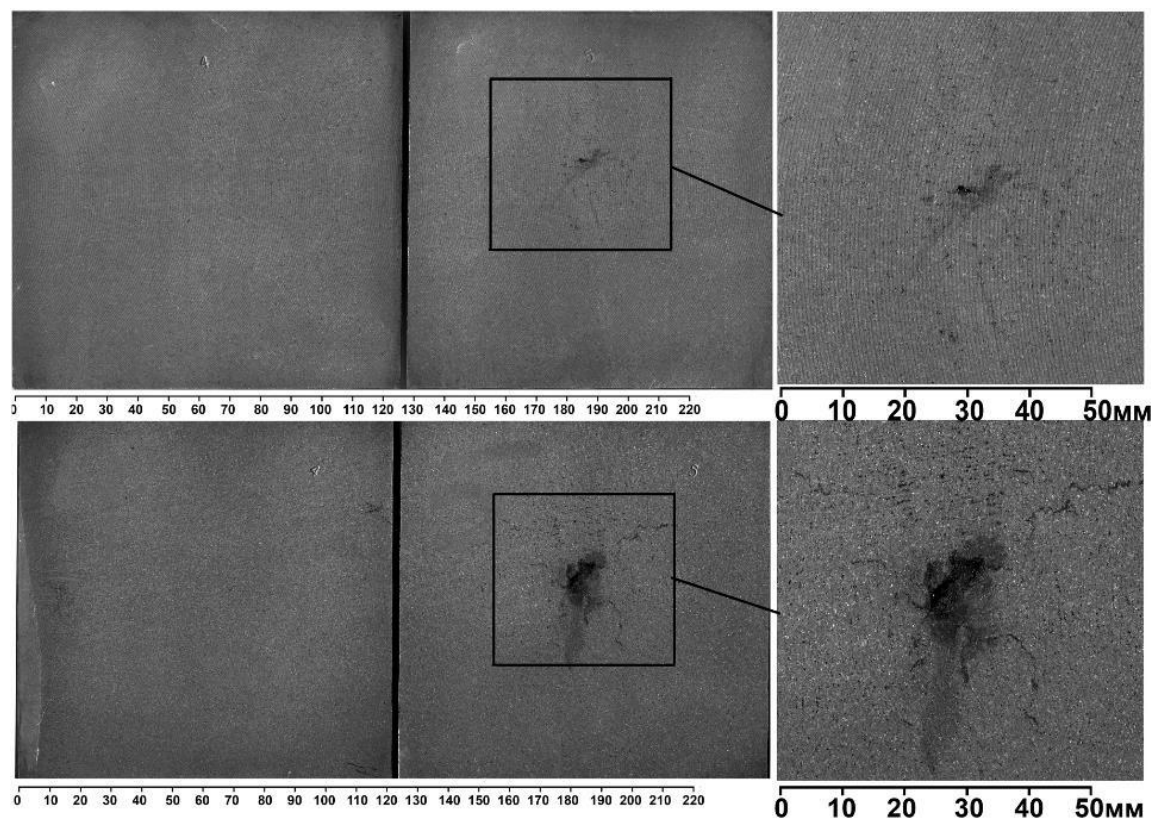
а – середина разливки; б – конец разливки

Рисунок 3.5.3.1 – Макроструктура НЛЗ пл № 205206



а – середина разливки; б – конец разливки

Рисунок 3.37 – Макроструктура НЛЗ пл № 205207



а – середина разливки; б – конец разливки

Рисунок 3.38 – Макроструктура НЛЗ пл № 205208

3.6. Сопоставление характеристик отложений после разливки серии опытных плавов с ранее полученными результатами

В процессе разливки происходит зарастание внутренней полости разливочного стакана, в результате чего нарушается стабильность непрерывной разливки. В случае использования в качестве модификатора SiCa диаметр полости стакана к концу разливки уменьшается в 3,0 раза (до 15 мм), что составляет 33 % от начального внутреннего диаметра (см. рисунок 3.6.1). Оценка толщины отложений после проведения опытной серии плавов показала, что при

использовании SiBa диаметр полости стакана к концу разливки уменьшается в 2,5 раза (до 18 мм), 40 % от диаметра внутренней полости стакана.

В сравниваемых сериях зарастание стакана носит идентичный характер. Максимальное зарастание разливочного стакана наблюдается в его верхней части, при этом с уменьшением высоты стакана диаметр канала увеличивается. В погружной части, начиная с уровня высоты, соответствующей углублению в непрерывнолитую заготовку диаметр полости стакана уменьшается.

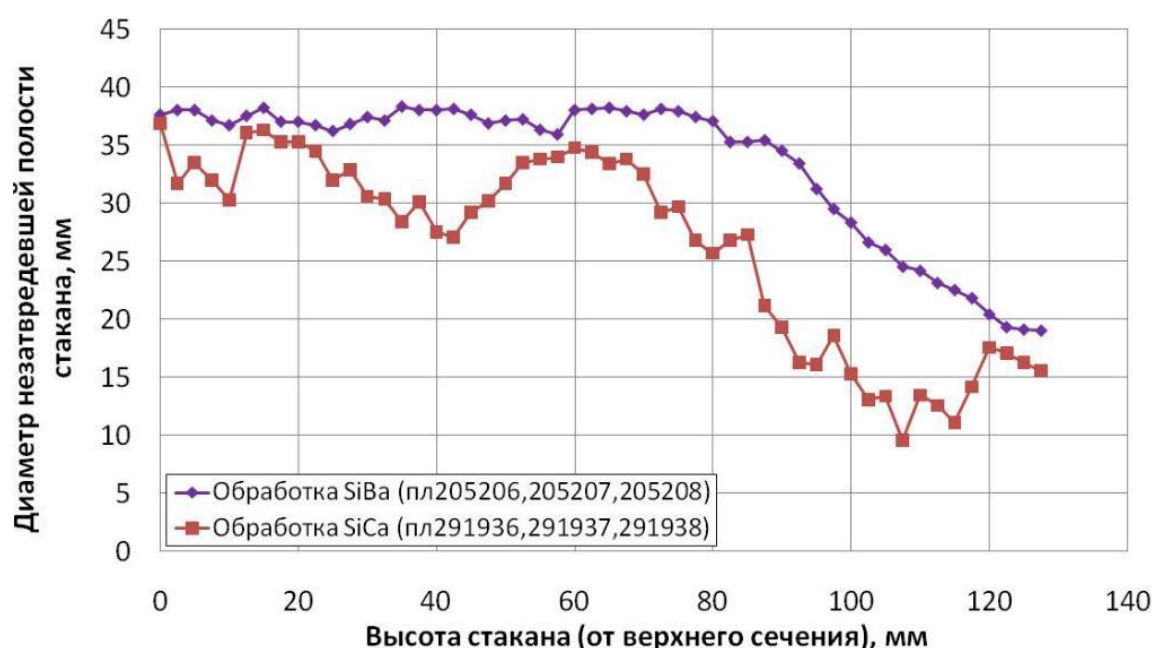
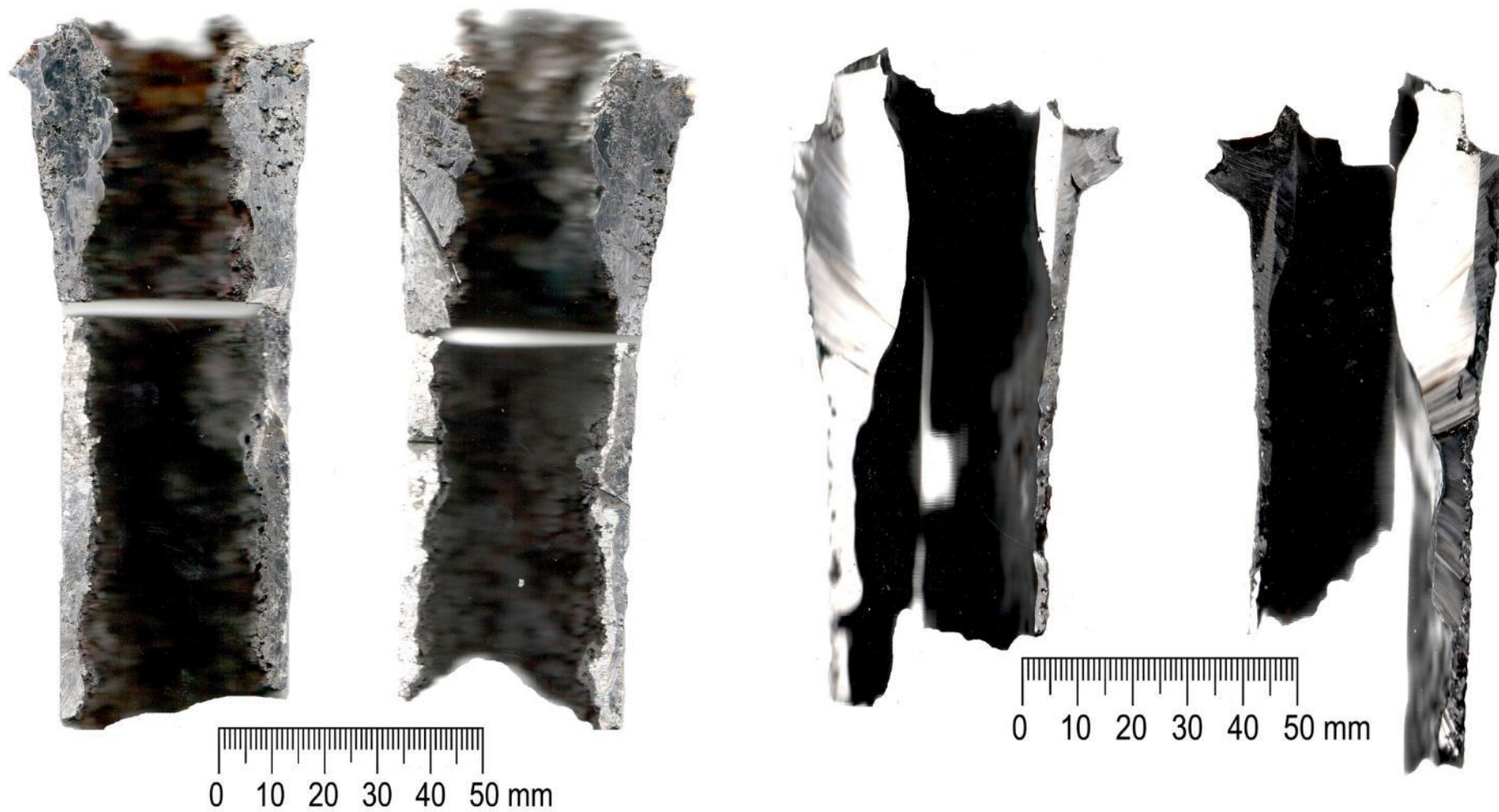


Рисунок 3.6.1 – Изменение внутреннего диаметра разливочного канала

Исследование особенностей строения отложений после опытной серии плавов, показало, что в верхней части также происходит зарастание стакана, диаметр полости уменьшается до 18 мм (см. рисунок 3.6.3), что практически сопоставимо с ранее полученными результатами по исследованию характеристик отложений после разливки стали, модифицированной силикокальцием.

Сравнение особенностей строения отложений представлено на рисунках 3.6.2 и 3.6.3.



Обработка $\text{SiCa}_{\text{пров}}$

Обработка $\text{SiBa}_{\text{пров}}$

Рисунок 3.6.2 – Поперечное сечение отложений из сталеразливочного стакана

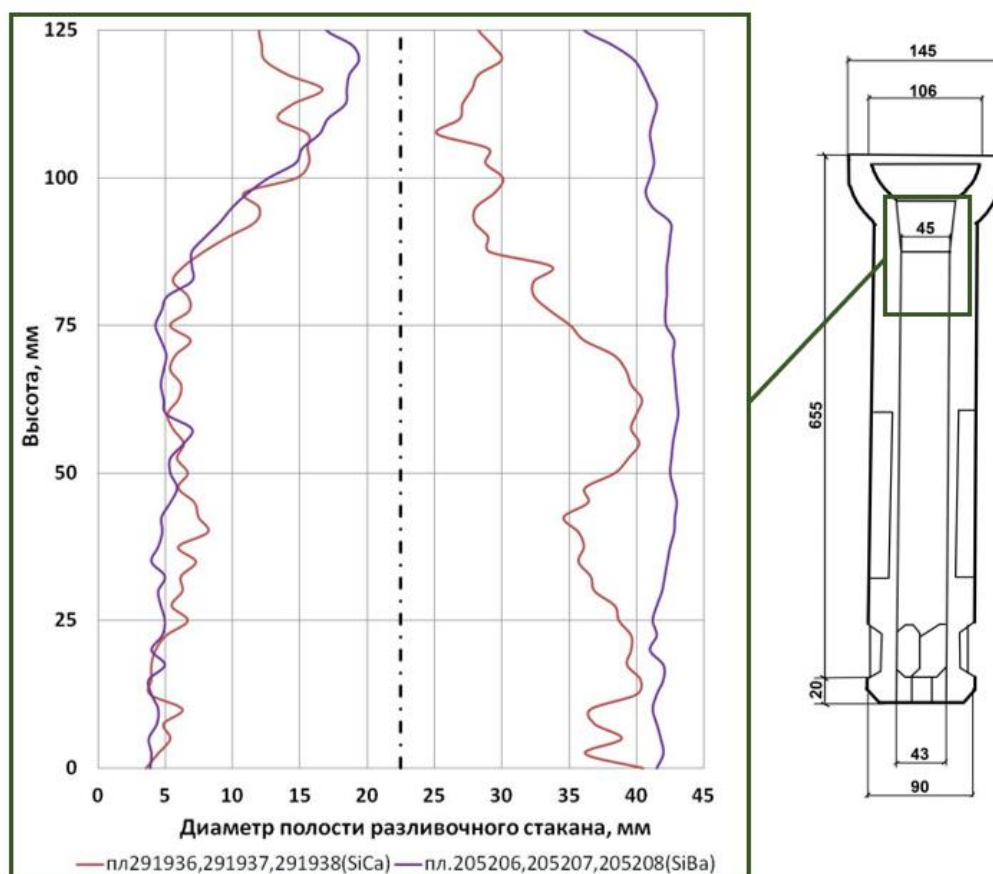


Рисунок 3.6.3 – Изменение толщины отложений по двум технологиям в верхней части внутренней полости сталеразливочного стакана

Исследование особенностей строения по сечению отложений показало, что в слоях, прилегающих к стенкам разливочного стакана, имеются скопления включений (см. рисунок 3.6.4), представленные легкоплавкими силикатными включениями типа спессартит ($3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, $T_{\text{пл}} = 1195^\circ\text{C}$) и тридимит (SiO_2 , $T_{\text{пл}} = 1470^\circ\text{C}$). Размер силикатных включений не превышает 30 мкм. Скопления силикатных включений располагаются по всему сечению отложений (во внутренних и наружных слоях), а их химический состав в различных частях отложений практически не изменяется.

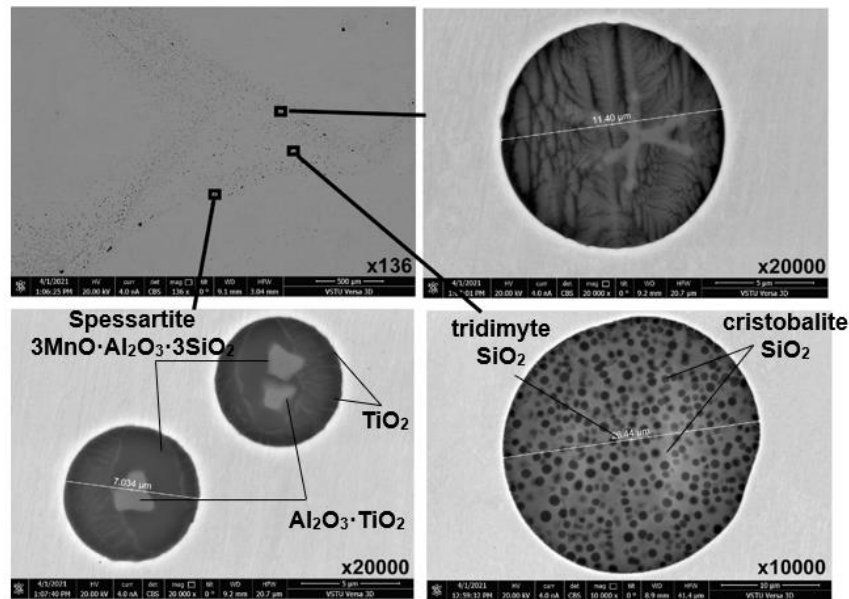


Рисунок 3.6.4 – Силикатные включения в составе отложений (обработка SiBa)

С увеличением толщины отложений в слоях, прилегающих к внутренней полости, а также на поверхности внутренней полости, появляются крупные макро- и микровключения корунда ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot T_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$) и продуктов его взаимодействия (шпинель $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot T_{\text{пл}} = 2135^\circ\text{C}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot T_{\text{пл}} = 2050^\circ\text{C}$; тугоплавкие алюминаты кальция типа $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot T_{\text{пл}} = 1750^\circ\text{C}$) (см. рисунки 3.6.7, 3.6.8).

Внутренняя поверхность отложений содержит крупные коралловые отложения (включений корунда Al_2O_3 , шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и тугоплавкого алюмината кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) (см. рисунок 3.6.7). Сравнение химического состава отложений на внутренней отложений по двум технологиям показало, что состав отложений на стенках разливочного стакана отличается. При обработке SiCa в состав отложений входят CaS, и $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и алюминаты кальция типа $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (см. рисунок 3.6.5, 3.6.7). При отливке опытной серии плавок отложения на внутренней поверхности стакана, представлены включениями Al_2O_3 , $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, включений содержащих CaS не выявлено. Сульфидные включения в отложениях присутствуют в виде единичных включений MnS. Сера частично входит в состав алюминатных включений при этом ее концентрация в них не превышает 1,0 %.

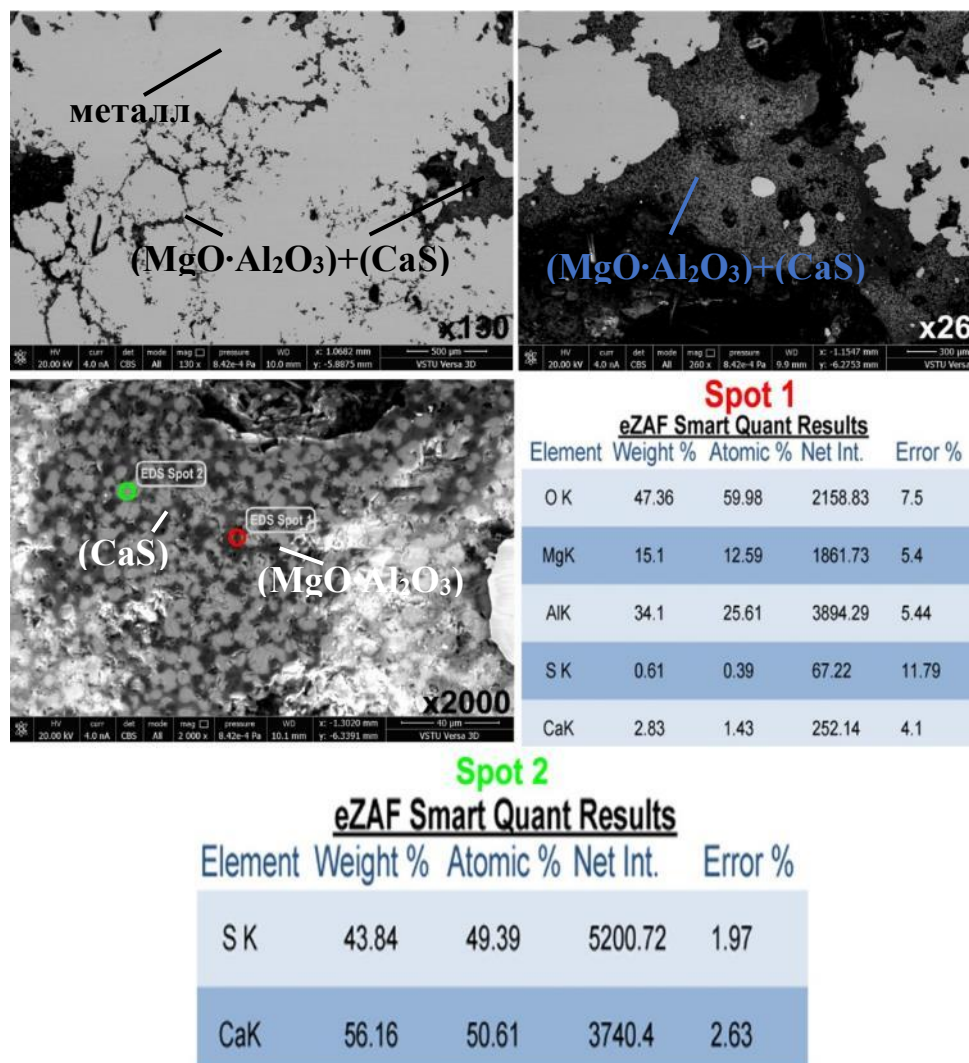


Рисунок 3.6.5 – Состав макровключений в отложениях
(серия плавок 291936, 291937, 291938 – SiCa)

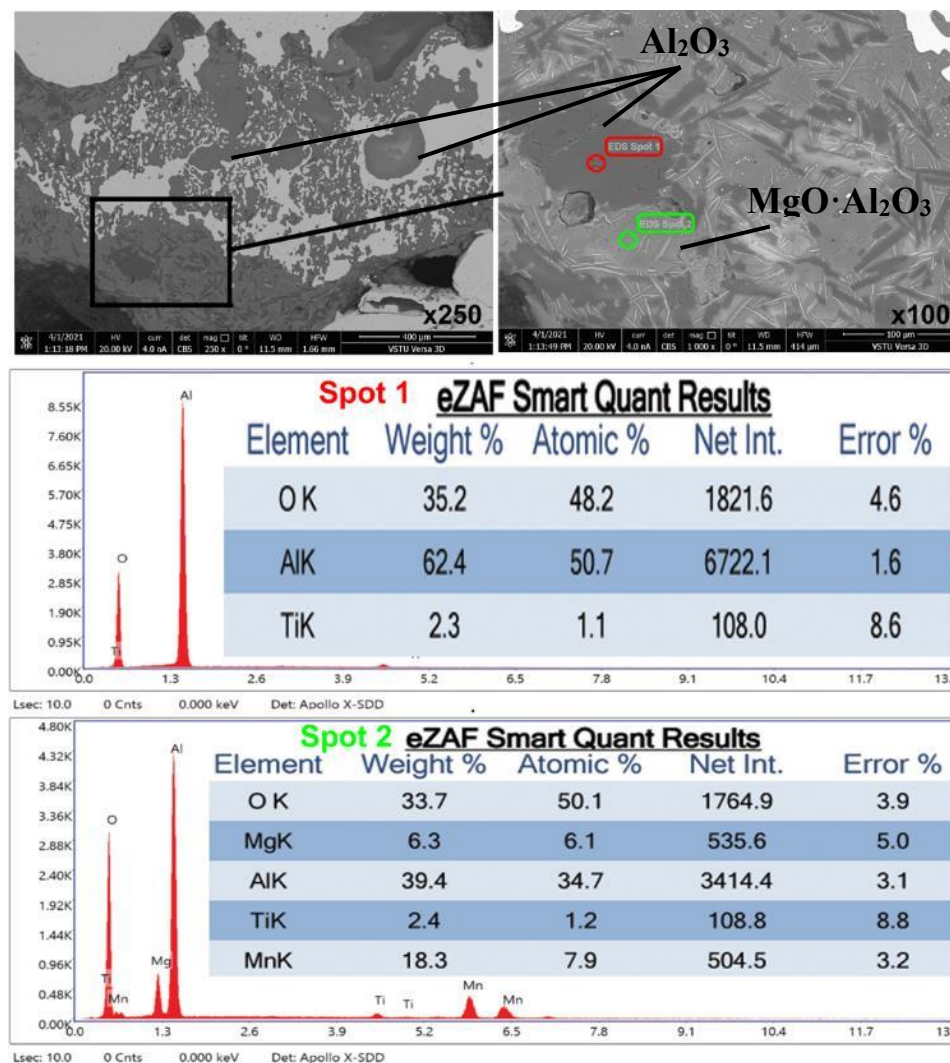


Рисунок 3.6.6 – Состав макровключений в отложениях
(серия плавок 205206, 205207, 205208 – SiBa)

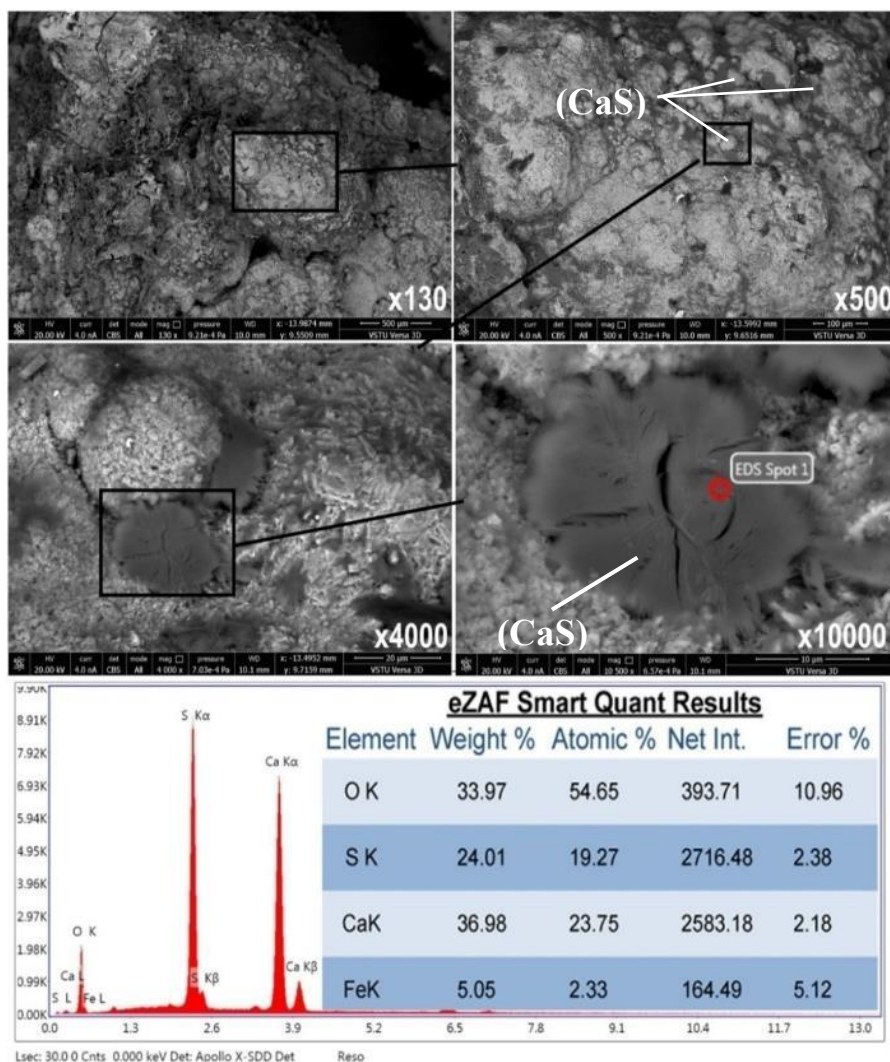


Рисунок 3.6.7 – Отложения на внутренней поверхности
(серия плавок 291936, 291937, 291938 – SiCa)

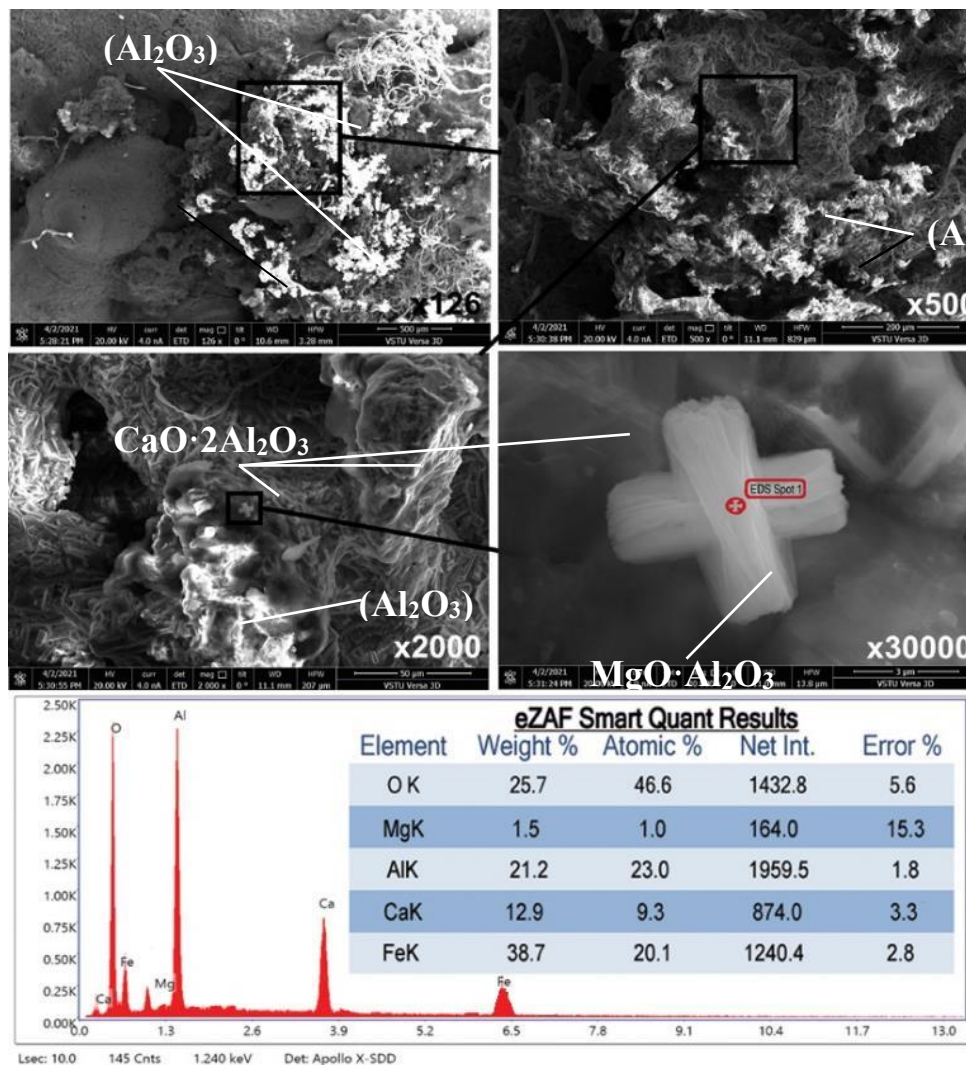


Рисунок 3.6.8 – Отложения на внутренней поверхности
(серия плавок 205206, 205207, 205208 – SiBa)

Краткие выводы по главе 3

1. Анализ передельных проб металла показал, что источником образования тугоплавких сульфидов кальция, склонных к оседанию на сталеразливочных стаканах, служит обработка расплава кальцийсодержащей проволокой марки СК-30. Вследствие присадки материала происходит частичная десульфурация стали, что является неизбежным следствием возникновения химической реакции между растворенными компонентами расплава.

2. Исследование влияния обработки расплава барийсодержащим модификатором в лабораторных условиях показало, что данный тип модификатора является эффективным с точки зрения качественного воздействия на неметаллические включения. На опытных плавках было установлено, что добавление материала в расплав приводит к снижению общей загрязненности и позволяет получать мелкие глобулярные включения, степень влияния которых на конечные свойства металлопродукции минимальна. Сопоставление полученных экспериментальных данных позволило выдвинуть гипотезу о том, что совместное применение бария и кальция в составе модификатора может приводить к снижению загрязненности серосодержащей стали НМВ, а также менять фазовый состав включений в сторону минимизации доли тугоплавких НМВ. Участие бария в процессе модифицирования может способствовать получению мелких, в среднем до 2 мкм, оксидных НМВ.

3. Промышленное опробование модификаторов с барием показало, что качество модифицирования получаемых НМВ напрямую зависит от химического состава наполнителя проволоки и технологии ввода модификатора в расплав. Установлено, что обработка модификатором марки Ba17Ca9Si50, приводит к увеличению доли легкоплавких включений, при этом алюминатные включения модифицируются до легкоплавких алюминатов типа $12\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. При этом установлено, что применение проволоки марки Ba17Ca9Si50 не позволяет

полностью модифицировать тугоплавкие неметаллические включения, что вероятно связано с недостаточным количеством кальция в составе наполнителя и, как следствие, меньшей степенью усвоения кальция расплавом. Доля тугоплавких включений $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ в затвердевшей заготовке при обработке расплава проволокой Ba17Ca9Si50 может достигать 40 % от общего количества включений. Установлено, что наибольшее влияние на морфологию НМВ оказывает модификатор следующего химического состава: Ca – 18-35 масс. %, Ba – 13-20 масс. %, Si – 35-45 масс. % (Ba16Ca25Si40). При использовании данного модификатора в стали образуются преимущественно легкоплавкие алюминаты кальция типа $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, в большей степени ассимилирующиеся сталеплавильным шлаком внепечной обработки. Образования чистых сульфидов кальция при обработке барийсодержащими проволоками не зафиксировано, сульфидные включения преимущественно представлены в виде соединений MnS, образующихся при кристаллизации металла.

Глава 4. Модифицирование стали 20ХМФБ барийсодержащим модификатором

4.1 Результаты исследования загрязненности проб стали 20ХМФБ неметаллическими включениями

Идентификация включений показала, что в пробах опытной серии плавов стали 20ХМФБ на всех этапах выплавки встречается три основных типа НМВ:

- оксидные включения в основе содержащие корунд Al_2O_3 и шпинель $MgO \cdot Al_2O_3$;
- алюминаты кальция типа $mCaO \cdot nAl_2O_3$ различного стехиометрического состава;
- легкоплавкие силикатные включения, относящиеся к системе $MnO-SiO_2-Al_2O_3$;
- сульфидные включения MnS .

Подсчет загрязненности неметаллическими включениями на различных этапах металлургического передела показал, что в сравниваемых плавках на начальных этапах обработки на УКП изменение загрязненности и состава включений является идентичным (см. рисунок 4.1).

В пробах, отобранных перед началом внепечной обработки (после выпуска из ДСП) в серии сравниваемых плавов, загрязненность включениями максимальная при этом большая часть включений представлена включениями корунда Al_2O_3 (см. рис. 4.2а, табл. 4.1) и тугоплавкими алюминатами кальция $CaO \cdot Al_2O_3$ (см. рис. 4.2б, табл. 4.1), а также сульфидами, преимущественно MnS .

Наличие такого типа включений (см. рисунок 4.2) вызвано предварительным глубинным раскислением стали на стадии выпуска из ДСП. Максимальная загрязненность оксидными и сульфидными неметаллическими включениями (см. рисунок 4.1) обусловлена отсутствием рафинирующих шлаков и

кратковременностью термовременных процессов для коагуляции, всплывания НМВ и их ассимиляции шлаковой фазой.

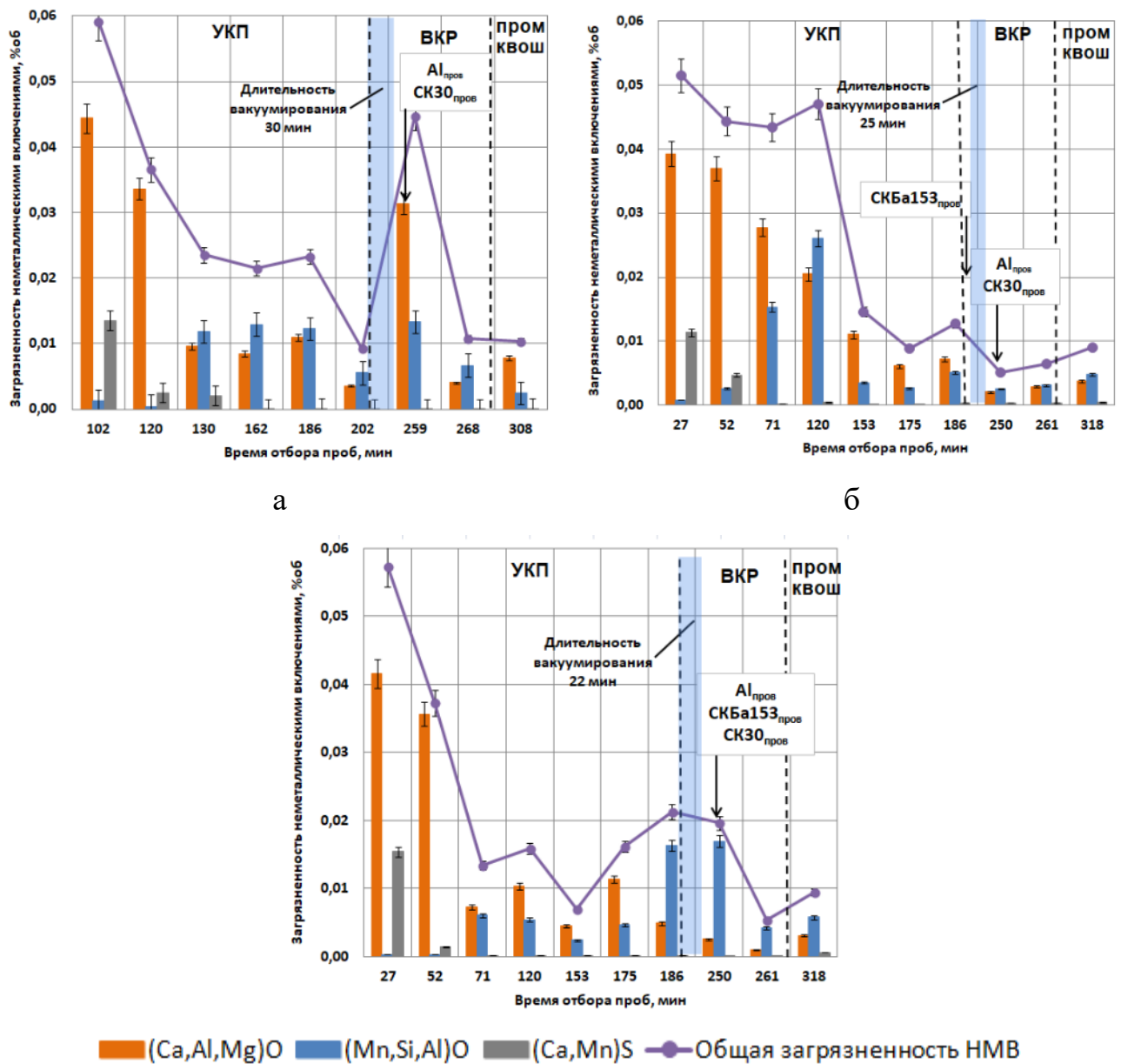
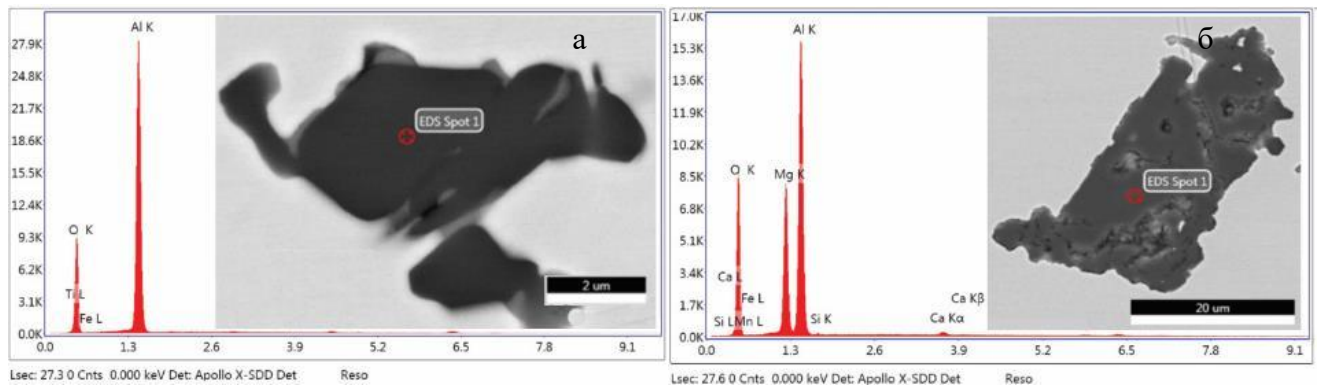


Рисунок 4.1 – Изменение загрязненности включениями во время внепечной обработки опытной серии плавки стали 20ХМФБ:

а – плавка №1; б – плавка №2; в – плавка №3

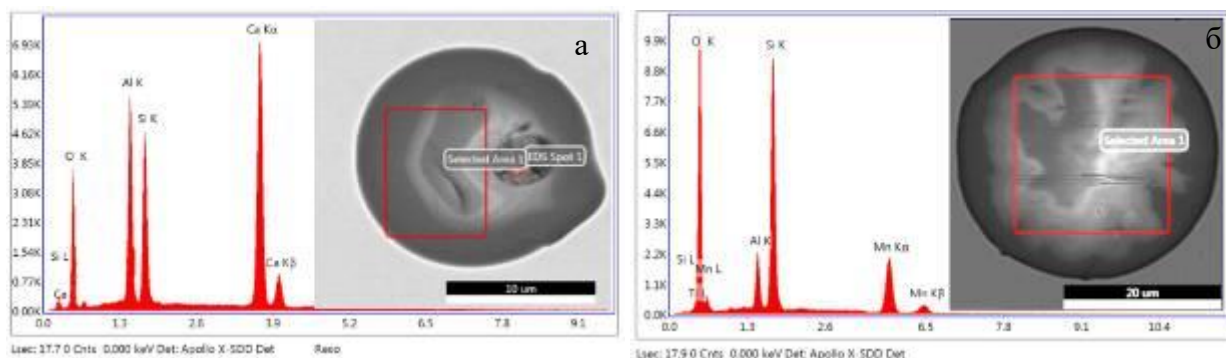


а – включения корунда Al_2O_3 ; б - включения тугоплавких алюминатов кальция $m\text{CaO} \times n\text{Al}_2\text{O}_3$

Рисунок 4.2 – Вид и химический состав НМВ, после предварительного раскисления (перед обработкой на УКП)

Наведение высокоосновных, низко окисленных шлаков при одновременной продувке аргоном, кроме эффективной десульфурации, приводит к максимальному уменьшению содержания сульфидных НМВ, а также небольшому снижению оксидных включений (см. рисунок 4.1), что вызвано их ассимиляцией шлаковой фазой в условиях перемешивания и подогрева металлического расплава. При этом фазовый состав оксидных НМВ практически не изменяется, хотя в некоторых пробах встречались глобулярные единичные включения типа $m\text{CaO} \times n\text{Al}_2\text{O}_3$.

Окончательное раскисление на УКП в сравниваемой серии плавов проводилось с использованием кремнийсодержащих ферросплавов. Введение ферросплавов для последующего раскисления и последующая обработка на УКП (подогрев и перемешивание) способствуют снижению общей загрязненности неметаллическими включениями, при этом изменяется фазовый состав оксидных включений, происходит выделение легкоплавких силикатных включений, относящихся к системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (см. рисунок 4.3а, табл. 4.1) и $\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (см. рисунок 4.3 б, табл. 4.1). Выявленные силикатные включения имеют глобулярную форму, при этом размер их составляет не менее 20 мкм. Низкая температура плавления включений, большой размер способствуют их эффективному удалению шлаковой фазой во время внепечной обработки на УКП.



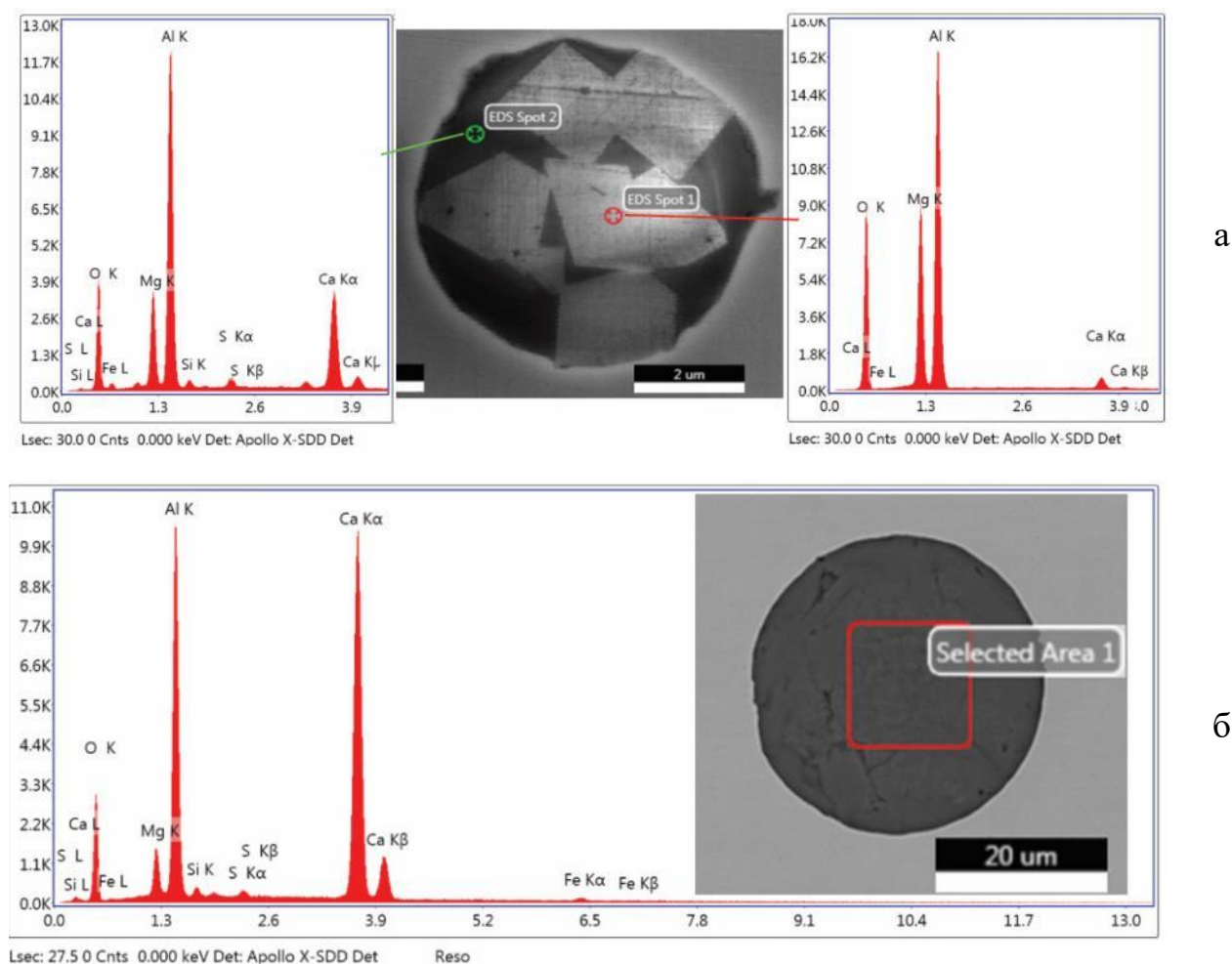
а – анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $T_{\text{пл}} = 1553 \text{ }^\circ\text{C}$; б – спессартит $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, $T_{\text{пл}} = 1195 \text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 4.3 – Силикатные включения в опытной серии плавов

Необходимо отметить, что изменяется и состав тугоплавких оксидных включений (см. рисунок 4.2) при обработке на У КП под высокоосновными шлаками. Включения корунда (см. рисунок 4.2 а, табл. 4.1) за счет воздействия шлаковой фазой частично модифицируются в алюминаты кальция (см. рисунок 4.4 а, табл. 4.1). Тугоплавкие алюминаты кальция модифицируются в более богатые кальцием алюминаты, оценка их фазового состава показала, что эти включения в основном представлены алюминатами типа $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.

В сравниваемой серии плавов, к моменту окончания внепечной обработки на агрегате У КП, загрязненность алюминатными и силикатными включениями снижается (см. рисунок 4.1), при этом их большая часть (на момент обработки на У КП), находится в жидком состоянии, что благоприятно влияет на их процесс ассимиляции шлаковой фазой.

Такая закономерность в выделении НМВ в сравниваемых плавках, сохраняется до проведения обработки на УВД. После вакуумирования проводят корректировку по содержанию алюминия для создания благоприятных условий разливаемости стали, а также рафинирования металла и модифицирования тугоплавких включений.



а – корунд в оболочке алюминаты кальция; б – тугоплавкий алюминат кальция

Рисунок 4.4 – Модифицированные тугоплавкие оксидные включения к моменту окончания обработки на УПК

Использование различных схем модифицирования, приводит к различному изменению загрязненности и составу НМВ в сравниваемых плавках 1 – 3. Добавки $Al_{\text{пров}}$ и модификатора ($SiCa_{\text{пров}}$) после вакуумирования приводят к увеличению содержания оксидных включений, в их составе преобладают тугоплавкие алюминаты кальция по химическому составу идентичные составу включений, приведенным в таблице 4.1. При этом доля тугоплавких включений на данном этапе обработки составляет около 75 %. Также выявлены и легкоплавкие силикатные включения, но при этом их доля не превышает 25 %: от общего количества включений, выявленных после добавления $Al_{\text{пров}}$ и модификатора. Последующая

усреднительная продувка аргоном показала, что содержание включений снижается до минимальных значений (0,011 %), при этом доля тугоплавких включений уменьшается и не превышает 30 % от общего количества включений, остальные представлены легкоплавкими силикатами. При последующей разливке фазовый состав включений не изменяется, но количество тугоплавких включений увеличивается, а легкоплавких уменьшается: доля легкоплавких силикатных включений (Mn,Si,Al)O составляет – 25 %, доля включений типа (Ca,Al,Mg)O 75 %. Применяемая схема обработки с использованием в качестве модификатора СК30_{пров}, приводит к неполному модифицированию тугоплавких включений, но при этом общая загрязненность не превышает 0,010 %об из которых 75 % – тугоплавкие включения.

Использование в качестве модификатора Ва содержащей лигатуры (плавка 2 и 3), приводит к образованию сложных комплексных соединений, относящихся к системе Al-Si-Ca-O (см. рисунок4.6, табл. 4.1).

Непосредственно после введения Ва содержащей лигатуры (Ba15Ca9Si45_{пров}), максимальная концентрация бария в неметаллических включениях достигает 14 % (см. рисунок4.6а), последующая усреднительная продувка Ar и обработка Ca содержащим модификатором, приводят к уменьшению концентрации Ва до 1,0 % (см. рисунок4.6б), в пробах, отобранных во время непрерывной разливки из промежуточного ковша, наличие Ва в неметаллических включениях не выявлено.

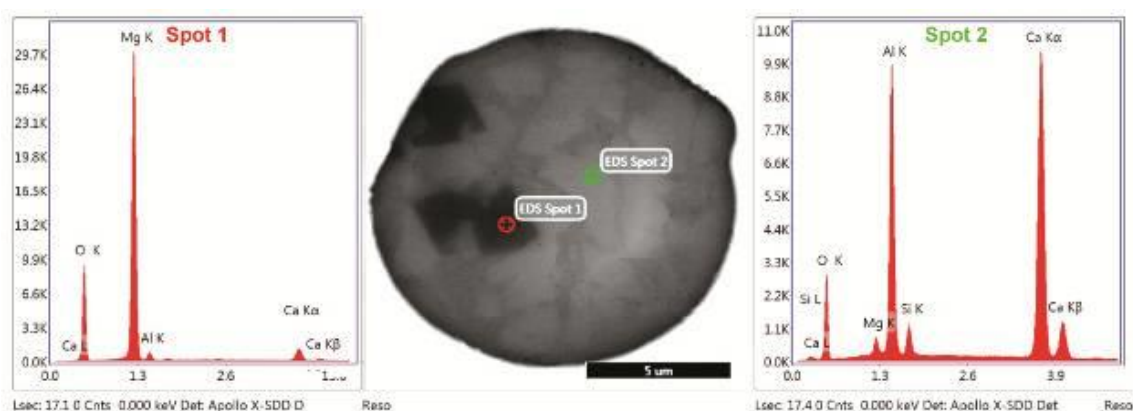
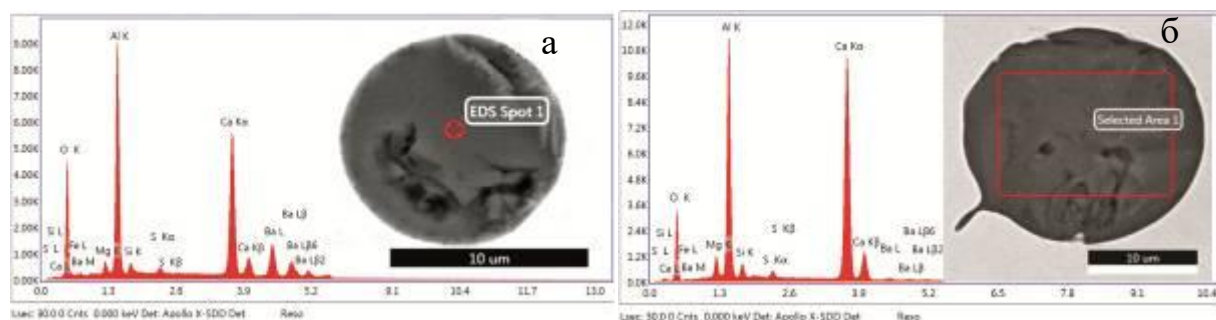


Рисунок 4.5 – Алуминатные включения $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ в оболочке $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

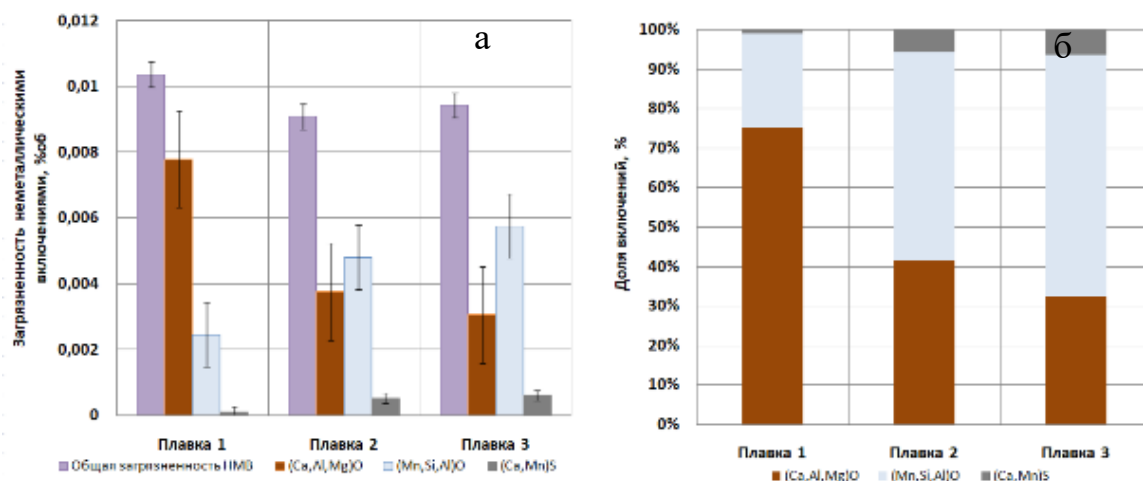


а – оксидные включения в пробах после введения Ba15Ca9Si45_{пров}; б – оксидные включения после усреднительной продувки Ar и введения СК30_{пров}

Рисунок 4.6 – Оксидные включения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Таблица 4.1 – Химический состав характерных НМВ.

Вид включения	Точка анализа	Содержание элементов, % масс								Тип оксида
		O	Mg	Al	Si	Ba	Mn	Ca	Fe	
Рисунок 4.2 а	Spot 1	44,2	0	53,4	0	0	0	0	ост	Корунд Al_2O_3
Рисунок 4.2 б	Spot 1	44,4	0	39,9	0	0	0	15,8	ост	Алюминат $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
Рисунок 4.3а	Area 1	40,41	2,76	12,89	11,36	0	0	30,82	ост	анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Рисунок 4.3б	Area 1	44,2	0,31	7,51	22,00	0	21,83	1,61	ост	спессартит $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Рисунок 4.4а	Spot 1	42,39	17,76	37,74	0	0	0	1,1	ост	Корунд Al_2O_3
	Spot 2	36,79	3,26	25,32	0	0	0	30,76	ост	Алюминат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
Рисунок 4.4б	Spot 1	40,33	2,06	35,43	0	0	0	20,37	ост	Алюминат $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
Рисунок 4.5	Spot 1	38,38	53,92	3,05	0	0	0	4,59	ост	шпинель MgAl_2O_4
	Spot 2	35,46	1,57	19,54	2,44	0	0	40,26	ост	$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$
Рисунок 4.6а	Spot 1	20,07	1,47	19,52	1,1	13,71	0	17,66	ост	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{Ba}$
Рисунок 4.6б	Area 1	35,56	2,12	21,16	1,41	1,01	0	36,91	ост	$\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{Ba}$



а – загрязненность неметаллическими включениями; б – доля НМВ

Рисунок 4.7 – Загрязненность неметаллическими включениями в пробах из промежуточного ковша

Обработка расплава проволокой Ba17Ca9Si50 до вакуумирования и Al_{пров} и СК30_{пров} после вакуумирования (плавка №2), приводят к общему снижению содержания алюминатных и силикатных НМВ (см. рис. 4.1б и 4.7а). Во время разливки загрязненность включениями увеличивается незначительно не превышает 0,009 %об (см. рис 4.7а), при этом 60 % включений составляют легкоплавкие силикатные включения и 40 % тугоплавкие алюминатные включения (см. рис. 4.7б). Такое распределение включений вызвано эффективным воздействием бария, который способствует более полному модифицированию включений и их последующему удалению, за счет ассимиляции шлаковой фазой. Это также подтверждается работами [72-76], в которых была показана эффективность бария как модификатора.

Добавление проволоки Ba17Ca9Si50, Al_{пров} и СК30_{пров} после вакуумирования (плавка №3), приводит к изменению фазового состава (см. рис. 4.7б), при этом значительно увеличивается доля легкоплавких силикатных включений, загрязненность тугоплавкими включениями при этом минимальная. После мягкой продувки аргоном загрязненность всеми типами включений уменьшается до 0,005 об. %, а в процессе разливки увеличивается до 0,0092 об. % (см. рис. 4.1в и 4.7а),

при этом доля легкоплавких силикатных включений составляет 70 %, остальные 30 % это тугоплавкие алюминаты.

Сравнение загрязненности оксидами различного состава показало, что модифицирование на поздних стадиях внепечной обработки Ba17Ca9Si50 (плавка №2 и 3), приводит к снижению количества тугоплавких включений (см. рис. 4.7б), содержание которых снижается в 2,5-3,0 раза и не превышает (0,0030 об. %) (см. рис. 4.7а).

Загрязненность легкоплавкими силикатными включениями (см. рис 4.7) в сравниваемых плавках, после обработки Ba17Ca9Si50, увеличивается. Из-за меньшей доли силикатных включений при обработке СК30_{пров} (см. рис 4.7а), загрязненность ими в плавке №1 минимальная и уменьшается до значений, не превышающих 0,004 %. При использовании Ba17Ca9Si50 содержание легкоплавких силикатных включений увеличивается в 2,5-3,0 раза (см. рис 4.7).

Сравнение обработки расплава проволокой Ba17Ca9Si50 по двум вариантам (плавка №2 и 3) показало:

-минимальная загрязненность легкоплавкими неметаллическими включениями, характерна для плавки №2 (обработка SiBa до вакуумирования и SiCa после вакуумирования) 0,0048 % об (см. рис 4.7а);

-минимальная загрязненность тугоплавкими неметаллическими включениями, характерна для плавки №3 (обработка SiBa и SiCa после вакуумирования) 0,0010 % об (см. рис. 4.7а).

- общая загрязненность всеми типами включений при обработке расплава проволокой Ba17Ca9Si50 двумя способами находится на одинаковом уровне и составляет 0,0090 % (см. рис. 4.1 б, в).

Опробование Ba-Si-Ca содержащей лигатуры, показало, что барий является более сильным модификатором, при этом он является менее эффективным раскислителем, по сравнению с кальцием. Причиной меньшей раскислительной способности бария, является его низкая растворимость (0,001% [77]) в жидком железе, по сравнению с кальцием (0,032 % [78]), совместное применение кальция и бария в составе модификатора приводит к снижению количества тугоплавких

оксидных включений (см. рис. 4.7б), а также способствует более стабильному усвоению кальция.

Общее снижение содержания включений за счет увеличения доли легкоплавких оксидов, приводит к уменьшению их количества в затвердевшей НЛЗ (см. табл. 4.2). Результат подсчета загрязненности включениями показал, что средний балл по основным показателям СН (силикаты недеформируемые) и ОТ (оксиды точечные) не превышает 0,6 балла (требования СТО ТМК 0043 не более 1,5 балла), максимальный балл не превышает 1,0 балла по всем нормируемым показателям.

Таблица 4.2 – Загрязненность неметаллическими включениями по ГОСТ1778 (метод Ш).

Плав ка	Неметаллические включения, средний балл					Суль фиды
	Оксиды		Силикаты			
	точечные	Строчечные	пластинчатые	хрупкие	недеформируемые	
№1	0,6	0,3	0	0,5	0,5	0
	0,5	0,2	0	0,4	0,5	0
№2	0,5	0	0	0,3	0,5	0
	0,5	0	0	0,4	0,5	0
№3	0,5	0	0	0,5	0,6	0
	0,5	0	0	0,6	0,5	0,2

4.2 Оценка вязкопластических свойств труб из стали 20ХМФБ, модифицированной барийсодержащим модификатором

Прокат труб осуществлялся в типоразмер Ø219·18 мм в условиях ТПЦ-3 АО «ВТЗ» на ТПА 159-426 по действующей технологии.

Термическая обработка была производилась по следующему режиму:

Цикл загрузки: 100 сек;

Температура труб на выходе из закалочной печи: 910±20 °С

Температура труб на выходе из отпускной печи: 675 ± 15 °C

После проведения термической обработки в соответствии с требованиями заказа был произведен отбор патрубков для проведения сдаточных механических испытаний и дополнительный отбор проб для проведения исследовательских работ. Результаты проведенных испытаний с необходимыми пояснениями представлены далее в таблице 4.2.1.

Таблица 4.2.1. Результаты мех. испытаний труб $\varnothing 219 \times 18$ мм из стали 20ХМФА после первой термообработки.

Заклю- чение	С _{экв}	№ тр.	Ударная вязкость (продольные образцы), Дж/см ²					Доля вязкой составляющей, %			
			Тип	(1)	(2)	(3)	Сред.	(1)	(2)	(3)	Сред.
Требования ТУ 1317-006.1-593377520-2003			KCV ⁻⁵⁰	≥ 98				≥ 50			
			KCU ⁻⁶⁰	≥ 39,2							
неуд.	0,34	2(1)	KCV ⁻⁵⁰	211,8	95,0	229,1	178,6	30	10	30	23,3
неуд.		80(2)	KCV ⁻⁵⁰	20,8	50,4	23,8	31,7	10	10	10	10,0
неуд.	0,34	3(2)	KCV ⁻⁵⁰	164,5	225,0	74,1	154,5	20	20	10	16,7
неуд.		13(1)	KCV ⁻⁵⁰	30,0	28,9	86,1	48,3	10	10	10	10,0

С целью проведения второй фазовой перекристаллизации повторная термическая обработка всего объема труб опытной плавки была проведена по аналогичному режиму. В таблице 4.2.2 представлены результаты сдаточных механических испытаний после повторной термообработки труб $\varnothing 219 \times 18$ мм, в процессе которой не было выявлено нарушений технологических параметров или простоев оборудования.

Таблица 4.2.2. Результаты сдаточных механических испытаний после повторной термической обработки труб $\varnothing 219 \times 18$ мм из стали 20ХМФА.

Закл.	C _{экв}	№ тр.	σ _в , МПа	σ _т , МПа	σ _т /σ _в	δ, %	Ударная вязкость (продольные образцы), Дж/см ²					Доля вязкой составляющей, %			
							Тип	(1)	(2)	(3)	Сред.	(1)	(2)	(3)	Сред.
Требования ТУ 1317-006.1-593377520-2003			≥ 510	372 - 491	≤ 0,85	≥ 23	KCV ⁻⁵⁰	≥ 98				≥ 50			
							KCU ⁻⁶⁰	≥ 39,2							
удов.	0,34	19(1)	576	453	0,79	25,6	KCV ⁻⁵⁰	216,0	228,8	210,8	218,5	100	100	100	100,0
							KCU ⁻⁶⁰	227,6	226,4	203,5	219,2	-	-	-	-
удов.	0,34	28(2)	560	433	0,77	26,0	KCV ⁻⁵⁰	217,6	104,1	226,0	182,6	100	50	100	83,3
							KCU ⁻⁶⁰	205,4	228,3	238,9	224,2	-	-	-	-
удов.	0,34	75(1)	585	455	0,78	27,0	KCV ⁻⁵⁰	186,8	202,4	178,1	189,1	50	60	50	53,3
							KCU ⁻⁶⁰	189,3	188,8	191,0	189,7	-	-	-	-
удов.	0,34	89(2)	589	456	0,77	26,0	KCV ⁻⁵⁰	265,8	336,3	321,2	307,8	70	100	100	90,0
							KCU ⁻⁶⁰	227,6	226,4	203,5	219,2	-	-	-	-
удов.	0,34	69(1)	590	469	0,79	27,2	KCV ⁻⁵⁰	260,5	226,6	218,0	235,0	70	60	60	63,3
							KCU ⁻⁶⁰	198,0	218,6	164,6	193,7	-	-	-	-

Продолжение таблицы 4.2.2

Закл.	C _{экв}	№ тр.	σ _в , МПа	σ _т , МПа	σ _т /σ _в	δ, %	Ударная вязкость (продольные образцы), Дж/см ²					Доля вязкой составляющей, %			
							Тип	(1)	(2)	(3)	Сред.	(1)	(2)	(3)	Сред.
удов.	0,34	1(1)	551	416	0,75	26,4	KCV ⁻⁵⁰	361,9	227,8	251,8	280,5	100	70	90	86,7
							KCU ⁻⁶⁰	180,5	184,3	166,3	177,0	-	-	-	-
удов.		3(2)	548	424	0,77	30,8	KCV ⁻⁵⁰	261,0	360,6	242,3	288,0	85	90	90	88,3
							KCU ⁻⁶⁰	189,6	169,0	174,1	177,6	-	-	-	-
удов.	0,34	5(1)	548	405	0,74	28,4	KCV ⁻⁵⁰	217,4	191,0	249,5	219,3	60	50	70	60,0
							KCU ⁻⁶⁰	180,9	150,4	199,9	177,1	-	-	-	-
удов.		7(2)	558	430	0,77	26,0	KCV ⁻⁵⁰	240,4	213,9	194,4	216,2	60	60	50	56,7
							KCU ⁻⁶⁰	198,0	183,5	169,0	183,5	-	-	-	-

Обращает на себя внимание специфическое влияние добавки бария в качестве модификатора на ударную вязкость и долю вязкой составляющей стали. Анализ полученных после первой термообработки данных показал, что при использовании барийсодержащего модификатора, даже при относительно высоких значениях ударной вязкости KCV-50 (150-180 Дж/см²) доля вязкой составляющей не превышает 25 %.

Повторная термическая обработка приводит к значительному изменению вязкопластических свойств. В результате проведения дополнительной фазовой перекристаллизации ударная вязкость увеличилась до значений 200-320 Дж/см², а доля вязкой составляющей в изломе ударных образцов выросла до 55-100 %. В то же время, разброс значений доли вязкой составляющей составляет от 52 до 100 %.

Известно, что поглощенная при разрушении энергия складывается из двух составляющих – энергии, затраченной на зарождение трещины, и энергии, необходимой для роста и развития трещины. Вид образующегося излома имеет сильную корреляционную связь с энергией, затрачиваемой на развитие трещины (на образование вязкого излома нужна значительная энергия, затрачиваемая, в том числе, и на деформацию образца). Таким образом, факт увеличения поглощенной энергии при разрушении ударного образца без увеличения доли вязкой составляющей для стали 20ХМФА, произведенной с использованием барийсодержащего модификатора, указывает на то, что данный технологический прием оказывает влияние на вязкопластические свойства, в первую очередь, через увеличение энергии зарождения трещины.

Глава 5. Анализ технологических показателей производства НЛЗ из стали С45Е после внедрения опытной технологии

На опытной серии плавов отмечено уменьшение количества образующихся технологических отходов, а именно обрезь дефектов, скрапа промежуточных ковшей и технологической обрезь НЛЗ. Данные по количеству образующихся отходов в сравнении с действующей технологией (январь-май 2021 г.), представлены в таблице 5.1. На рисунке 5.1 поплавно представлены графики колебаний уровня металла в кристаллизаторе и положения стопора.

Таблица 5.1 – Количество отходов при производстве НЛЗ из стали С45Е.

Параметр	Действующая технология модифицирования SiCa (с 01.21 по 05.21г)	Опытная серия плавов
Технологическая обрезь, кг/т	38,49	13,18
Скрап промежуточных ковшей, кг/т	13,51	7,06
Обрезь дефектов, кг/т	19,67	12,26
Брак в заготовках, кг/т	22,24	0,0

В июле 2021 г были проведены испытания опытно-промышленной партии порошковой проволоки Ba16Ca25Si40, состоящей из 3-х бухт. Параметры проволоки согласно данных сертификата качества №395 от 30.06.2021г. представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Параметры барийсодержащей проволоки.

Условное обозначение	Масса мотка, кг	Масса наполнителя в 1 п.м., г/м	Кз, %	Расчетная длина бунта, м
ПП-Т-15-Ba16Ca25Si40	1344	296	62,05	2817,2
ПП-Т-15-Ba16Ca25Si40	1391	292	60,57	2885,6
ПП-Т-15-Ba16Ca25Si40	1375	300	61,25	2807,1

Отдача проволоки осуществлялась на УВД при производстве стали марки С45Е. Количество присаживаемой проволоки определялось из расчета получения кальция в пробе в диапазоне от 0,0016 до 0,0022 %. В среднем на каждой опытной плавке было отдано 300 м проволоки: 200 м перед вакуумированием и 100 м после вакуумирования.

Материал был испытан на 6-ти сериях плавов. Результаты серийности разливки при производстве стали марки С45Е в период с июня по июль 2021г. представлены в таблице 5.3. Сравнение серийности проводилось между сериями, где использовался опытный материал Ва16Са25Si40 и сериями, где применялась проволока СК-30. Обобщенные данные представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.3 – Сравнение серийности разливки при производстве НЛЗ из стали марки С45Е.

№ серии	№-№ плавов	Производство по жидкому, т	Тип присаживаемой проволоки	Количество плавов в серии	Возврат металла, т
1	212409-212411	438,31	СК-30	3	Без возврата
2	212431-212436	891,06		6	Без возврата
3	212477-212480	605,66		4	Без возврата
4	212514-212517	567,60		4	30
5	212534-212536	435,11		3	Без возврата
6	212651-212654	530,08		4	50
7	212665-212670	886,57		6	Без возврата
8	212676-212681	871,46		6	10
9	212736-212740	669,55		5	63
10	212755-212760	871,61	СК-30	6	54
11	212765-212767	435,16		3	Без возврата
12	212809-212813	754,13		5	Без возврата
13	212860-212864	726,04		5	21
14	213271-213275	758,92		5	Без возврата
15	213288-213292	713,21		5	45
16	213307-213310	581,31		4	Без возврата
17	212631-212636	865,49	Ва16Са25Si40	6	Без возврата
18	213117-213122	896,13		6	Без возврата
19	213188-213193	873,35		6	Без возврата
20	213206-213211	893,81		6	Без возврата
21	213223-213228	901,86		6	Без возврата
22	213242-213243	302,06		2*	Без возврата

* – согласно заданию производственного управления (серия не учитывалась при подсчете «Серийности»).

Таблица 5.4 – Обобщенные результаты производства НЛЗ из стали марки С45Е.

Тип присаживаемой проволоки	Производство по жидкому, т	Количество серий	Серийность	Статистика по возвратам металла		
				Количество возвратов	Сумма возвратов, т	Удельный возврат металла, кг/т
СК-30	10735,78	16	4,63	7	273	25,43
Ba16Ca25Si40	4732,70	6	6,00	0	0	0

Результаты, приведенные в таблице 5.4, показывают, что применение опытного модификатора Ba16Ca25Si40 взамен СК-30 при производстве стали марки С45Е позволило увеличить серийность разливки до 6,00 плавов в серии. На всех 6-ти опытных сериях, где применялась порошковая проволока с Ba16Ca25Si40, возвраты отсутствуют.

На рисунке 5.1 представлен график типовой разливки серии плавов на которой производилась отдача проволоки Ba16Ca25Si40 (серия разлита полностью).

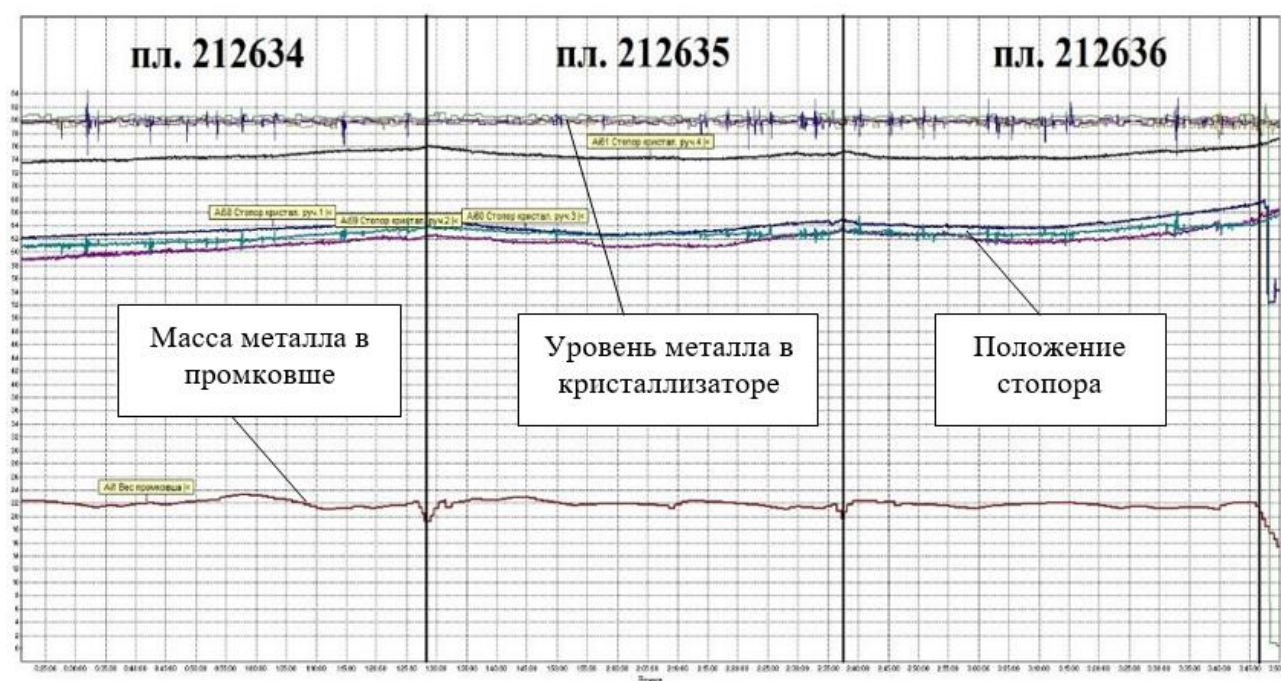


Рисунок 5.1 – График разливки стали марки С45Е при модифицировании порошковой проволокой Ba16Ca25Si40, последние три плавки в серии

На рисунке 5.2 представлена разливка серии плавков, произведенных по стандартной технологии модифицирования проволокой СК-30 (серия из 6 плавков прервана при разливке четвертой плавки по причине затягивания погружных стакан дозаторов).

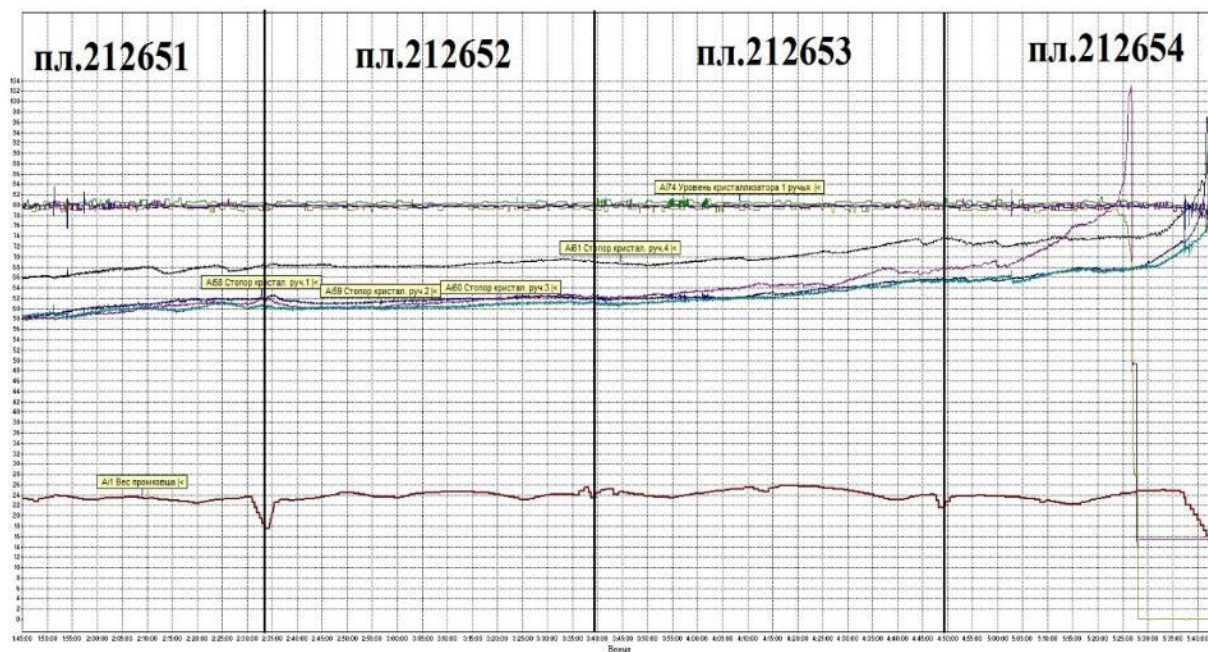


Рисунок 5.2 – График разливки стали марки С45Е при модифицировании порошковой проволокой СК30

Фактический экономический эффект от внедрения результатов работы в технологию производства составляет 28,3 млн руб. Акт внедрения результатов НИР в нормативную документацию АО «ВТЗ» на производство стали представлен в приложении Б.

Заключение

В результате проделанной работы, на базе современных научных подходов и оборудования, анализа и обработки экспериментальных и промышленных данных, решены поставленные автором задачи, а именно:

1. Определены основные недостатки используемых однокомпонентных модификаторов с кальцием при выплавке стали марок С45Е, 20ХМФБ. Установлено, что применение проволоки типа СК-30 приводит к следующим технологическим проблемам, которые напрямую влияют на достижение нормативных показателей качества продукции и экономически не обосновывают применение данного модификатора:

- к осложнению процесса разливки серосодержащих марок стали, что связано с отложением тугоплавких неметаллических включений типа CaS , $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ на стенках сталеразливочных стаканов и, как следствие, зарастанием сталеразливочного канала по причине высокой температуры плавления включений ($1550-1800^\circ\text{C}$) в совокупности с низкой температурой ликвидус стали С45Е ($T_{\text{ликв}} \approx 1487^\circ\text{C}$; $T_{\text{разл}} \approx 1540^\circ\text{C}$);

- к увеличению максимального балла неметаллических включений по ГОСТ 1778, доля комплексных оксидных включений на основе тугоплавких алюминатов кальция с температурой плавления более 1550°C составляет более 70 % от суммарной загрязненности включениями.

2. На основании обнаруженных НМВ в металле лабораторных и промышленных плавов серосодержащей стали С45Е установлено дискретное воздействие бария на формирование и морфологию включений, заключающееся в том, что на начальном этапе процесса модифицирования на имеющихся подложках в виде корунда или магнезиальной шпинели выделяются оксиды с барием типа $m\text{BaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ с последующим образованием алюминатов кальция преимущественно состава $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (майенит), обладающих наиболее низкой

температурой плавления (около 1415 °С). При увеличении концентрации бария во включениях отмечено уменьшение размера оксидных и оксисульфидных НМВ в среднем до 2 мкм, что подтверждает гипотезу о влиянии бария как поверхностно активного элемента на процессы зарождения и модифицирования включений.

3. Установлено более качественное влияние модификатора с соотношением элементов Са – 18-35 масс. %, Ва – 13-20 масс. %, Si – 35-45 масс. % на изменение фазового состава включений и общую загрязненность стали НМВ в сравнении с кальцийсодержащим модификатором типа СК-30. На основании практических результатов показано, что при обработке барийсодержащим модификатором, в стали образуются преимущественно глобулярные легкоплавкие алюминаты кальция типа $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, в большей степени ассимилирующиеся шлаком внепечной обработки за счет снижения температуры плавления включений до уровня, не превышающего 1550 °С, что позволяет минимизировать отложения на стенках сталеразливочных стаканов. Также установлено, что обработка расплава данным модификатором способствует снижению общей загрязненности стали НМВ за счет снижения суммарной доли тугоплавких алюминатов кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Максимально достигнутое снижение общей загрязненности стали НМВ при обработке модификатором Ва16Са25Si40 составило 0,0090 об. %.

4. Установлено, что использование бария в составе модификатора обеспечивает более равномерное распределение по сечению непрерывнолитой заготовки комплексных оксисульфидных включений на основе тугоплавких алюминатов кальция с температурой плавления более 1550 °С, по сравнению с модификаторами, содержащих не менее 30 масс. % кальция и не менее 48 масс. % кремния.

5. Достигнуто увеличение серийности разливки стали марки С45Е до 6,0 плавов, что в два раза выше показателей производства данной марки при обработке модификатором марки СК-30. Увеличение серийности разливки способствует снижению экономических затрат на производство заготовок за счет снижения количества образующихся технологических отходов и минимизации доли брака и

ремонта НЛЗ. Фактический экономический эффект от внедрения результатов работы в технологию производства составляет 28,3 млн руб.

Библиографический список

1. Ботников, С. А. Разработка комплексной технологии получения стали высокой чистоты в условиях современных сталеплавильных цехов : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Ботников Сергей Анатольевич, 2024. – 438 с. – EDN LDNJKE.
2. Формирование НМВ в низкоуглеродистых сталях раскисненных алюминием / К. В. Григорович, А. В. Карасев, О. А. Комолова [и др.] // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : Тезисы докладов в 5 томах, Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 года / Уральское отделение Российской академии наук. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН, 2016. – С. 66.
3. Бельченко Г.М., Губенко С.И. Неметаллические включения и качество стали. Киев: Техника, 1980, - с. 168.
4. Ежов, А. А. Дефекты в металлах : Справочник-атлас / А.А. Ежов, Л.П. Герасимова. - Москва : Русский университет, 2002. - 359 с. : ил.; 28 см.; ISBN 5-8183-0341-1.
5. Жульев, С. И. Стальные слитки: проблемы качества и новые технологии / С. И. Жульев, Н. А. Зюбан, Д. В. Руцкий. – Волгоград : Волгоградский государственный технический университет, 2016. – 176 с. – ISBN 9785994822487.
6. Влияние НМВ на свойства труб из сталей категории прочности К48-К52 / Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан, М. Ю. Чубуков [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – № 7(230). – С. 13-19.
7. Влияние НМВ на свойства и коррозионную стойкость низколегированных трубных сталей / А. В. Дуб, С. И. Марков, Т. В. Морозова [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2009. – № 4. – С. 36-42.

8. Неметаллические включения в низколегированной трубной стали / А. В. Дуб, Н. В. Баруленкова, Т. В. Морозова [и др.] // *Металлург.* – 2005. – № 4. – С. 67-73.
9. Gao Y., Sorimachi K. Formation of clogging materials in an immersed nozzle during continuous casting of titanium stabilized stainless steel. *ISIJ International*, 1993,33(2):291–297.
10. M. Long et al., «Kinetic Modeling on Nozzle Clogging during Steel Billet Continuous Casting», *ISIJ International*, vol. 50, no. 5, pp. 712–720, Iron and Steel Institute of Japan, Jul 2010.
11. Формирование НМВ при производстве коррозионностойкой стали 08X18H10T / А. Ю. Ем, О. А. Комолова, К. В. Григорович, С. Б. Румянцева // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия.* – 2024. – Т. 67, № 5. – С. 549-555. – DOI 10.17073/0368-0797-2024-5-549-555. – EDN YHNBQA.
12. Рощин, В. Е. *Электрометаллургия и металлургия стали : учебник* / В. Е. Рощин, А. В. Рощин. – Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 576 с.
13. Шибаета, Т. В. Исследование формирования НМВ при внепечной обработке трубных сталей и разработка методик контроля их чистоты и коррозионного поведения : автореферат дис. кандидата технических наук : 05.16.02 / Шибаета Татьяна Владимировна; [Место защиты: Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН]. - Москва, 2018. - 25 с.
14. Определение причин нестабильной разливки НЛЗ из серосодержащей марки стали С45Е / М.С. Никитин, А.В. Дроздов, Д.В. Руцкий, В.В. Морозов, Н.А. Зюбан // *Трубы-2023: Промышленность в условиях глобальных вызовов : тр. XXV Юбил. Междунар. науч.-практ. конф. (г. Челябинск, 13-15 сентября 2023 г.)* / отв. ред.: И. Ю. Пышминцев ; Русский НИИ трубной промышленности, Фонд развития трубной промышленности. - Челябинск, 2023. - С. 55-60.
15. Ицкович, Г. М. *Раскисление стали и модифицирование НМВ* / Г. М. Ицкович. - Москва : Металлургия, 1981. - 296 с. : ил.; 20 см.; ISBN В пер.

16. Wang, Y., Li, Cr., Wang, Lz. et al. «Effect of yttrium treatment on alumina inclusions in high carbon steel». J. Iron Steel Res. Int. 29, 655–664 (2022).
17. Reinhgrdt K.: Die Behandlung von HSLA-Stählen mit Seltenen Erden und die thermodynamischen Uoraussetzungen Fur deren Zugabe. 20.3.1977. Druckschriftder Th. Uoldschmidt AG, Essen, BRD.
18. Божесков, А. Н. Исследование и совершенствование технологии внепечной обработки и непрерывной разливки стали с нормируемым нижним пределом содержания алюминия и серы с целью повышения ее разливаемости : специальность 05.16.02 "Металлургия черных, цветных и редких металлов" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Божесков Алексей Николаевич, 2020. – 136 с. – EDN UGIXEK.
19. Смирнов, А.Н. Современные сортовые МНЛЗ: перспективы развития технологии и оборудования / А.Н. Смирнов, А.Л. Подкорытов // Технологии. – 2009. – № 12. – С. 18–25.
20. Смирнов, А.Н. Многофункциональный промковш для разливки чистых сталей / А.Н. Смирнов, А.В. Кравченко, А.А. Сердюков, Тонкушин А.Ф. // Сб. науч. тр. конф. «50 лет непрерывной разливке стали в Украине» (Донецк. 2010). – С. 409–420.
21. Смирнов, А.Н., Кравченко А.В., Подкорытов А.Л. и др. Оптимизация потоков стали в промковше при разливке сверхдлинными сериями на многоручьевых сортовых МНЛЗ / А.Н. Смирнов, А.В. Кравченко, А.Л. Подкорытов [и др.] // Сб. науч. тр. конф. «50 лет непрерывной разливке стали в Украине» (Донецк. 2010). – С. 324– 330.
22. Смирнов, А.Н. Ефимова В.Г., Кравченко А.В., Писмарев К.Е. Удаление НМВ из стали в промковше при ее продувке аргоном через пористые блоки / А.Н. Смирнов, В.Г. Ефимова, А.В. Кравченко, К.Е. Писмарев // Науч. тр. ДонНТУ. Донецк. – 2011. – № 13(194). – С. 80–92.
23. Sahai, Y. Tundish Technology For Clean Steel Production / Y. Sahai, T. Emi. – Singapore : World Scientific Publishing Company, 2008. – Vol. 316. – P. 3.

24. Morales, R.D. Melt flow control in a multistrand tundish using a turbulence inhibitor / R.D. Morales [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2000. – Vol. 31. – No. 6. – P. 1505–1515.
25. Ковалева, И. А. Дефект "сталеплавильные плены и вздутия" на внутренней поверхности бесшовных горячекатаных труб. Характерные генетические признаки, причины образования и меры предупреждения / И. А. Ковалева, Н. А. Ходосовская // Литье и металлургия. – 2019. – № 4. – С. 58-62. – DOI 10.21122/1683-6065-2019-4-58-62.
26. Модифицирование стали и сплавов редкоземельными элементами / Л. А. Смирнов, В. А. Ровнушкин, А. С. Орыщенко [и др.] // Металлург. – 2015. – № 11. – С. 57-63.
27. Радченко, И. Ю. Влияние модифицирующих добавок на структуру стали Ст3 / И. Ю. Радченко // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. – 2012. – № 39(298). – С. 67-70.
28. Вдовин, К. Н. Совершенствование технологии обработки литейной стали Са-содержащими материалами / К. Н. Вдовин, Н. А. Феоктистов // Сталь. – 2014. – № 2. – С. 24-29.
29. Исследование изменения состава оксидных НМВ на этапах металлургического передела / Г. В. Бабин, Д. В. Руцкий, Н. А. Зюбан [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2020. – № 4(239). – С. 52-58. – DOI 10.35211/1990-5297-2020-4-239-52-58.
30. Казачков, Е. А. Комплексное раскисление стали алюминием и кальцием / Е. А. Казачков, Л. Е. Бойчук // Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки. – 2010. – № 20. – С. 11-14.
31. Liu, Y., Zhang, L., Zhang, Y. et al. «Effect of Sulfur in Steel on Transient Evolution of Inclusions During Calcium Treatment». Metall Mater Trans B, 49, 610–626 (2018).

32. Xu, J., Huang, F. & Wang, X. «Formation Mechanism of CaS-Al₂O₃ Inclusions in Low Sulfur Al-Killed Steel After Calcium Treatment». Metall Mater Trans B, 47, 1217–1227 (2016).
33. Hou, ZW., Jiang, M., Yang, EJ. et al. «Inclusion Characterization in Aluminum-Deoxidized Special Steel with Certain Sulfur Content Under Combined Influences of Slag Refining, Calcium Treatment, and Reoxidation». Metall Mater Trans B, 49, 3056–3066 (2018).
34. Голубцов, В. А. Модифицирование стальных слитков и отливок / В. А. Голубцов, В. В. Лунев // Литейное производство. – 2010. – № 2. – С. 10-13.
35. Бакин, И. В. Рафинирование и модифицирование стали комплексными стронцийсодержащими сплавами : специальность 05.16.02 "Металлургия черных, цветных и редких металлов" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Бакин Игорь Валерьевич, 2021. – 152 с. – EDN IIWWBJ.
36. Рябчиков, И. В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение [Текст] / И. В. Рябчиков, В. Г. Мизин, В. В. Андреев. - Челябинск : Изд-во Челябинского гос. ун-та, 2013. - 295 с.
37. Бьенвеню И. Раскисление и десульфурация щелочноземельными металлами / И. Бьенвеню, Дж. Фрич, К. Гателье и др. // Пер. с франц. М.:1979, С.84.
38. Щелочноземельные металлы в технологии внепечной обработки стали / В. А. Голубцов, И. В. Рябчиков, И. В. Бакин, Г. Г. Михайлов // XV международный конгресс сталеплавыльщиков : Сборник трудов, к 100-летию Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» и 380-летию российской металлургии, Тула, 15–19 октября 2018 года. – Тула: ООО «РПК ПринТАП», 2018. – С. 332-337.
39. Чернов В.С. О механизме модифицирования металлов / В.С. Чернов, Ф.И. Бусол // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1975.№2. С.71-75.
40. Рябчиков И.В. Металлургические способы улучшения эксплуатационных свойств российских рельсов. / И.В. Рябчиков, А.Ю. Ахмадеев, В.В. Андреев // Сталь. – 2011. – №1. – С. 25-27.

41. Yufang SHI. Experimental Study on Deoxidation of Barium and Barium Alloy/ Yufang SHI, Boring CHEN, Jie FU, Tack EL Gammal. // J. Mater. Sci. Technol. 1999. V.15.N5.P.400-415.
42. Классификация сплавов силикокальцийбария и их применение для ковшевой обработки стали / Б. Ф. Белов, А. Я. Бабанин, В. В. Белоусов [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2018. – Т. 18. – № 1. – С. 21-28. – DOI 10.14529/met180103.
43. Чуманов, И. В. Повышение тепловой эффективности электрошлакового переплава и качества металла путем воздействия на процессы плавления, транспортировки и кристаллизации вращением расходуемого электрода : специальность 05.16.02 "Metallurgy черных, цветных и редких металлов" : диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / И. В. Чуманов. – Челябинск, 2002. – 345 с.
44. Михайлов, Г.Г. Термодинамический анализ процессов раскисления коррозионностойкой стали X18H10T кальцием и барием / Г.Г. Михайлов, Л.А. Чернова // Известия вузов. Черная metallurgy. – 1991. – № 12. – С. 37–40.
45. Михайлов, Г. Г. Барий как раскислитель и модификатор жидкой стали / Г. Г. Михайлов, Л. А. Макровец, Д. А. Выдрин // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2013. – Т. 13. – № 1. – С. 45-50.
46. Михайлов, Г. Г. Фазовые равновесия при взаимодействии бария с компонентами жидкой стали / Г. Г. Михайлов, Л. А. Макровец // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2014. – Т. 14. – № 2. – С. 5-10.
47. Михайлов, Г. Г. К термодинамике взаимодействия комплексных раскислителей, содержащих барий, с кислородом в металлических расплавах / Г. Г. Михайлов, Л. А. Макровец // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallurgy. – 2012. – № 39(298). – С. 7-11.

48. Daisuke Ito, Naruhiko Nishiwaki. Effect of Ba deoxidation on oxygen content in NiTi alloys and non-metallic inclusions. July 2013 Journal of Materials Science 48(1):359-366.
49. Miyamoto, S. Deoxidation of NiTi alloy melts using metallic barium / S. Miyamoto, M. Watanabe, T. Narushima. – Material transactions, 2008 – Vol. 49. – P. 289-293.
50. Критерии оценки качества раскислителей и модификаторов для стали / И. В. Рябчиков, В. Г. Мизин, Р. Г. Усманов [и др.] // Сталь. – 2015. – № 2. – С. 24-27.
51. Модификатор для внепечной обработки стали, содержащий щелочноземельные металлы / И. Б. Проворова, Е. В. Розенберг, К. Э. Барановский [и др.] // Литье и металлургия. – 2016. – № 2(83). – С. 14-18.
52. Гайворонский, А. В. Исследование влияния микролегирования колесной стали кальцием и барием на модифицирование НМВ / А. В. Гайворонский, Н. В. Павлова // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2020. – Т. 76, № 6. – С. 564-572. – DOI 10.32339/0135-5910-2020-6-564-572. – EDN GRKGCG.
53. Макровец, Л. А. Термодинамические исследования процесса раскисления стали кальцием и барием / Л. А. Макровец, И. В. Бакин // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2023. – Т. 79, № 6. – С. 465-475. – DOI 10.32339/0135-5910-2023-6-465-475. – EDN DENHVT.
54. Никитин, М. С. Оценка влияния барий-содержащих модифицирующих добавок на качественные характеристики стали, произведенной в условиях ЭСПЦ АО «ВТЗ» / М. С. Никитин, А. А. Шуклин // XXVII Региональная конференция молодых ученых и исследователей Волгоградской области : Сборник материалов конференции, – Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2022. – С. 106-107. – EDN TFVCSYA.

55. Влияние бария и стронция на степень усвоения кальция при внепечной обработке стали комплексными модификаторами с ЩЗМ / И. В. Бакин, А. Н. Шаповалов, М. С. Кузнецов [и др.] // Физико-химические основы металлургических процессов (фхомп 2022) : сборник трудов международной научной конференции имени академика А.М. Самарина, – Выкса: АО "Выксунский металлургический завод", 2022. – С. 209-214. – EDN VWBQEA.
56. Макровец, Л. А. Фазообразование при рафинировании стали сплавами со щелочноземельными элементами (Ba, Mg, Sr) / Л. А. Макровец, И. В. Бакин, Г. Г. Михайлов // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2022. – Т. 78, № 9. – С. 762-770. – DOI 10.32339/0135-5910-2022-9-762-770. – EDN FHQFSA.
57. Применение микрокристаллических комплексных модификаторов для внепечной обработки стали. Часть 1. Роль НМВ в формировании качества стали / В. А. Голубцов, И. В. Рябчиков, И. В. Бакин [и др.] // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2021. – Т. 77, № 3. – С. 295-311. – DOI 10.32339/0135-5910-2021-3-295-309. – EDN AKNNYB.
58. Применение микрокристаллических комплексных модификаторов для внепечной обработки стали. Часть 2. Результаты разработки технологии обработки стали широкого сортамента / В. А. Голубцов, И. В. Рябчиков, И. В. Бакин [и др.] // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2021. – Т. 77, № 4. – С. 418-431. – DOI 10.32339/0135-5910-2021-4-418-431. – EDN ACPZTB.
59. Голубцов В.А., Шуб Л.Г., Усманов Р.Г. и др. Использование комплексных барийсодержащих модификаторов для улучшения качества колесного металла // Сталь. 2009. № 12. С. 17-22.
60. Миллюц В.Г., Цуканов В.В., Малыхина О.Ю. и др. Влияние комплексного модифицирования высокопрочной судостроительной стали на состав и морфологию НМВ // Вопросы материаловедения. 2013. № 4. С. 5-14.

61. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Андреев В.В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение. - Челябинск: Изд-во Челябинского гос. ун-та, 2013. - 295 с.
62. Вдовин, К. Н. Влияние обработки стали 25Л силикокальцием на содержание НМВ и механические свойства литой заготовки / К. Н. Вдовин, Н. А. Феоктистов // Технология металлов. – 2012. – № 12. – С. 21-26.
63. Влияние бария и стронция на степень усвоения кальция при внепечной обработке стали комплексными модификаторами с щелочноземельными металлами / И. В. Бакин, А. Н. Шаповалов, А. В. Каляскин, М. С. Кузнецов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2023. – Т. 66, № 1. – С. 97-104. – DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-97-104. – EDN SCGUMA.
64. О совместном раскислении и рафинировании стали комплексными сплавами / И. В. Бакин, И. В. Рябчиков, В. Г. Мизин [и др.] // Сталь. – 2023. – № 9. – С. 7-11. – EDN XKQDEF.
65. EN 10083-2:2006 Сталь нелегированная и легированная. Химический анализ. Часть 2. Общие требования к методам определения содержания элементов = Steel – Unalloyed and alloyed - Chemical analysis - Part 2: General requirements for methods of determination of elements : европейский стандарт : издание официальное / Европейский комитет по стандартизации (CEN). - Брюссель : CEN, 2006. - 39 с. - (Европейский стандарт).
66. ГОСТ 20072-74. Сталь легированная конструкционная. Марки и общие технические требования : межгосударственный стандарт : издание официальное / Госстандарт СССР. - Москва : Стандартиформ, 1974. - 12 с. - (Межгосударственный стандарт).
67. ГОСТ 4762-91. Винты с шестигранной головкой класса точности А. Конструкция и размеры : межгосударственный стандарт : издание официальное / Госстандарт СССР. - Москва : Стандартиформ, 1991. - 24 с. - (Межгосударственный стандарт).
68. Ферросплав-Челябинск: производство и поставка металлопродукции [Электронный ресурс] / ООО «Ферросплав-Челябинск». – Челябинск, 2025. –

Режим доступа: https://ferrosplav-chel.ru/pp_mod (дата обращения: 08.06.2025).

69. ГОСТ 1778-2022.Metalлопродукция из сталей и сплавов. Металлографические методы определения НМВ. - Введ. 01.06.2023.
70. ГОСТ 1050-2013. Межгосударственный стандарт. Сталь качественная и высококачественная нелегированная и легированная. Общие технические условия. - Введ. 2014-07-01. - М.: Стандартиформ, 2013. - 20 с.
71. ГОСТ 10243-75. Межгосударственный стандарт. Сталь. Методы определения глубины обезуглероженного слоя Текст. - Введ. 1976-07-01. - М.: Издательство стандартов, 1975. - 12 с.
72. Перспективы применения барийсодержащих лигатур для раскисления и модифицирования транспортного металла / К.В. Григорович, К.Ю. Демин, А.М. Арсенкин, А.К. Грабер // Металлы – 2011. - №5. – С.146 – 156.
73. Модифицирование стали и сплавов редкоземельными элементами / Л.А. Смирнов, В.А. Ровнушкин, А.С. Орыщенко и др. // Металлург – 2015. - №11. – С.57 – 63.
74. Барий как раскислитель и модификатор жидкой стали / Г.Г.Михайлов, Л.А.Марковец, Д.А. Выдрин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия» – 2013 – № 1. – С.50 – 46.
75. Голубцов, В.А. Повышение качества стали широкого сортамента модифицированием / В.А. Голубцов, И.В. Рябчиков // Черные металлы – 2015 – №6. – С.21 – 29.
76. Голубцов А.В. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи. - Челябинск, 2006 – 423с.
77. Song B. Solubility of Ba in Liquid Iron and Interaction Effect of the Third Elements/ B. Song, Q. Han, C. Zhang// Journal of University of Science and Technology Beijing. 2000, Vol. 7, No. 2, P. 82-85.
78. Sponseller D.A., Flinn R.A. The solubility of calcium in liquid iron and third element interaction affect // Trans. AIME. 1964. V. 239. P. 876-887.

79. Особенности распределения НМВ в непрерывнолитых заготовках из серосодержащей стали С45Е / Д.В. Руцкий, Н.А. Зюбан, М.В. Кириличев, М.С. Никитин, М.Ю. Чубуков // Сталь. - 2023. - № 11. - 8-11.
80. Исследование и анализ причин зарастания сталеразливочного тракта при получении стали С45Е (Research and analysis of causes of the steel-pouring tracts culling during S45E steel production) / Н.А. Зюбан, Д.В. Руцкий, М.С. Никитин, М.В. Кириличев // Черные металлы (Chernye Metally). - 2023. - № 10 (1102). - 70-77. - DOI: 10.17580/chm.2023.10.11.
81. Features of the Distribution of Nonmetallic Inclusions in Continuously Cast Billets Made of Sulfur-Containing Steel С45Е / Д.В. Руцкий, Н.А. Зюбан, М.В. Кириличев, М.С. Никитин, М.Ю. Чубуков // Steel in Translation. - 2023. - Vol. 53, Issue 11 (November). – P. 1078-1082. – DOI: <https://doi.org/10.3103/S096709122311027X>.
82. Особенности строения непрерывнолитой заготовки из стали марки С45Е / Д.В. Руцкий, Н.А. Зюбан, М.В. Кириличев, М.С. Никитин, А.А. Шуклин, Я.Ю. Молоканова, Е.А. Косова // Известия ВолгГТУ. Сер. Metallurgy. - Волгоград, 2023. - № 7 (278). - С. 65-68. - DOI: 10.35211/1990-5297-2023-7-278-65-68.
83. Оценка эффективности использования проволоки Ва15Са9Si45 при внепечной обработке стали марки 26ХМФБА / Д.В. Руцкий, Н.А. Зюбан, М.С. Никитин, М.В. Кириличев, Ал.А. Шуклин, А.Ю. Агарков // Известия ВолгГТУ. Сер. Metallurgy. - Волгоград, 2022. - № 7 (266). - С. 67-72.
84. Production of Steel 26KHMFBA Continuously-Cast Billets for Casing Pipes Using Barium-Containing Master Alloy / Д.В. Руцкий, В.В. Морозов, Н.А. Зюбан, М.В. Кириличев, М.С. Никитин, Р.М. Войтенко, В.О. Харламов // Metallurgist. - 2022. - Vol. 66, issue 5-6 (September). - P. 544-556. – DOI: <https://doi.org/10.1007/s11015-022-01359-2>.
85. Производство непрерывнолитых заготовок из стали 26ХМФБА для обсадных труб с применением барийсодержащей лигатуры / Д.В. Руцкий, В.В. Морозов, Н.А. Зюбан, М.В. Кириличев, М.С. Никитин, Р.М. Войтенко,

- В.О. Харламов // *Металлург.* - 2022. - № 5. - 45-55. - DOI: 10.52351/00260827_2022_05_45.
86. Влияние внепечной обработки на загрязненность неметаллическими включениями при выплавке стали 26ХМФБА / Д.В. Руцкий, Н.А. Зюбан, М.В. Кириличев, М.С. Никитин // *Сталь.* - 2021. - № 7. - 17-21.
87. Influence of Secondary Refining on the Non-Metallic Inclusions Rating during 26KhMFBA Steel Melting / Д.В. Руцкий, Н.А. Зюбан, М.В. Кириличев, М.С. Никитин // *Steel in Translation.* - 2021. - Vol. 51, issue 7 (July). – P. 475-479. – DOI: <https://doi.org/10.3103/S096709122107007X>. – URL: <https://link.springer.com/article/10.3103/S096709122107007X>.
88. Оценка эффективности использования проволоки СК30 при внепечной обработке стали / Д.В. Руцкий, А.Ю. Агарков, Н.А. Зюбан, М.С. Никитин, Р.М. Войтенко, М.М. Зимин // *Известия ВолгГТУ. Сер. Metallurgy.* - Волгоград, 2021. - № 7 (254). - С. 46-49.
89. Влияние модифицирования стали 45 на химический состав и загрязнённость неметаллическими включениями / Д.В. Руцкий, С.А. Гузенков, Н.А. Зюбан, М.С. Никитин, Р.М. Войтенко // *Известия ВолгГТУ. Сер. Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении.* - Волгоград, 2020. - № 4 (239) Апрель. - С. 58-63.
90. Пат. 2828048 Российская Федерация, МПК С21С 7/00. Способ модифицирования НМВ в электростали / Н.А. Зюбан, Д.В. Руцкий, М.С. Никитин; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. - 2024.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Изменение химического состава стали С45Е по этапам сталеплавильного передела

№ плавки	Агрегат	Массовая доля элементов, %								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ca	Al
Первая серия плавок, производство по штатной технологии (модифицирование СК30)										
291936	ДСП	0,1045	0,0060	0,0521	0,0064	0,0406	0,0961	0,0977	0,0002	0,4587
291936	ДСП	0,0932	0,0079	0,0532	0,0060	0,0392	0,0951	0,0972	0,0001	0,2724
291936	УПК-1	0,2655	0,1753	0,6167	0,0090	0,0432	0,1119	0,1050	0,0003	0,0031
291936	УПК-1	0,3841	0,1978	0,6934	0,0092	0,0285	0,1220	0,1060	0,0003	0,0031
291936	УПК-2	0,3886	0,2143	0,7172	0,0093	0,0290	0,1225	0,1078	0,0005	0,0034
291936	УПК-2	0,4243	0,2783	0,7478	0,0099	0,0263	0,1278	0,1057	0,0012	0,0061
291936	УПК-2	0,4224	0,2512	0,7436	0,0097	0,0292	0,1255	0,1094	0,0007	0,0053
291936	УПК-2	0,4384	0,2290	0,7325	0,0094	0,0270	0,1220	0,1081	0,0014	0,0093
291936	УПК-2	0,4567	0,2666	0,7341	0,0095	0,0302	0,1229	0,1101	0,0008	0,0382
291936	УПК-2	0,4659	0,2577	0,7364	0,0095	0,0265	0,1265	0,1084	0,0007	0,0264
291936	УВД	0,4638	0,2702	0,7337	0,0099	0,0257	0,1284	0,1097	0,0013	0,0179
291936	УВД	0,4662	0,2798	0,7280	0,0093	0,0242	0,1280	0,1096	0,0024	0,0220
291936	УНРС	0,4668	0,2796	0,7276	0,0094	0,0243	0,1282	0,1096	0,0012	0,0173
291937	ДСП	0,0723	0,0106	0,0657	0,0080	0,0627	0,0889	0,0994	0,0007	0,7259
291937	ДСП	0,0885	0,0114	0,0964	0,0065	0,0546	0,1147	0,0933	0,0005	0,5282
291937	УПК-1	0,3136	0,1868	0,6723	0,0095	0,0537	0,1090	0,0979	0,0004	0,0047
291937	УПК-1	0,4113	0,1805	0,7002	0,0098	0,0343	0,1122	0,0985	0,0005	0,0034
291937	УПК-2	0,4028	0,2004	0,7226	0,0097	0,0303	0,1134	0,1010	0,0005	0,0034
291937	УПК-2	0,4235	0,2558	0,7437	0,0095	0,0243	0,1181	0,0978	0,0008	0,0067
291937	УПК-2	0,4448	0,2425	0,7409	0,0102	0,0329	0,1111	0,1034	0,0010	0,0068
291937	УПК-2	0,4621	0,2602	0,7479	0,0099	0,0278	0,1151	0,1003	0,0011	0,0074
291937	УПК-2	0,4711	0,2597	0,7472	0,0096	0,0271	0,1152	0,0999	0,0009	0,0388

Продолжение приложения А

№ плавки	Агрегат	Массовая доля элементов, %								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ca	Al
291937	УПК-2	0,4807	0,2549	0,7385	0,0097	0,0249	0,1142	0,0980	0,0022	0,0342
291937	УВД	0,4594	0,2688	0,7353	0,0096	0,0260	0,1165	0,1037	0,0023	0,0273
291937	УВД	0,4802	0,2806	0,7414	0,0099	0,0257	0,1166	0,1014	0,0022	0,0271
291937	УНРС	0,4610	0,2737	0,7382	0,0097	0,0228	0,1176	0,1041	0,0017	0,0236
291938	ДСП	0,0936	0,0098	0,0700	0,0080	0,0630	0,0889	0,0994	0,0004	0,8846
291938	ДСП	0,0871	0,0124	0,0961	0,0065	0,0555	0,1147	0,0933	0,0003	0,6132
291938	УПК-1	0,2688	0,1870	0,6930	0,0096	0,0537	0,1090	0,0979	0,0001	0,0047
291938	УПК-1	0,3840	0,1865	0,7002	0,0099	0,0320	0,1122	0,0985	0,0020	0,0039
291938	УПК-2	0,4030	0,2008	0,7233	0,0093	0,0301	0,1134	0,1010	0,0005	0,0034
291938	УПК-2	0,4282	0,2563	0,7420	0,0093	0,0248	0,1181	0,0978	0,0008	0,0067
291938	УПК-2	0,4444	0,2434	0,7409	0,0099	0,0350	0,1111	0,1034	0,0009	0,0054
291938	УПК-2	0,4623	0,2600	0,7499	0,0096	0,0284	0,1151	0,1003	0,0004	0,0074
291938	УПК-2	0,4780	0,2636	0,7472	0,0098	0,0269	0,1152	0,0999	0,0008	0,0388
291938	УПК-2	0,4801	0,2640	0,7385	0,0091	0,0249	0,1142	0,0980	0,0004	0,0342
291938	УВД	0,4593	0,2688	0,7350	0,0095	0,0263	0,1165	0,1037	0,0028	0,0273
291938	УВД	0,4820	0,2830	0,7532	0,0099	0,0244	0,1166	0,1014	0,0023	0,0271
291938	УНРС	0,4601	0,2836	0,7502	0,0136	0,0229	0,1154	0,1013	0,0020	0,0234
Вторая серия плавов, производство по опытной технологии (использование Ba17Ca9Si50 + СК30)										
205206	ДСП	0,0955	0,0143	0,1160	0,0103	0,0579	0,1312	0,1468	0,0005	0,4233
205206	ДСП	0,0954	0,0090	0,1114	0,0119	0,0557	0,1394	0,1518	0,0003	0,3151
205206	УПК-1	0,2952	0,1950	0,6247	0,0098	0,0475	0,1451	0,1632	0,0002	0,0076
205206	УПК-1	0,3856	0,2487	0,6896	0,0105	0,0318	0,1490	0,1621	0,0005	0,0045
205206	УПК-2	0,3924	0,2636	0,7351	0,0114	0,0233	0,1546	0,1607	0,0005	0,0053
205206	УПК-2	0,4367	0,2770	0,7400	0,0109	0,0218	0,1515	0,1627	0,0003	0,0086
205206	УПК-2	0,4481	0,2544	0,7172	0,0102	0,0182	0,1494	0,1626	0,0004	0,0078
205206	УПК-2	0,4471	0,2601	0,7231	0,0103	0,0207	0,1557	0,1574	0,0004	0,0085

Продолжение приложения А

№ плавки	Агрегат	Массовая доля элементов, %								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ca	Al
205206	УПК-2	0,4586	0,2627	0,7261	0,0106	0,0252	0,1538	0,1612	0,0004	0,0325
205206	УВД	0,4712	0,2755	0,7191	0,0107	0,0259	0,1524	0,1617	0,0015	0,0167
205206	УВД	0,4726	0,2924	0,7198	0,0107	0,0228	0,1543	0,1609	0,0022	0,0228
205206	УНРС	0,4818	0,2917	0,7136	0,0107	0,0249	0,1551	0,1617	0,0014	0,0179
205207	ДСП	0,3032	0,0281	0,1173	0,0239	0,0785	0,1425	0,1215	0,0014	0,4692
205207	ДСП	0,1473	0,0095	0,1125	0,0249	0,0736	0,1610	0,1224	0,0004	0,1260
205207	ДСП	0,0884	0,0074	0,1533	0,0170	0,0702	0,1756	0,1266	0,0006	0,3636
205207	ДСП	0,0937	0,0081	0,1326	0,0136	0,0681	0,1568	0,1274	0,0003	0,4311
205207	УПК-1	0,3305	0,2079	0,6508	0,0130	0,0658	0,1508	0,1291	0,0003	0,0064
205207	УПК-1	0,3371	0,2394	0,6853	0,0120	0,0512	0,1520	0,1265	0,0003	0,0034
205207	УПК-1	0,3535	0,2458	0,6858	0,0124	0,0409	0,1537	0,1262	0,0003	0,0042
205207	УПК-2	0,3590	0,2460	0,7276	0,0131	0,0324	0,1531	0,1264	0,0004	0,0035
205207	УПК-2	0,4333	0,2351	0,7208	0,0125	0,0227	0,1515	0,1286	0,0003	0,0076
205207	УПК-2	0,4617	0,2294	0,7170	0,0123	0,0210	0,1533	0,1250	0,0007	0,0063
205207	УПК-2	0,4654	0,2223	0,7223	0,0135	0,0284	0,1531	0,1280	0,0004	0,0191
205207	УПК-2	0,4726	0,2161	0,7149	0,0124	0,0278	0,1551	0,1255	0,0004	0,0195
205207	УВД	0,4662	0,2469	0,7126	0,0125	0,0313	0,1547	0,1273	0,0007	0,0122
205207	УВД	0,4691	0,2641	0,7120	0,0130	0,0290	0,1553	0,1269	0,0020	0,0238
205207	УНРС	0,4797	0,2693	0,7130	0,0125	0,0289	0,1593	0,1280	0,0013	0,0215
205208	ДСП	0,0955	0,0126	0,0840	0,0133	0,0675	0,1116	0,1170	0,0008	0,6533
205208	ДСП	0,0791	0,0071	0,0865	0,0136	0,0599	0,1260	0,1223	0,0003	0,4419
205208	УПК-1	0,2948	0,1756	0,6143	0,0153	0,0616	0,1495	0,1279	0,0004	0,0066
205208	УПК-1	0,4415	0,1902	0,7140	0,0161	0,0342	0,1546	0,1262	0,0001	0,0047
205208	УПК-2	0,4475	0,1857	0,7165	0,0154	0,0280	0,1536	0,1259	0,0002	0,0038
205208	УПК-2	0,4618	0,1941	0,7351	0,0159	0,0234	0,1551	0,1265	0,0004	0,0071
205208	УПК-2	0,4670	0,2041	0,7267	0,0151	0,0220	0,1552	0,1253	0,0008	0,0086

Продолжение приложения А

№ плавки	Агрегат	Массовая доля элементов, %								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ca	Al
205208	УПК-2	0,4658	0,2340	0,7274	0,0155	0,0230	0,1555	0,1263	0,0007	0,0113
205208	УПК-2	0,4669	0,2461	0,7309	0,0163	0,0239	0,1578	0,1253	0,0009	0,0140
205208	УВД	0,4699	0,2737	0,7227	0,0168	0,0262	0,1554	0,1279	0,0013	0,0101
205208	УВД	0,4643	0,3058	0,7186	0,0152	0,0245	0,1551	0,1265	0,0016	0,0230
205208	УНРС	0,4741	0,3192	0,7203	0,0147	0,0247	0,1601	0,1251	0,0013	0,0195
Третья серия плавов, производство по опытной технологии (использование Ba16Ca25Si40)										
212631	ДСП	0,0846	0,0062	0,0694	0,0096	0,0616	0,1347	0,1268	0,0005	0,4588
212631	ДСП	0,0749	0,0140	0,0892	0,0102	0,0582	0,1444	0,1368	0,0007	0,2632
212631	УПК-1	0,2888	0,0877	0,6126	0,0110	0,0433	0,1687	0,1274	0,0004	0,0024
212631	УПК-1	0,3894	0,2163	0,7689	0,0119	0,0221	0,1743	0,1262	0,0008	0,0094
212631	УПК-2	0,4177	0,2121	0,7538	0,0115	0,0194	0,1743	0,1207	0,0008	0,0078
212631	УПК-2	0,4202	0,2351	0,7769	0,0122	0,0200	0,1747	0,1233	0,0007	0,0075
212631	УПК-2	0,4355	0,2371	0,7824	0,0113	0,0187	0,1748	0,1240	0,0006	0,0064
212631	УПК-2	0,4592	0,2323	0,7709	0,0114	0,0220	0,1721	0,1235	0,0004	0,0335
212631	УВД	0,4507	0,2497	0,7524	0,0113	0,0240	0,1726	0,1263	0,0009	0,0183
212631	УВД	0,4800	0,2661	0,7472	0,0110	0,0229	0,1756	0,1258	0,0013	0,0248
212631	УВД	0,4750	0,2712	0,7469	0,0110	0,0200	0,1760	0,1229	0,0018	0,0240
212631	УНРС	0,4712	0,2740	0,7517	0,0113	0,0230	0,1768	0,1254	0,0012	0,0199
212632	ДСП	0,0757	0,0062	0,0538	0,0110	0,0584	0,0902	0,1261	0,0002	0,3557
212632	ДСП	0,0905	0,0087	0,0667	0,0106	0,0662	0,0969	0,1304	0,0001	0,2616
212632	УПК-1	0,3880	0,1772	0,6273	0,0119	0,0552	0,1704	0,1266	0,0008	0,0040
212632	УПК-1	0,3808	0,2168	0,7463	0,0145	0,0446	0,1761	0,1308	0,0003	0,0069
212632	УПК-1	0,3920	0,1919	0,7153	0,0127	0,0291	0,1721	0,1301	0,0002	0,0066
212632	УПК-2	0,3913	0,1877	0,7165	0,0134	0,0294	0,1699	0,1323	0,0005	0,0058
212632	УПК-2	0,4112	0,2113	0,7624	0,0155	0,0340	0,1675	0,1378	0,0007	0,0094
212632	УПК-2	0,4343	0,2310	0,7693	0,0136	0,0291	0,1755	0,1324	0,0019	0,0099

Продолжение приложения А

№ плавки	Агрегат	Массовая доля элементов, %								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ca	Al
212632	УПК-2	0,4485	0,2252	0,7685	0,0147	0,0254	0,1764	0,1324	0,0008	0,0095
212632	УПК-2	0,4676	0,2437	0,7699	0,0135	0,0209	0,1760	0,1319	0,0004	0,0258
212632	УВД	0,4810	0,2521	0,7372	0,0145	0,0243	0,1779	0,1322	0,0010	0,0189
212632	УВД	0,4863	0,2658	0,7443	0,0141	0,0230	0,1798	0,1313	0,0013	0,0243
212632	УВД	0,4652	0,2580	0,7645	0,0138	0,0203	0,1760	0,1320	0,0016	0,0221
212632	УНРС	0,4568	0,2549	0,7846	0,0142	0,0225	0,1759	0,1334	0,0013	0,0222
212633	ДСП	0,0958	0,0655	0,0869	0,0275	0,0819	0,1206	0,1139	0,0013	0,2698
212633	ДСП	0,1094	0,0165	0,0836	0,0230	0,0761	0,1218	0,1102	0,0049	0,9558
212633	ДСП	0,0757	0,0022	0,0813	0,0169	0,0807	0,1319	0,1131	0,0005	0,6803
212633	УПК-1	0,3781	0,1818	0,6703	0,0193	0,0637	0,1522	0,1124	0,0026	0,0085
212633	УПК-1	0,4441	0,1632	0,7436	0,0185	0,0447	0,1525	0,1112	0,0005	0,0051
212633	УПК-1	0,4456	0,1757	0,7653	0,0184	0,0427	0,1479	0,1144	0,0003	0,0061
212633	УПК-2	0,4747	0,1998	0,7744	0,0193	0,0386	0,1550	0,1122	0,0003	0,0058
212633	УПК-2	0,4441	0,1958	0,7618	0,0177	0,0348	0,1490	0,1154	0,0001	0,0099
212633	УПК-2	0,4627	0,2290	0,7734	0,0183	0,0256	0,1518	0,1146	0,0005	0,0103
212633	УПК-2	0,4597	0,2434	0,7743	0,0184	0,0228	0,1523	0,1149	0,0013	0,0328
212633	УВД	0,4793	0,2671	0,7525	0,0192	0,0228	0,1562	0,1121	0,0010	0,0201
212633	УВД	0,4610	0,2719	0,7650	0,0192	0,0224	0,1548	0,1147	0,0011	0,0234
212633	УНРС	0,4594	0,2764	0,7704	0,0186	0,0233	0,1596	0,1158	0,0013	0,0203
212634	ДСП	0,2467	0,0505	0,1021	0,0249	0,0980	0,1195	0,1272	0,0006	0,1245
212634	ДСП	0,2658	0,0199	0,1106	0,0192	0,0840	0,1466	0,1327	0,0007	0,2885
212634	ДСП	0,1712	0,0115	0,1296	0,0135	0,0739	0,1518	0,1318	0,0000	0,2760
212634	УПК-1	0,3937	0,2735	0,8345	0,0093	0,0710	0,1558	0,1349	0,0000	0,0089
212634	УПК-1	0,4313	0,1779	0,7027	0,0094	0,0464	0,1518	0,1326	0,0002	0,0039
212634	УПК-1	0,4296	0,1824	0,7086	0,0096	0,0337	0,1481	0,1344	0,0000	0,0070
212634	УПК-2	0,4333	0,1892	0,7258	0,0098	0,0353	0,1503	0,1341	0,0000	0,0071

Продолжение приложения А

№ плавки	Агрегат	Массовая доля элементов, %								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ca	Al
212634	УПК-2	0,4439	0,2301	0,7544	0,0102	0,0343	0,1486	0,1358	0,0008	0,0115
212634	УПК-2	0,4623	0,2244	0,7821	0,0102	0,0257	0,1515	0,1340	0,0003	0,0101
212634	УПК-2	0,4629	0,2337	0,7742	0,0104	0,0178	0,1511	0,1348	0,0004	0,0294
212634	УПК-2	0,4771	0,2364	0,7682	0,0103	0,0161	0,1504	0,1344	0,0005	0,0254
212634	УВД	0,4660	0,2632	0,7753	0,0115	0,0264	0,1521	0,1369	0,0008	0,0142
212634	УВД	0,4722	0,2753	0,7685	0,0105	0,0232	0,1535	0,1358	0,0016	0,0221
212634	УНРС	0,4786	0,2774	0,7694	0,0118	0,0231	0,1572	0,1337	0,0011	0,0206
212635	ДСП	0,3994	0,0576	0,1312	0,0213	0,0964	0,1278	0,1216	0,0007	0,1556
212635	ДСП	0,3608	0,0389	0,1428	0,0168	0,0952	0,1403	0,1218	0,0005	0,5082
212635	ДСП	0,1882	0,0117	0,1423	0,0114	0,0715	0,1398	0,1192	0,0011	0,4630
212635	УПК-1	0,3603	0,1980	0,7050	0,0105	0,0610	0,1393	0,1209	0,0000	0,0018
212635	УПК-1	0,4222	0,2022	0,7439	0,0118	0,0564	0,1381	0,1228	0,0003	0,0023
212635	УПК-1	0,4455	0,2178	0,7603	0,0116	0,0484	0,1404	0,1238	0,0007	0,0086
212635	УПК-2	0,4512	0,2153	0,7619	0,0109	0,0369	0,1409	0,1217	0,0016	0,0093
212635	УПК-2	0,4599	0,2223	0,7515	0,0106	0,0243	0,1443	0,1175	0,0011	0,0111
212635	УПК-2	0,4468	0,2482	0,7637	0,0122	0,0250	0,1432	0,1216	0,0007	0,0329
212635	УПК-2	0,4572	0,2443	0,7735	0,0113	0,0233	0,1428	0,1205	0,0004	0,0309
212635	УВД	0,4536	0,2682	0,7717	0,0121	0,0253	0,1417	0,1236	0,0020	0,0244
212635	УВД	0,4553	0,2772	0,7536	0,0121	0,0230	0,1443	0,1224	0,0022	0,0242
212635	УНРС	0,4647	0,2801	0,7593	0,0121	0,0233	0,1486	0,1243	0,0016	0,0206
212636	ДСП	0,1382	0,0146	0,0724	0,0185	0,0928	0,1173	0,1187	0,0062	0,5598
212636	ДСП	0,1430	0,0245	0,1190	0,0151	0,0801	0,1256	0,1190	0,0008	0,2721
212636	УПК-1	0,3698	0,1773	0,6093	0,0126	0,0661	0,1311	0,1217	0,0001	0,0020
212636	УПК-1	0,4544	0,2095	0,7179	0,0128	0,0469	0,1359	0,1200	0,0021	0,0147
212636	УПК-1	0,4616	0,1922	0,6999	0,0136	0,0414	0,1368	0,1212	0,0005	0,0064
212636	УПК-2	0,4593	0,1785	0,6990	0,0132	0,0348	0,1324	0,1210	0,0022	0,0083

Продолжение приложения А

№ плавки	Агрегат	Массовая доля элементов, %								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ca	Al
212636	УПК-2	0,4541	0,2127	0,7628	0,0139	0,0286	0,1344	0,1210	0,0006	0,0048
212636	УПК-2	0,4620	0,2522	0,7561	0,0144	0,0226	0,1356	0,1212	0,0009	0,0291
212636	УПК-2	0,4687	0,2756	0,7478	0,0139	0,0243	0,1358	0,1219	0,0015	0,0158
212636	УПК-2	0,4599	0,2971	0,7838	0,0151	0,0229	0,1387	0,1218	0,0022	0,0242
212636	УНРС	0,4631	0,2906	0,7738	0,0141	0,0226	0,1406	0,1213	0,0012	0,0230

Приложение Б

Акт об использовании результатов НИР

УТВЕРЖДАЮ:
первый проректор
Волгоградского государственного
технического университета
д.т.н., профессор Кузьмин С.В.

«01»

09 2021 г.



УТВЕРЖДАЮ:
главный инженер
АО «ВТЗ», гор. Волжский
Трутнев Н.В.

«01» 09 2021 г.



«01» 09 2021 г.

АКТ
о внедрении результатов НИР

Мы, представители АО «ВТЗ» г.Волжский и Волгоградского государственного технического университета настоящим актом подтверждаем, что результаты научно-исследовательской работы, выполненной Волгоградским государственным техническим университетом «Исследование состава, размеров, количества неметаллических включений и совершенствование технологии их модификации при производстве серосодержащего сортамента НЛЗ (С45Е)» в период с 08.04.2019 по 01.09.2021, внедрены в ЭСПЦ.

1. Вид внедренных результатов – технологический процесс обработки на установке ВКР с присадкой проволоки с Ва содержащим наполнителем (ПП-Т-15-Ва16Са25Si40), в два этапа: перед набором вакуума – 200 м (58,4 кг наполнителя) и после вакуумирования – 100 м (29,2 кг наполнителя).
2. Область и форма внедрения – серийное производство непрерывнолитых заготовок.
3. Эффект от внедрения – снижения расходного коэффициента металла за счет снижения технологической обрезки дефектов НЛЗ, скрапа (в том числе промежуточных ковшей) составляет порядка 28,3 млн. рублей.

От ВолГТУ:

Начальник УНИИ, д.т.н., проф.

Кидалов Н.А.

Научный руководитель, д.т.н., проф.

Зюбан Н.А.

Ответственный исполнитель,

и.о. зав кафедрой ТМ к.т.н., доцент,

Д.В. Руцкий

От АО «ВТЗ»:

Главный металлург

Неклюдов И.В.

Начальник ЭСПЦ

Божесков А.Н.