

УДК 669.18.046.518.621.746

Троцан А.И.<sup>1</sup>, Карликова Я.П.<sup>2</sup>, Носоченко О.В.<sup>3</sup>, Бродецкий И.Л.<sup>4</sup>, Белов Б.Ф.<sup>5</sup>

### **ЗАВИСИМОСТЬ КАЧЕСТВА НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ СТАЛИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

*Установлено, что при содержании в стали примесей  $\Sigma(Pb, Sb, Sn, Zn, Bi) \leq 0,0046\%$ , в том числе  $Pb \leq 0,0004\%$ ;  $Sb \leq 0,0003\%$ ;  $Sn \leq 0,0006\%$ ;  $Zn \leq 0,0030\%$ ;  $Bi \leq 0,0003\%$ , отсортировки по УЗК и поверхностным дефектам минимальны и не зависят от концентрации цветных металлов. Предложен состав лигатуры на основе Fe-Si-Ca-Се для внепечной обработки стали, обеспечивающий снижение в 2,0 – 2,3 раза степени междендритной ликвации цветных элементов и образование мелкодисперсных глобулярных включений цветных металлов.*

В последние годы при производстве металлопродукции отмечаются две тенденции: с одной стороны постоянное ужесточение требований к механическим свойствам проката, чистоте металла по содержанию неметаллических включений и газов, состоянию поверхности; с другой – ухудшение сырьевой базы металлургии, в частности, рудного сырья, кокса, металлолома, а также химического состава ферросплавов и вторичного алюминия. Общее ухудшение качества сырьевых материалов может приводить к увеличению содержания цветных металлов (олова, свинца, сурьмы, цинка, висмута) в готовой стали. Отрицательное воздействие примесей цветных металлов основано на их склонности образовывать низкоплавкие эвтектики с железом или химические соединения по границам зерен и, вследствие этого, снижать эффективную поверхностную энергию разрушения. Снижение межкристаллитной прочности из-за присутствия легкоплавких нерастворимых или малорастворимых примесей может приводить к резкому ухудшению горячей пластичности, красноломкости, снижению жаропрочности, термостойкости, ударной вязкости и ряда других характеристик [1 – 3]. Кроме того, существенна роль примесей легкоплавких цветных металлов в образовании различного рода поверхностных и внутренних дефектов как в слябах, так и в деформированном металле. В частности, на ОАО «МК «Азовсталь» в ряде случаев отмечено увеличение уровня отсортировки металла по поверхностным дефектам и УЗК, связанного с повышенным содержанием примесей цветных металлов.

Целью настоящей работы является определение максимально допустимых содержаний примесей Pb, Sb, Sn, Bi и Zn, не оказывающих существенного влияния на качество готовой продукции в сортаменте сталей ОАО «МК «Азовсталь» и разработка специальной лигатуры на основе РЗМ для микролегирования стали с повышенными концентрациями цветных элементов, обеспечивающей подавление их вредного действия.

В ходе лабораторного эксперимента было изучено действие разных концентраций примесей цветных элементов на качество металла при их раздельном влиянии в специально выплавленном сплаве типа стали S355J2G3, содержащем в процентах (0,16 – 0,18 C; 1,3 – 1,5 Mn; 0,15 – 0,30 Si; 0,007 – 0,009 S; 0,015 – 0,018 P; 0,03 – 0,05 Al; 0,02 – 0,04 Ti; 0,01 – 0,03 Nb). Ка-

<sup>1</sup>ПГТУ, д-р техн. наук, проф.

<sup>2</sup>ПГТУ, аспирант

<sup>3</sup>ОАО «МК «Азовсталь», д-р техн. наук, проф.

<sup>4</sup>ИПМ НАН Украины, канд. техн. наук, ст. науч. сотр.

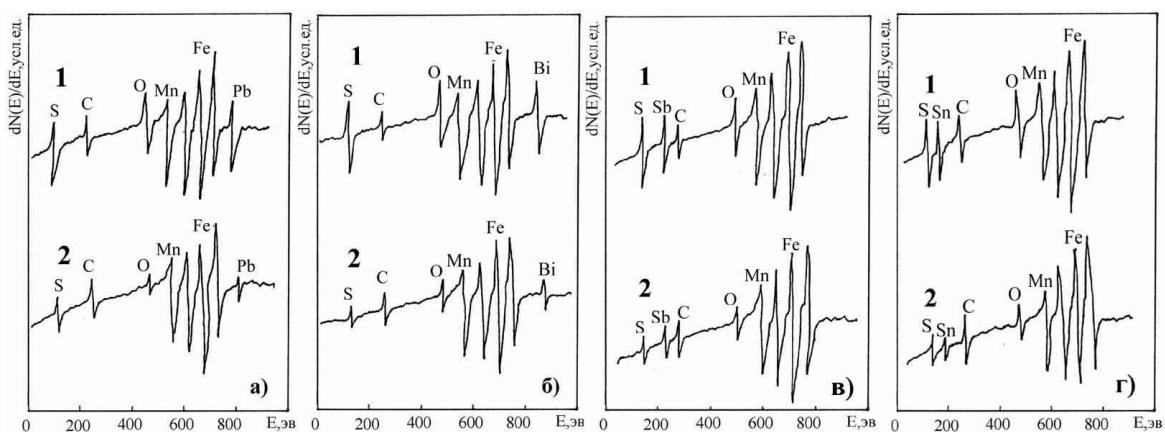
<sup>5</sup>ИПМ НАН Украины, канд. техн. наук, вед. науч. сотр.

ждая из 5 опытных плавков была разлита на 4 слитка с различным содержанием цветных металлов (табл. 1). Проведенными исследованиями установлено, что интенсивное трещинообразование, возникновение плен и надрывов в опытной стали становится заметным лишь в 4-ом слитке каждой из плавков, когда содержание Pb или Bi  $\geq 0,006$  %; Sb  $\geq 0,004$  %; Sn  $\geq 0,006$  %; Zn  $\geq 0,02$  %.

Таблица 1 – Содержание примесей цветных металлов в опытных плавках

№ плавки	Исследуемый элемент	Концентрация цветных металлов в 4-х отдельных слитках, %			
		1	2	3	4
1	Pb	-	0,0005	0,0024	0,0055
2	Bi	-	0,0004	0,0020	0,0056
3	Sb	Следы	0,0006	0,0018	0,0038
4	Sn	-	0,0004	0,0026	0,0060
5	Zn	Следы	0,003	0,008	0,018

На поверхности разрушения образцов, вырезанных из слитков, методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) обнаружено обогащение междендритных зон висмутом, свинцом, сурьмой и оловом (рис. 1, спектры 1). Обогащения цинком границ кристаллитов не обнаружено, что может объясняться низким коэффициентом ликвации цинка, обратно пропорциональным его растворимости в стали [1].



1 – сталь без обработки; 2 – сталь, обработанная лигатурой с РЗМ

Рис. 1 – ОЭС с поверхности междендритного разрушения стали, содержащей 0,0055 % Pb (а); 0,0056 % Bi (б); 0,0038 % Sb (в); 0,0060 % Sn (г)

Учитывая, что растворимость цинка в твердой фазе значительно превышает пределы растворимости других исследуемых цветных металлов, то уровень обогащения им междендритных зон может не достигать предела чувствительности ОЭС, который по цинку составляет порядка 10 %. [4].

Для разработки оптимального состава лигатуры на основе РЗМ проведен анализ структурно-химического состояния базовых систем Fe-Si, Fe-Ce и Si-Ce [5]. Бинарные сплавы ферроцерия («мишметалл») на базе интерметаллидов FeCe (28,6/71,4) и Fe<sub>8</sub>Ce (76,2/23,8) отвечают промышленным сплавам ФЦ70 и ФЦ20 с температурой плавления 1100 °C и 1400 °C, соответственно. Промышленные сорта сплавов ферросиликоцерия принадлежат к составам химических соединений Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>Ce (Э<sub>5</sub> – 33,3/25,0/41,7) и Fe<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>Ce (Э<sub>6</sub> – 46,1/15,4/38,5) и четыре интерметаллида: Fe<sub>3</sub>SiCe (50,0/8,3/41,7), Fe<sub>2</sub>SiCe (40,0/10,0/50,0), FeSi<sub>3</sub>Ce (20,0/30,0/50,0), FeSi<sub>2</sub>Ce

(22,2/22,2/55,6). Марочный состав сплава типа ФС30РЗМ30 относится к твердому раствору переменного состава на базе ферросилиция, концентрация в котором РЗМ далека от предельной растворимости. Это обстоятельство позволяет дополнительно легировать этот сплав рядом химически активными элементами (алюминий, кальций и др.), что существенно повышает его эффективность. Таким образом, результаты проведенных исследований дают возможность предложить новый состав лигатуры для «связывания» легкоплавких эвтектик цветных металлов в расплаве. Эвтектический сплав ферросиликоцерий  $Fe_2Si_3Ce$  и ферросиликокальций марки СК-30, отвечающий составу интерметаллида  $FeSi_4Ca_2$ , при сплавлении образуют эвтектический сплав Fe-Si-Ca-Ce, отвечающий составу химического соединения  $Fe_3Si_7Ca_2Ce$  (28,8/33,5/13,7/24,0) или  $Fe_4Si_{11}Ca_4Ce_2$  (23,0/31,7/16,5/28,8) и условному марочному составу ФС30К15Ц25. Обработка стали лабораторных плавков разработанным сплавом (остаточное содержание Ce ~ 0,06 – 0,08 %) приводит к существенному (в 2,0 – 2,3 раза) снижению степени междендритной ликвации цветных элементов (рис. 1, спектры 2), образованию мелкодисперсных тугоплавких неметаллических включений цветных металлов, модифицированных кальцием в глобулярные выделения силикатного типа, что обеспечивает значительное снижение уровня дефектообразования, обусловленного высокой концентрацией цветных элементов.

Материалом промышленного эксперимента служили 153 плавки 5 марок стали одного типа и близкие по химическому составу (S355J2G3, A572-50, A516-70, St52.3, 13Г1СУ) разлитые по принятой в конвертерном цехе ОАО «МК «Азовсталь» технологии и предназначенные для проката в ТЛЦ на толщины от 10 до 30 мм. Атомно-адсорбционным анализом с предварительным химическим концентрированием и отделением основной массы металла определялось содержание цветных элементов с точностью  $5 \cdot 10^{-5}$  %. Для оценки качества готового проката были выбраны два параметра: отсортировка по поверхностным дефектам и отсортировка по ультразвуковому контролю (УЗК) в соответствии с требованиями 3 класса SEL-072. На основе полученных результатов была создана база данных в формате электронных таблиц Excel.

Общие закономерности распределения концентраций примесей цветных металлов по каждому из элементов, а также значения отсортировки по УЗК и поверхностным дефектам приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Средние, минимальные и максимальные значения исследуемых параметров по всему массиву плавков

Значение параметра, %	Pb	Sb	Sn	Zn	Bi	Отсортировка по УЗК	Отсортировка по поверхностным дефектам
Среднее	0,0005	0,0004	0,0007	0,0038	0,0004	4,9	3,5
Минимальное	0,0002	0,0002	0,0002	0,0022	0,0001	0,0	0,0
Максимальное	0,0010	0,0008	0,0015	0,0073	0,0006	15,0	16,5

Статистическое исследование базы данных показало следующее. Адекватных математических моделей, описывающих влияние отдельно каждой из примесей на характеристики качества создать не представилось возможным. Это объясняется малым содержанием отдельных примесей цветных металлов в массиве промышленных плавков и совпадает с результатами лабораторного эксперимента, а также данными работ [1 – 3], где показано, что при самостоятельном действии каждого из исследуемых элементов, их концентрации заметно влияющие на снижение свойств и образование дефектов структуры, должны быть примерно на порядок выше тех, которые наблюдаются в составе промышленных плавков.

Исходя из изложенного, для создания адекватной математической модели в качестве переменного параметра (фактора) была выбрана сумма всех примесей цветных металлов в каждой из плавков:  $\Sigma Pb, Sb, Sn, Zn, Bi$  (1). Математическая обработка базы данных с использованием в

качестве переменного фактора значения (1) позволила получить аналитические зависимости в виде полиномов, описывающие влияние суммы концентраций 5-ти цветных элементов на уровень отсортировки стали по УЗК и поверхностным дефектам с ошибкой не превышающей 5 %:

$$Y_{\text{УЗК}} = 0,0006x^6 - 0,0186x^5 + 0,1901x^4 - 0,7495x^3 + 0,9176x^2 + 0,5073x + 0,6873 \quad (2)$$

$$Y_{\text{пов.д.}} = 0,0005x^4 + 0,0292x^3 - 0,3555x^2 + 1,0916x + 0,3 \quad (3)$$

где  $Y_{\text{УЗК}}$ ,  $Y_{\text{пов.д.}}$  – отсортировка по УЗК и поверхностным дефектам, соответственно;  
 $x$  – сумма примесей (Pb, Sb, Sn, Zn, Bi), в  $\% \cdot 10^3$ .

Графики уравнений (2) и (3), описывающие зависимость уровней отсортировки от содержания суммы примесей цветных металлов приведены на рис. 2.

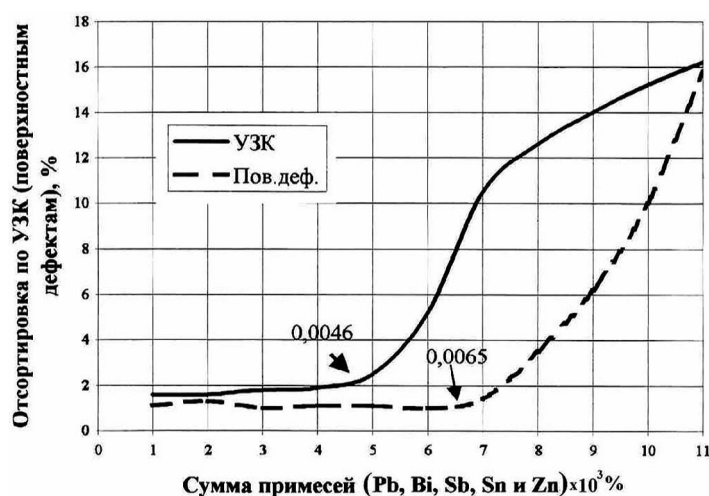


Рис. 2 – Зависимость уровня отсортировки по УЗК и поверхностным дефектам от содержания  $\Sigma$  (Pb, Bi, Sb, Sn, Zn) в исследуемом массиве промышленных плавок

Используя полученное значение  $\Sigma$  (Pb, Sb, Sn, Zn, Bi) и данные таблицы 2, была проведена нормировка и установлены максимально допустимые содержания цветных металлов (таблица 3), не оказывающие заметного влияния на качество готовой продукции.

Таблица 3 – Максимально допустимые концентрации примесей цветных элементов в стали сортамента ОАО «МК «Азовсталь»

Элементы	Максимально допустимое содержание, % (расчетное)	Максимальные значения концентраций цветных элементов по массиву промышленных плавок, %
Pb	0,0004	0,0010
Sb	0,0003	0,0008
Sn	0,0006	0,0015
Zn	0,0030	0,0073
Bi	0,0003	0,0006
$\Sigma$ (Pb, Sb, Sn, Zn, Bi)	0,0046	0,0112

Для сравнения в таблице 3 приведены максимальные значения концентрации цветных металлов по массиву исследуемых плавов, откуда видно, что содержания цветных элементов в отдельных промышленных плавках сортамента ОАО «МК «Азовсталь» могут в 2,0 – 2,5 раза превышать расчетные максимально допустимые уровни. Это указывает на целесообразность проведения в подобных случаях обработки расплава разработанной лигатурой на основе РЗМ, что позволит подавить негативное влияние цветных примесей, как было показано выше в настоящей работе.

#### *Выводы*

1. Установлено, что при содержании в стали примесей  $\Sigma$  (Pb, Sb, Sn, Zn, Bi)  $\leq 0,0046$  %, в т.ч. Pb  $\leq 0,0004$  %; Sb  $\leq 0,0003$  %; Sn  $\leq 0,0006$  %; Zn  $\leq 0,0030$  %; Bi  $\leq 0,0003$  %, уровни отсортировки по УЗК и по поверхностным дефектам минимальны и не зависят от концентрации цветных металлов.
2. Предложен сплав ферросиликокальцийцерия, ФС30К15Ц25 для внепечной обработки стали с высокой концентрацией примесей цветных металлов, обеспечивающий существенное (в 2,0 – 2,3 раза) снижение степени междендритной ликвации цветных элементов и образование мелкодисперсных тугоплавких неметаллических включений.

#### *Перечень ссылок*

1. Приданцев М.В. Влияние примесей и редкоземельных элементов на свойства сплавов / М.В. Приданцев. – М.: Металлургия, 1962. – 208 с.
2. Буряковский Г.А. Поверхностные дефекты легированных сталей / Г.А. Буряковский, Р.Д. Мининзон. – М.: Металлургия, 1987. – 158 с.
3. Шульте Ю.А. Хладостойкие стали / Ю.А. Шульте. – М.: Металлургия, 1970. – 224 с.
4. Handbook of Auger electron spectroscopy. – Токуо: JEOL. LTD, 1992. – 189 p.
5. Разработка оптимальных составов лигатур на основе щелочно- и редкоземельных металлов для дегидрогенизации стали / Б.Ф. Белов, А.И. Троцан, И.Л. Бродецкий, В.П. Харчевников, В.В. Кислица // Чер. металлургия, Бюл. НТИ. – Вып. 9. – 2007. – С. 47 – 49.

Рецензент: Ф.К. Ткаченко  
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 18.02.2008