

// Проблемы стального слитка: Сб. научных трудов. – Киев: АН СССР, 1988. – С. 212.

5. Дождиков В. И., Шейнфельд И. И., Бережанский В. Е. Комплексное исследование условий контакта непрерывного слитка со стенками кристаллизатора // Непрерывная разливка стали: Сб. научных трудов ЦНИИчермет. – М.: Metallurgia, 1989. – С. 32-43.

6. Соколов В. В., Фойгт Д. Б., Липень В. В. и др. Опробование автоматизированной подачи порошковой ШОС в кристаллизатор сортовой МНЛЗ // Сталь. – 2004. – № 5. – С. 37-38.

7. Sert-Metal Flow Control //commercial @ sert-metal.com. www.sert-metal.com.

УДК 621.745.55

Т. М. Титова (Днепродзержинский государственный технический университет)

## О целесообразности позднего микролегирования стали в процессе формирования непрерывнолитой заготовки в кристаллизаторе МНЛЗ

**В**ведение. Повышение качества стали и обеспечение все возрастающих требований промышленности и техники к уровню физико-механических и эксплуатационных характеристик металла представляют основную цель, стоящую перед металлургами на протяжении всего периода существования отрасли. В условиях рыночной экономики проблема, оставаясь по сути прежней, несколько трансформирована и сводится к снижению себестоимости и повышению конкурентоспособности выпускаемой металлопродукции. В технологической цепи производства решение ее осуществляется, фактически, на сталеплавильной стадии. На современном этапе развития сталеплавильной технологии (при основной в мире и постоянно увеличивающейся в Украине доли непрерывной разливки) изменение идеологии подхода к производству стали, которое выражается в поэтапном и последовательном осуществлении операций в различных агрегатах с перенесением основных по доводке расплава в установки внепечной обработки и промежуточный ковш, позволяет достичь более высокого уровня качественных показателей непрерывнолитой заготовки (НЛЗ).

Однако, несмотря на обеспечение соответствующей подготовки расплава к разливке, качество стали определяется непосредственно в предкристаллизационный период и при переходе металла из жидкого состояния в твердое, которое осуществляется в процессе формирования НЛЗ в кристаллизаторе. Анализ и учет особенностей гидродинамики движения расплава, тепломассопереноса и физико-химических процессов, происходящих на стадии затвердевания, позволяет разработать соответствующие мероприятия по усовершенствованию технологии разливки, конструкции машины и кристаллизатора. При этом особое значение в обеспечении высоких качественных показателей НЛЗ приобретают методы внешнего воздействия на затвердевающий расплав (электромагнитная, вибрационная обработка расплава и пр.). Согласно современным представлениям

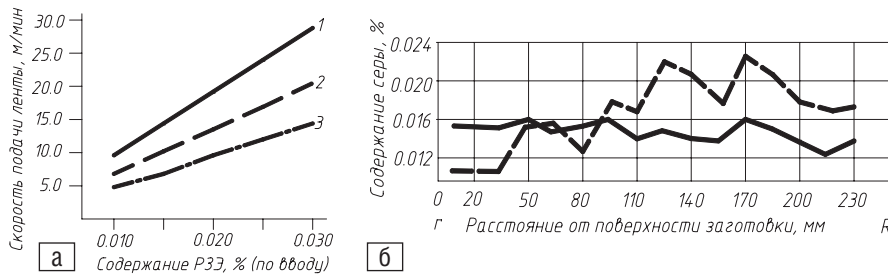
Разработан и опробован достаточно простой и технологичный способ ввода активных реагентов с порошковой лентой в кристаллизатор МНЛЗ. Результаты выполненных исследований свидетельствуют о том, что позднее микролегирование стали в процессе затвердевания НЛЗ позволяет повысить эффективность модифицирования и степень усвоения присадок

именно технология определяет качество конечной металлопродукции. Современные разработки [1] свидетельствуют о том, что даже материалы с одинаковыми размерами зерна могут различаться по свойствам, если они получены разными способами. Поэтому не безразлично, с помощью каких средств будет достигнуто получение качественной металлопродукции. Понятно, что при выборе технологии в каждом конкретном случае следует исходить, прежде всего, из ее эффективности, экономичности и экологических норм.

**Постановка проблемы, цель и задачи работы.** В ряду имеющихся в арсенале средств воздействия на расплав ввод модификаторов в виде порошковой ленты представляет собой технологически простой, экономически выгодный и достаточно эффективный метод повышения качества стали. Согласно классификации методов модифицирования, предложенной в работе [2], речь идет о термодинамическом модифицировании типовыми модификаторами.

Цель настоящей работы состоит в представлении ранее полученных нами результатов по промышленному опробованию технологии ввода порошковой ленты с РЗЭ в кристаллизатор и привлечении внимания соответствующих специалистов металлургических предприятий к технологичному и эффективному варианту модифицирования стали в процессе непрерывной разливки. В выполненной работе было поставлено несколько задач, в том числе, поиск рациональных режимов ввода порошковой ленты в кристаллизатор и оценка эффективности процесса микролегирования на основании анализа качества слябов, толстолистового проката и уровня физико-механических свойств металла.

**Методика проведения экспериментов.** Опытное-промышленное опробование позднего ввода РЗЭ в трубную сталь марки 09Г2ФБ произведено в условиях



**Рис. 1.** Скорость подачи ленты в кристаллизатор (а) при скорости разливки: 1 – 1,0; 2 – 0,7; 3 – 0,5 м/мин и распределение серы (б) в центральной части сляба при P3Э/S = 3

завода «Азовсталь». Сталь выплавляли в 350-тонных конвертерах, подвергали в ковше обработке аргоном и разливали на криволинейных МНЛЗ в заготовки сечением 250x1600 мм.

Опробован ввод P3Э-содержащей лигатуры двух видов – цериевой и иттриевой групп (с содержанием, в %: 22,6-42,1 – P3Э; 41,5-49,3 – Si; 3,0-4,7 – Al) в составе металлической ленты (далее порошковой ленты) с коэффициентом заполнения 0,45-0,50. Подачу порошковой ленты производили трайбаппаратом по центру кристаллизатора через слой шлака на первых 30-45 м одного ручья; металл второго обработки P3Э не подвергали и рассматривали в качестве сравнительного. Скорость ввода ленты устанавливали в зависимости от задаваемой концентрации модификатора и скорости разливки (рис. 1, а). Опытные и сравнительные слябы прокатывали на лист толщиной 17,5-20,0 мм.

Для анализа макро- и микроструктуры литого и деформированного металла, а также определения механических характеристик свойств (прочности, пластичности, ударной вязкости) толстолистного проката отбор проб производили в участках, соответствующих началу, середине и концу обработки стали (на 10, 20 и 45 м соответственно). Распределение серы определяли посредством химического анализа и снятия серных отпечатков по Бауману. Металлографический анализ выполнен с помощью микроскопа «Neophot», а микро рентгеноспектральный – анализатора «Самеса». Ниже приведены результаты анализа качества слябов и толстолистного проката девяти плавок опытной стали с вводом двух видов лигатур с порошковой лентой в кристаллизатор.

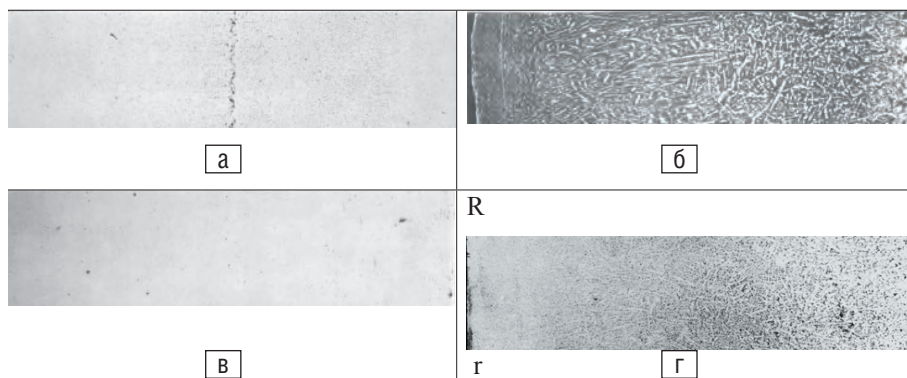
Промышленные эксперименты и анализ полученных результатов. Ранее выполненные нами исследования [3, 4], а также результаты японских разработчиков [5] свидетельствуют о том, что в каждом конкретном случае

для эффективного модифицирования стали, помимо правильного выбора вида и состава модификатора, а также места и способа ввода P3Э, обеспечивающих равномерное распределение элементов в объеме расплава и высокую степень их усвоения, необходимо соблюдение ряда условий, среди которых основными являются обеспечение предварительной степени подготовки железоуглеродистого расплава к модифицированию, заключающееся в глубоком раскислении и десульфурации стали, которые обеспечивают низкое содержание кислорода и серы, а также определенное соотношение между серой и вводимыми P3Э. В данном случае содержание серы в опытной стали составляло (в %) 0,004-0,006, остаточное содержание алюминия – 0,024-0,036. При выборе рациональных добавок P3Э опробованы их присадки, которые обеспечивают отношения P3Э/S, соответствующие 2:1, 3:1 и 4:1. Критерием ввода оптимального количества модификатора являлись доля модифицированных сульфидов, степень анизотропии свойств и повышение величины ударной вязкости металла в поперечном направлении прокатки.

Ввод порошковой ленты с P3Э протекал спокойно, пирозффект отсутствовал, химический состав шлака на протяжении всей разливки не изменялся, загущения его не происходило. Качество поверхности листа из опытных слябов не отличалось от сравнительного металла. Степень усвоения P3Э составляла 75-90 %, при равномерном распределении их в объеме заготовки и по длине раската при остаточном содержании церия от 0,008 до 0,015 %, в зависимости от количества введенного модификатора.

Изучение поведения порошковой ленты в расплаве в зависимости от скорости ее ввода, температуры и скорости разливки стали позволили выделить несколько этапов в кинетике ее взаимодействия с расплавом: образование (намораживание) на поверхности ленты корочки стали, расплавление корочки с последующим расплавлением ленты, унос порошковых компонентов потоками расплава и распределение их в объеме жидкой стали. На основании проведенных экспериментов установлено, что эффективная глубина погружения ленты при скорости разливки 0,5-1,0 м/мин составляет 0,9-1,2 м.

Исследование макроструктуры поперечных темплетов микролегированного литого и деформированного металла свидетельствует об уменьшении химической неоднородности, равномерном распределении серы по сечению слябов и отсутствии ее осевой ликвации (рис. 1, б; 2, а). В то же время для сравнительного металла характерна обычная для слябов, полученных при рассматриваемых режимах литья низкоуглеродистой стали, ликвация серы с неуклонным периодическим повышением ее содержания от поверхности к осевой зоне (где степень ликвации достигает



**Рис. 2.** Серные отпечатки и дендритная макроструктура сравнительных (а, б) и опытных (в, г) при P3Э/S = 2 слябов

максимальной величины) и наличием ликвационных полос, что связано с послойным выделением сульфидов, обусловленным характером продвижения фронта кристаллизации.

Характерной особенностью дендритной макроструктуры слябов, отлитых по принятой на заводе технологии, является большая степень развития зоны столбчатых дендритов со стороны малого радиуса, простирающихся, порой, вплоть до оси сляба. Торможение роста столбчатых дендритов, растущих со стороны большого радиуса, обусловлено давлением, оказываемым на них, и блокировкой со стороны равноосных дендритов, которые образуются перед фронтом роста столбчатых дендритов при уменьшении степени переохлаждения расплава вследствие начала объемной кристаллизации стали.

Сопоставление дендритной макроструктуры сравнительных и опытных слябов свидетельствует о принципиальном изменении характера затвердевания микролегированной стали независимо от количества введенных РЗЭ: при уменьшении протяженности зоны столбчатых дендритов со стороны малого радиуса; одновременном повышении степени их дисперсности; отсутствии такой зоны со стороны большого радиуса сляба; увеличении протяженности зоны разориентированных дендритов, которая со стороны большого радиуса занимает практически весь объем сляба (рис. 2, з). При вводе порошковой ленты с лигатурой иттриевой группы большая добавка РЗЭ приводит к появлению в осевой зоне сляба зоны глобулярных дендритов.

В слябах стали, отлитой по обычной технологии, неметаллические включения представлены, в основном, сульфидами марганца, расположенными в виде мелких одиночных включений по всему сечению сляба, размер которых увеличивается по мере приближения к осевой зоне сляба, и незначительным количеством шпинелей, входящих в состав небольших группок, количество которых, наоборот, уменьшается в осевой зоне сляба.

Присадка РЗЭ привела к изменению природы, морфологии и расположения неметаллических включений

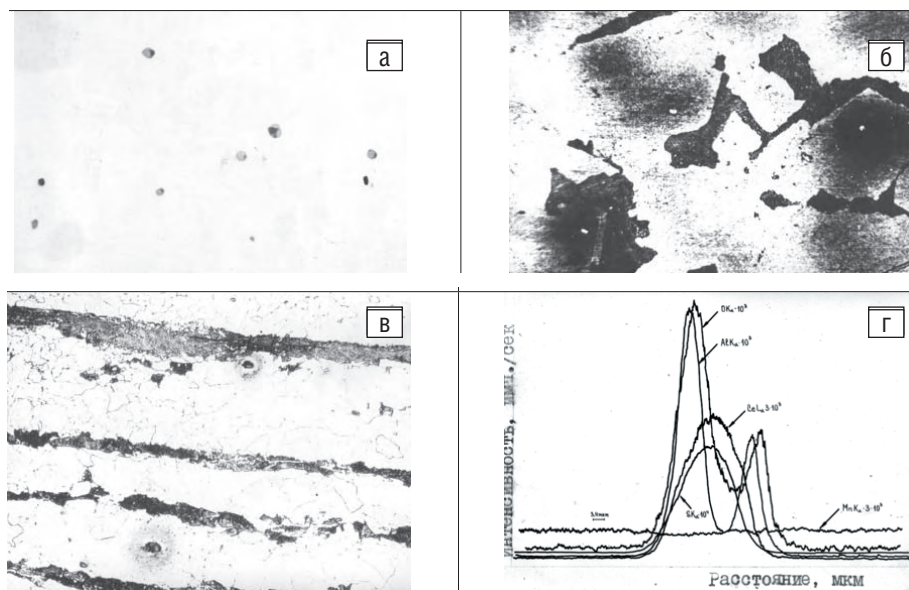
(рис. 3). При этом четко прослеживается связь между количеством вводимых РЗЭ и долей РЗЭ-содержащих неметаллических включений. Так, при вводе модификатора в составе обеих лигатур и обеспечении  $PZЭ/S = 2$ , сера частично связывается (в случае использования РЗЭ цериевой группы) в оксисульфиды РЗЭ и комплексные оксисульфиды системы RE-Mn-Al-S-O, количество которых составляет не более 30 %. При достижении  $PZЭ/S = 3$  доля сульфидов марганца не превышает 10 %, шпинели отсутствуют, а основную долю неметаллических включений составляют оксисульфиды РЗЭ (рис. 3, а) и комплексные включения, содержащие также алюминий. В случае  $PZЭ/S = 4$  образуются только включения системы RE-O-S и RE-O-S-Al (рис. 3, з) сульфиды марганца и шпинели, так как самостоятельные фазы отсутствуют. При вводе иттриевой лигатуры по мере увеличения соотношения между модификатором и серой наблюдали увеличения доли глобулярных сульфидов. Итрий в составе оксидов и оксисульфидов, одновременно с алюминием, при этом не обнаружен. Количество нитридов титана и ниобия всякий раз остается без изменения.

В небольшом объеме осевой зоны сравнительных слябов диаметром 3-5 мм, вследствие ликвации элементов, сосредоточены эвтектические сульфиды марганца и титана, нитриды титана, а также кристаллы карбонитридов титана, карбидов ванадия и ниобия диаметром 3-4 мм, которые являются частью соответствующих карбидных эвтектик (рис. 3, а, б). При микролегировании стали любой лигатурой карбидная эвтектика в осевой зоне отсутствует, а при вводе иттриевой лигатуры не обнаружены и эвтектические сульфиды марганца и титана.

Вторичная микроструктура слябов сравнительного и опытного металлов состоит из зерен феррита, расположенных в осях дендритов, с пограничными выделениями перлита, которые соответствуют междуветвиям дендритов. Резко выраженная феррито-перлитная полосчатость сравнительного металла соответствует четвертому-пятому баллу, а опытного – третьему. В перлитных полосках находятся сульфиды марганца, вытянутые вдоль направления

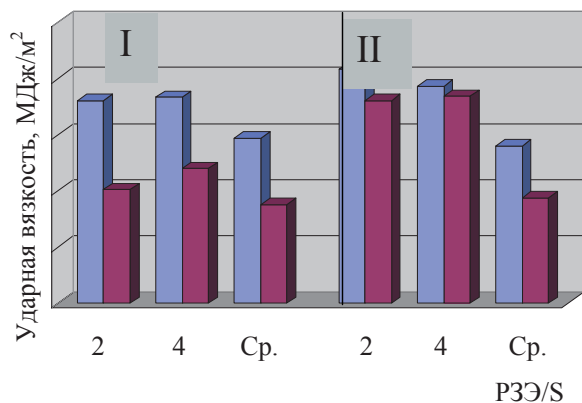
прокатки. Оксисульфиды РЗЭ не деформируются и располагаются произвольно по отношению к дендритам (рис. 3, б) как в перлитных, так и в ферритных участках (рис. 3, в). Отмечена некоторая прерывистость в полосках перлита опытного металла. В осевой зоне проката, вследствие дендритной ликвации, имеющей место в слябах, происходит образование мартенсита внутри ферритных полос.

Результаты механических испытаний образцов горячекатанного листового проката в продольном и поперечном направлении показали, что прочностные свойства опытного металла в случае использования цериевой лигатуры практически не отличаются от прочностных свойств сравнительного металла. В то же время пластичность микролегированной стали при  $PZЭ/S = 3$  несколько выше:



**Рис. 3.** Оксисульфиды РЗЭ в литом металле (а), осевых и межосных участках дендритов (б), ферритных и перлитных полосках проката (в); распределение интенсивности излучений алюминия, марганца, кислорода, серы и церия во включении, образованном при  $PZЭ/S = 4$  (д)





**Рис. 4.** Ударная вязкость при  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  при микролегировании стали 09Г2ФБ иттриевой (I) и цериевой (II) лигатурами (■ - продольные образцы, ■ - поперечные образцы) при  $\text{P3Э/S} = 2, 4$  и без добавки

на 3-5 % повышается относительное удлинение и на 5-10 % – относительное сужение. При микролегировании стали иттриевой лигатурой на трех опытных плавках (уже при  $\text{P3Э/S} = 2$ ) обнаружено стабильное повышение прочностных свойств (увеличение предела прочности на 5,9-21,7 МПа), при одновременном увеличении предела текучести на 9,7-15,7 МПа. При вводе этой же лигатуры ударная вязкость продольных образцов при температурах от  $-40$  до  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  повысилась на 20-25, а поперечных – на 30-60 % (рис. 4).

Присадка лигатуры цериевой группы при реализации соотношений между РЗЭ и серой 2:1, 3:1 и 4:1 привела к повышению ударной вязкости уже при  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  на 15-20, 23-27 и 30-35 % соответственно. При этом обнаружено уменьшение анизотропии вязкости (коэффициент анизотропии при  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\text{P3Э/S} = 2$  и 4 составляет соответственно 0,86 и 0,95 ед.; 0,56 ед. – для сравнительного металла).

Микролегирование стали 09Г2Б присадками РЗЭ обеспечило получение по всей длине раскатов значения величины ударной вязкости, превышающие требуемые по ГОСТу на 0,25-0,50 МДж/м<sup>2</sup>. Такое улучшение механических характеристик металла обусловлено изменением макро- и микроструктуры НЛЗ (уменьшением осевой неоднородности, измельчением дендритов, формированием РЗЭ-содержащих включений и равномерным распределением их в объеме заготовки).

Сравнительный анализ влияния различных присадок РЗЭ на металлургическое качество и механические

свойства опытного металла позволили рекомендовать присадку порошковой лигатуры цериевой группы в количестве, обеспечивающем отношение  $\text{P3Э/S} = 3$ , а иттриевой – в случае достижения  $\text{P3Э/S} = 2$ .

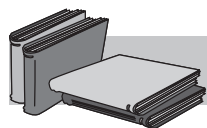
## Выводы

Исходя из современного понимания того, что металлургическое качество стали определяется условиями формирования НЛЗ, следует пересмотреть прочно установившееся представление [15] о том, что операция по микролегированию представляет заключительный этап в подготовке жидкого металла перед разливкой и кристаллизацией, и считать целесообразным осуществление ее в процессе затвердевания заготовки в кристаллизаторе.

Для условий непрерывной разливки стали разработан и опробован достаточно простой и технологичный способ ввода активных реагентов с порошковой лентой в кристаллизатор МНЛЗ. Результаты выполненных исследований свидетельствуют о том, что позднее микролегирование стали в процессе затвердевания НЛЗ позволяет повысить эффективность модифицирования и степень усвоения присадок. Экономия модификатора, по сравнению с вводом его в ковш, составляет не менее 2 кг/т стали.

Установлено, что оптимальные присадки РЗЭ в составе цериевой лигатуры, обеспечивающие  $\text{P3Э/S} = 3$ , приводят к изменению природы и распределению неметаллических включений. Они позволяют на 3-10 % повысить пластичность, на 30 % – ударную вязкость металла в поперечном направлении прокатки, а также существенно повысить изотропность свойств при отрицательных температурах. В случае ввода иттриевой лигатуры уже при  $\text{P3Э/S} = 2$  достигается повышение прочностных свойств на 6-22 МПа, а ударная вязкость в поперечном направлении прокатки при отрицательных температурах повышается на 30-60 %.

Разработанная технология может быть рекомендована к использованию для ввода активных элементов, прежде всего, в сталь, предназначенную для функционирования в условиях пониженных температур. Способ ввода присадок универсален и может быть использован для ввода различных добавок для широкого марочного состава и сортамента сталей.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Андреевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы. – М.: Аcodemi, 2005. – 256 с.
2. Давыдов С. В. Новый подход к классификации методов модифицирования / Металлургия машиностроения. – 2006. – № 5. – С. 5-6.
3. Коновалов Р. П., Титова Т. М., Малиночка Я. Н. Модифицирование углеродистой стали / Сталь. – 1985. – № 5. – С. 29-35.
4. Титова Т. М., Малиночка Я. Н., Зигало И. Н. и др. Некоторые пути улучшения качества рельсов из конвертерной стали / Книга: Металлургия и коксохимия. – Киев, 1985. – С. 44-48.
5. Хаида О., Эми Т., Каски Т. и др. Механизм контроля формы сульфидов в непрерывнолитых слябах, обработанных РЗЭ / Tetsu-to-Hagane. – J. Iron and Steel Institute of Japan – 1980. – Vol. 66. – № 3. – Р. 48-56.
6. Ефимов В. А., Скок Ю. Я. Способы введения раскислителей и модификаторов в жидкую сталь / Обзорная информация, Инт-«Черметинформация». Серия «Сталеплавильное производство». – Вып. 1. – 1985. – 34 с.