

**В. П. Турбар, Д. М. Гаркаленко, Л. В. Таболаева (ОАО «ИНТЕРПАЙП НТЗ»), Т. С. Литвинова, Н. А. Овчинников, В. М. Онопченко, В. С. Сергиенко (ЧФ «КОМР»), В. В. Бурховецкий (ДонНИИЧермет)**

## Влияние модифицирования кальцием на качество колесной стали

Известно, что технологические факторы выплавки, внепечной обработки и разливки стали оказывают существенное влияние на окисленность, макро- и микроструктуру металла, характер и размер образующихся при этом неметаллических включений и на уровень механических и служебных свойств стали. В последнее время широкое распространение получило модифицирование стали силикокальцием в порошковой проволоке, что позволяет получать глобулярные неметаллические включения и повышать ударную вязкость металла. При этом ввод на конечной стадии внепечной обработки силикокальция способствует образованию в расплаве окислов кремния, что, согласно [1], замедляет всплывание неметаллических включений из расплава.

Чтобы повысить чистоту стали по неметаллическим включениям, модифицирование ее кальцием целесообразно производить порошковой проволокой, не содержащей кремний.

С этой целью была проведена серия опытных плавов колесной стали марки КП-2. Модифицирование стали осуществляли на вакууматоре порошковой проволокой с железокальциевым наполнителем вместо силикокальция СК30. При вводе железокальциевой порошковой проволоки отмечалось повышенное, в сравнении с силикокальцием, бурление расплава, поэтому скорость ввода проволоки снизили с 2,0 до 1,5 м/с. Все остальные технологические операции по выплавке, разливке, прокатке, термической обработке, конт-

Опробована технология модифицирования колесной стали порошковой проволокой с железокальциевым наполнителем взамен силикокальция. Порошковую проволоку вводили в сталеразливочный ковш на вакууматоре при сохранении удельного расхода кальция на тонну стали. Исследованы степень усвоения кальция, макро- и микроструктура металла, механические свойства колес. Получены положительные результаты по качеству металла. Технология модифицирования порошковой проволокой с железокальциевым наполнителем внедрена в производство на всем сортаменте колесной стали

ролю качества заготовок и колес осуществлялись по действующей технологии и нормативной документации.

Выполнена оценка степени усвоения кальция из железокальциевой порошковой проволоки (табл. 1). Полученные данные свидетельствуют о том, что усвоение кальция (по готовому металлу) из железокальциевой проволоки в 2 раза выше – 8,0-14,5 против 5 % из силикокальция. Повысилось также отношение  $Ca / S = 0,3-0,4$  против  $Ca / S = 0,1-0,2$  в случае модифицирования силикокальцием. Увеличение отношения  $Ca / S$  свидетельствует о повышении степени глобуляризации неметаллических включений в стали.

Макроструктура по сечению опытного колеса удовлетворительная, плотная, с равномерным распределением ликватов, соответствует требованиям нормативной документации.

Загрязненность металла неметаллическими включениями оценивали по ГОСТ 1778(Ш1). Результаты оценки приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, в колесах опытных плавов при  $\times 100$  силикатные включения не обнаружены, в то время как в сравнительном металле балл силикатных

Таблица 1

Усвоение кальция из железокальциевой и силикокальциевой порошковой проволоки

| Номер плавки                     | Наполнитель | Удельный расход Ca, кг/т | Содержание S, % | Фактич. содержание Ca (колесо), % | Степень усвоения Ca (по готовому металлу), % | Ca / S | Ca / Al |
|----------------------------------|-------------|--------------------------|-----------------|-----------------------------------|--|--------|---------|
| 1                                | FeCa        | 0,22                     | 0,009           | 0,0026                            | 11,8   | 0,29   | 0,104   |
| 2                                | FeCa        | 0,24                     | 0,005           | 0,0019                            | 7,9  | 0,38   | 0,086   |
| 3                                | FeCa        | 0,22                     | 0,011           | 0,0032                            | 14,5   | 0,29   | 0,128   |
| 4                                | FeCa        | 0,20                     | 0,005           | 0,0020                            | 10,5   | 0,40   | 0,105   |
| Среднее по опытным плавкам       |             | 0,22                     | 0,008           | 0,0024                            | 11,2   | 0,35   | 0,106   |
| 5                                | СК30        | 0,22                     | 0,009           | 0,0015                            | 5,4  | 0,17   | 0,062   |
| 6                                | СК30        | 0,24                     | 0,013           | 0,0012                            | 5,0  | 0,10   | 0,052   |
| Среднее по сравнительным плавкам |             | 0,23                     | 0,011           | 0,0014                            | 5,2  | 0,15   | 0,057   |

Таблица 2

**Результаты оценки загрязненности стали неметаллическими включениями опытных и сравнительных плавков**

| Номер плавки   | Сульфиды | Оксиды строчечные | Силикаты пластичные | Силикаты хрупкие | Силикаты недеформируемые |
|--|----------|-------------------|---------------------|------------------|--------------------------|
| 1  | 0,5      | 0,3               | -                   | -                | -                        |
| 2  | 0,5      | 0,2               | -                   | -                | -                        |
| 3  | 1,0      | 0,5               | -                   | -                | -                        |
| 4  | 0,5      | 0,3               | -                   | -                | -                        |
| Среднее по опытным плавкам   | 0,625    | 0,325             | -                   | -                | -                        |
| Сравнительные текущие плавки стали КП-2, среднее за сентябрь 2008 г. | 1,25     | 0,95              | 1,2                 | 1,75             | 2,0                      |

включений близок к пределу требований ГОСТ 1778. Снизилась также загрязненность металла оксидами и сульфидами: в целом балл по сульфидам в опытном металле снижен в 2 раза, по оксидам строчечным – почти в 3.

В опытных плавках неметаллические включения представлены глобулярными оксидами в сульфидной оболочке и сульфидами округлой формы ( $\times 500$ ).

На растровом электронном микроскопе JSM-T300 (JEOL, Япония) с применением энергодисперсионного спектрометра LINK 860-500 (Англия) исследовали морфологию неметаллических включений в металле опытных колес.

В результате исследования шлифов было установлено, что для всех образцов характерно наличие глобулярных сложных оксисульфидных неметаллических включений и сульфидов марганца. Во всех образцах отмечены также крупные глобулярные оксисульфиды, в составе которых темная сердцевина, состоящая из алюминия, магния и кислорода, расположена внутри включения, содержащего алюминий, кальций, кислород, иногда и кремний. На поверхности таких включений отмечены сера и кальций, в некоторых случаях марганец. Кроме этого, отмечено наличие единичных включений, содержащих кремний ( $\times 2000$ ). Не обнаружено наличие пленочных железомарганцевых сульфидов, что говорит о положительном действии кальция на морфологию включений и их глобуляризацию.

Микроструктура обода опытных колес при увеличении  $\times 100$  представлена равномерным сорбитообразным перлитом 8-9 баллов с тонкой прерывистой ферритной сеткой, в то время как в сравнительных колесах размер зерна составляет 6-7 баллов.

Дополнительно проведены исследования структуры по сечению диска колеса вдоль и поперек прокатки. Установлено, что микроструктура в диске состоит из зерен перлита и феррита, выделившегося в виде прерванной ферритной сетки, в сравнении со сравнительными колесами, имеющими структурную полосчатость. Все показатели механических свойств опытного металла на 1-2 % выше, чем у сравнительного металла, что связано с измельчением действительного зерна металла и глобулярных

неметаллических включений.

Ультразвуковой контроль колес осуществляли на установке «Унискан-Луч» в двух направлениях с настройкой на искусственный дефект  $\varnothing 3$  мм (табл. 3). Как видно из представленных данных, брак по дефектам УЗК опытных колес на 2,5 % или в 3,7 раза ниже, чем металла текущего производства, что обусловлено повышением чистоты опытного металла по неметаллическим включениям и измельчением включений.

Таким образом, в результате замены модифицирования стали силикокальцием на модифицирование феррокальцием снизилась загрязненность стали оксидами и сульфидами, практически отсутствуют силикатные включения (обнаружено единичное включение при  $\times 2000$ ), произошла практически полная глобуляризация включений. При увеличении  $\times 100$  все включения глобулярные, а при увеличении  $\times 2000-5000$  обнаруживаются мелкие оксисульфиды продолговатой формы и сульфиды марганца чечевичной формы. Уменьшились размеры неметаллических включений в сравнении с модифицированием силикокальцием. Эти изменения обусловлены заменой силикокальция на кальций металлический, в результате чего устранен источник поступления кремния и его окислов при модифицировании стали, повышено усвоение кальция, что создало условия для образования жидких алюминатов кальция (отношение Ca / Al в опытном металле  $> 0,1$ ), которые легко всплывают и коагулируют, повышая чистоту металла. Наличие кремния в оксисульфидах свидетельствует о поглощении имевшихся в расплаве оксидов кремния жидкими алюминатами кальция. Модифицирование

Таблица 3

**Результаты УЗК колес опытных и сравнительных плавков**

| Номер плавки   | Проконтролировано колес, шт. | Забраковано колес |      |
|--|------------------------------|-------------------|------|
|  |                              | шт.               | %    |
| 1  | 150                          | 1                 | 0,66 |
| 2  | 158                          | 1                 | 0,63 |
| 3  | 183                          | 1                 | 0,55 |
| 4  | 167                          | 3                 | 1,80 |
| Среднее по опытным плавкам                           | 658                          | 6                 | 0,91 |
| Среднее по сравнительным плавкам за сентябрь 2008 г. | 1617                         | 55                | 3,40 |

стали кальцием металлическим повысило усвоение кальция расплавом, поскольку кальций вводился с пассиватором – стальной дробью, что замедляло испарение кальция и снижало его парциальное давление. Напротив, поставляемый в Украину силикокальций, производимый углетермическим способом, по сравнению с силикотермическим, имеет повышенное содержание карбидов кремния и кальция, плохо растворимых в жидком металле и способствующих образованию оксидов кремния в процессе модифицирования стали. Наличие карбидов кальция в силикокальции снижает количество активного кальция в процессе модифицирования стали, вследствие чего степень усвоения кальция жидким металлом в этом случае ниже, чем при использовании FeCa. В результате понижается отношение  $Ca / Al$  до 0,05-0,06 в сравнительном металле, что приводит к образованию твердых алюминатов кальция в расплаве и затруднению всплывания неметаллических включений.

В результате повышения степени усвоения кальция увеличилось его содержание в стали до 0,0020-0,0032 % против 0,0012-0,0015, а также отношение  $Ca / S$  до 0,3-0,4 против 0,1-0,2 при использовании силикокальция.

Согласно литературным данным [2, 3], повышение отношения  $Ca / S$  до 0,4-0,5 способствует глобуляризации и измельчению неметаллических включений, устранению строчечных сульфидов марганца, повышению чистоты стали. При модифицировании стали металлическим кальцием произошло измельчение действительного зерна металла до 8-9 баллов против 6-7 в случае применения силикокальция.

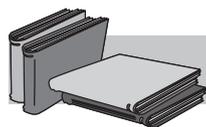
Известно, что применение силикокальция (при вводе его в промежуточный ковш), или стальной дроби (при вводе ее в кристаллизатор), или изложницу приводит к расширению осевой зоны равноосных кристаллов и измельчению кристаллитов. При этом повышались пластические свойства металла. В данном случае в расплав вводили инокулятор – стальную дробь в порошковой проволоке, расход которой вместе со стальной оболочкой проволоки

составлял 1,0 кг/т стали. Известно, что в жидком металле при температурах, близких к температуре плавления, структура ближнего порядка близка к структуре твердой фазы [1]. Вероятно, ввод инокуляторов в виде стальной дроби расширяет температурный интервал сохранения структуры ближнего порядка в расплаве, что приводит к измельчению структуры литого металла. Кроме того, кальций является модификатором первого рода и сдерживает рост кристаллов при затвердевании, способствуя тем самым измельчению литой структуры. Модифицирование стали железокальциевой проволокой повышает в ней содержание кальция в 2 раза (с 0,0012-0,0015 до 0,0020-0,0032 %), что не могло не сказаться на структуре литого металла. А если измельчается литая структура металла, получается и более мелкое зерно в прокате. Измельчение зерна, глобулярных включений и повышение чистоты стали обусловили повышение уровня механических свойств стали и уменьшение отбраковки колес при ультразвуковом контроле в 3,7 раза (на 2,5 %).

На основании полученных результатов принято решение о внедрении технологии модифицирования всей колесной стали железокальциевой порошковой проволокой вместо проволоки с силикокальцием. Получен экономический эффект 4,32 грн/т стали за счет снижения удельного расхода порошковой проволокой.

### **Вывод**

Модифицирование колесной стали железокальциевой порошковой проволокой вместо силикокальциевой, при сохранении удельного расхода кальция, позволило в два раза повысить усвоение кальция, почти полностью глобуляризовать и измельчить неметаллические включения, повысить чистоту стали по оксидам и сульфидам, практически полностью избавиться от силикатных включений, измельчить действительное зерно металла на 2 балла, снизить отбраковку колес при ультразвуковом контроле.



## **ЛИТЕРАТУРА**

1. Ершов Г. С., Бычков Ю. Б. Свойства металлургических расплавов и их взаимодействие в сталеплавильных процессах. – М.: Металлургия, 1983. – 216 с.
2. Овчинников Н. А. Разработка и освоение технологии ввода кальция в сталь в процессе ее разливки: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. – Донецк, 1988. – 22 с.
3. Овчинников Н. А., Белопольский Г. М., Бычков Ю. Б. и др. О влиянии химического состава неметаллических включений на свойства стали, микролегированной кальцием // Металлургическая и горнорудная пром-сть. – 1984. – № 4. – С.13-14.

## Summary

V. P. Turbar, D. M. Garkalenko, L. V. Tabolayeva, T. S. Litvinova,  
N. A. Ovchinnikov, V. M. Onopchenko, V.S. Seryenko, V. V. Burkhovetsky  
Influence of the modification by the calcium on quality of the  
wheel steels

Technology of modification of the wheel steels by the tube wire with powder mixture of the iron-calcium inside instead of the powder of the silicon-calcium alloy powder is tested. The tube wire with iron-calcium used during the vacuum treatment process saving the specific expence of calcium. It was investigated the calcium use, macro- and micro-structure of metal, and mechanical properties of the rail way wheels. Technology modification of the steels with using of the tube wire powder mixture of iron-calcium is applied in manufacturing of all the wheel steel grades

## Анотація

В. П. Турбар, Д. М. Гаркаленко, Л. В. Таболаєва, Т. С. Литвинова,  
М. О. Овчинников, В. М. Онопченко, В. С. Сергієнко, В. В. Бурховецький  
Вплив модифікування кальцієм на якість колісної сталі

Випробувано технологію модифікування колісної сталі порошковим дротом із залізокальцієвим наповнювачем замість силікокальцію. Порошковий дріт вводили до сталерозливного ковша на вакууматорі при незмінній питомій втраті кальцію на тонну сталі. Досліджено ступінь засвоєння кальцію, макро- та мікроструктуру металу, механічні властивості коліс. Отримано позитивні результати по якості металу. Технологію модифікування порошковим дротом із залізокальцієвим наповнювачем впроваджено в виробництво на всьому сортаменті колісних сталей

## Ключевые слова

Модифицирование, колесная сталь, порошковая проволока,  
силикокальций, вакууматор, макро- и микроструктура металла,  
железокальциевый наполнитель

УДК 669.017:546.171.1

М. А. Шумилов (ПГТУ)

## Влияние электронного строения переходных металлов на их склонность к образованию нитридов

**Н**итриды переходных металлов содержатся во многих сталях. Они оказывают существенное влияние на их механические свойства. Уже только по этой причине желательно всесторонне исследовать свойства нитридов. Опубликовано много работ, посвященных исследованию свойств нитридов [1, 2, 3, 4]. Представляет

Установлена корреляционная взаимосвязь свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) и энтальпии ( $\Delta H$ ) образования моонитридов переходных металлов III-VI групп с величинами разностей электроотрицательностей ( $\Delta I$ ) атомов азота и атомов металлов, а также с температурными коэффициентами электронной теплоемкости ( $\gamma$ ), магнитными восприимчивостями ( $\chi$ ) и металлическими радиусами ( $r$ ) атомов металлов.  $I$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$ ,  $r$  отражают электронное строение атомов металлов. Теснота корреляционных рассмотренных связей повышалась, если для исследования брали моонитриды металлов только IV и V групп