ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛЕГИРОВАНИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТАЛИ

О. И. НОХРИНА¹, д-р техн. наук, профессор кафедры металлургии черных металлов; И. Д. РОЖИХИНА¹, д-р техн. наук, профессор кафедры металлургии черных металлов; В. И. ДМИТРИЕНКО¹, канд. техн. наук, доцент кафедры металлургии черных металлов; И. Е. ПРОШУНИН², канд. техн. наук, начальник управления; М. А. ГОЛОДОВА¹, канд. техн. наук, доцент кафедры архитектуры, golodova_ma@mail.ru
 (¹ Сибирский государственный индустриальный университет, Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк;
² АО «ЕВРАЗ Западно-Сибирский металлургический комбинат», Россия, Кемеровская обл., г. Новокузнецк)

Аннотация. Значительные резервы повышения качества стали и уменьшения затрат на ее производство заложены в возможности активного и целенаправленного формирования их структуры и свойств путем введения в расплав модификаторов, легирующих и микролегирующих добавок. В связи с задачей снижения себестоимости актуальными являются исследования по легированию и модифицированию металла природными и техногенными материалами. Рассмотрены термодинамические закономерности процессов легирования и модифицирования стали природными и техногенными материалами, включая марганцевые руды различного состава, конвертерный ванадиевый шлак, барий-стронциевый модификатор, полученный из комплексных руд, содержащих барий и стронций. Показаны возможности широкого применения различных по составу марганцевых руд для легирования стали марганцем без использования стандартных марганцевых сплавов и ванадиевого шлака для микролегирования ванадием. Изучены металлургические свойства барий-стронциевого природного модификатора и возможный механизм модифицирующего воздействия бария и стронция на качество металла. Установлено, что эффект от модифицирования барием может проявиться в сталях, раскисленных только кремнием, а для модифицирования стронцием или совместного модифицирования барием и стронцием необходимо в качестве раскислителя применять алюминий. Промышленное опробование вышеуказанных материалов показало достоверность сделанных при термодинамическом моделировании и лабораторных исследованиях расчетов и выводов. Даны рекомендации по оптимизации технологий легирования и модифицирования стали. Доказано, что использование изученных материалов позволяет улучшить технико-экономические показатели процесса производства сталей и значительно повысить качество конечной металлопродукции. Сделаны выводы о перспективах значительного расширения использования природных и техногенных материалов.

Ключевые слова: модифицирование и микролегирование стали, природные и техногенные материалы, марганцевые руды, конвертерный ванадиевый шлак, барий-стронциевый модификатор, термодинамическое моделирование.

Ссылка для цитирования: Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Дмитриенко В.И., Прошунин И.Е., Голодова М.А. Особенности применения природных и техногенных материалов для легирования и модифицирования стали // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2019. Т. 75. № 8. С. 944–954.

Doi: 10.32339/0135-5910-2019-8-944-954

PECULIARITIES OF APPLICATION OF NATURAL AND MAN-CAUSED MATERIALS FOR STEEL ALLOYING AND MODIFYING

*O. I. NOKHRINA¹, HD (Tech.), Prof., Dpt. "Metallurgy of ferrous metals";
 I. D. ROZHIKHINA¹, HD (Tech.), Prof., Dpt. "Metallurgy of ferrous metals";
 V. D. DMITRIENKO¹, PhD (Tech.), HD (Tech.), Prof. Ass., Dpt. "Metallurgy of ferrous metals";
 I. E. PROSHUNIN², PhD (Tech.), Head of Dpt.; M. A. GOLODOVA¹, PhD (Tech.),
 Prof. Ass., Dpt. "Architecture", golodova_ma@mail.ru*
 (¹ Siberian State Industrial University, Russia, Kemerovo rgn., Novokuznetsk;
² JSC "EVRAZ-West-Siberian steel-works, Russia, Kemerovo rgn., Novokuznetsk)

Abstract. Considerable reserves of improvement of steel quality and reduction of costs of its production are concealed in a possibility of active and purposeful formation their structure and the properties by introduction into the melt modifiers, alloying and microalloying additives. Due to the task of decreasing costs, studies on alloying and modifying of metal by natural and man-caused materials are very actual. Thermodynamic regularities of steel alloying and modifying processes by natural and man-caused materials, including manganese ores of various structures, BOF vanadium slag, barium- strontium modifier, obtained from the complex ores containing barium and strontium considered. Possibilities of wide application of various structure manganese ores for steel alloying by manganese without use of standard manganese alloys as well as vanadium slag for microalloying by vanadium demonstrated. Metallurgical properties barium-strontium natural modifier obtained and the possible mechanism of the modifying impact of barium and strontium on quality of metal studied. It was determined, that the effect of modifying by barium can revealed in steels, deoxidized only by silicon, and for modifying by strontium or joint modifying by barium and strontium it is necessary to apply

aluminum as deoxidizing agent. Industrial testing of the above-stated materials showed reliability of studies, accomplished at thermodynamic modeling and laboratory studies of calculations and conclusions. Recommendations on optimization of technologies of steel alloying and modifying made. It was proved that use of the materials of the study allows to improve technical and economic indices of the process of production of steels and to increase considerably quality of final steel products. Conclusions on significant expansion of natural and man-caused materials prospects worded.

Key words: modifying and microalloying of steel, natural and man-caused materials, manganese ores, BOF vanadium slag, barium strontium modifier, thermodynamic modeling.

For citation: Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Dmitrienko V.I., Proshunin I.E., Golodova M.A. Peculiarities of application of natural and man-caused materials for steel alloying and modifying. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2019, vol. 75, no. 8, pp. 944–954. (In Russ.).

Doi: 10.32339/0135-5910-2019-8-944-954

Значительные резервы повышения качества металла заложены в возможности активного и целенаправленного формирования их структуры и свойств путем введения в расплав модификаторов, легирующих и микролегирующих добавок. Модифицирование и микролегирование стали и чугуна потенциально являются наиболее экономичными и высокоэффективными методами воздействия на формирование литой структуры слитков и отливок и придания металлу повышенных технологических и служебных свойств.

Анализ современной технологии выплавки стали показывает, что наиболее весомыми статьями в себестоимости металла являются затраты на раскисление и легирование стали и технологическую энергию, при этом влияние энерготарифов сказывается не только напрямую, но и опосредованно — через цену на ферросплавы. Кроме этого существующие способы легирования стали, в частности, марганцем связаны с большими его потерями на всех стадиях передела: до 20 % марганца теряется при его добыче, 20–25 % — при обогащении, 20–25 % — при выплавке ферросплавов, до 25 % — при легировании стали, т. е. сквозное извлечение марганца не превышает 50 %.

Одним из путей решения задачи повышения эффективности технологии раскисления, легирования и модифицирования стали является изменение технологии получения легирующих с переходом в ряде случаев к прямому легированию стали в печи или ковше [1–6].

Авторами были проведены исследования возможности применения природных и техногенных материалов для легирования и модифицирования стали. Объекты исследования — марганцевые руды различного состава, конвертерный ванадиевый шлак, барий-стронциевый модификатор, полученный из комплексных руд, содержащих барий и стронций.

В лабораторных условиях изучено влияние различных факторов на процесс металлотермического восстановления марганца из марганцевых руд кремнием и алюминием.

Наиболее простой вариант раскисления и легирования стали в ковше — использование самоплавких брикетов, состоящих из оксидного ма-

териала и восстановителя [7]. Полнота протекания реакции в брикете зависит от величины поверхности контакта исходных веществ — крупности материалов и концентрации в них основных элементов, температуры, скорости отделения продуктов реакции — образования легкоплавкого и жидкоподвижного при данной температуре шлака.

В качестве восстановителя использовали как стандартный силикомарганец, так и нестандартные сплавы с различным содержанием кремния и алюминия, в качестве флюса — известь, доломит.

Использование в качестве восстановителя сплава, содержащего помимо кремния алюминий, позволяет улучшить показатели процесса восстановления марганца. При совместном восстановлении алюминием и кремнием в заданном соотношении образуются легкоплавкие шлаки, что повышает скорость реакции в брикетах, позволяет более полно восстановить ведущий элемент и уменьшить расход флюсов. Высокой скорости процесса и хорошему разделению металла и шлака способствует наличие в шлаке Al_2O_3 на уровне 15–20 %.

Соотношение между расходом обожженного концентрата и расходом восстановителя в брикетах должно составлять (0,7–0,8)/1,0. При таком соотношении между компонентами брикета извлечение марганца в металл, образующийся из брикета, составляет 90–95 %. Содержание марганца в шлаке, образующемся в брикете, при остаточном содержании кремния в каплях металла 15–20 % снижается до 7–10 % и ниже, а кратность шлака после завершения процессов в брикете составляет лишь 0,70–0,75 вместо 2,0–2,5 при обычной плавке низкоуглеродистого ферромарганца.

Для повышения извлечения марганца из карбонатных марганцевых руд был использован в качестве окислителя материал, который получен при более длительном обжиге карбонатной руды в окислительной атмосфере, так называемый продукт термической обработки карбонатной марганцевой руды. Химический состав продуктов термической обработки карбонатной руды приведен в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КАРБОНАТНОЙ МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ

TABLE 1. CHEMICAL COMPOSITION OF PRODUCTS OF CARBONATE MANGANESE ORES THERMAL TREATMENT

Карбонатная марганцевая руда	Выход после обжига, %	Химический состав продукта термической обработки карбонатной марганцевой руды, %							
		Mn	MnO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
Усинская, 26 % Mn	72,50	35,86	28,36	13,24	4,83	17,93	1,38	0,51	7,60
Усинская, 30 % Mn	70,27	42,69	33,77	14,94	1,42	11,38	1,42	0,53	6,70

Наилучшие результаты получаются при прокаливании в окислительной атмосфере карбонатной марганцевой руды с содержанием 26–31 % марганца, 8–11 % оксида кальция и 1–3 % MgO, 2–7 % Fe₂O₃, 8–17 % SiO₂.

Обжиг карбонатной марганцевой руды для получения продукта термической обработки карбонатной марганцевой руды, пригодного для получения влагостойких брикетов для прямого легирования стали марганцем, необходимо производить в окислительной атмосфере примерно 1 ч при 850–950 °С. Охлаждение до 500–600 °С также нужно осуществлять в окислительной атмосфере. При этом в руде образуются легкоплавкие оксиды марганца, что ускоряет образование ферритов и манганитов кальция. Продукт термической обработки карбонатной руды свободных оснований не содержит и представлен следующими соединениями, % (мас.):

(Ca, Mg) (Mn, Fe) ₂ O ₄	55–75
Mn ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	5–25
Кремнезем и другие оксиды	10–30

В лабораторных условиях были исследованы основные технологические параметры подготовки смесей для прямого легирования стали и их влияние на полноту восстановления марганца из оксидов. К таким параметрам относится степень смешения компонентов смеси, гранулометрический состав окислителя, восстановителя и флюса, вид связующего, а также технология окомкования смеси.

Экспериментально установлено, что смешение мелочи руды с порошком сплава-восстановителя и совместный их размол на бегунах позволяет обеспечить наиболее тесный контакт между частицами металла-восстановителя и частицами руды. Это позволяет получить более высокое извлечение марганца по сравнению с брикетами, изготовленными по обычной технологии. Извлечение марганца повысилось примерно на 5 %. Кроме того, в брикетах, где шихта подвергалась совместному размолу, извлечение кремния в конечный металл повысилось примерно на 3 % [6].

Изучение влияния гранулометрического состава исходных материалов на показатели про-

цесса восстановления марганца из оксидов при прямом легировании показало, что в смесях необходимо ограничить наличие материалов фракции крупнее 1 мм.

Экспериментально установлено, что в качестве связующих при окомковании смесей для прямого легирования стали марганцем в ковше могут использоваться концентрат лигносульфонатов и жидкое стекло. Особенно эффективно применение в качестве связующего оксида бора. В этом случае даже брикеты с известью сохраняют прочность на воздухе в течение двух недель. При применении в качестве флюса золы ТЭЦ (8,88 % Al₂O₃; 23,98 % SiO₂; 0,56 % TiO₂; 45,85 % CaO; 4,98 % MgO; 6,32 % FeO; 8,18 % Fe₂O₃; 1,82 % п.п.п.) целесообразно для увлажнения шихты использовать воду. Оксиды CaO, SiO₂, Al₂O₃, присутствующие в золе, взаимодействуют с водой и образуют прочные соединения: 2CaO·SiO₂·4H₂O, 3CaO·Al₂O₃·6H₂O, SiO₂·2H₂O. Эти соединения обладают вяжущими свойствами.

Установлено, что окомкование смесей для прямого легирования стали может осуществляться путем брикетирования или окатывания на тарельчатом грануляторе, при этом способ окомкования существенно не влияет на показатели процесса восстановления марганца из оксидов. Брикет и окатыш обладают достаточной прочностью для транспортировки.

Промышленные испытания технологии раскисления и легирования стали в ковше марганцем с использованием смесей различного состава проводили при ее выплавке в 25-т дуговых печах.

Применяли смеси следующего состава [7, 8]:

I — саморассыпающийся сплав Al–Mn–Si–Fe–C (7 % Al; 25,5 % Si; 27 % Mn) — 39,2 %, марганцевая руда — 39,2 %, доломит — 19,6 %, связующее — 2 %;

II — ФС45 — 42 %, марганцевая руда — 42 %, доломит — 12 %, связующее — 4 %;

III — ФС75 — 17,4 %, марганцевая руда — 43 %, доломит — 11,5 %, зола ТЭЦ — 23,2 %, вода — 4,9 %.

По технологии прямого легирования выплавляли сталь 40, 45, 20 (брикеты составов I и II) и сталь 45Л, 35Л (окатыши состава III). Технологи-

ческие характеристики некоторых плавков с использованием брикетов состава I приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕКОТОРЫХ ОПЫТНЫХ ПЛАВОК

TABLE 2. TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF SOME TEST HEATS

Характеристика	Среднее по 10 плавкам	Номер плавки и марка стали						
		1	2	3	4	5	6	7
		35	45	35	40	40	40	40
Перед раскислением, %								
C	0,26	0,37	0,44	0,37	0,39	0,41	0,38	0,38
Mn	0,19	0,17	0,18	0,16	0,22	0,22	0,23	0,23
В готовой стали, %								
C	0,35	0,35	0,35	0,36	0,42	0,44	0,38	0,39
Mn	0,63	0,70	0,68	0,68	0,68	0,69	0,70	0,68
Si	0,22	0,21	0,25	0,27	0,22	0,22	0,24	0,22
S	0,030	0,034	0,032	0,031	0,032	0,032	0,031	0,030
P	0,019	0,017	0,014	0,018	0,014	0,022	0,018	0,018
Расход раскислителей, кг								
В печь: ФМн70	123	—	—	—	—	—	—	—
СМн17	150	—	—	—	—	—	—	—
ФС65	—	—	—	—	—	—	—	—
ФС25	—	150	150	150	100	100	100	100
В ковш: ФС65	150	70	60	60	60	60	60	60
Брикеты	—	800	750	750	700	700	700	700
Масса плавки, т	30,4	31	30,4	30,4	31	31	30,4	30,4
Извлечение Mn, %	70,5	78,08	77,05	75,5	77,5	79,1	77,6	75,5
Сквозное извлечение Mn, %	57,5	74,64	73,65	76,57	74,1	75,6	74,1	72,2

Смеси задавались в ковш во время выпуска. Температура стали перед выпуском составляла 1883–1893 К, что находится близко к верхнему пределу, рекомендуемому технологической инструкцией. Брикеты растворялись полностью за время выпуска. При применении брикетов и окатышей различного состава с использованием оксидных марганецсодержащих материалов было получено извлечение марганца 78–88 %.

Усвоение марганца на плавках по традиционной технологии составляет примерно 70,5 %. Однако если учесть, что при выплавке ферромарганца и силикомарганца из руды извлекается около 80 % марганца, то сквозной коэффициент использования марганца не превышает 60 %. Следовательно, использование оксидных марганецсодержащих материалов для раскисления и легирования стали в ковше по разработанной технологии обеспечивает более высокое сквозное извлечение марганца и позволяет практически полностью исключить использование стандартных марганцевых ферросплавов при выплавке сталей с содержанием марганца до 1 % при содержании марганца в стали 0,35–0,65 %.

Рис. 1. Загрязненность неметаллическими включениями стали 40

Fig. 1. Contamination of steel 40 by nonmetallic inclusions

При исследовании качества стали, выплавленной по технологии прямого легирования оксидными марганецсодержащими материалами в ковше, установлено, что металл по макрострук-

туре, содержанию газов, неметаллических включений и механическим свойствам удовлетворяет всем требованиям ГОСТ и не отличается от

стали, выплавленной по обычной технологии (рис. 1 и 2).

Рис. 2. Содержание газов в стали:

1 — проба из печи перед выпуском металла; 2 — проба из ковша после выпуска

Fig. 2. Gases content in steel:

1 — sample from the furnace before metal tapping; 2 — sample from the ladle after tapping

Одним из самых востребованных микролегирующих элементов, применяемых для получения металла с высокими служебными свойствами, является ванадий.

Производство легирующих ванадийсодержащих сплавов основано на сложной многоступенчатой технологии, связанной с высокими потерями ванадия и большими трудовыми и энергетическими затратами, обуславливающими высокую стоимость и дефицитность сплавов, что ограничивает возможность их применения [9, 10].

Среди техногенных ванадийсодержащих материалов в качестве легирующего компонента наибольшее распространение получил конвертерный ванадиевый шлак, минуя стадию переработки его на пентаоксид ванадия и феррованадий. Это значительно снижает стоимость легирования стали и повышает степень использования ванадия за счет сокращения потерь, связанных с ферросплавным производством [11].

Однако в существующих технологиях обработки стали ванадиевым шлаком в качестве восстановителя применяют имеющие высокую стоимость алюминий, кремний, кальций. Это приводит к удорожанию процесса и повышенному содержанию алюминия и неметаллических включений в металле, а также нестабильному усвоению легирующего элемента. Использование углеродсиликотермического восстановления ванадия и других элементов, содержащихся в конвертерном ванадиевом шлаке, позволило исключить эти недостатки.

Теоретические исследования процессов восстановления ванадия из оксидных ванадийсодержащих материалов и обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком осуществляли методом термодинамического моделирования с

использованием готовых программных продуктов — комплексов “Астра” и “Терра” [12].

При моделировании технологии заложена схема: металл выпускается из 100-т электродуговой печи в ковш, куда добавляется шлакообразующая смесь: известь и ванадийсодержащий шлак [13]. Раскислители и легирующие присаживаются на установке ковш-печь при дальнейшей обработке расплава. Основным восстановителем ванадия на этом этапе является углерод металла. Шлак формируется из оксидов ванадийсодержащего шлака и печного шлака, попавшего в ковш при выпуске. При расчетах принимали, что количество извести, присаживаемой на выпуске, равно 0,7 т, количество электропечного шлака, попадающего в ковш во время выпуска, равно 0,1 т.

По полученным данным был рассчитан теоретический коэффициент извлечения ванадия, равный отношению полученного в металле ванадия к количеству ванадия, внесенному с ванадийсодержащим шлаком. Коэффициент имеет большое значение для оценки эффективности процесса легирования ванадием из ванадийсодержащего шлака. Зависимость этого коэффициента от удельного расхода ванадиевого шлака и исходного содержания углерода показана на рис. 3. Видно, что чем выше содержание углерода в металле, тем более высокое значение имеет коэффициент извлечения ванадия и тем в меньшей степени он снижается при увеличении количества присаживаемого ванадийсодержащего шлака.

Рис. 3. Зависимость коэффициента извлечения ванадия от удельного расхода ванадийсодержащего шлака при различном исходном содержании углерода в выпускаемом металле

Fig. 3. Dependence of vanadium extraction coefficient on the specific consumption of vanadium-bearing slag at various initial carbon content in the tapped metal

Количество ванадия, перешедшего в металл, определяется количеством введенного ванадиевого шлака и содержанием углерода в выпускаемом металле [9].

Лабораторные эксперименты подтвердили результаты теоретических исследований процессов восстановления ванадия из оксидных систем и обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком.

Экспериментальные исследования микролегирования стали ванадием показали, что при выплавке в 100-т печах в АО ЕВРАЗ ЗСМК стали, содержащей более 0,03 % ванадия, содержание оксидов ванадия в ковшовом шлаке и ванадия в металле близко к расчетным.

Во время выпуска возможно восстановление ванадия кремнием и углеродом. Содержание углерода регулируется во время окислительного периода в печи и не должно превышать заданного марочного содержания. Кремний вводится с силикомарганцем для предварительного раскисления из расчета получения содержания кремния в металле на уровне 0,2 % без учета угара. Изменение содержания кремния и углерода происходит пропорционально их раскислительной способности. Таким образом, после выпуска в ковше должно сложиться определенное равновесие между содержанием кремния, углерода и окислительным потенциалом шлака. На рис. 4 приведена зависимость между содержаниями кремния и углерода в металле после выпуска на промышленных плавках.

Рис. 4. Зависимость между содержаниями кремния и углерода в металле после выпуска, по данным промышленных плавков

Fig. 4. Dependence between the silicon content and carbon in metal after tapping as per production heats

Данные, приведенные на рис. 3 и 4, свидетельствуют об адекватности термодинамического моделирования промышленным условиям. Из практических данных следует, что в том диапазоне изменения технологических параметров, которые наблюдаются при производстве сталей в реальных условиях, для каждой отдельной марки стали возможно реализовать стабильный процесс извлечения ванадия без существенных колебаний при соблюдении стабильных параметров выпуска стали. Важно отметить, что восстановительные условия, которые реализуются на практике за счет присадки раскислителей, выполняются с некоторым запасом и небольшие присадки ванадийсодержащего шлака не сказываются на общем расходе раскислителей. В проведенном исследовании сквозное усвоение кремния было таким же, как и на аналогичных по химическому составу плавках без использования ванадийсодержащего шлака (67 %).

На основании результатов проведенных исследований предложена технологическая схема обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком, состоящая из двух этапов (рис. 5). При выпуске на первом этапе в ковш подаются ванадиевый шлак и шлакообразующие, происходит расплавление шлака и восстановление ванадия углеродом металла на выпуске, на втором — довосстановление ванадия углеродом коксика и кремнием ферросилиция в установке ковш-печь.

Рис. 5. Схема обработки стали конвертерным ванадиевым шлаком

Fig. 5. Diagram of steel treatment by BOF vanadium slag

Среди модифицирующих элементов можно прежде всего выделить щелочноземельные металлы (ЩЗМ).

Однако получение лигатур, содержащих ЩЗМ, является энерго-, трудо- и материалоемким производством в черной металлургии. При этом операции выплавки, разливки, грануляции, дробления, упаковки лигатур не только требуют больших затрат труда, но и сопровождаются потерями металла. Данные производства являются экологически вредными и взрывоопасными [14, 15].

При разработке технологических приемов модифицирования стали барием и стронцием необходимо учитывать, с одной стороны, высокую температуру плавления барий-стронцийсодержащих лигатур, а с другой — низкую их плотность. В связи с этим актуальной является задача разработки технологии модифицирования чугуна и стали барий-стронциевым модификатором, полученным из комплексных руд, содержащих барий и стронций, исключив стадии производства барий-стронцийсодержащих лигатур.

Уникальное месторождение этих руд открыто и разрабатывается в России, на северо-востоке Иркутской области. Минеральный состав этого сырья: Sr–Ca–Ba–карбонат (70–80 %), калиевый полевой шпат (10 %), пироксен (10–20 %). Подготовленные руды поставляются в виде модификатора со следующим химическим составом, %: 13,0–19,0 BaO; 3,5–7,5 SrO; 17,5–25,5 CaO; 9,8–29,8 SiO_2 ; 0,7–1,1 MgO; 2,5–3,5 K_2O ; 1,0–2,0 Na_2O ; 1,5–6,5 Fe_2O_3 ; 0–0,4 MnO; 1,9–3,9 Al_2O_3 ; 0,7–1,1 TiO_2 ; 16,0–20,0 CO_2 . Рентгенофазовый анализ показал, что основными соединениями, входящими в состав модификатора, являются:

баритокальцит $BaCa(CO_3)_2$, кальцит $CaCO_3$, кальцитостронцианит $CaSr(CO_3)_2$, примеси доломита $MgCO_3$ и сидерита $FeCO_3$.

Исследование кинетики диссоциации карбонатов, входящих в состав барий-стронциевого модификатора, показывает, что при температурах сталеплавильных процессов скорости протекания реакций диссоциации минеральных составляющих слабо зависят от температуры. Фактическая скорость диссоциации достаточно велика, все реакции, включая и стадию нагрева, заканчиваются примерно за 5 мин и не должны вызывать затруднения при использовании данного материала.

Карбонаты бария и стронция при относительно невысоких температурах переходят в оксиды. Поэтому для процессов обработки стали представляет интерес изучение поведения именно оксидных соединений бария и стронция [16].

Для определения условий восстановления бария и стронция из барий-стронциевого модификатора использовались методы термодинамического моделирования на основе расчета равновесных состояний в модельных термодинамических системах (программный комплекс "Терра"), которые состоят из совокупности элементов Ba–Sr–O–Si–Al, представленной набором веществ SrO–BaO–Si–Al. Исходный состав системы варьировался заданием количества восстановителей Si и Al от 0 до 1 кг при температурах, близких к 1873 K [17].

При использовании в качестве восстановителя кремния восстановление бария протекает пропорционально количеству восстановителя до значений 0,06 кг. При этом восстанавливается

около 60 % бария. При дальнейшем увеличении количества восстановителя степень восстановления бария не изменяется. При взаимодействии BaO и Si кроме бария образуется и BaSiO_3 , содержание которого, так же как и бария,

повышается при увеличении кремния до 0,06 кг и далее не изменяется. Таким образом, при восстановлении бария из оксида кремнием около 30 % оксида переходит в силикат бария (BaSiO_3) (рис. 6).

Рис. 6. Изменение степени восстановления стронция при температурах 1873 К (1) и 2073 К (2) и бария при температурах 1873–2073 К (3) из их оксидов от расхода кремния и алюминия

Fig. 6. Variations of reduction degree from oxides of strontium at temperatures of 1873 K (1) and 2073 K (2) and barium at temperatures of 1873–2073 K (3) depending on silicon and aluminum consumption

Иные закономерности наблюдаются при восстановлении стронция из оксида кремнием. Количество восстановленного стронция медленно растет с увеличением кремния во всем заданном диапазоне расхода восстановителя, причем стронций восстанавливается в меньшей степени, чем барий. Даже при соотношении оксида стронция и кремния 1:1 количество восстановленного стронция не превышает 15 %. Одновременно с восстановлением стронция оксид стронция взаимодействует с образующимся кремнеземом с образованием силиката стронция SrSiO_3 .

Анализируя результаты термодинамического моделирования, следует отметить, что в условиях внепечной обработки при модифицировании стали барий-стронцийсодержащими материалами и использовании кремнийсодержащих ферросплавов для раскисления шлака происходит некоторое восстановление бария, а стронций практически не восстанавливается, тем более что расход кремния на восстановление ограничен уровнем его марочного содержания.

Более высокая степень восстановления бария и стронция по сравнению с кремнием наблюдается при использовании алюминия. Количество бария линейно возрастает, а количество BaO линейно снижается до нуля в интервале присадок алюминия от 0 до 0,08 кг. Степень восстановления бария составляет около 70 %. Одновременно с увеличением бария растет и BaAl_2O_4 (до 0,42 кг). Сходная закономерность

наблюдается при восстановлении стронция. Однако степень восстановления стронция составляет только 40–50 %.

Таким образом, модифицирование стали природным материалом термодинамически обосновано. Эффект от модифицирования барием может проявиться в сталях, раскисленных только кремнием, а для модифицирования стронцием или совместного модифицирования барием и стронцием необходимо в качестве раскислителя применять алюминий.

Сравнить результаты использования модификатора в промышленных условиях с термодинамическими расчетами не представляется возможным из-за недоступности методов аналитического определения содержания бария и стронция в металле. Эту оценку можно выполнить по косвенным данным через изучение влияния обработки модификатором на свойства готового металла.

Экспериментальные исследования были реализованы при выплавке стали 25Г2С в дуговых электропечах литейного цеха АО ЕВРАЗ ЗСМК. Плавки проводили по двушлаковой технологии. Модификатор присаживали в конце восстановительного периода совместно с раскислительной смесью (порошок ферросилиция и коксик). Часть модификатора (25 % от общего количества) вносили в ковш во время выпуска. Шлак перед выпуском дополнительно раскисляли гранулированным алюминием, а металл в ковше раскисляли чушковым

алюминием (примерно 1 кг/т).

Металл разливали в слитки массой 7,5 т, прокатывали на квадрат 100 с последующим перекатом на арматуру № 14.

Механические свойства стали контролировали по стандартным методикам в лаборатории механических испытаний ЦЗЛ АО ЕВРАЗ ЗСМК. Дополнительно испытания на

ударную вязкость проводили при температурах: +20; 0; –20; –40; –60; –70 °С. Для сравнения таким же испытаниям подвергли четыре плавки стали 25Г2С, выплавленные в 25-т дуговой печи без обработки модификатором.

Данные механических испытаний и металлографических исследований приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ И МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

TABLE 3. RESULTS OF MECHANICAL TESTS AND METAL SCIENCE STUDIES

Номер плавки	Расход модификатора, кг/т	KCU, кгс·м/см ² при температуре, °С						Индекс загрязненности	% глобулярных оксидов	% глобулярных окисьюльфидов
		+20	0	–20	–40	–60	–70			
760039	0	9,25	8,88	6,66	6,52	4,85	3,36	84,03×10 ^{–3}	0	0
760035	0	11,03	9,28	8,61	8,07	6,67	3,92	—	—	—
760037	0	11,8	8,35	6,85	4,9	2,01	1,92	96,0×10 ^{–3}	25	25
660012	0	11,23	11	8,03	8,97	3,3	4,37	53,84×10 ^{–3}	18	15
760050	4	11,51	10,44	10,63	8,63	9,18	7,19	27,03×10 ^{–3}	19	36
760260	4,3	12,8	11,2	8,63	10,43	8,33	5,1	30,8×10 ^{–3}	19	75
760264	4,7	11,2	9,93	6,33	6,63	5,67	4,52	—	—	—
760267	7,7	16,3	13,6	12,63	12,17	10,8	10,2	41,02×10 ^{–3}	68	59

Увеличение расхода карбонатита с 4,0–4,7 до 7,7 кг/т приводит к дополнительному возрастанию ударной вязкости (в 2,57–3,02 раза) в области исследованных температур испытаний –60, –70 °С.

Как следует из данных металлографического анализа, обработка стали карбонатитом снижает загрязненность стали неметаллическими включениями и обеспечивает высокий уровень их глобуляризации. Одновременно фиксируется измельчение ферритоперлитной структуры стали за счет устранения грубых участков кремний-марганцовистых ликвационных образований.

Для выявления присутствия в стали бария и стронция образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. С целью обнаружения места локализации бария и стронция в стали (твердый раствор или включения вторых фаз) был выполнен анализ структуры стали методом экстрактивных реплик с использованием просвечивающей электронной дифракционной микроскопии. Из анализа полученных результатов следует, что частицы, экстрагированные на реплику, имеют малые размеры: в пределах 50–500 нм, при этом анализ микроэлектроннограммы показывает, что наряду с оксидами и карбидами железа в исследуемых образцах присутствуют соединения бария и стронция: C₂BaO₄, SrFeO_{2,97}, Ba₂Fe₆O₁₁, BaSrFe₄O₈, Ba₃Fe₂O₆, Ba₂Fe₁₄O₂₂ (рис. 7).

Рис. 7. Фрагмент электронно-микроскопического анализа методом экстрактивных реплик:
1, 2 — SrCO₃; 3 — Fe₃O₄; 4 — BaSrFe₄O₈; 5 — Ba₃Fe₂O₆;
6 — Ba₂Fe₁₄O₂₂

Fig. 7. Fragment of the electronic and microscopic analysis by extract replicas method:
1, 2 — SrCO₃; 3 — Fe₃O₄; 4 — BaSrFe₄O₈; 5 — Ba₃Fe₂O₆;
6 — Ba₂Fe₁₄O₂₂

Проведенные исследования подтвердили, что барий и стронций активно участвуют в образовании структурных составляющих в момент кристаллизации. Наличие бария и стронция в объеме зерна свидетельствует о взаимодействии этих элементов с металлическим расплавом с

определенным влиянием на структурообразование металлической матрицы. Наличие сложных соединений, в состав которых входят барий и стронций, указывает на взаимодействие элемен-

тов с неметаллическими включениями. Выявленные размеры соединений подтверждают мнение о том, что взаимодействие соединений бария и стронция происходит на наноуровне.

Выводы

Природные и техногенные материалы имеют определенные металлургические свойства, которые необходимо учитывать при разработке технологии их применения.

При их использовании прежде всего получается хороший экономический эффект за счет меньшей стоимости материалов.

Несмотря на сложный химический состав и взаимодействие с металлом через шлаковую фазу, материалы обеспечивают заданное повышение служебных характеристик готовой продукции. Можно рекомендовать увеличение применения природных и техногенных материалов при производстве сталей и сплавов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бобкова О.С. О механизме плавления оксидных материалов и восстановлении металлов из оксидных расплавов // *Сталь*. 1991. № 1. С. 23–27.
2. Носов Ю.Н., Камшуков В.П., Соколов В.В. и др. Прямое легирование стали марганцевым агломератом в ковше на выпуске из конвертера // *Сталь*. 2004. № 5. С. 35–36.
3. Nokhrina O.I., Dmitrienko V.I. Reduction of manganese from its oxides by silicon in direct furnace alloying of steel // *Steel in translation*. 2004. V. 34. № 6. P. 34–37.
4. Nokhrina O.I., Komshukov V.P., Dmitrienko V.I. Developing a technology for the direct alloying of steel with manganese in an electric-arc furnace // *Metallurgist*. 2004. V. 48. № 5–6. P. 264–265.
5. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Величко Б.Ф. Прямое легирование стали в условиях минерально-сырьевой и энергетической базы черной металлургии // *Актуальные проблемы и перспективы электрометаллургического производства*. — Днепропетровск: Системные технологии, 1999. С. 48–56.
6. Наконечный А.Я., Романенко В.И., Зайцев А.Ю. Эффективность прямого легирования стали марганцем // *Сталь*. 1994. № 1. С. 17–20.
7. Толстогузов Н.В., Нохрина О.И., Прошунин И.Е., Гуменный В.Ф. Подготовка материалов для прямого легирования стали марганцем // *Сталь*. 1997. № 10. С. 25–27.
8. Гасик М.И., Мячин В.Г., Поляков О.И. Фазовый состав самораспадающихся комплексных сплавов системы Mn–Fe–Si–Al–C–P // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1990. № 1. С. 103–104.
9. Технология ванадийсодержащих ферросплавов / В.П. Зайко, В.И. Жучков, Л.И. Леонтьев и др. — М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004. — 515 с.
10. Смирнов Л.А., Панфилова Л.М., Бельский Б.З. Проблемы расширения производства ванадийсодержащих сталей в России // *Сталь*. 2005. № 6. С. 108–115.
11. Ровнушкин В.А. Технологические особенности ковшевого легирования сталей с применением ванадиевого шлака // *Труды Второго конгресса сталеплавильщиков*. — М., 1994. С. 250–251.
12. Дмитриенко В.И., Рожихина И.Д., Нохрина О.И. и др. Термодинамическая оценка возможности легирования стали при обработке ее ванадийсодержащим шлаком // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2010. № 10. С. 17–20.
13. Дмитриенко В.И., Рожихина И.Д., Нохрина О.И. и др. Использование ванадийсодержащего конвертерного шлака для легирования стали ванадием // *Сталь*. 2010. № 10. С. 29–31.
14. Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Лякишев Н.П., Дубровин А.С. Ферросплавы с редкоземельными и щелочноземельными металлами. — М.: Металлургия, 1983. — 272 с.
15. Жучков В.И., Лукин С.В. Технология ферросплавов со щелочноземельными металлами. — М.: Металлургия, 1990. — 103 с.
16. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974. — 408 с.
17. Дмитриенко В.И., Рожихина И.Д., Нохрина О.И. и др. Исследование восстановления бария и стронция применительно к условиям внепечной обработки стали // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2012. № 4. С. 27–29.

Поступила 21 ноября 2019 г.

REFERENCES

1. Bobkova O.S. About the mechanism of melting of oxide materials and reduction of metals from oxide melts. *Stal'*, 1991, no. 1, pp. 23–27. (In Russ.).
2. Nosov Yu.N., Kamshukov V.P., Sokolov V.V. etc. Direct steel alloying by manganese agglomerate in a ladle at tapping from converter. *Stal'*, 2004, no. 5, pp. 35–36. (In Russ.).
3. Nokhrina O.I., Dmitrienko V.I. Reduction of manganese from its oxides by silicon in direct furnace alloying of steel. *Steel in translation*, 2004, vol. 34, no. 6, pp. 34–37.

4. Nokhrina O.I., Komshukov V.P., Dmitrienko V.I. Developing a technology for the direct alloying of steel with manganese in an electric-arc furnace. *Metallurgist*, 2004, vol. 48, no. 5–6, pp. 264–265.
5. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Velichko B.F. *Pryamoe legirovanie stali v usloviyakh mineral'no-syr'evoi i energeticheskoi bazy chernoi metallurgii* [Direct alloying of steel under conditions of mineral, raw materials and power supply base of ferrous metallurgy]. *Aktual'nye problemy i perspektivy elektrometallurgicheskogo proizvodstva* [Actual problems and prospects of electrometallurgical production]. Dnepropetrovsk: Sistemnye tekhnologii, 1999, pp. 48–56. (In Russ.).
6. Nakonechnyi A.Ya., Romanenko V.I., Zaitsev A.Yu. Efficiency of direct alloying of steel by manganese. *Stal'*, 1994, no. 1, pp. 17–20. (In Russ.).
7. Tolstoguzov N.V., Nokhrina O.I., Proshunin I.E., Gumennyi V.F. Materials preparation to steel direct alloying by manganese. *Stal'*, 1997, no. 10, pp. 25–27. (In Russ.).
8. Gasik M.I., Myachin V.G., Polyakov O.I. Phase composition of self-disintegrated complex alloys of Mn–Fe–Si–Al–C–P system. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*, 1990, no. 1, pp. 103–104. (In Russ.).
9. Zaiko V.P., Zhuchkov V.I., Leont'ev L.I. etc. *Tekhnologiya vanadiisoderzhashchikh ferrosplavov* [Technology of vanadium-bearing ferroalloys]. Moscow: IKTs "Akademkniga", 2004, 515 p. (In Russ.).
10. Smirnov L.A., Panfilova L.M., Belen'kii B.Z. Problems of vanadium-bearing steels production expanding in Russia. *Stal'*, 2005, no. 6, pp. 108–115. (In Russ.).
11. Rovnushkin V.A. *Tekhnologicheskie osobennosti kovshevogo legirovaniya stali s primeneniem vanadievogo shlaka* [Technological peculiarities of ladle steel alloying by application of vanadium slag]. *Trudy Vtorogo kongressa staleplavil'shchikov* [Proceedings of the Second Steelmakers Congress]. Moscow, 1994, pp. 250–251. (In Russ.).
12. Dmitrienko V.I., Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I. etc. Thermodynamic estimation of steel alloying possibility at its treatment by vanadium-bearing slag. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*, 2010, no. 10, pp. 17–20. (In Russ.).
13. Dmitrienko V.I., Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I. etc. Application of vanadium-bearing BOF slag for alloying of steel by vanadium. *Stal'*, 2010, no. 10, pp. 29–31. (In Russ.).
14. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Lyakishev N.P., Dubrovin A.S. *Ferrosplavy s redkozemel'nymi i shchelochnozemel'nymi metallami* [Ferroalloys with rare-earth and alkaline earth metals]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 272 p. (In Russ.).
15. Zhuchkov V.I., Lukin S.V. *Tekhnologiya ferrosplavov so shchelochnozemel'nymi metallami* [Technology of ferroalloys with alkaline earth metal]. Moscow: Metallurgiya, 1990, 103 p. (In Russ.).
16. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. *Chistye khimicheskie veshchestva* [Pure chemical substances]. Moscow: Khimiya, 1974, 408 p. (In Russ.).
17. Dmitrienko V.I., Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I., Aizatulov R.S., Platonov M.A. Study of barium and strontium reduction under conditions of ladle treatment. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*, 2012, no. 4, pp. 27–29. (In Russ.).

Received November 21, 2018