

- Based Anodes for Aluminum Electrolysis // Journal of The Electrochemical Society, 157 (5). 2010. С. 178-186.
8. Gjotheim K., Krohn C., Malinovsky M., Matiasovsky K., Thonstad J. Aluminium electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult process. 2nd edition // Aluminium-Verlag. Dusseldorf, 1982. P. 360.
 9. Thonstad J., Fellner P., Haarberg G.M., Hives J., Kvande H., Sterten A.. Aluminium electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult process. 3rd edition // Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH. Dusseldorf, 2001. P. 355.
 10. Kirik S.D., Zaitseva J.N. NaAlF₄: Preparation, crystal structure and thermal stability // J. Solid State Chem. 2010, 183. P. 431-436.

Bibliography

1. Galasiu I., Galasiu R., Thonstad J., (2007) Inert anodes for aluminium electrolysis. Aluminium-Verlag. Dusseldorf, 207
2. Character and causes of corrosion destruction of inert anodes in the electrolysis of cryolite-alumina melts / Kovrov V.A., Shurov N.I., Khranova A.P., Zaikov Y.P. // Non-ferrous metallurgy №5, 2009. 46-54
3. Shi Zhong-ning, XU Jun-Li, Qui Zhu-xian Iron-nickel anodes for aluminum electrolysis // Light Metal, 2004. P. 333-337.
4. Modeling of processes of destruction of the anode surface of the nickel-base alloys in high-temperature electrolysis / Drozdova T.N., Biront V.S.,

- Baturova V.V., Kim Yu.V., Voynich A.L. // Bulletin of Siberian State Aerospace University named after MF Reshetnev. 2006
5. Development of materials for maloraskhoduemykh (inert) anodes / Samoilov E.N., Liner Yu.A., Levashov E.A., Rokhlin L.L., Dashevsky V.Y., Rozhkov D.Y. // Non-ferrous metals, III International Congress, 7-9 September 2011, Krasnoyarsk, 217-224
6. Xiao H. Studies on the corrosion and the behaviour of inert anodes in aluminium electrolysis // Metall. Mater. Trans. B, 27B(2). 1996. P. 185-193
7. Vasiliev S., Laurinavichute V., Abakumov A., Govorov V., Bendovskii E., Turner S., Filatov A., Tarasovskii V., Borzenko A., Alekseeva A., Antipov E., Microstructural Aspects of the Degradation Behavior of SnO₂-Based Anodes for Aluminum Electrolysis // Journal of The Electrochemical Society, 157 (5), 2010. P. 178-186
8. Gjotheim K., Krohn C., Malinovsky M., Matiasovsky K., Thonstad J., Aluminium electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult process. 2nd edition // Aluminium-Verlag. Dusseldorf, 1982. P. 360
9. Thonstad J., Fellner P., Haarberg G., Hives J., Kvande H., Sterten A., Aluminium electrolysis Fundamentals of the Hall-Heroult process. 3rd edition // Aluminium-Verlag Marketing and Kommunikation GmbH. - Dusseldorf. 2001, P. 355
10. Kirik S.D., Zaitseva J.N., NaAlF₄: Preparation, crystal structure and thermal stability // J. Solid State Chem. 2010, 183. P. 431-436

УДК 669.18.046.55

Ченгелия Р.К., Чевская О.Н., Зинько Б.Ф., Косырев К.Л.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТАЛИ НА ОСНОВЕ ИНГИБИТОРНОГО ЭФФЕКТА ФОРМИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ОПТИМАЛЬНОЙ МОРФОЛОГИИ

Разработаны параметры лабораторного эксперимента по выплавке стали категории прочности X70, модифицированной оксидными фазами. Проведена лабораторная выплавка стали с тремя вариантами модифицирования. Показано, что применение магния и титана в качестве модификаторов позволяет повысить ударную вязкость металла околосварочной зоны при сварке.

Ключевые слова: трубная сталь, оксидные фазы, модифицирование, неметаллические включения.

Parameters of X70 steel, modified with oxide phases, have been developed. Three experimental heats have been done. It is shown that application of Mg and Ti as modifiers improves HAZ toughness.

Keywords: pipe steel, oxide phases, modification, non-metallic inclusions.

Введение

К металлу трубного сортамента, особенно предназначенному для изготовления труб большого диаметра, эксплуатирующихся в районах со сложными климатическими и геологическими особенностями (сейсмической активности или вечной мерзлоты), непрерывно предъявляются требования по повышению надежности и долговечности, которые обеспечивают значениями таких показателей, как высокая прочность, относительное удлинение, низкотемпературная ударная вязкость, сопротивление вязкому и хрупкому разрушению и хорошая свариваемость. Этот комплекс свойств обеспечивается как химическим составом стали, так и режимами современной термомеханической прокатки с ускоренным охлаждением, определяющими заданное структурное состояние проката.

Современная технология производства высокопрочного проката (X 80 и выше) встречает определенные сложности выполнения технических требований.

Известно, что неметаллические включения (их состав, форма, размеры и распределение) существенно влияют на формирование комплекса механических свойств. Включения неблагоприятного состава и формы (например, сульфиды и пластичные силикаты) отрицательно влияют на сопротивление разрушению металла труб. Особенно неблагоприятно наличие та-

ких включений в зоне термического влияния (ЗТВ) при сварке. С другой стороны, мелкие и тугоплавкие включения препятствуют росту зерна аустенита и тем самым положительно влияют на свойства металла.

Стабильные при высоких температурах неметаллические включения могут выступать в роли микро-терморегуляторов в расплаве с переохлажденной жидкостью, сдерживать образование больших зерен в металле и служить центрами зарождения фаз (феррита), а также влиять на их морфологию во время кристаллизации и аллотропических превращений в стали по мере ее остывания. Зарубежные исследования [1-4] подтверждают, что качество конечного продукта можно повысить за счет управления составом и размерами неметаллических включений. Речь идет о мелких тугоплавких оксидах, имеющих размер не более нескольких микрон, которые служат центрами выделения зарождающихся новых фаз. Для обозначения технологии управления дисперсностью и составом таких включений был предложен термин «оксидная технология» и разработаны основные концепции ее осуществления.

В зарубежных сталях, при производстве которых использовалась «оксидная технология», изучалось действие оксида титана, средний размер которого составляет 2-3 мкм. В большинстве случаев оксидные

частицы сосуществуют с другими, например TiN, и наблюдаются в форме сложных выделений. Для формирования равномерной структуры важно диспергировать выделения мелких частиц в стали, но алюминий, который имеет сильное сродство к кислороду, замедляет формирование частиц оксида титана. Поэтому необходимо не допускать глубокого раскисления стали алюминием.

Среди возможных путей решения таких задач может стать управление формой и составом неметаллических включений в стали на стадии сталеплавильного производства. Установлено, что в сталях с дисперсными оксидами титана сдерживается как рост собственно аустенитного зерна, так и происходит измельчение структуры после превращения [5, 6]. Внутризеренный феррит растет радиально от частиц оксида титана, как от зародышей, что и приводит к изменению его морфологии, т.е. получению игольчатого феррита (ИФ).

Детальный механизм, по которому образуется структура игольчатого феррита, пока не установлен. Основная концепция базируется на образовании оболочки из марганцовистых соединений на поверхности неметаллических включений с обеднением марганцем зоны вокруг включений. Некоторые исследования показали, что чистый оксид титана без MnO или других соединений марганца малоэффективен в качестве центра зарождения игольчатого феррита. По данным работы [7] наиболее подходящим размером для образования ИФ являются включения размером от 0,4 до 3 мкм. Размер зерна аустенита также влияет на объемную долю и возможность образования ИФ, объем которого возрастает с увеличением размера зерна аустенита и достигает пика при определенном размере зерна в зависимости от химического состава стали.

Для определения технологических параметров получения дисперсных оксидов необходимой формы в стали и возможности получения на этой основе структуры игольчатого феррита при оптимальных вариантах легирования и модифицирования была выявлена необходимость и разработаны параметры проведения лабораторного эксперимента.

Проведение эксперимента

В лабораторных условиях осуществлена выплавка стали категории прочности X70 с тремя вариантами модифицирования. Технология выплавки металла в условиях ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина» включала операции переплава шихты в индукционной печи ИСТ-0,03 с последующей доводкой металла до заданного химического состава.

Химический состав переплавляемой шихты представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав шихты, масс.%

C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Ti	Al	Nb	V
0,05	0,26	0,73	0,001	0,004	0,43	0,08	0,16	0,013	0,023	0,031	0,037

Шихту расплавляли под слоем шлака CaO–CaF₂. По расплавлении в печь вводили раскислители и легирующие элементы. Выпуск металла производили в ковш с последующей разливкой в изложницы. Во время разливки в разные изложницы присаживали модификаторы по следующим вариантам:

- 1) титан (вариант 1, Ti);
- 2) титан и алюминий (вариант 2, Ti + Al);
- 3) титан и магний (вариант 3, Ti +Mg).

Химический состав полученных слитков представлен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав готового металла, масс.%

№	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Al	Ti	Nb	Mg	N
1	0,065	0,23	1,64	0,006	0,002	0,42	0,084	0,16	0,009	0,009	0,020	0,059	<0,001	0,006
2	0,066	0,23	1,50	0,006	0,002	0,42	0,084	0,16	0,009	0,025	0,012	0,060	<0,001	0,007
3	0,067	0,23	1,58	0,006	0,002	0,42	0,083	0,16	0,009	0,010	0,016	0,059	0,002	0,007

Прокатку полученных слитков производили на лабораторном стане «Дуо-300» по режимам термомеханической прокатки с ускоренным охлаждением (УО), характерным для трубных сталей данного класса прочности.

Слитки были нагреты до 1200°C и прокатаны на полосу толщиной 12 мм. Режимы прокатки и ускоренного охлаждения слитков представлены в табл. 3. Режим ускоренного охлаждения варианта №3 отличается более низкой температурой конца УО и более высокой скоростью охлаждения.

Таблица 3

Режимы прокатки и ускоренного охлаждения слитков

Номер варианта	T _{черн} , °C	T _{чист} , °C	T _{нач УО} , °C	T _{кон УО} , °C	Скорость охлаждения, °C/с
1	1170	920	760	540	9
2	1170	920	770	540	10
3	1170	920	780	380	18

Механические свойства проката представлены в табл. 4.

Таблица 4

Механические свойства проката

Номер варианта	σ _в , МПа	σ _т , МПа	δ, %	KCV ⁻⁶⁰ , Дж/см ²
1	658; 657	470; 476	30,1; 28,5	136; 137; 121
2	651; 622	507; 510	28,9; 30,9	151; 181; 184
3	690; 660	492; 494	20,3; 20,9	154; 120; 130
Требования	≥590	≥460	≥20	Нет требований

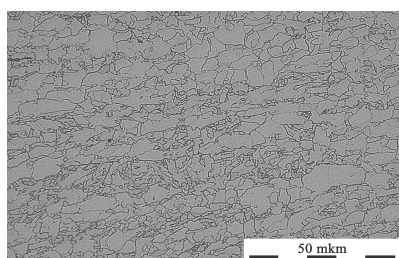
Достигнутые показатели механических свойств удовлетворяют требованиям к стали класса прочности K60. Весь исследуемый металл характеризуется высокими значениями ударной вязкости KCV при температуре -60°C. Более высокая прочность и некоторое снижение относительного удлинения и ударной вязкости в третьем варианте обусловлено более высокой скоростью охлаждения, что связано с появлением в

структуре большего объема прочной (бейнитной) составляющей.

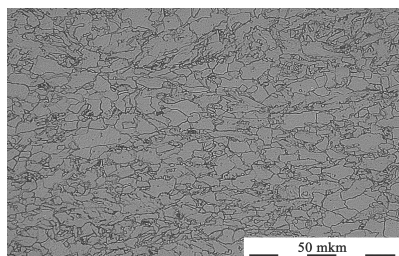
Металлографическое исследование формы и размеров неметаллических включений по вариантам выплавки проведено как в литом, так и в катаном металле.

При исследовании литого металла установлено, что при раскислении и легировании стали алюминием и титаном имеет место образование крупных неметаллических включений размером до 18 мкм, поверхность которых имеет развитую форму, отличную от сферической. При раскислении и обработке стали титаном и магнием неметаллические включения имеют стабильно округлую форму и меньшее количество включений с максимальным размером до 12 мкм (рис. 1).

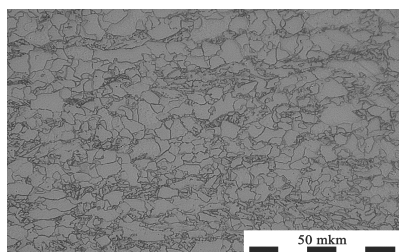
Исследование загрязненности неметаллическими включениями образцов катаного металла проводили по ГОСТ 1778 методом Ш1, по наиболее загрязненному месту шлифа, на микроскопе «Неофот» при увеличении $\times 100$. Контрольный образец (КО) – заводской металл, использованный в качестве шихты.



а



б



в

Рис. 1. Микроструктура ($\times 500$): а – режим 1; б – режим 2; в – режим 3

Чистота металла оценивалась на 7 шлифах под номерами: № 1-1; 1-2; 2-1; 2-2; 3-1; 3-2; контрольный

образец (КО). Первая цифра в номере образца обозначает вариант модифицирования, вторая – порядковый номер образца.

Результаты исследований представлены в табл. 5.

Таблица 5

Загрязненность неметаллическими включениями образцов трубной стали

Номер образца	Балл неметаллических включений						
	Оксиды строчечные (ОС)	Оксиды точечные (ОТ)	Сульфиды (С)	Силикаты пластичные (СП)	Силикаты недеформирующиеся (СН)	Силикаты хрупкие (СХ)	Нитриды (НТ)
1-1	-	-	-	-	4,0	-	-
1-2	-	-	-	-	4,0	-	-
2-1	-	-	-	-	3,0	-	-
2-2	-	-	-	1,0	3,0	-	-
3-1	-	-	-	-	3,0	-	-
3-2	-	-	-	-	3,0	-	-
КО					2,5		

В металле исследуемых образцов выявлены включения кислородного типа, преимущественно силикаты недеформирующиеся.

В образцах №1-1 и 1-2 по всему сечению наблюдаются равномерно распределенные недеформирующиеся силикаты от 1,0 до 4,0 балла. Форма включений глобулярная. В крупных силикатах (3,0-4,0 балл), которых больше, чем мелких, видно неоднородное строение включений. Можно предположить, что это многофазные оксидные частицы, поэтому требуется дополнительное микрорентгеноспектральное исследование.

Металл образцов №2-1 и 2-2 несколько чище – преобладают недеформирующиеся силикаты не более 3,0 балла. Причем форма включений не идеально глобулярная, как в образцах №1-1 и 1-2. В образце №2-2 выявлены единичные пластичные силикаты до 1,0 балла.

Наименьшая загрязненность установлена в образцах №3-1 и 3-2. Суммарное количество недеформирующихся силикатов меньше, чем в образцах групп 1 и 2. Здесь преобладают включения размером 1,0-2,0 балл. Максимальный размер силикатов достигает 3,0 балла.

Установлено, что наиболее чистым металлом по содержанию неметаллических включений являются образцы №3-1 и 3-2 с вариантом легирования Ti+Mg.

Микроструктура первых двух исследуемых вариантов проката похожа между собой (рис. 1, а, б) и состоит преимущественно из феррита с небольшим количеством второй фазы, предположительно бейнитной составляющей (до 15%), возможно также присутствие отдельных колоний перлита, феррит присутствует как в виде полигональных зерен (со средним размером 6-8 мкм), так и квазиполигонального типа с извилистыми границами.

Микроструктура проката варианта №3 отличается от двух предыдущих (рис. 1, в) наличием большей объемной доли (около 30%) бейнита, предположительно с участками игольчатого феррита. Таким обра-

зом, более высокие прочностные свойства, полученные в прокате варианта №3, подвергнутом более интенсивному ускоренному охлаждению, действительно связаны с большей объемной долей структуры бейнитного типа.

Для определения свариваемости стали проводили имитацию термических циклов сварки путем нагрева образцов до температуры 1350°C с последующими различными скоростями охлаждения. Оценку свариваемости образцов экспериментального металла различных вариантов модифицирования проводили по результатам испытаний на ударную вязкость при температуре -30°C.

Анализ испытаний на ударную вязкость (рис. 2) показывает, что в случае легирования и модифицирования стали по третьему варианту Ti+Mg ударная вязкость в диапазоне охлаждения 6-100°C/с возрастает в 1,3-1,5 раз.

Исследования микроструктуры показали, что величина аустенитного зерна вариантов 1 и 2 приблизительно одинакова в пределах 100-150 мкм, величина аустенитного зерна варианта 3 несколько больше. Основное отличие в микроструктуре исследуемых образцов (рис. 3) заключается в том, что для образца варианта 2 характерна преимущественно структура типа верхнего бейнита, для варианта 1 также характерна аналогичная структура с участками игольчатого феррита, в то время как для варианта 3 характерна структура игольчатого феррита с извилистыми границами и характерным взаимно пересекающимся направлением роста игл (пластин) феррита. По-видимому, это и определяет более высокие значения низкотемпературной вязкости в третьем варианте легирования и модифицирования.

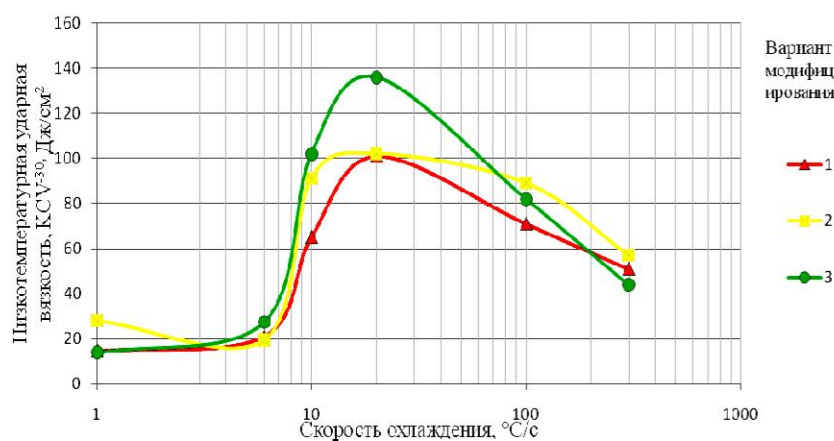


Рис. 2. Изменение значения низкотемпературной ударной вязкости в зависимости от скорости охлаждения при различных вариантах легирования и модифицирования стали

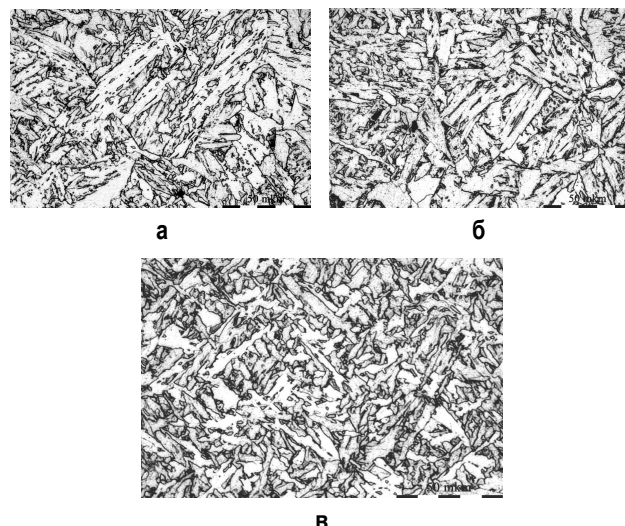


Рис. 3. Микроструктура околошовной зоны образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в), x400

Таким образом, результаты лабораторных исследований вариантов легирования и модифицирования установили целесообразность проведения промышленных опытных плавов по двум вариантам «оксидной технологии»:

- с введением титана;
- с введением титана и магния.

Показано, что применение магния позволяет получить более высокие значения ударной вязкости в околошовной зоне металла.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение №14.B37.21.2044 «Разработка инновационных процессов получения и обработки сплавов с ультрамелкозернистой структурой и ультрадисперсными фазами».

Список литературы

1. H. Suito, H. Ohta, and S. Morioka: ISIJ Int., 2006, vol. 46, pp. 840–46.
2. H.K.D.H. Bhadeshia: Bainite in Steels, IOM Communications Ltd., London, UK, 2001, pp. 237–76.
3. J.S. Byun, J.H. Shim, Y.W. Cho, and D.N. Lee: Acta Mater., 2003, vol. 51, pp. 1593–1606.
4. S. Aihara, G. Shgesato, M. Sugiyama, and F. Lemori: Nippon Steel Technical Report, 2005, vol. 91, pp. 43–48.
5. M. Kivie, L. Holappa and T. IUNG: Addition of Dispersoid Titanium Oxide Inclusions in Steel and Their Influence on Grain Refinement: Metallurgical And Materials Transaction, 2010, vol 41B.
6. A. Kojima, K. Yoshii, T. Hada and Y. Shimura: Development of High HAZ Toughness Steel Plates for Box Columns with High Heat Input Welding: Nippon Steel Technical Report № 90 July 2004.
7. J.-H. Shim, Y.W. Cho, S.H. Chung, J.-D. Shim, and D.N. Lee: Acta Mater., 1999, vol. 47, pp. 2751–60.