

По материалам конференции  
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ»  
им. академика А.М. Самарина – 2022

Materials of the Conference  
«PHYSICO-CHEMICAL FOUNDATIONS  
OF METALLURGICAL PROCESSES»  
named after Academician A.M. Samarin – 2022



УДК 669.046.516.4

DOI 10.17073/0368-0797-2023-1-97-104



Оригинальная статья

Original article

## ВЛИЯНИЕ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ НА СТЕПЕНЬ УСВОЕНИЯ КАЛЬЦИЯ ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ КОМПЛЕКСНЫМИ МОДИФИКАТОРАМИ С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

И. В. Бакин<sup>1,2</sup>, А. Н. Шаповалов<sup>3</sup>, А. В. Каляскин<sup>1</sup>, М. С. Кузнецов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Южно-Уральский государственный университет (Россия, 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76)

<sup>2</sup> ООО НПФ «Технология» (Россия, 454901, Челябинск, пос. Водрем-40, 25)

<sup>3</sup> Новотроицкий филиал НИТУ «МИСИС» (Россия, 426359, Оренбургская обл., Новотроицк, ул. Фрунзе, 8)

<sup>4</sup> АО «Уральская сталь» (Россия, 462356, Оренбургская обл., Новотроицк, ул. Заводская, 1)

✉ igor.npp.bakin@gmail.com

**Аннотация.** Ужесточающиеся требования к качеству металлопродукции вынуждают технологов металлургического производства искать новые решения, позволяющие стабилизировать качество металла. Большое внимание уделяется технологиям внепечной обработки расплава и подбору рационального состава модификаторов, позволяющих снизить загрязненность металла по неметаллическим включениям. Для решения поставленной задачи применяются комплексные модификаторы, содержащие как кальций, так и другие щелочноземельные металлы (барий и стронций). Представлены результаты опытно-промышленной компании по внепечной обработке металла комплексными модификаторами с щелочноземельными металлами (кальций, барий, стронций) при производстве стали с повышенными требованиями к неметаллическим включениям в условиях электросталеплавильного цеха АО «Уральская Сталь». В ходе экспериментальных работ удалось снизить максимальный балл загрязненности листового проката из трубных марок стали по силикатам хрупким (по ГОСТ 1778) с 4,0 до 1,5 – 2,5, по силикатам недеформирующимся с 4,0 до 3,0 – 3,5. Замена силикокальция марки СК40 на опытные модификаторы привела к улучшению прочностных свойств проката как при испытаниях на растяжение, так и при испытаниях на ударный изгиб при пониженных температурах. Указанное влияние наблюдалось при всех вариантах расходов опытных модификаторов. Отмечено, что с увеличением расхода модификаторов положительное влияние на механические свойства стали усиливалось. В результате замены силикокальция на опытные варианты модификаторов усвоение кальция при использовании Si – Ca – Ba – Sr – в среднем в 1,6 раза, а при использовании Si – Ca – Ba – Sr – в среднем в 2,4 раза. Применение комплексных модификаторов позволило при существенно меньшем расходе кальция получить целевое значение остаточного кальция в маркировочной пробе.

**Ключевые слова:** трубная сталь, ковшевая обработка, неметаллические включения, силикаты недеформирующиеся, модифицирование стали, силикокальций, микрокристаллические комплексные модификаторы, усвоение кальция

**Для цитирования:** Бакин И.В., Шаповалов А.Н., Каляскин А.В., Кузнецов М.С. Влияние бария и стронция на степень усвоения кальция при внепечной обработке стали комплексными модификаторами с щелочноземельными металлами. *Известия вузов. Черная металлургия.* 2023; 66(1): 97–104. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-97-104>

## INFLUENCE OF BARIUM AND STRONTIUM ON CALCIUM RECOVERY DEGREE UPON LADLE TREATMENT OF STEEL BY COMPLEX MODIFIERS WITH ALKALINE EARTH METALS

I. V. Bakin<sup>1,2</sup>, A. N. Shapovalov<sup>3</sup>, A. V. Kalyaskin<sup>1</sup>, M. S. Kuznetsov<sup>4</sup>

<sup>1</sup> South Ural State University (76 Lenina Ave., Chelyabinsk 454080, Russian Federation)

<sup>2</sup> LLC RPE “Technology” (25 Vodrem Vil. - 40, Chelyabinsk 454901, Russian Federation)

<sup>3</sup> Novotroitsk Branch of the National University of Science and Technology “MISIS” (8 Frunze Str., Novotroitsk, Orenburg Region 426359, Russian Federation)

<sup>4</sup> JSC “Ural Steel” (1 Zavodskaya Str., Novotroitsk, Orenburg Region 462356, Russian Federation)

✉ igor.npp.bakin@gmail.com

**Abstract.** Increasingly rigid requirements in terms of the steel products quality are forcing the metallurgy technologists to search for innovative solutions to stabilize the steel quality. Much attention is paid to ladle treatment of melt and selection of rational composition of modifiers, which enables the content of non-metallic inclusions to be reduced. In order to solve the formulated problem, complex modifiers are used containing both calcium and other alkaline earth metals (barium and strontium). This article presents the results of a pilot campaign on metal ladle treatment by complex modifiers with alkaline earth metals (calcium, barium, strontium) upon production of steel with higher requirements for non-metallic inclusions under conditions of electric-furnace melting at JSC “Ural Steel”. In the course of experimental activities, the maximum level of inclusions content of sheet rolled products from pipe steel grades was decreased in terms of brittle silicates (according to State Standard GOST 1778) from 4.0 to 1.5 – 2.5, and in terms of non-deforming silicates from 4.0 to 3.0 – 3.5. Substitution of silicocalcium, grade SK40, with experimental modifiers resulted in improvement of strength properties of rolled products both during tension tests and during impact bending tests at lower temperatures. This influence was observed in all variants of consumption of the experimental modifiers. With increase in the consumption of modifiers positive influence on steel mechanical properties also increased. As a consequence of substitution of silicocalcium with experimental modifiers, the calcium recovery with the use of Si–Ca–Ba increased in average by 1.6 times, and with the use of Si–Ca–Ba–Sr in average by 2.4 times. The use of the complex modifiers enabled the targeted value of residual calcium in steel sample from tundish to be obtained at significantly lower calcium consumption.

**Keywords:** pipe steel, ladle treatment, non-metallic inclusions, non-deformed silicates, steel modification, silicocalcium, microcrystalline complex modifiers, calcium assimilation

**For citation:** Bakin I.V., Shapovalov A.N., Kalyaskin A.V., Kuznetsov M.S. Influence of barium and strontium on calcium recovery degree upon ladle treatment of steel by complex modifiers with alkaline earth metals. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023; 66(1): 97–104. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-1-97-104>

## ВВЕДЕНИЕ

Постоянно ужесточающиеся требования к качеству металлопродукции заставляют металлургов искать новые технологические решения, позволяющие получать стабильно высокое качество металла. В частности, большое внимание уделяется методам внепечной обработки расплава и подбору состава рафинирующих и модифицирующих сплавов, позволяющим снизить количество неметаллических включений (НВ). Общие принципы снижения загрязненности НВ стали, раскисленной алюминием, известны [1 – 4]. Обработка стали кальцийсодержащими материалами является общепринятым приемом, позволяющим рафинировать металл от продуктов его раскисления алюминием [5 – 8]. При этом хорошие результаты стабильно достигаются и при использовании комплексных модификаторов с щелочноземельными металлами (ЩЗМ) как в России [9 – 12], так и за рубежом [13 – 14]. В последнее время большое внимание уделяется использованию, наряду с кальцием и барием, стронция в качестве компонента комплексного сплава с ЩЗМ. Перспективность применения этого элемента подтверждается как теоретическими исследованиями [15], так и результатами опытных и опытно-промышленных работ [16, 17].

Выполнение отдельных заказов трубных марок стали на АО «Уральская Сталь» предполагает соблюдение повышенных требований (ГОСТ 1778-70) по бальности НВ:

- по оксидам, сульфидам и силикатам хрупким (СХ) – не более 2,5 балла по среднему баллу и не более 3,0 балла по максимальному;
- по силикатам недеформирующимся (СН) – не более 3,0 по среднему баллу и 3,5 по максимальному.

Однако при обработке стали штатно применяемым силикокальцием СК40 достигаемые показатели качества стали по загрязненности различными видами НВ не всегда удовлетворяют целевым показателям. Так,

по силикатам недеформирующимся загрязненность металла составляет в среднем 2,5 балла, достигая по максимальным значениям 4,5 баллов. Эти НВ представляют собой алюминаты кальция сложного состава. Для уменьшения их размеров и количества были проведены промышленные испытания комплексных модификаторов (табл. 1), в ходе которых отработаны технологические параметры, обеспечивающие максимальную эффективность их применения.

Указанные модификаторы хорошо зарекомендовали себя при производстве коррозионноустойчивых, высокоуглеродистых (колесная сталь) и конструкционных сталей в условиях Таганрогского металлургического завода [18], завода «ОМЗ-Спецсталь», а также при проведении научно-исследовательской работы по разработке эффективной технологии производства листового проката с регламентированным уровнем коррозионно-активных НВ в электросталеплавильном цехе (ЭСПЦ) АО «Уральская Сталь» [19, 20].

Целью настоящей работы является разработка комплекса рекомендаций по технологии ковшевой обра-

Таблица 1

### Характеристика опытных модификаторов

Table 1. Properties of experimental modifiers

| Наименование | Описание  | Влияние  |
|--------------|---|--|
| INSTEEL®1.5  | Ca – Ba модификатор на железокремниевой основе      | Снижение загрязненности металла НВ, повышение механических свойств                                 |
| INSTEEL®9.4  | Ca – Ba – Sr модификатор на железокремниевой основе | Снижение загрязненности металла НВ, предотвращение зарастания разливочных стаканов алумосиликатами |

ботки расплава, обеспечивающих снижение загрязненности силикатами недеформирующимися (по максимальному баллу) ниже 3,5 балла, получение целевых значений по содержанию остаточного кальция при сокращении суммарных издержек производства.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения поставленных задач проведена серия опытно-промышленных экспериментов по производству стали класса прочности K52 – K60 с применением комплексных модификаторов с ЦЗМ в сравнении со штатно применяемым силикокальцием марки СК40. Химический состав модификаторов с ЦЗМ представлен в табл. 2. Состав опытных сплавов с ЦЗМ подбирался по результатам положительного опыта их применения для модифицирования стали в различных производственных условиях, в том числе, и в условиях ЭСПЦ АО «Уральская Сталь» [20]. Расход модификаторов определяли на

основе анализа результатов крупно-лабораторных и промышленных испытаний сплавов с ЦЗМ.

В соответствии с планом опытно-промышленного эксперимента каждым видом модификатора обработано более 20 плавов стали класса прочности K52 – K60. Выплавку и внепечную обработку сравнительных и опытных плавов проводили в соответствии с действующими технологическими инструкциями. Модифицирование стали осуществляли на установке вакуумирования стали (УВС) после финишного раскисления алюминием. Расход модификаторов на опытных плавках изменяли в диапазоне 80 – 100 % (от сравнительного варианта с СК40) по сумме ЦЗМ [20].

Отбор проб и оценку загрязненности стали НВ проводили по ГОСТ 1778-70 (метод Ш6). Микроспектральный анализ и оценку НВ в образцах листового проката из стали опытных и сравнительных плавов осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490LV в комплекте с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 250 при увеличении 200.

Таблица 2

#### Химический состав модификаторов (наполнителей порошковой проволоки), %

Table 2. Actual chemical composition of modifiers (cored wire fillers), %

| Элемент | Вид модификатора |             |             |
|---------|------------------|-------------|-------------|
|         | СК40             | INSTEEL®1.5 | INSTEEL®9.4 |
| Mg      | –                | 0,1         | 0,1         |
| Al      | 1,0              | 1,0         | 1,1         |
| Si      | 42,2             | 36,5        | 46,8        |
| Ca      | 39,9             | 31,2        | 18,4        |
| Ba      | –                | 22,8        | 10,4        |
| Sr      | –                | –           | 11,2        |

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по основным параметрам модифицирования и маркировочному составу стали на сравнительных и опытных плавках по различным вариантам представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что расход модификатора INSTEEL®1.5 по различным вариантам обеспечил введение ЦЗМ от 82 % (вариант 1) до 103 % (вариант 3) от базовой технологии с использованием СК40, а при использовании модификатора INSTEEL®9.4 количество поступающих с проволокой ЦЗМ изменялось по вариантам от 79 до 90 %. Таким образом, расход модификатора обеспечил введение кальция:

– для INSTEEL®1.5 от 47,7 % (вариант 1) до 59,6 % (вариант 3) от базовой технологии;

Таблица 3

#### Усредненные параметры модифицирования стали

Table 3. Average parameters of steel modifying treatment

| Вид модификатора | Вариант                | Число плавов | Значение параметров модифицирования (на плавку)* |                        |                    |                     |
|------------------|------------------------|--------------|--|------------------------|--------------------|---------------------|
|                  |                        |              | расход, м  | расход наполнителя, кг | поступление Ca, кг | поступление ЦЗМ, кг |
| СК40             | Действующая технология | 24           | 147,0  | 37,8                   | 15,1               | 15,1                |
| INSTEEL®1.5      | 1                      | 6            | 104,0  | 23,1                   | 7,2                | 12,5                |
|                  | 2                      | 15           | 113,0  | 25,1                   | 7,8                | 13,5                |
|                  | 3                      | 4            | 130,0  | 28,9                   | 9,0                | 15,6                |
| INSTEEL®9.4      | 1                      | 7            | 123,0  | 30,0                   | 5,5                | 12,0                |
|                  | 2                      | 9            | 131,0  | 32,0                   | 5,9                | 12,8                |
|                  | 3                      | 6            | 140,0  | 34,2                   | 6,3                | 13,7                |

\* Масса плавки 120 т

Результаты оценки загрязненности листового проката НВ по ГОСТ 1778 (метод Ш6)

Table 4. Assessment of contamination with nonmetallic inclusions of sheet metal according to State Standard GOST 1778 (method Sh6)

| Вид модификатора | Вариант                | Толщина листа, мм | Загрязненность НВ, балл, (min – max)/среднее |                       |                                 |
|------------------|------------------------|-------------------|--|-----------------------|---------------------------------|
|                  |                        |                   | оксиды точечные                              | силикаты хрупкие (СХ) | силикаты недеформирующиеся (СН) |
| СК40             | Действующая технология | 10 – 11 / 10,8    | 0,5 – 0,5 / 0,5                              | 0 – 4,0 / 0,5         | 1,0 – 4,0 / 1,5                 |
| INSTEEL®1.5      | 1                      | 10 – 12 / 11,0    | 0,5 – 0,5 / 0,5                              | 0 – 2,5 / 0,5         | 1,0 – 4,0 / 1,5                 |
|                  | 2                      | 11 – 12 / 11,1    | 0,5 – 0,5 / 0,5                              | 0 – 2,5 / 0,5         | 1,0 – 3,0 / 1,5                 |
|                  | 3                      | 11 – 13,4 / 12,1  | 0,5 – 0,5 / 0,5                              | 0 – 2,0 / 0,5         | 1,0 – 3,0 / 1,5                 |
| INSTEEL®9.4      | 1                      | 11 – 11 / 11,0    | 0,5 – 0,5 / 0,5                              | 0 – 2,0 / 0,5         | 1,0 – 3,5 / 1,5                 |
|                  | 2                      | 11 – 16 / 12,1    | 0,5 – 0,5 / 0,5                              | 0 – 2,0 / 0,5         | 1,0 – 3,5 / 1,5                 |
|                  | 3                      | 11 – 20 / 12,5    | 0,5 – 0,5 / 0,5                              | 0 – 1,5 / 0,5         | 1,0 – 3,0 / 1,5                 |

Примечание: другие виды НВ не обнаружены.

– для INSTEEL®9.4 от 36,4 % (вариант 1) до 41,7 % (вариант 3) от базовой технологии.

Результаты загрязненности НВ листового проката, полученного из слабовых заготовок от сравнительных и опытных плавов, проведенных по различным вариантам, представлены в табл. 4.

Анализ загрязненности металла по НВ (см. табл. 4) показал:

– замена силикокальция на опытные варианты модификаторов обеспечила снижение максимального балла по СХ с 4,0 до 1,5 – 2,5;

– максимальная загрязненность по СН снизилась с 4,0 баллов по стандартной технологии до 3,5 баллов при использовании модификаторов INSTEEL®9.4 по вариантам 1 и 2, и до 3,0 баллов при применении модификатора INSTEEL®1.5 по вариантам 2 и 3, а также при максимальном расходе модификатора INSTEEL®9.4 (вариант 3).

Таким образом, результаты опытных плавов и комплексные исследования металлопроката показали, что металл, полученный с использованием модификаторов серии INSTEEL®, имеет меньшую загрязненность НВ по сравнению с прокатом, полученным по стандартной технологии с применением силикокальция СК40.

Итогом снижения загрязненности стали НВ при применении опытных модификаторов стало улучшение основных физических свойств металлопроката. Результаты механических испытаний образцов от сравнительных и опытных плавов представлены в табл. 5.

Из данных табл. 5 следует, что замена силикокальция на опытные модификаторы привела к улучшению прочностных свойств проката как при статических испытаниях на растяжение, так и при динамических испытаниях на ударный изгиб при пониженных температурах. Указанное влияние наблюдалось при всех вариантах расходов опытных модификаторов. При этом

Механические свойства (по ГОСТ 1497-84 и ГОСТ 9454-78) листового проката

Table 5. Mechanical properties (State Standards GOST 149784 and GOST 945478) of sheet metal

| Вид модификатора | Вариант                | Предел текучести ( $\sigma_t$ ), Н/мм <sup>2</sup> | Временное сопротивление ( $\sigma_b$ ), Н/мм <sup>2</sup> | Ударная вязкость ( $KCU^{-60}$ ), МДж/м <sup>2</sup> |
|------------------|------------------------|--|---|--|
| СК40             | Действующая технология | 435 – 510/479,5                                    | 520 – 584/553,6   | 110 – 335/227,3                                      |
| INSTEEL®1.5      | 1                      | 455 – 510/483,3                                    | 550 – 630/589,2   | 133 – 270/217,4                                      |
|                  | 2                      | 450 – 580/505,4                                    | 550 – 650/596,3   | 200 – 348/259,3                                      |
|                  | 3                      | 464 – 530/507,0                                    | 555 – 630/586,1   | 195 – 498/300,6                                      |
| INSTEEL®9.4      | 1                      | 450 – 525/478,8                                    | 530 – 600/560,0   | 165 – 353/288,8                                      |
|                  | 2                      | 450 – 540/505,0                                    | 530 – 610/573,6   | 193 – 353/274,5                                      |
|                  | 3                      | 455 – 550/523,3                                    | 540 – 630/590,6   | 240 – 358/289,5                                      |

с увеличением расхода модификаторов положительное влияние на механические свойства стали, как правило, усиливалось. Однако отмеченное улучшение свойств может быть связано не только с применением опытных материалов, но и с другими, одновременно действующими факторами, поэтому требует проверки на большем массиве плавок.

Кроме снижения загрязненности стали по НВ, важным параметром является содержание остаточного кальция после обработки модификатором. Именно это значение является критическим при экспресс-оценке эффективности того или иного состава модификатора в производственных условиях. Содержание остаточного кальция – важный фактор, обеспечивающий стабильные условия разливки (с минимальным зарастанием сталеразливочных стаканов), а также благоприятную форму и расположение НВ в структуре заготовки, особенно с учетом возможного протекания процессов вторичного окисления и снижения растворимости кислорода.

В связи с этим важной задачей является выбор расхода комплексного модификатора, который позволяет качественно рафинировать металл от НВ, получить требуемое содержание остаточного кальция и при этом не повысить себестоимость обработки стали. Кроме того, дискуссионным остается вопрос о том, является ли механизм воздействия кальция и других ЦЗМ в большей степени модифицирующим или раскисляющим.

В ходе опытно-промышленного эксперимента для оценки раскисляющего воздействия кальция в процессе модифицирующей обработки проводились замеры содержания активного кислорода до и после обработки металла силикокальцием с использованием оборудования Heraeus Electro-Nite. Результаты замеров показали, что при качественном раскислении расплава алюминием обработка силикокальцием незначительно снижает содержание активного кислорода (на 1 – 2 ppm). Это является косвенным подтверждением того, что кальций работает в большей степени как модификатор, чем как раскислитель.

В табл. 6 приведены усредненные значения по содержанию основных элементов в опытном и сравнительном металле.

Из табл. 6 видно, что химический состав стали сравнительных и опытных плавок по основным элементам сопоставим. Содержание кальция в маркировочной пробе соответствовало целевым значениям, принятым при производстве стали данного сортамента. При этом количество задаваемого кальция при использовании сравнительного и опытных модификаторов отличалось в разы (см. табл. 3). Разливка стали проводилась по стандартной технологии при регламентируемых температурно-скоростных параметрах. Нарушений при проведении разливки и прокатки стали сравнительных и опытных плавок выявлено не было. Случаев зарастания сталеразливочных стаканов не зафиксировано.

Известно, что на усвоение кальция существенное влияние оказывает состав шлака перед модифицированием. Средние величины основности и содержания FeO в шлаке перед вводом порошковой проволоки на сравнительных и опытных плавках были сопоставимы. При этом указанные параметры шлака изменялись в широком диапазоне, что позволило проанализировать их влияние на усвоение кальция (см. рисунок).

На сравнительных и опытных плавках с ростом основности шлака наблюдается устойчивая тенденция к повышению степени усвоения кальция (см. рисунок, а). Что касается влияния окисленности шлака (см. рисунок, б), традиционно характеризующей содержанием в шлаке FeO, то в области нормальной окисленности шлака в пределах 0,5 – 0,6 % FeO влияние этого параметра на усвоение кальция статистически не заметно, что можно наблюдать на сравнительных плавках. На опытных плавках отмечались случаи с повышенным содержанием FeO сверх 0,6 %, что повлияло на снижение усвоения кальция (см. рисунок, б). Однако даже в таких неблагоприятных условиях усвоение кальция на опытных плавках превышало результаты сравнительных плавок. Таким образом, содержание FeO в шлаковом расплаве перед модифицированием не должно превышать 0,6 %. Достоверность полученных зависимостей, характеризуемая коэффициентами детерминации ( $R^2$ ), находится на достаточно низком уровне, что связано с небольшим объемом выборки и одновременным влиянием большого количества факторов. При этом в качественном отношении полученные зависимости подтверждают известные теоретические закономерности.

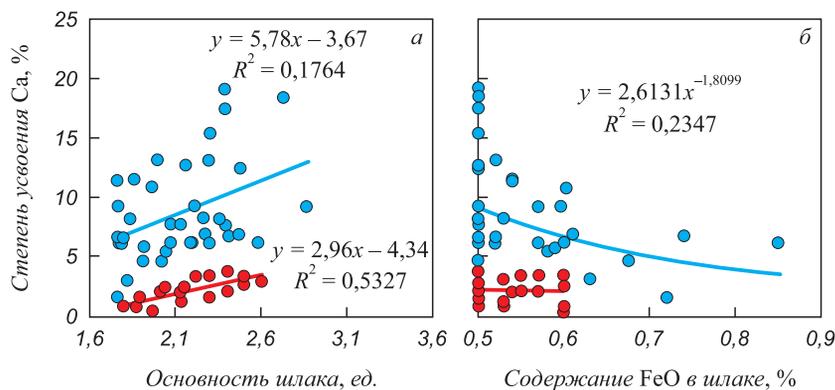
Следует отметить, что как средняя, так и максимальная температура в начале обработки на УВС при использовании комплексных сплавов была выше, чем при обработке силикокальцием СК40:СК40 – 1569 – 1633 °С (средняя – 1606,4 °С); INSTEEL®1,5 – 1599 – 1648 °С

Таблица 6

**Содержание основных элементов в маркировочных пробах металла, %**

*Table 6. Content of the main chemical elements in the steel samples from tundish, %*

| Элемент | Вид модификатора |             |             |
|---------|------------------|-------------|-------------|
|         | СК40             | INSTEEL®1.5 | INSTEEL®9.4 |
| C       | 0,0900           | 0,0900      | 0,0800      |
| Si      | 0,3600           | 0,3600      | 0,3800      |
| Mn      | 1,5600           | 1,5700      | 1,5300      |
| P       | 0,0100           | 0,0110      | 0,0100      |
| S       | 0,0020           | 0,0020      | 0,0020      |
| Ti      | 0,0150           | 0,0140      | 0,0150      |
| Al      | 0,0400           | 0,0360      | 0,0390      |
| Ca      | 0,0011           | 0,0010      | 0,0011      |



Влияние основности (а) и содержания FeO (б) в шлаке на степень усвоения кальция на сравнительных (●) и опытных (●) плавках

Ca recovery degree as a function of slag basicity (a) and FeO (б) content in slag in comparative (●) and test (●) melts

(средняя – 1619 °С); INSTEEL®9.4 – 1593 – 1650 °С (средняя – 1617,6 °С). Сравнительный анализ данных по плавкам с повышенной температурой показал, что на них наблюдается более высокий удельный расход аргона, что объясняется необходимостью корректировки температуры металла перед отдачей ковша на МНЛЗ. В итоге на плавках с повышенным перегревом необходимо проводить продувку металла после окончания модифицирования с повышенной интенсивностью и неизбежным оголением металла, что сопровождается дополнительным угаром кальция. В результате анализа данных по опытно-промышленной компании отмечена тенденция к снижению степени усвоения кальция при повышении расхода аргона на УВС с 0,08 до 0,1 м³/т и более. При этом продувка аргоном с нормальным расходом (до 0,08 м³/т) и интенсивностью, не приводящая к избыточному оголению металла и вторичному окислению, способствует выведению из металла НВ, что отражается, в частности, на снижении загрязненности проката силикатами недеформирующимися.

Таким образом, несмотря на существенно меньшее количество задаваемого в металл с опытными модификаторами кальция и неоптимальные параметры обработки на УВС, содержание остаточного кальция в металле удалось получить на уровне сравнительных плавков, повысить механические свойства проката, а загрязненность по НВ – снизить.

## Выводы

Использование комплексных модификаторов с ЦЗМ позволяет решать задачи модифицирования при расходе, обеспечивающем введение в расплав суммы ЦЗМ 80 – 90 % от количества кальция, задаваемого по штатной технологии.

В ходе опытно-промышленных работ получено усвоение кальция из модификатора Si – Ca – Ba в 1,6, а модификатора Si – Ca – Ba – Sr – в 2,4 раза выше, чем при использовании традиционного силикокальция СК40.

Применение комплексных модификаторов позво-

лило снизить загрязненность стали силикатами недеформирующимися (по максимальному баллу) ниже 3,5 балла в условиях ЭСПЦ АО «Уральская Сталь».

В результате применения комплексных сплавов с ЦЗМ отмечена тенденция к повышению механических свойств листового проката как при испытаниях на растяжение, так и при испытаниях на ударный изгиб при низких температурах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Emi T. Improving steelmaking and steel properties. In: *Fundamentals of Metallurgy*. Seetharaman S. ed. Woodhead Publishing, Cambridge UK Inst. of Materials, Minerals & Mining; 2005: 503–554.
2. Turkdogan E.T. *Fundamentals of Steelmaking*. London: The institute of materials; 1996: 331.
3. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. *Современная технология производства стали*. Москва: Теплотехник; 2007: 529. Dyudkin D.A., Kisilenko V.V. *Modern Technology of Steelmaking*. Moscow: Teplotekhnik; 2007: 529. (In Russ.).
4. Гуляев А.П. *Чистая сталь*. Москва: Metallurgiya; 1975: 184. Gulyaev A.P. *Clean Steel*. Moscow: Metallurgiya; 1975: 184. (In Russ.).
5. Ren Y., Zhang L., Li S. Transient evolution of inclusions during calcium modification in linepipe steels. *ISIJ International*. 2014; 54(12): 2772–2779. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.2772>
6. Zhao D., Li H., Cui Y., Yang J. Control of inclusion composition in calcium treated aluminum killed steels. *ISIJ International*. 2016; 56(7): 1181–1187. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-123>
7. Veerababu Gollapalli, Venkata Rao M.S., Phani S. Karamched, Chenna Rao Borra, Gour G. Roy, Prakash Srirangam. Modification of oxide inclusions in calcium-treated al-killed high sulphur steels. *Ironmaking and Steelmaking*. 2019; 46(7): 663–670. <https://doi.org/10.1080/03019233.2018.1443382>
8. Liu C., Kumar D., Webler B.A., Pistorius P.C. Calcium modification of inclusions via slag/metal reactions. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2020; 51: 529–542. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01774-3>
9. Рябчиков И.В., Голубцов В.А., Усманов Р.Г., Лунев В.В. Влияние комплексных сплавов с ЦЗМ на характерис-

- тики стальных железнодорожных отливок. *Литейное производство*. 2016; (5): 4–7.
- Ryabchikov I.V., Golubtsov V.A., Usmanov R.G., Lunev V.V. Effect of complex alloys with alkaline-earth metals on characteristics of steel castings for transport applications. *Литейное производство*. 2016; (5): 4–7. (In Russ.).
10. Рожихина И.Д., Нохрина О.И., Дмитриенко В.И., Платонов М.А. Модифицирование стали барием и стронцием. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2015; 58(12): 871–876. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-12-871-876>
  - Rozhikhina I.D., Nokhrina O.I., Dmitrienko V.I., Platonov M.A. Modification of steel by barium and strontium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2015; 58(12): 871–876. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2015-12-871-876>
  11. Морозов С.С., Кузнецов А.А., Болдырев Д.А. Повышение эксплуатационной стойкости оснастки из жаропрочной аустенитной стали обработкой барий-стронциевыми карбонатами. *Сталь*. 2020; (4): 41–43.
  - Morozov S.S., Kuznetsov A.A., Boldyrev D.A. Improving service durability for tooling made of heat resistant austenitic steel by barium-strontium carbonate treatment. *Steel in Translation*. 2020; 50(4): 266–269. <https://doi.org/10.3103/S0967091220040051>
  12. Григорович К.В., Демин К.Ю., Арсенкин А.М., Гарбер А.К. Перспективы применения барийсодержащих лигатур для раскисления и модифицирования транспортного металла. *Металлы*. 2011; (5): 146–156.
  - Grigorovich K.V., Demin K.Yu., Arsenkin A.M., Garber A.K. Prospects for application of barium-bearing alloys for deoxidation and modification of transport metal. *Metally*. 2011; (5): 146–156. (In Russ.).
  13. Irons G.A., Tong X.-P. Treatment of steel with alkaline-earth elements. *ISIJ International*. 1995; 35(7): 838–844. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.35.838>
  14. Mukai K., Han Q. Application of barium-bearing alloys in steelmaking. *ISIJ International*. 1999; 39(7): 625–636. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.39.625>
  15. Макровец Л.А., Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Бакин И.В. Фазовые равновесия, реализующиеся при раскислении силикостронцием низкоуглеродистого расплава на основе железа. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021; 64(6): 413–419. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-413-419>
  - Makrovets L.A., Samoilova O.V., Mikhailov G.G., Bakin I.V. Phase equilibrium occurring during low-carbon iron-based melt deoxidation with silicostrontium. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021; 64(6): 413–419. (In Russ.) <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-6-413-419>
  16. Бакин И.В., Шабурова Н.А., Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Белов Б.Ф., Михайлов Г.Г., Сенин А.В. Экспериментальное исследование рафинирования и модифицирования стали сплавами Si–Ca, Si–Sr и Si–Ba. *Сталь*. 2019; (8): 14–18.
  - Bakin I.V., Shaburova N.A., Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Belov B.F., Mikhailov G.G., Senin A.V. Experimental study of refining and modification of steel with Si–Ca, Si–Sr and Si–Ba alloys. *Steel in Translation*. 2019; 49(8): 543–547. <https://doi.org/10.3103/S0967091219080023>
  17. Рябчиков И.В., Бакин И.В., Мизин В.Г., Новокрещенов В.В., Голубцов В.А. Внепечная обработка комплексными сплавами с ЩЗМ – экономичный способ улучшения качества стали. *Сталь*. 2021; (5): 11–15.
  - Ryabchikov I.V., Bakin I.V., Mizin V.G., Novokreshchenov V.V., Golubtsov V.A. Secondary steelmaking with compound alloys with AEMs – an economically feasible approach to improve steel quality. *Steel in Translation*. 2021; 51(5): 324–329. <https://doi.org/10.3103/S0967091221050107>
  18. Голубцов В.А., Милоц В.Г., Цуканов В.В. Влияние комплексного модифицирования на загрязненность неметаллическими включениями судостроительной стали. *Тяжелое машиностроение*. 2013; (1): 2–5.
  - Golubtsov V.A., Milyuts V.G., Tsukanov V.V. Impact of complex modifying treatment for non-metallic inclusions contamination of shipbuilding steel. *Tyazheloe mashinostroenie*. 2013; (1): 2–5. (In Russ.).
  19. Бакин И.В., Шаповалов А.Н., Кузнецов М.С., Шабурова Н.А., Усманов Р.Г., Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Мизин В.Г., Панов В.Н. Промышленные испытания микрокристаллических комплексных сплавов с ЩЗМ при выплавке трубной стали. *Сталь*. 2020; (11): 21–25.
  - Bakin I.V., Shapovalov A.N., Kuznetsov M.S., Shaburova N.A., Usmanov R.G., Golubtsov V.A., Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Panov V.N. Industrial tests of microcrystalline complex alkaline earth metal alloys when casting pipe steel. *Steel in Translation*. 2020; 50(11): 795–800. <https://doi.org/10.3103/S0967091220110030>
  20. Куницын Г.А., Кузнецов М.С., Шаповалов А.Н., Бакин И.В. Применение комплексных модификаторов при производстве стали с повышенными требованиями по неметаллическим включениям. *Черные металлы*. 2022; (5): 9–16. <https://doi.org/10.17580/chm.2022.05.02>
  - Kunitsyn G.A., Kuznetsov M.S., Shapovalov A.N., Bakin I.V. Application of complex modifiers in the production of steel with increased requirements for non-ferrous metallic inclusions. *Chernye Metally*. 2022; (5): 9–16. (In Russ.) <https://doi.org/10.17580/chm.2022.05.02>

## Сведения об авторах

## Information about the Authors

**Игорь Валерьевич Бакин**, к.т.н., преподаватель кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет; начальник отдела инновации, модернизации и технического развития, ООО НПП «Технология»

ORCID: 0000-0003-0825-717X

E-mail: igor.npp.bakin@gmail.com

**Алексей Николаевич Шаповалов**, к.т.н., доцент кафедры металлургических технологий и оборудования, Новотроицкий филиал НИТУ «МИСИС»

E-mail: alshapo@yandex.ru

**Igor' V. Bakin**, Cand. Sci. (Eng.), Lecturer of the Chair of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University; Head of the Division of Innovation, Modernization and Technical Development, LLC RPE "Technology"

ORCID: 0000-0003-0825-717X

E-mail: igor.npp.bakin@gmail.com

**Aleksei N. Shapovalov**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Prof. of the Chair "Metallurgical Technology and Equipment", Novotroitsk Branch of the National University of Science and Technology "MISIS"

E-mail: alshapo@yandex.ru

**Артем Владимирович Каляскин**, аспирант кафедры пирометаллургических и литейных технологий, Южно-Уральский государственный университет  
**E-mail:** 155@nppgroup.ru

**Максим Сергеевич Кузнецов**, к.т.н., заместитель начальника электросталеплавильного цеха по совершенствованию технологии, АО «Уральская Сталь»  
**E-mail:** m.kuznetsov@uralsteel.com

**Artem V. Kalyaskin**, Postgraduate of the Chair of Pyrometallurgical and Foundry Technologies, South Ural State University  
**E-mail:** 155@nppgroup.ru

**Maksim S. Kuznetsov**, Cand. Sci. (Eng.), Deputy Head of the Workshop, JSC "Ural Steel"  
**E-mail:** m.kuznetsov@uralsteel.com

## Вклад авторов

## Contribution of the Authors

**И. В. Бакин** – формирование основной концепции опытно-промышленной работы, постановка цели и задачи исследования, проведение расчетов и обоснование необходимого количества модификаторов для получения требуемого результата, руководство проведением промышленного эксперимента, сбор и анализ данных.

**А. Н. Шаповалов** – постановка задач, формирование концепции опытно-промышленной работы, обработка и анализ полученных в ходе проведения опытной работы данных.

**А. В. Каляскин** – участие в опытно-промышленном эксперименте, подготовка текста, формирование выводов и оформление результатов исследования, структурирование и оформление статьи.

**М. С. Кузнецов** – постановка задач, организация процесса промышленного эксперимента в производственных условиях, сбор данных, организация работ по отбору проб, проведению химического анализа и металлографических исследований образцов металла.

**I. V. Bakin** – formation of the concept of pilot work; setting the goal and objectives of the study; performing calculations and substantiating the required number of modifiers to obtain the required result; conducting the industrial experiment; collecting and analyzing data.

**A. N. Shapovalov** – setting the goals of the study; formation of the concept of pilot work; processing and analyzing the data obtained during the pilot work.

**A. V. Kalyaskin** – participation in a pilot experiment, writing the text, formation of conclusions, presentation of the results, structuring and design of the article.

**M. S. Kuznetsov** – setting the goals of the study, organization of the industrial experiment process, collecting data, organization of sampling, chemical analysis and metallographic studies of the metal samples.

Поступила в редакцию 01.11.2022  
 После доработки 09.11.2022  
 Принята к публикации 10.01.2023

Received 01.11.2022  
 Revised 09.11.2022  
 Accepted 10.01.2023