

УДК:669.295.04

**УМЕНЬШЕНИЕ ВЛИЯНИЕ СЕРЫ И ФОСФОРА  
НА СВОЙСТВА МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ СТ1КП  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ**

**С. А. Полишко, к. т. н., доц.**

*Днепропетровский Национальный Университет имени Олеся Гончара*

В современной металлургии является очень актуальным вопрос об уменьшении содержания вредных примесей, таких как сера и фосфор. Ведь фосфор в избыточном содержании располагается по границам зерен, тем самым разрушая их и уменьшая характеристики прочности. Сера также является вредной примесью, так как повышает предел красноточности [1; 2]. Более того, неметаллические включения вытянутой или ограненной формы могут вызвать внутренние напряжения металла, что не допустимо для сталей массового производства.

В связи с вышеизложенным в работе [3] в условиях кислородно-конвертерного цеха ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» успешно были применены модификаторы многофункционального действия [4] (рис.1) взамен алюминия утяжеленного [5]. Но на данный момент недостаточно хорошо исследовано индивидуальное влияние вредных компонентов (серы и фосфора) в ансамбле со всеми остальными компонентами металла, а также их комплексное влияние на механические свойства арматурных сталей. В связи с этим, в данной статье рассмотрено влияние серы и фосфора как индивидуальное в сочетании со всеми компонентами, так и комплексное (S+P) на предел прочности малоуглеродистой стали Ст1кп, выплавленной на ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог». Химический состав и механические свойства этой стали согласно ДСТУ 2651-2006 и ДСТУ 2770-94 приведены в таблицах 1 и 2 соответственно.



Рис. 1. Внешний вид многофункциональных модификаторов

Таблица 1

Химический состав малоуглеродистой стали Ст1кп  
по ДСТУ 2651-2006

Марка стали	Массовая доля химических элементов, %									
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	S	P	As	N
Ст1кп	0,06-0,12	0,25-0,50	≤0,05	≤0,3	≤0,3	≤0,3	≤0,05	≤0,04	≤0,08	≤0,01

Таблица 2

Механические свойства малоуглеродистых сталей  
по ДСТУ 2770-94

Марка стали	Предел прочности $\sigma_b$ , МПа	Относительное сужение $\psi$ , %
Ст1кп	≤ 420	≥ 68

Группы элементов выбирались согласно данным, приведенным в таблице 3.

Таблица 3

Параметры выбора групп элементов для установления их влияния  
на механические свойства

№ п/п	Группы элементов	Параметры
6	S	Влияние серы
7	P	Влияние фосфора
8	S + P	Сумма вредных примесей

Для анализа качества металла, была проведена статистическая обработка массива данных химического состава и механических свойств 17 плавок стали Ст1кп, модифицированной многофункциональными модификаторами [4], и 34 серийных контрольных плавок той же стали, обработанной алюминием утяжеленным [5]. На рисунке 2 представлены гистограммы средних значений и разницы содержания химических элементов малоуглеродистой стали Ст1кп.

Как видно из нижеприведенных данных, алюминий остаточный и разница между максимальными и минимальными значениями этого компонента равна нулю. Это объясняется тем, что усваиваемость расплавом алюминия утяжеленного составляет всего 50 %, в то время как многофункциональные модификаторы [4] усваиваются расплавом полностью. Это происходит потому, что при затвердевании слитка имеет место, в основном, объемная, а не ориентированная по тепловоду кристаллизация. Преимущественный механизм объемной кристаллизации является одной из основных причин полной усваиваемости расплавом многофункциональных модификаторов, а также стабилизации химического состава и повышения уровня механических свойств сталей, модифицированных многофункциональными раскислителями-модификаторами[4].

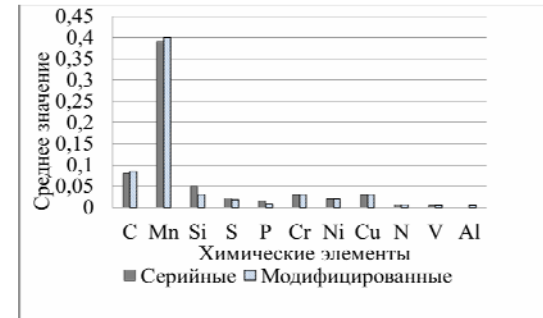


Рис.2. Гистограмма средних значений химических элементов малоуглеродистой стали Ст1кп

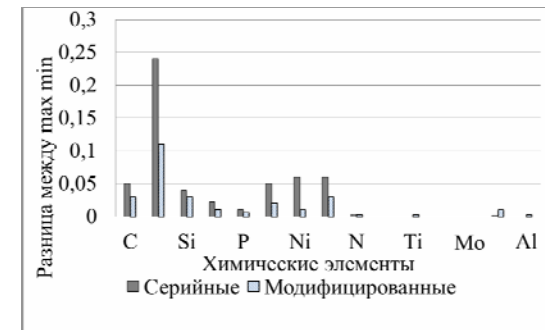


Рис.3. Гистограмма разницы между максимальными и минимальными значениями химических элементов малоуглеродистой стали Ст1кп

Компоненты модификатора были выбраны исходя из результатов термодинамических исследований. На рисунке 4 приведены основные термодинамические параметры соединений [4], которые могут формироваться в расплаве сталей при введении модификаторов. Рассматривали температуру плавления, энтальпию и энтропию образования карбидов, нитридов, оксидов и сульфидов [2], то есть тех субмикроскопических соединений, которые возникают в расплаве при введении многофункциональных модификаторов. Если образовавшееся соединение будет иметь более высокую температуру плавления, чем у стали, оно может стать центром кристаллизации и быть модификатором II рода (по механизму инокулирования). Важно знать также величины энтальпии и энтропии, чтобы определить «живучесть» соединения, как модификатора. Как видно из нижеприведенных данных, наиболее благоприятное сочетание трех основных термодинамических параметров имеют соединения: TiN, VN, CeN, AlN, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO, CaS, TiS<sub>2</sub>, MnS, MgS, TiS, CaS, VC, TiC.

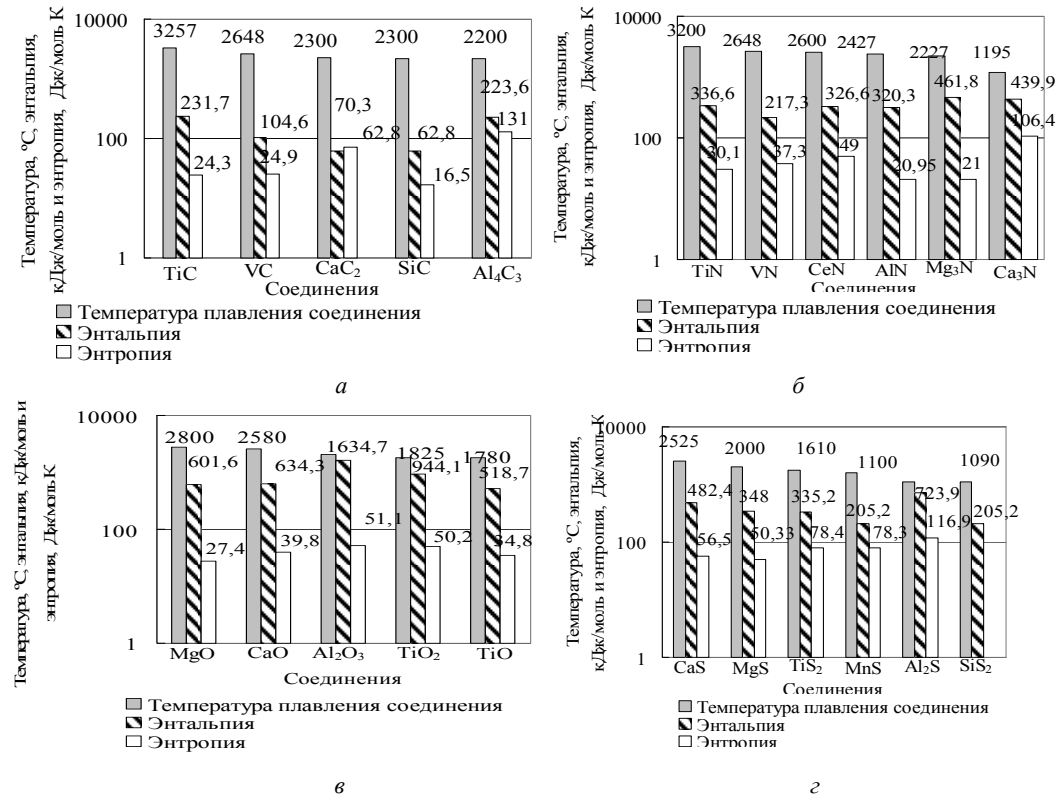


Рис. 4. Температуры плавления, энтальпии и энтропии образования карбидов (а), нитридов (б), оксидов (в) и сульфидов (г) (полулогарифмическая шкала)

Были также получены коэффициенты парной и групповой корреляции, которые позволяют утверждать, что при модифицировании снизилось негативное влияние вредных примесей на свойства арматурной малоуглеродистой стали Ст1кп (табл. 4). Согласно данным [6], все коэффициенты оказались значимыми.

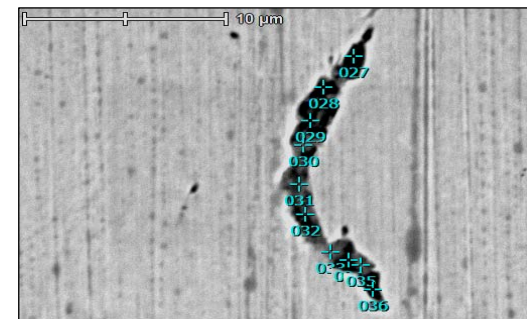
Из таблицы 4 следует, что в отличие от серийной стали, все коэффициенты корреляции в модифицированной были положительными, исключение составила сера. Коэффициент корреляции между серой и пределом прочности составил 0, в то время как в серийной стали он равен -0,07. Это объясняется тем, что в серийной стали сульфиды имеют вытянутую форму (рис. 5) и являются концентраторами напряжений в отличие от модифицированной стали (рис. 6), где они негативного влияния на качество металла не оказывают, так

как имеют глобулярную форму. Коэффициент корреляции между пределом прочности и фосфором в модифицированной стали равен 0,25, а в серийной : -0,26. Это связано с тем, что фосфор располагается в модифицированном металле внутри ферритного зерна, а не по границам зерен, как в серийной стали Ст1кп, разрушая их.

Таблица 4

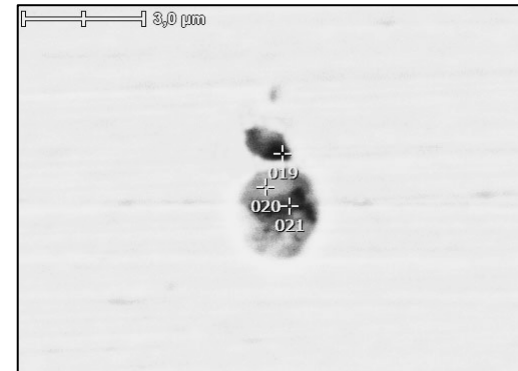
Параметры корреляционных связей химического состава и предела прочности серийных и модифицированных плавок стали Ст1кп, обработанной алюминием утяжеленным и многофункциональным модификатором соответственно

№ п/п	Группы элементов	Коэффициент корреляции $K_{\sigma v}$	
		Серийная сталь	Модифицированная сталь
6	S	-0,07	0
7	P	-0,26	0,25
8	S + P	-0,16	0,10



№ точки	O	Al	Si	S	Mn	Fe	Всего, %
027	0	0,41	1,76	2,09	3,72	92,02	100
028	0	0,23	0,17	0,43	0	99,17	100
029	0	0,47	1,55	1,05	0,18	96,74	100
030	0	0,29	1,07	3,05	2,47	93,12	100
031	0	0	0	26,23	52,33	21,44	100
032	0	0	0	24,52	48,07	27,42	100
033	1,69	0,48	2,38	17,36	37,16	40,92	100
034	11,85	3,03	16,97	5,64	43,03	19,49	100
035	5,96	1,21	7,30	16,05	48,26	21,23	100
036	10,35	2,39	14,05	1,11	32,86	39,24	100

Рис. 5. Неметаллические включения в серийной стали Ст1кп, × 5 000



№ точки	O	Al	Si	S	Mn	Fe	Всего, %
019	5,52	0,48	7,82	7,92	38,00	40,26	100
020	0	0,18	1,62	26,17	57,50	14,53	100
021	0	0	0,36	28,06	62,32	9,25	100

Рис. 5. Неметаллические включения в модифицированной стали Ст1кп, × 5 000

Исходя из выполненных расчетов, коэффициенты групповой корреляции в модифицированной стали  $K^{S+P}_{\sigma_B} = 0,10$ , в то время как в серийной стали это влияние было отрицательным:  $K^{S+P}_{\sigma_B} = -0,16$ , что также выступает в пользу модифицирования.

Необходимо также отметить, что действие многофункциональных модификаторов не только помогает улучшить морфологию неметаллических включений, но и повысить уровень механических свойств, что является важным показателем при определении качества готовой продукции. В табл. 5 представлены результаты этих исследований.

Таблица 5

Средние значения механических свойств серийной и модифицированной стали Ст1кп

Сталь	Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	Предел прочности $\sigma_{T_2}$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
Серийная	375,33	283,00	44,53	76,00
Модифицированная	380,00	286,67	46,32	76,05

Из таблицы 5 следует, что в модифицированной стали марки Ст1кп повышаются все механические свойства, в отличие от серийной.

Таким образом, доказано, что модифицирование способствует повышению стабильности химического состава путем уменьшения разброса (разницы между максимальным и минимальным значением), повышению всех механических свойств. В результате проведенных исследований установлено,

что модифицирование многофункциональными модификаторами улучшало морфологию неметаллических включений стали Ст1кп путем их глобуляризации.

#### Литература

1. Голубцов, В. А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи / В. А. Голубцов.– Челябинск, 2006. – 422 с.
2. Полишко С. А. Влияние многофункциональных раскислителей-модификаторов на стабилизацию химического состава и повышение уровня механических свойств сталей Ст1кп и КП-Т / С. А. Полишко // Нові матеріали і технології у металургії та машинобудуванні. – Вип. 2. – 2012. – С. 32–37
3. Теоретичні основи керованого структуроутворення сплавів для підвищення їх властивостей шляхом бробки розплавів спеціальними модифікаторами з енергозбереженням . [Текст] : отчет по НИР (заключ.) // кер. Санін А. Ф., вик. Івченко Т. І., Бабенко О. П., Кушнір М. А., Маркова І. А., Полішко С. О., Татарко Ю. В. – Дн-вськ, 2013. – 115 с. – № ДР 0111U001143, № 6-243-11.
4. Пат. 85254 Україна МПК<sup>7</sup> С22С 35/00 С22С 38/06 С21С 7/04, С21С 7/06. Композиційний розкислювач для обробки сталей. / Шаповалова О. М., Шаповалов В. П., Шаповалов О. В., Полішко С. О.; заявник та патентоутримувач Дніпропетровський національний університет. – № а200700858; заявл. 26.01.2007; опубл 12.01.2009. //Бюл № 1.
5. Патент 7450 Україна С22С35/. Композиційний розкислювач для сталі. // Кекух А. В., Троций С. М., Макаренко В. І. Опубл 15.06.2005. Бюл. № 6.
6. Цветков В. Н. Математическая теория эксперимента / В. Н.Цветков / Д. : ДГУ, 1979. – 115 с.

УДК:669.295.04

**Уменьшение влияния серы и фосфора на свойства малоуглеродистой стали Ст1кп под действием модифицирования / С. А. Полишко// Металлознание та термічна обробка металів : науков. та інформ. журнал – Д. : ДВНЗ ПДАБА, 2014. – № 1. – С. . – Табл. 5. – Рис. 5.**

Исследовано влияние модифицирования на уменьшение содержания вредных примесей серы и фосфора. Определены основные термодинамические параметры, в результате которых установлены наиболее благоприятные соединения. Доказано, что модифицирование способствует повышению стабильности химического состава путем уменьшения разброса (разницы между максимальным и минимальным значением), повышению всех механических свойств. В результате проведенных исследований установлено, что модифицирование многофункциональными модификаторами улучшало морфологию неметаллических включений стали Ст1кп путем их глобуляризации.

Досліджено вплив модифікування на зменшення вмісту шкідливих домішок сірки і фосфору. Визначені основні термодинамічні параметри, в результаті яких встановлені найбільш сприятливі з'єднання. Доведено, що модифікування сприяє підвищенню стабільності хімічного складу шляхом зменшення розкиду (різниці між максимальним і мінімальним значенням), підвищенню всіх механічних властивостей. В результаті проведених досліджень встановлено, що модифікування багатофункціональними модифікаторами покращувало морфологію неметалічних включення стали Ст1кп шляхом їх глобуляризації.

Influence of modification was investigational on diminishing of maintenance of harmful admixtures grey phosphorus. Basic thermodynamics parameters which the most favorable connections were set as a result of are certain. It was well-proven that modification is instrumental in the increase of stability of chemical composition by diminishing of variation (differences between a maximal and minimum value), to the increase of all of mechanical properties. It were set as a result of the conducted researches, that modification multifunction modifiers improved morphology of nonmetallics St1kp became by a way them round.