

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 Центр исследовательских лабораторий Инженерно – технологический центр Акционерное общество «Выксунского металлургического завода» (ЦИЛ ИТЦ АО «ВМЗ») .....	8
1.1 Подготовка образцов .....	9
1.2 Оборудование для исследования .....	10
1.3 Методы исследования .....	10
2 Особенности технологии модифицирования кальцием и церием трубной стали с требованием по стойкости в H <sub>2</sub> S-средах.....	24
3 Мероприятия по охране труда и техника безопасности .....	36
3.1 Общие требования по технике безопасности при работе на АО «ВМЗ» .....	36
3.2 Мероприятия по охране труда Центра исследовательских лабораторий Инженерно – технологического центра АО «ВМЗ» .....	37
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	39

## ВВЕДЕНИЕ

Выксунский металлургический завод - один из старейших центров металлургической промышленности России.

История Выксунского Металлургического Завода началась с середины 18 столетия. Металлургическое предприятие в Выксе было основано в 1757 году.

После указа императрицы Елизаветы о закрытии заводов в радиусе 200 верст вокруг Москвы, из Тулы в окрестности города Муром переехали братья Андрей и Иван Баташевы. Братья искали места, пригодные для развития железного производства. Залежи богатой руды, густые леса, множество мелких речек и близость к Оке - важной транспортной магистрали того времени - заставили их выбрать для своих целей Выксунские земли.

В 1765 году Екатерина II подписывает особый указ, разрешающий братьям Баташевым развитие заводского дела. В 1766 году началось строительство Верхне-Выксунского завода. Годом позже он выпустил первые 5 тыс. тонн чугуна. Завод имел две чугуноплавленные домны, две молотовые фабрики дляковки железа, фабрики по производству суконных машин и ручной отделке кос, кузницу, столярную, модельную и слесарную мастерские.

Во время турецких кампаний Баташевские заводы стали основными поставщиками орудий, ядер и бомб для русской армии. Только в 1770 году в Выксе досрочно изготовили почти полторы сотни пушек разного калибра.

В XIX веке продукция Выксунских заводов обрела мировую известность. Выпускаемые изделия получали различного рода награды на международных выставках в Париже, Милане, Турине, Москве, Нижнем Новгороде и других городах.

Особенно славился в России выпускаемый на выксунских заводах чугун. На заводах выплавляли передельный и литейный чугун. Передельный использовался, как сырье для изготовления стали и железа, а из литейного изготавливали готовую продукцию — детали машин, посуду, решетки.

После смерти Ивана Баташева в 1821 году заводы переходят его внукам и правнукам под опекуное управление известного героя Отечественной войны 1812 года генерал-лейтенанта Дмитрия Шепелева, мужа его внучки Дарьи Ивановны. В тот период Выксунские заводы были наиболее крупными предприятиями не только в регионе, но и в стране.

В 1838-1849 гг. выксунские заводы поставляли сортовой металл, разнообразное литье, кровлю на строительство Большого Кремлевского дворца в Москве. Также по эскизам известного русского скульптора Витали на выксунских заводах были отлиты чугунные украшения и знаменитые кони на Триумфальной арке в Москве.

Важный этап в истории выксунских заводов связан с именем А.И. Лессинга, немецкого владельца предприятий. В 1881 году для управления выксунскими заводами Лессинг создал акционерное общество «Русское Товарищество», позже переименованное в «Товарищество выксунских заводов» и в «Акционерное общество выксунских горных заводов»

К концу XIX века «Акционерное общество выксунских горных заводов», управляемое Лессингом, лидировало среди металлургических предприятий Нижегородского края и было ведущим производителем металла в России. На заводах работали три домны, две сварочных печи, три мартена, десять прокатных станов, четыре паровых молота и множество другого самого современного на тот момент оборудования.

Октябрьскую революцию выксунские заводы встретили в статусе одного из ведомств управления шоссейных дорог Министерства путей сообщения. Всю гражданскую войну заводы оставались единственным металлургическим предприятием европейской России, которое стабильно работало и выпускало металлопродукцию.

В 1928 на базе основных производственных мощностей некогда баташевских заводов появилось единое предприятие — Выксунский металлургический завод.

В период с 1930 по 1935 на заводе были электрифицированы основные производства, построены две мощные мартеновские печи, не имеющие аналогов во всем крае, создан единственный в союзе советских социалистических республик (СССР) цех по производству электросварных труб.

В годы Великой Отечественной войны завод в рекордные сроки освоил выпуск продукции, необходимой оборонной промышленности. Броневая сталь Выксы использовалась не только для создания танков и бронепоездов. В 1942 году из этой брони собирали корпуса уникального выксунского проекта — железнодорожного броневедомокола Б-64В.

В 1973 году на ВМЗ построен крупнейший в Европе колесопрокатный цех. До 1986 года на заводе введено 3 новых цеха по производству электросварных труб: в 1978 г. — трубоэлектросварочный цех №3 (ТЭСЦ-3), в 1982 г. - трубоэлектросварочный цех №4 (ТЭСЦ-4), в 1986 г. - трубоэлектросварочный цех №5 (ТЭСЦ-5),

В июне 1999 года завод вошел в группу предприятий Объединенной металлургической компании (ОМК), в составе которой он успешно развивает и модернизирует производство.

На сегодняшний день Акционерное общество «Выксунский металлургический завод» (АО «ВМЗ») — признанный лидер в производстве стальных электросварных труб и цельнокатаных железнодорожных колес в России и странах содружества независимых государств (СНГ).

Свою продукцию Выксунский металлургический завод экспортирует в 15 стран мира.

АО «ВМЗ» — единственный в России производитель прямошовных труб большого диаметра — до 1020 мм, с толщиной стенки до 32 мм, в том числе для подводных трубопроводов. А в 2005 году на заводе заработала первая в России линия по выпуску прямошовных одношовных труб диаметром до 1420 мм с толщиной стенки до 48 мм для магистральных газонефтепроводов. Именно в Выксе началось производство первых современных отечественных труб большого диаметра для магистральных трубопроводов.

В 2011 году введен в эксплуатацию Металлургический комплекс стан-5000 (МКС-5000). МКС-5000 спроектирован под производство на Выксунском металлургическом заводе собственного толстого листа для труб большого диаметра.

С 2014 года на АО «ВМЗ» эксплуатирует первая в России линия по производству цельнокатаных железнодорожных колес для скоростных и высокоскоростных поездов.

АО «ВМЗ» производит широчайший спектр продукции самого разного назначения. Выксунский металлургический завод участвует в поставках труб большого диаметра для строительства магистральных газопроводов «Северный поток - 2» и «Сила Сибири».

Продукция завода имеет лицензии (сертификаты) API, позволяющие официально использовать монограмму Американского нефтяного института на магистральных газонефтепроводных и обсадных трубах. Выксунский металлургический завод имеет сертификат, подтверждающий соответствие действующей на предприятии системы качества при проектировании и производстве труб общего назначения, магистральных и обсадных труб, муфт, стальных слитков и железнодорожных колес требованиям стандарта ISO 9001:94.

# 1 Центр исследовательских лабораторий Инженерно – технологический центр Акционерное общество «Виксунского металлургического завода» (ЦИЛ ИТЦ АО «ВМЗ»)

Современное оборудование это только одна из составляющих инновационного развития компании. Необходимы высококвалифицированные кадры, исследования и разработки. Система инновационной деятельности на ВПП построена на базе ИТЦ – специально созданной структуры, укомплектованной высококвалифицированными специалистами.

Центр исследовательских лабораторий (ЦИЛ) является отдельным структурным подразделением Инженерно-технологического центра (ИТЦ) АО «ВМЗ».

В 2011 году состоялся пуск первой очереди ЦИЛ, под которым понимается создание собственной экспериментальной базы для выполнения различных исследований и разработок. Имитация процессов, в первую очередь, подразумевает применение лабораторного оборудования, которое позволяет имитировать процессы нагрева, деформации и охлаждения, что дает возможность с определенной степенью достоверности воспроизводить реальные технологические схемы производства продукции с одновременным точным контролем и записью всех заданных параметров. При этом процесс проектирования технологических режимов происходит осознанно. В состав ЦИЛ входит 4 лаборатории (лаборатория имитации металлургических процессов; лаборатория металловедения; лаборатория антикоррозионных покрытий; лаборатория нестандартных механических испытаний) и 3 отдела: (отдел по исследованиям и разработкам; отдел математического моделирования; отдел по обеспечению лабораторных работ).

Таким образом, с запуском Центра исследовательских лабораторий у ОМК появилась возможность перейти от чисто промышленного освоения новых технологий к общепринятой мировой концепции разработки новых видов продукции (НВП). В соответствии с ней первым этапом исследования является изучение в лабораторных условиях процессов структурообразования, протекающих в металле в ходе производства продукта. После этого проектируют технологическую стратегию, которая предполагает управление структурными процессами для достижения заданных свойств, при помощи имеющегося промышленного оборудования. Эффективность этой стратегии проверяют на лабораторных станах и стендах, при необходимости корректируют, и только затем осуществляют промышленный эксперимент. Очевидные преимущества такого подхода – в значительном снижении издержек на освоение благодаря отказу от большого

количества дорогостоящих экспериментов на промышленном оборудовании, а также в четком понимании связей: химический состав → параметры обработки → формирование структуры → свойства и формированием стабильной технологии производства на этой основе.

Задачи ИТЦ:

- обеспечение инновационного, высокоэффективного технологического развития компании по ключевым направлениям производственно–технологической деятельности;
- исследование, разработка и опережающее внедрение современных и перспективных продуктов и технологических решений;
- обеспечение устойчивого присутствия компании на рынках ключевых продуктов.

Основные функции ИТЦ:

- проведение научно-прикладных исследований как базы для инновационного развития;
- разработка НВП;
- подготовка и участие в реализации инвестиционных проектов по созданию новых и реконструкции существующих производств, внедрению новой техники;
- управление технологическими патентными рисками, объектами интеллектуальной собственности.

### 1.1 Подготовка образцов

Подготовка образцов для структурных исследований. Одним из важных этапов при проведении структурных исследований является качественная подготовка поверхности металлографических шлифов. К микрошлифам предъявляются следующие основные требования:

- отсутствие на поверхности царапин, рисок, ямок и загрязнений;
- минимальная деформация поверхностного слоя металла;
- получение ровной плоской исследуемой поверхности, без заваливания краев;
- соответствие строения выбранного образца структуре всего изучаемого объекта.

Подготовка качественных образцов для оптической и растровой электронной микроскопии в лаборатории металловедения (ЛМ) включает следующие этапы:

- вырезка образцов;
- подготовка плоской поверхности;
- шлифование;

– полирование, травление полированной поверхности микрошлифов для выявления структуры.

Вырезка образцов выполняется с учетом предыстории образца и запланированных задач металлографического исследования. Используются два отрезных станка, оборудованных автоматической системой передвижения рабочего стола.

## 1.2 Оборудование для исследования

- Станок PowerMet 3000 – для порезки крупногабаритных образцов;
- IsoMet – для прецизионного распила заготовок средних и малых размеров с точностью позиционирования до 2 мкм;
- Изготовление шлифов происходит после горячей и холодной запрессовки заготовок в соответствующие смолы с помощью устройств SimpliMet 1000 и Technomat;
- Автоматизированный шлифовально-полировальный станок EcoMet 250;
- Стереомикроскоп RZ-B;
- Микротвердомер MicroMet 5104;
- Инвертированный оптический микроскоп Axio Observer.D1m;
- Многофункциональный рентгеновский дифрактометр Ultima IV;
- Автоэмиссионного растрового электронного микроскопа высокого разрешения Ultra 55.

## 1.3 Методы исследования

Оптическая микроскопия. Для исследования структуры с увеличением от 2 до 1000 крат в ЛМ применяются стереомикроскоп RZ-B, микротвердомер MicroMet 5104 и два инвертированных оптических микроскопа Axio Observer.D1m. Все приборы интегрированы в единую систему анализа изображений с помощью анализатора изображения Thixomet Pro (рисунок 1). Анализатор изображения Thixomet Pro – программный продукт, позволяющий управлять приборами, а также проводить количественные оценки микроструктурных параметров и неметаллических включений.



Рисунок 1 - Схема интеграции оптических микроскопов и микротвердомера в единую систему анализа изображений

В анализаторе изображения Thixomet Pro, реализованы следующие методики:

- анализ зерна и неметаллических включений;
- количественная оценка структурной полосчатости стали;
- количественный анализ структурных и фазовых составляющих;
- анализ глубины обезуглероженного слоя;
- методы сравнения с эталонами в соответствии с любыми стандартами, основанными на стандартных шкалах, статистическая обработка этих измерений и формирование отчета;
- определение соотношения вязкой и хрупкой составляющей в изломах ударных образцов и образцов после испытания падающим грузом (ИПГ).

Один из двух инвертированных микроскопов Axio Observer.D1m и микротвердомер MicroMet 5104 оснащены моторизованным предметным столом и функцией автофокусировки, что позволяет в автоматическом режиме осуществлять съемку панорамных изображений больших размеров с поверхности исследуемого образца с последующей количественной оценкой параметров микроструктуры, неметаллических включений и отпечатков твердости. Панорама формируется склеиванием «на лету» смежных полей зрения: пока предметный столик микроскопа перемещается на очередное смежное поле зрения, предыдущее поле «пиксель в пиксель» прецизионно стыкуется с полем, захваченным накануне. Возможность наблюдения и количественный анализ большой площади изучаемой поверхности образца с высоким разрешением является основой и большим достоинством анализатора изображений Thixomet Pro.

Известно, что химический состав стали и технология термомеханической обработки (ТМО) формируют структуру, которая, в свою очередь, определяет свойства проката. Поэтому прямое наблюдение структуры и количественные оценки параметров



микроструктуры помогают совершенствовать или находить новые технологические решения, направленные на улучшение качества листового, рулонного проката и труб. С помощью анализатора изображений Thixomet Pro не сложно провести количественные оценки микроструктурных параметров и неметаллических включений на «простых» изображениях, когда наблюдается большая разница по градациям серого между анализируемыми элементами структуры. К таким изображениям относятся ферритно-перлитные структуры. После травления шлифов с такой структурой в 4 %-ном спиртовом растворе азотной кислоты при просмотре в оптический микроскоп феррит выглядит светлой структурной составляющей, а перлит напротив – темной. Поэтому разделить эти структурные составляющие на гистограмме распределения по уровню серого довольно просто и анализатор изображения в автоматическом режиме корректно определяет величину зерна или объемную долю структурных составляющих в ферритно-перлитных сталях (рисунок 2). Совсем другая картина наблюдается, когда приходится анализировать изображения, для которых нет явного различия по градациям серого между структурными составляющими или границами зерен, слабо отличающимися от матрицы. В таких случаях перед проведением количественной оценки структурных параметров целесообразно применять реконструкцию посредством обрисовки интересующего структурного элемента в программе Thixomet Pro или другом программном продукте.

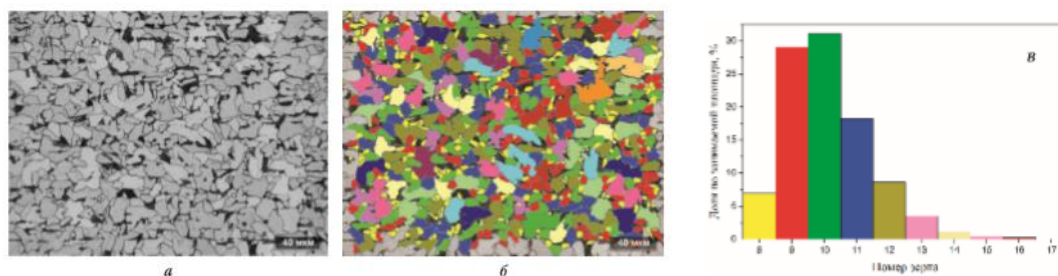


Рисунок 2 - Исходное (а) и реконструированное изображение (б) с выделением (разным цветом) ферритных зерен в соответствии с номером по ГОСТ 5639 цветовой гамме, показанной на гистограмме распределения каждого номера зерна по занимаемой площади (в) для горячекатанного рулонного проката из стали 17Г1С

На рисунке 3 показан пример анализа величины бывшего аустенитного зерна, вытравленного химическим способом, на панорамном изображении низкоуглеродистой микролегированной стали после имитации в лабораторных условиях аустенитизации перед проведением ТМО с последующим быстрым охлаждением для фиксирования высокотемпературного состояния аустенита. Выявление бывшего аустенитного зерна

в низкоуглеродистых сталях после аустенитизации, и особенно, после дальнейшей горячей пластической деформации не простая задача, так как не во всех случаях химическое травление дает четкое очертание границ аустенитных зерен на фоне матрицы металлографического шлифа. Наиболее широкое применение для выявления химическим способом бывшего аустенитного зерна получил метод горячего травления в свежеприготовленном насыщенном при комнатной температуре водном растворе пикриновой кислоты с добавлением различных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые подбираются опытным путем. Для более четкого выявления границ аустенитного зерна также рекомендуется после закалки перед травлением образцов проводить низкий или средний отпуск, параметры которого зависят от химического состава стали. Эксперименты по выявлению аустенитного зерна, проведенные в ЛМ после имитации в лабораторных условиях различных видов термической и термомеханической обработки для низкоуглеродистых микролегированных сталей, показали, что наиболее четкое очертание приобретают границы аустенитных зерен после дополнительного отпуска при температурах 580–600 °С в течение 8 часов. Улучшение контраста границ аустенитных зерен после отпуска связано, по всей вероятности, с выделением по границам бывшего аустенитного зерна мелких фосфидов и возможно дисперсных карбидов, способствующих предпочтительному растравливанию границ раствором пикриновой кислоты. Для выявления границ бывшего аустенитного зерна в низкоуглеродистых микролегированных сталях в ЛМ применяется химический метод, предусматривающий горячее травление при температуре 70–80 °С в свежеприготовленном насыщенном растворе пикриновой кислоты с добавлением (на 100 мл раствора) 0,2–0,3 г сульфанола в качестве ПАВ и 0,1–0,2 г хлорной двухводной меди. Время травления в значительной мере зависит от химического состава стали, режима предшествующей термообработки и может составлять от 10–15 с до 1–2 мин.

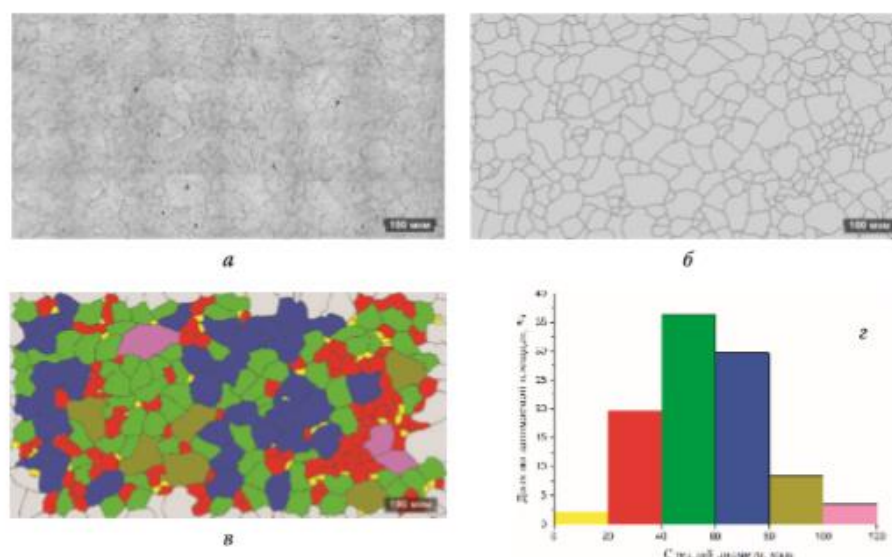


Рисунок 3 - Анализ величины бывшего аустенитного зерна на панорамном изображении низкоуглеродистой микролегированной стали после имитации в лабораторных условиях аустенитизации перед проведением ТМО: а – исходное изображение после травления; б – изображение после реконструкции сетки границ аустенитных зерен; в – маска реконструированных аустенитных зерен; г – распределение средних диаметров аустенитных зерен по занимаемой площади

Структура и свойства низкоуглеродистых сталей после ТМО в значительной степени определяется размером и формой зерен аустенита непосредственно перед началом полиморфного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения. Во время и после горячей пластической деформации в аустените протекают восстановительные процессы, связанные с возвратом, статической и динамической рекристаллизацией, оказывающие определяющее влияние на формирование аустенитной структуры. Протекание восстановительных процессов зависит от химического состава стали и параметров ТМО. Однородность и дисперсность конечной структуры проката является следствием создания в процессе ТМО однородной мелкозернистой аустенитной структуры. Это может быть осуществлено только на основе исследования процессов структурообразования на всех стадиях ТМО. Поэтому при выборе оптимальных режимов ТМО для определенного химического состава стали в ЦИЛ с использованием испытательного комплекса Gleeble 3800 и деформирующего dilatометра DIL 805 A/D проводятся эксперименты по моделированию в лабораторных условиях различных вариантов температурно-деформационного воздействия с последующим выявлением аустенитной структуры и оценкой размеров аустенитного зерна.

Аустенитное зерно, формирующееся в околошовной зоне (ОШЗ) во время сварки электросварных труб, оказывает определяющее влияние на ударную вязкость и хладостойкость ОШЗ. Крупное аустенитное зерно в ОШЗ является одной из главных причин низких значений ударной вязкости и хрупкого излома при динамических испытаниях на ударный изгиб образцов Шарпи с концентратором напряжений, нанесенным по линии сплавления сварного шва с основным металлом. В низкоуглеродистых сталях с низким содержанием серы и неметаллических включений аустенитное зерно иногда вырастает до весьма больших размеров 350–400 мкм. Рост аустенитного зерна во время сварки определяется химическим составом стали, а также выбранными режимами и происходит в результате собирательной рекристаллизации за счет миграции большеугловых границ при высоких температурах. Дисперсные частицы карбидов, карбонитридов и неметаллических включений сдерживают собирательную рекристаллизацию и препятствуют росту аустенитного зерна. Для оценки склонности к росту аустенитного зерна во время сварочного нагрева в ЦИЛ ИТЦ проводятся многочисленные исследования по количественной оценке размеров аустенитного зерна в ОШЗ реальных сварных соединений труб, сваренных электродуговым способом, или в имитированной ОШЗ после лабораторного моделирования. Эти исследования направлены на улучшение качества сварных швов за счет оптимизации химического состава и режимов электросварных труб большого диаметра. В качестве примера на рисунке 4 показан фрагмент панорамного изображения для низкоуглеродистой стали, после моделирования структуры ОШЗ при помощи испытательного комплекса Gleeble 3800 и травления металлографического шлифа в 4-% растворе азотной кислоты. На фоне бейнитной структуры четко просматриваются границы бывшего аустенитного зерна (рис. 4, а), которые после компьютерной реконструкции выделены на рисунке 4, б красным цветом.

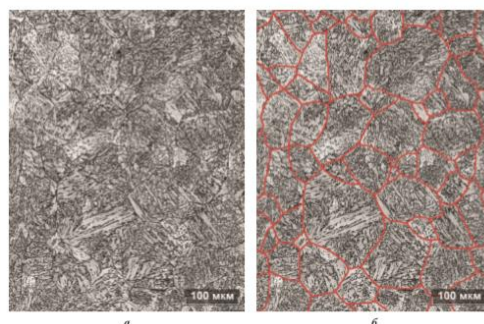


Рисунок 4 - Структура имитированной ОШЗ (а) с выделением (красным цветом) границ бывших аустенитных зерен (б) в низкоуглеродистой микролегированной стали 06Г2СНМДБТ

Образование крупного аустенитного зерна в ОШЗ микролегированных сталей приводит к формированию после охлаждения грубой бейнитной структуры, представляющей собой смесь крупных кристаллов  $\alpha$ -фазы и высокоуглеродистой мартенсито-аустенитной (МА) структурной составляющей (рисунке 5). МА-участки, являясь прочными непластичными структурными составляющими, могут оказывать негативное влияние на ударную вязкость и сопротивление хрупкому разрушению металла ОШЗ. Несмотря на низкое содержание углерода в микролегированных трубных сталях высокоуглеродистые МА-участки наблюдаются очень часто при проведении исследований:

- сварных швов и околошовной зоны труб большого диаметра, сваренных электродуговым способом;
- проката после ТМО;
- сварных соединений труб, сваренных токами высокой частоты, до и после локальной термической обработки, без последующего объемного отпуска всей трубы;
- закаленных труб малого и среднего диаметра.

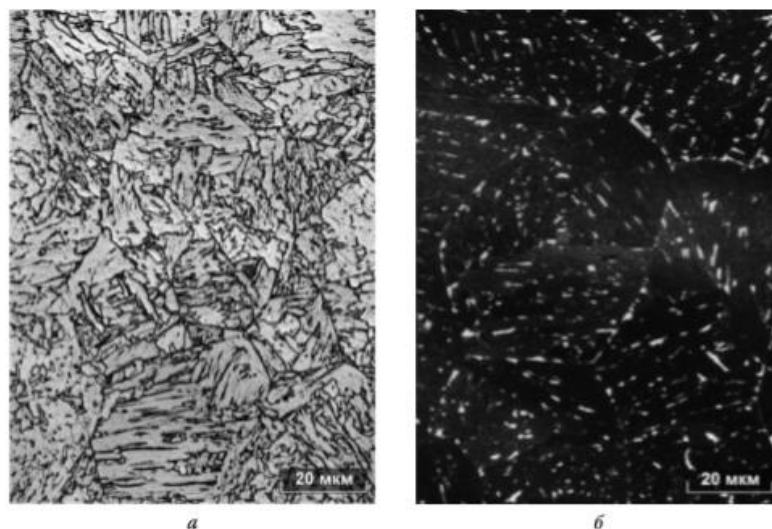


Рисунок 5 - Структура ОШЗ сварного шва электросварной трубы из толстого листа низкоуглеродистой микролегированной стали 06Г2СНМДБТ после травления в 4 %-ном спиртовом растворе азотной кислоты (а) и растворе ЛеПера (б)

Рентгеновская дифрактометрия. В ЛМ имеется multifunctional рентгеновский дифрактометр Ultima IV (рисунке 6), в котором наряду с классической схемой фокусировки по Бреггу-Брентано, реализована современная геометрия параллельного пучка за счет использования многослойного параболического зеркала

(CBO-cross beam optics). Наиболее важными достоинствами этого прибора являются универсальность и автоматизация юстировки при изменении оптических схем фиксирования дифракционного спектра. Благодаря автоматической юстировке в сочетании с СВО-оптикой этот дифрактометр является гибкой многоцелевой системой, применимой для решения широкого круга прикладных металлофизических задач, таких как: определение качественного и количественного фазового состава исследуемого поликристаллического материала; оценка степени кристалличности, микронапряжений, размеров блоков мозаики, плотности дислокаций; анализ кристаллографической текстуры на основе фиксирования прямых, обратных полюсных фигур и построения функции распределения ориентировок; определение остаточных макронапряжений; прецизионное измерение параметра кристаллической решетки.



Рисунок 6 - Многофункциональный рентгеновский дифрактометр Ultima IV

С помощью рентгеновского дифрактометра Ultima IV проводятся многочисленные исследования по определению количественного фазового состава продуктов металлургического происхождения: отложений на поверхности погружного стакана, шлаков, окалины, экзогенных неметаллических включений и др. Результаты этих исследований помогают технологам ИТЦ при производстве рулонного проката в условиях литейно-прокатного комплекса АО «ВМЗ» совершенствовать технологию выплавки и непрерывной разливки с целью снижения загрязненности стали неметаллических включений (НВ), повышения структурной и химической однородности и улучшения качества по поверхностным и внутренним дефектам непрерывнолитой заготовки. Большинство рентгеноструктурных исследований рулонного, листового проката и труб из него связаны с определением количества остаточного аустенита, оценкой

кристаллографической текстуры, макронапряжений, параметров тонкой структуры, влияющих на ширину рентгеновских дифракционных линий.

Еще одним важным применением рентгеновского дифрактометра Ultima IV является оценка кристаллографической текстуры, существенно влияющей на механические свойства проката и эксплуатационные свойства труб из низкоуглеродистых микролегированных сталей. Основной причиной анизотропии свойств проката и труб является кристаллографическая текстура, формирование которой зависит от химического состава стали, режимов ТМО и последующего охлаждения раскатов после завершения деформации. В процессе ТМО в листовом и рулонном прокате образуется многокомпонентная неоднородная по толщине кристаллографическая текстура. Негомогенность текстуры по толщине проката обусловлена: – различиями напряженного состояния в поверхностных и центральных слоях в результате возникновения сдвиговых деформаций в поверхностных слоях, вызванных силами трения между прокатным валком и раскатом, в то время как в центральных слоях имеет место практически идеальная плоская деформация; – возникновением градиента температур и скорости охлаждения при прокатке и охлаждении раскатов; – наличием зональной химической неоднородности листов, наследуемой от непрерывнолитых слябов.

На механические свойства проката и труб существенное влияние оказывают остаточные микронапряжения, возникающие в металле в результате фазовых превращений и холодной пластической деформации. При изготовлении проката и труб металл неоднократно подвергается малым пластическим деформациям в холодном состоянии: при размотке рулонов, правке листов, формовке, экспандировании труб и прочих технологических операциях. Все эти операции приводят к изменению механических свойств в результате наклепа, приводящего к повышению уровня микронапряжений, увеличению плотности дислокаций, вакансий и других несовершенств кристаллической решетки  $\alpha$ -фазы. Под воздействием этих технологических операций в первую очередь происходит повышение предела текучести, увеличение отношения предела текучести к временному сопротивлению разрыву, снижение пластичности, вязкости и сопротивления металла хрупкому разрушению. В большинстве случаев изменение механических свойств под воздействием малых пластических деформаций слабо отражается на структуре металла, наблюдаемой в оптический микроскоп. Напротив, измерения уровня микроискажений рентгеноструктурным методом по ширине рентгеновских дифракционных линий, очень чувствительны к структурным изменениям состояния кристаллической решетки, вызванным внешним деформационным воздействием даже при незначительных пластических деформациях.

Растровая электронная микроскопия. В последние десятилетия растровая электронная микроскопия находит все большее применение в современных научно-исследовательских и заводских лабораториях многих отраслей промышленности. Широта применения этого метода обусловлена его высокой информативностью, универсальностью, а также целым рядом преимуществ по сравнению с другими методами исследования структуры металлов и сплавов, а именно:

- высокая разрешающая способность (до 1 нм);
- большая глубина фокуса в сочетании с наглядностью изображения, позволяющая исследовать объекты с глубоким рельефом поверхности, в частности изломы;
- простота подготовки объектов исследования обеспечивает высокую производительность и исключает различного рода артефакты, связанные с препарированием;
- широкий диапазон увеличений – от 20 до 106 крат, гарантирующая высокую избирательность выбора объекта исследования;
- возможность использования рентгеновских спектрометров для определения химического состава анализируемых материалов и системы дифракции обратно рассеянных электронов для прямого изучения кристаллического состояния исследуемых объектов.

В ЛМ проводятся многочисленные исследования с использованием растровой электронной микроскопии с использованием современного автоэмиссионного растрового электронного микроскопа высокого разрешения Ultra 55 (рисунок 7). В этом приборе для регистрации вторичных и отраженных электронов используется четыре детектора, три из которых встроены непосредственно в электронно-оптическую колонну микроскопа. Регистрация характеристического рентгеновского излучения проводится детектором х-Мах спектрометра энергетической дисперсии INCA Energy 450X. Для построения карт кристаллографических ориентировок кристаллитов прибор оснащен системой детектирования и анализа дифракции обратно рассеянных электронов «HKL EBSD Premium System Channel 5 Oxford Instruments». Таким образом рассматриваемый растровый электронный микроскоп Ultra 55 – это аналитический комплекс, позволяющий решать разнообразные задачи при проведении металлофизических исследований: определение химического состава фаз, структурных составляющих и неметаллических включений; изучение структуры металлографических шлифов с нанометровым разрешением; определение фазового состава; анализ кристаллографической текстуры; проведение фразографических исследований.





Рисунок 7 - Автоэмиссионный растровый электронный микроскоп Ultra 55

Глубина фокуса у растровых электронных микроскопов на три порядка больше, чем у оптических микроскопов, поэтому растровая электронная микроскопия незаменима при проведении фрактографических исследований, позволяющих: выявлять особенности деформации, разрушения анализируемых объектов; определять степень охрупчивания материала; находить очаг зарождения и прослеживать стадии развития трещины во время разрушения. Проводимые в ЛМ фрактографические исследования – эффективное средство анализа причин образования различного рода дефектов, неудовлетворительных технологических испытаний сварного соединения и основного металла труб, листового и рулонного проката. В АО «ВМЗ» при производстве стальных электросварных труб малого и среднего диаметра различных классов прочности – от К50 до К60 из рулонного проката среднеуглеродистых и низколегированных сталей применяется сварка тока высокой частоты (ТВЧ). Сварка труб ТВЧ по сравнению с электродуговой сваркой является более производительным и менее затратным способом. Однако, после сварки труб ТВЧ может наблюдаться загрязненность сварного шва оксидными НВ, появление которых обусловлено окислением металла при высоких температурах. Оксидные включения, образующиеся во время сварки и оставшиеся в металле после затвердевания, выделяются в виде пленок вдоль линии сплавления сварного шва с основным металлом. В их химическом составе основными элементами являются кислород, железо, а также марганец и кремний. В большинстве случаев помимо кремния и марганца в зависимости от марки стали в этих оксидных включениях также присутствуют в разных соотношениях сера, кальций, ниобий, титан, магний, хром и другие химические элементы. Образование многокомпонентных оксидных включений при высоких температурах во время сварки труб, сваренных ТВЧ, обусловлено процессами агломерации неметаллических включений, присутствующих в металле, с оксидными включениями, возникающими в результате высокотемпературного окисления металла при сварке.

Анализ фрактографических исследований показывает, что не удаленные в грат продукты высокотемпературного окисления металла, располагаясь скоплениями вдоль линии сплавления сварного соединения, служат концентраторами напряжений и приводят к значительному снижению ударной вязкости и хладостойкости сварных швов. Для примера на рисунке 8 показан результат фрактографического анализа двух поперечных по отношению к направлению прокатки и оси трубы образцов с круглым концентратором напряжений, показавшими разные значения ударной вязкости после динамических испытаний сварного соединения на ударный изгиб при отрицательной температуре  $-60^{\circ}\text{C}$ : образец с маркировкой 1 – 270; образец 2 – 124 Дж/см<sup>2</sup>. Образцы отбирались от сварного шва трубы диаметром 426×8 мм из стали 13ХФА, сваренной ТВЧ. В образце 1 после испытания наблюдался полностью вязкий ямочный транскристаллитный излом (рисунке 8, а, б, в), что обеспечило высокую ударную вязкость во время испытания. Напротив, в образце 2 преобладал хрупкий транскристаллитный скол и вязкое разрушение наблюдалось только в начале излома возле концентратора напряжений (рисунок 8, г, д). Причиной развития разрушения по хрупкому механизму в образце 2 послужило скопление оксидных НВ. На (рисунок 8, д) очаг зарождения хрупкого излома обведен пунктирной линией, на (рисунок 8, е) он приведен при большем увеличении, где видны скопления оксидных НВ, оказавших отрицательное влияние на ударную вязкость и сопротивление сварного соединения хрупкому разрушению во время динамического испытания на ударный изгиб.

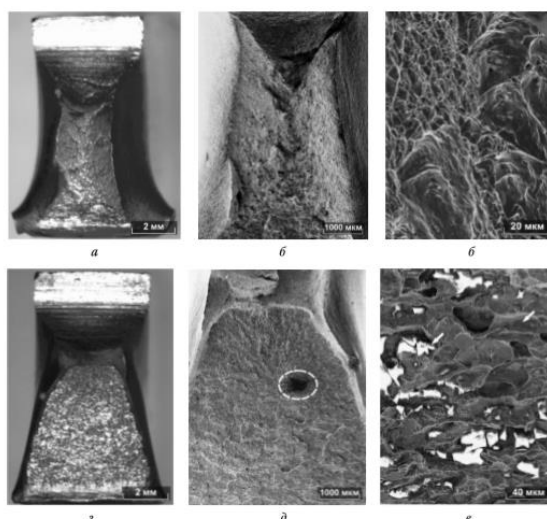


Рисунок 8 - Результат фрактографического анализа поверхности разрушения двух образцов Менаже с условной маркировкой 1 (а, б, в) и 2 (г, д, е) после испытания на ударный изгиб при температуре  $-60^{\circ}\text{C}$  от сварного соединения трубы диаметром 426 мм, сформованной из рулонного проката толщиной 8 мм стали 13ХФА и сваренной ТВЧ

Фрактографические совместно с металлографическими исследованиями показали, что еще одним существенным фактором, влияющим на ударную вязкость и сопротивление хрупкому разрушению при отрицательных температурах сварных швов в трубах, сваренных ТВЧ, является структурное состояние. После сварки труб из низко- и среднеуглеродистых сталей в сварном соединении и ОШЗ образуется неблагоприятная грубая структура, в которой наряду с игольчатым и видманштеттовым ферритом возможно образование структур промежуточного превращения и даже мартенсита (рисунок 9, а). Грубая литая структура сварного ТВЧ-соединения труб обладает низкой энергоемкостью разрушения, поэтому после динамических испытаний на ударный изгиб образцов с острым и круглым концентратором напряжений при отрицательных температурах разрушение происходит по механизму транскристаллитного скола с образованием полностью хрупкого излома. На поверхности таких изломов наблюдаются, характерные для металла с низкой энергоемкостью разрушения, крупные фасетки скола (рисунок 9, б). Один из способов улучшения структуры сварного соединения – локальная термическая обработка (ЛТО) по различным режимам от нормализации до улучшения. Благодаря ЛТО удастся существенно повысить ударную вязкость при отрицательных температурах сварного соединения, снизить порог его хладноломкости и достичь равнопрочности сварного соединения и основного металла трубы. Таким образом, решающее влияние на вязкость и хладостойкость сварного соединения труб, сваренных ТВЧ, оказывают два фактора: наличие оксидных включений, образующихся при сварочном нагреве металла, и структура сварного шва и ОШЗ. Поэтому для улучшения качества сварных швов в АО «ВМЗ» проведены многочисленные работы по оптимизации режимов высокочастотной сварки, ЛТО и мероприятия, направленные на повышение чистоты по НВ исходной заготовки для производства труб малого и среднего диаметра.

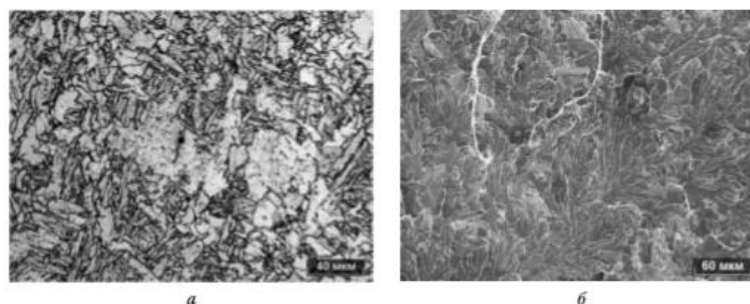


Рисунок 9 - Микроструктура сварного шва (а) и поверхность разрушения (б) образца Менаже после испытания на ударный изгиб при  $-60$  оС, от сварного соединения трубы диаметром 530 мм без термической обработки, сформованной из рулонного проката толщиной 8 мм стали 09ГСФ и сваренной ТВЧ

Скопления неметаллических включений являются «ловушками» для атомов водорода. Поэтому в процессе испытания на стойкость металла к водородному растрескиванию водород в первую очередь накапливается и молизуется на поверхности раздела между неметаллическим включением и матрицей металла. Переход водорода в молекулярную форму сопровождается возникновением высоких напряжений, приводящих к появлению и распространению трещин водородного происхождения. Наиболее опасными с точки зрения стойкости к хрупкому разрушению металла под воздействием водорода являются сульфиды марганца, которые при проведении ТМО вытягиваются вдоль направления прокатки в длинные строчки, приобретая оладьеобразную форму.

## 2 Особенности технологии модифицирования кальцием и церием трубной стали с требованием по стойкости в H<sub>2</sub>S-средах

Для повышения стойкости трубопроводов, транспортирующих сероводородсодержащий природный газ, к сталям для труб предъявляются повышенные требования, одним из которых является стойкость проката и труб к водородному растрескиванию в H<sub>2</sub>S-средах.

Оценка стойкости проката и нефтегазопроводных труб в H<sub>2</sub>S-средах производится в соответствии с требованиями международных стандартов NACE TM 0177- 2016 и NACE TM 0284-2011. Изучение поверхности разрушения (после испытаний по стандарту NACE TM 0284-2011) образцов из этих сталей показывает наличие в области локализации трещины скоплений НВ размеры и морфология которых существенно отличаются. При этом основной проблемой являются трещины в осевой зоне сляба. Определение состава включений показывает, что их можно разделить на несколько типов, со значительным преобладанием первых двух:

- 1-й – включения на основе сульфида марганца;
- 2-й – включения сложного состава на основе карбонитридов ниобия и титана;
- 3-й – оксидно-сульфидные включения сложного состава.

Влияние скоплений включений сульфидов марганца на стойкость к водородному растрескиванию хорошо известно. Включения имеют вытянутую форму, ориентированы вдоль направления прокатки, локализованы в осевой части проката. На рисунке 10 представлен типичный вид таких включений в области долома образца на незначительном удалении от водородной трещины.

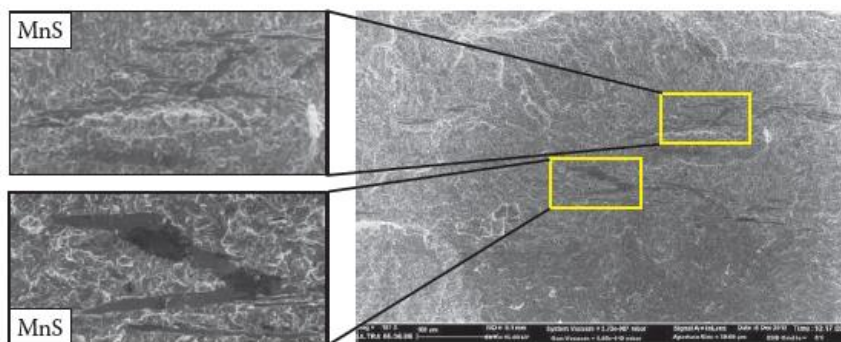


Рисунок 10 - Скопление неметаллических включений на основе MnS в образце проката стали с требованием по НИС

Стоит отметить, что во многих включениях на основе сульфида марганца зафиксировано присутствие магния, концентрация которого может достигать  $\approx 10\%$ . На рисунке 11 представлен общий вид такого включения и содержание элементов (мас. %).

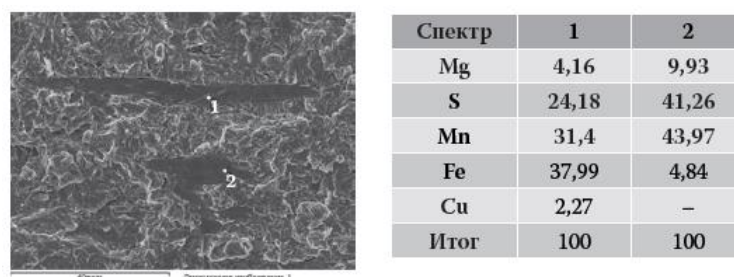


Рисунок 11 - Общий вид и содержание элементов в неметаллических включениях на основе MnS, прокат (СЭМ, 15кВ, EDS)

Как правило, магний в НВ в стали присутствует в форме шпинели. Формирование в стали магнийсодержащих включений происходит интенсивно в сталях, обрабатываемых в ковше при хорошо раскисленном состоянии металла и шлака. По всей видимости, в таких условиях становится возможным процесс восстановления магния из футеровки сталеразливочного и промежуточного ковшей, в особенности, при достаточно высоком ( $>0,040\%$ ) содержании в стали алюминия и обработке кальцийсодержащими материалами.

Вторым распространенным типом включений, зафиксированных в области локализации водородных трещин, являются карбонитриды микролегирующих элементов – Ti, Nb, V(C,N). Они образуют большие скопления в осевой зоне проката, большинство включений имеют размеры 10...30 мкм, кубическую форму и, несомненно, являются концентраторами напряжений. Часть из них, вероятно, разрушена при наложении деформации, так как в местах скоплений, ориентированных вдоль направления прокатки, включения имеют неправильную форму (рис. 12).

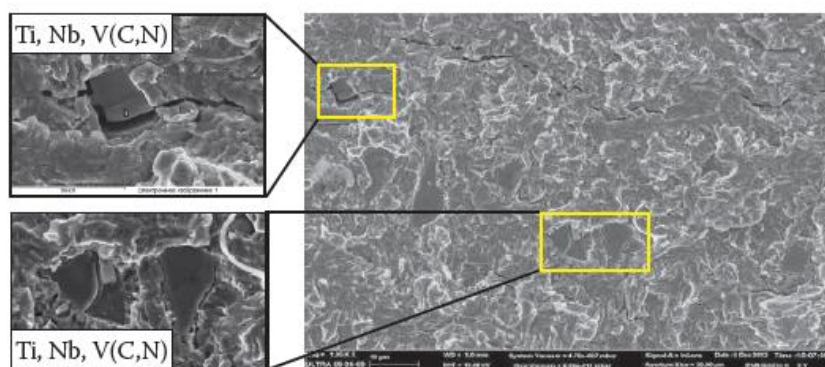


Рисунок 12 - Скопление включений карбонитридов, прокат (СЭМ, 15кВ)

В области скопления включений карбонитридов присутствует множество вторичных трещин, что свидетельствует о массовом характере их возникновения. По своему элементному составу включения карбонитридов отличаются по содержанию титана и ниобия, а также азота и углерода (рис. 13). Содержание ванадия в таких включениях во всех исследованных образцах не превышает 4% (в большинстве – не более 1,5%). Еще одним типом включений, зафиксированных в области локализации водородных трещин в образце проката с требованием по НИС, являются оксидно-сульфидные композиции сложного состава (рис. 14). Оксидная часть таких включений представлена алюмомагниево-шпинелью, сульфидная – сульфидами кальция, марганца и редкоземельными металлами (РЗМ). Включения алюмомагниево-шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) тугоплавкие и формируются в жидкой стали в геометрически правильной форме. Стоит отметить, что подобные включения распределены в металле относительно равномерно по сравнению с рассмотренными выше и имеют размеры 3...15 мкм. В связи с этим, в большинстве случаев, они не оказывают столь выраженного влияния на формирование водородных трещин, как выше описанные включения.

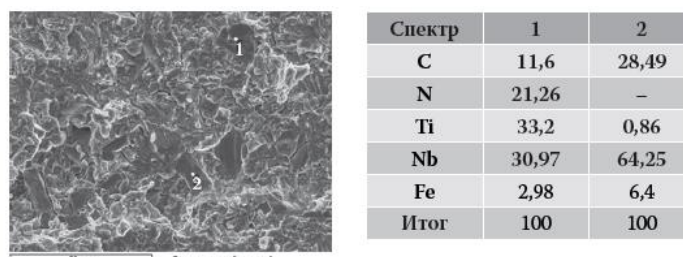


Рисунок 13- Общий вид и содержание элементов в неметаллических включениях (карбонитридах), находящихся в прокате (СЭМ, 15кВ, EDS)

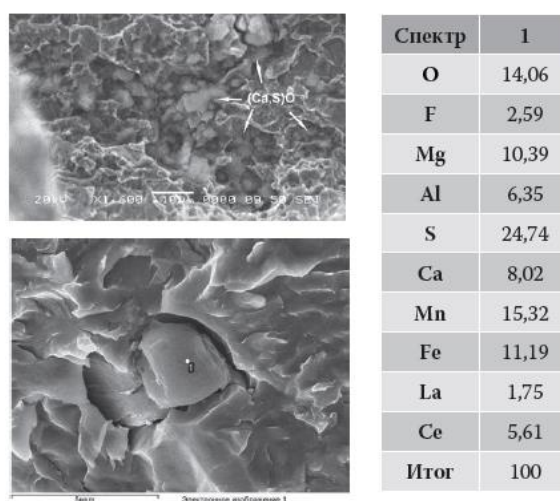


Рисунок 14 - Общий вид и содержание элементов в неметаллическом включении на основе  $MgAl_2O_4$ , прокат (СЭМ, 15кВ, EDS)



Одной из основных технологических задач при производстве сталей, стойких к водородному растрескиванию, является снижение массовой доли серы в стали. В современных трубных сталях содержание серы находится в интервале от 0,003 до 0,005 мас. %. Однако одним из основных условий обеспечения стойкости проката в  $H_2S$ -средах является получение ультранизкого содержания серы ( $[S] \leq 0,0010\%$ ), для достижения которого необходима разработка дополнительных мероприятий в технологии десульфурации стали.

Однако только получение ультранизкого содержания серы в стали не гарантирует исключения формирования при кристаллизации стали сульфидов марганца, являющихся одним из главных инициаторов водородного растрескивания. Причина этого – установленный ранее в ходе исследований, проведенных в условиях литейно-прокатного комплекса (ЛПК) АО «ВМЗ» следующий факт: за счет ярко выраженных ликвационных процессов, происходящих при разливке стали на тонкослябовой машине непрерывного литья заготовок (МНЛЗ), при  $[S] \leq 0,0010\%$  остается возможность формирования сульфидов марганца при кристаллизации сляба. И для исключения формирования при кристаллизации сульфидов марганца необходима комплексная обработка стали щелочноземельными и редкоземельными металлами.

Известно, что использование кальция в качестве модификатора при внепечной обработке стали позволяет изменять форму глиноземсодержащих включений, что способствует их лучшему удалению в шлаковую фазу. Включения глинозема ( $Al_2O_3$ ) образуются в стали при первичном ее раскислении в ковше (при выпуске металла из сталеплавильного агрегата). По ходу внепечной обработки в ковше эти включения укрупняются, контактируя друг с другом. Часть удаляется в шлаковую фазу, другая часть остаётся в металле. При обработке стали кальцием он взаимодействует с включениями алюминия, образуя новые глобулярные включения пониженной плотности (алюминаты кальция). Эти включения легче удаляются в шлаковую фазу, что, в свою очередь, способствует получению более чистой по НВ стали. Оставшиеся же в стали (не успевшие всплыть) комплексные включения кальция и алюминия не деформируются при прокатке и, соответственно, не приводят к ухудшению эксплуатационных свойств проката.

Наряду с этим, ввод в сталь кальция позволяет избежать образования в ней при кристаллизации сульфидов марганца, что важно при дальнейших испытаниях готового проката на водородное растрескивание.

В некоторых работах проанализировано влияние включений различного типа на качество готовой стали, рассмотрен общий механизм влияния кальция на оксидные и сульфидные включения. Кальций преобразует включения твердого оксида алюминия



( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в алюминат кальция с более низкой температурой плавления, что помогает предотвратить засорение разливочного стакана при разливке на МНЛЗ. Однако, когда кальций добавляют в сталь, он также реагирует с кислородом и серой и модифицирует сульфидные включения. Если содержание серы в стали высокое (что не характерно для условий производства сталей с требованиями по водородному растрескиванию (ВР), то кальций прореагирует с серой с образованием твердого  $\text{CaS}$ , который может вызвать засорение разливочного отверстия при непрерывной разливке. Термодинамически, если сера или кислород растворены в стали в умеренном количестве, или если в стали присутствуют включения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , то кальций прореагирует с ними. Кальций будет реагировать с кислородом или серой до тех пор, пока содержание этих элементов не будет очень низким ( $< 2 \text{ ppm}$ ).

Один из главных вопросов заключается в том, станет ли кальций, добавленный в сталь, реагировать с серой с образованием  $\text{CaS}$  или превратит  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в жидкий алюминат кальция. Образование сульфида кальция возможно только при достаточно высоком содержании кальция и серы. Так как кальций имеет более высокое сродство к кислороду, чем к сере, добавление кальция сначала приводит к более или менее ярко выраженному превращению оксида алюминия в алюминаты кальция до того момента, когда при дальнейшем добавлении кальция начинают образовываться сульфиды кальция. Сульфиды кальция при температурах разливки стали находятся в твердом состоянии и, как и оксид алюминия, приводят к засорению разливочного стакана. Превращение оксида алюминия в алюминат кальция происходит до того момента, когда все включения в стали оказываются только в жидкой форме. При дальнейшем добавлении кальция происходит образование твердого сульфида кальция. Содержание кальция, при котором все оксиды уже находятся в жидком состоянии, а образование твердых сульфидов еще не произошло, считается «оптимальным окном» при обработке кальцийсодержащим модификатором. Достижение этого «окна» является целью при обработке кальцием. Его точное местоположение зависит от содержания серы и общего содержания кислорода в стали.

При производстве в условиях ЛПК сталей со сверхнизким содержанием серы наблюдаются разные условия для формирования НВ. При кристаллизации из-за образования «узкой» зоны ликвации содержание серы (в большей степени) и марганца (в меньшей степени) приводит к реализации условий, при которых произведение концентраций (ПК)  $\text{Mn} \cdot \text{S}$  может увеличиваться в несколько десятков раз. При этом вне осевой зоны образование  $\text{MnS}$  практически исключено. Это подтверждается отсутствием дуплексных включений типа  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MnS}$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{MnS}$ , характерных для сталей с большим содержанием серы и разлитых на сортовых или слябовых МНЛЗ.

Таким образом, основной целью модифицирующей обработки при производстве сталей с требованием по НИС на ЛПК является не только перевод в легкоудаляемое состояние оксидов алюминия, но и эффективное связывание серы для предотвращения образования в осевой зоне сульфидов марганца, являющихся очагами образования трещин ВР.

Наряду с введением кальция, одним из обязательных мероприятий, направленных на повышение стойкости стали к ВР, является её модифицирование РЗМ (церием, лантаном). Модифицирующее действие кальция определяется связыванием серы в мелкодисперсные сульфиды кальция в ходе охлаждения и затвердевания металла, несмотря на её низкое (0,0010% и менее) содержание после внепечной обработки. Введение РЗМ в металл на заключительной стадии внепечной обработки, перед разливкой на МНЛЗ, также оказывает значительное влияние на состав мелкодисперсных включений по оси листа и на эффективность связывания серы при затвердевании металла. Наряду с этим, согласно литературным данным, добавка РЗМ повышает стойкость стали к бактериальной коррозии.

Положительное влияние РЗМ на полноту связывания серы при затвердевании металла проявляется двумя путями. Во-первых, РЗМ участвует, наряду с кальцием, в связывании серы с образованием комплексных оксисульфидов кальция и РЗМ, а, во-вторых, РЗМ способствуют образованию сульфидов кальция, понижая активность кислорода в металле. Таким образом, происходит формирование мелких оксидов РЗМ, которые являются подложкой для осаждения на них CaS, препятствуя ликвации серы в осевую зону.

Исследование влияния модифицирования стали кальцием и РЗМ показало зависимость результатов испытаний на ВР от содержания кальция в металле (при условии одинаково низкого содержания серы (0,0010% и менее) и одинакового расхода РЗМ-содержащего модификатора). Кроме того, необходимо отметить, что условия разливки, а, соответственно, и условия формирования ликвации в осевой зоне сляба при проведении этих исследований были одинаковы. Установлено, что на сериях плавов с неудовлетворительными результатами оценки трещин ( $CLR$  более 6%), содержание кальция в металле перед отливкой на разливку наиболее низкое. Частотное распределение плавов с результатами по коэффициенту длины водородной трещины ( $CLR$ ) в зависимости от содержания кальция представлено на рисунке 15. Таким образом, установлено, что для снижения значения коэффициента длины трещины  $CLR$  необходимо обеспечивать содержание кальция в металле перед отливкой на разливку не менее 0,0020%.

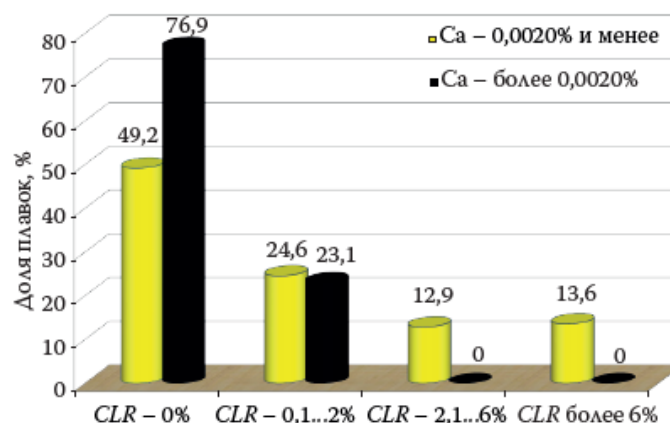
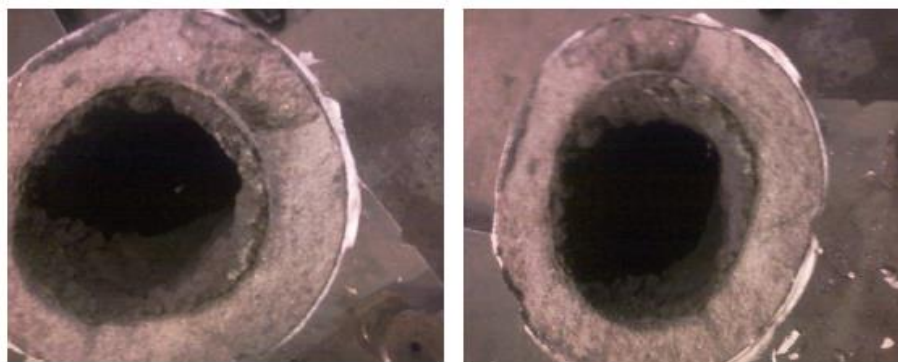


Рисунок 15- Доля плавов по коэффициенту длины трещины ( $CLR$ ) в зависимости от содержания кальция в металле перед отдачей его на разливку (расход РЗМ=const,  $[S] \leq 0,0010\%$ )

Следует также отметить, что по данным многочисленных зарубежных исследований оптимальное соотношение  $Ca/S$  для сталей, с точки зрения обеспечения стойкости к ВР, составляет 1,5...2,0. Для условий ЛПК опытным путем установлено оптимальное соотношение  $Ca/S = 2,0$ ; при этом необходимо учитывать, что повышенные значения этого соотношения (более 3,5) могут приводить к снижению стабильности по стойкости проката к ВР за счет формирования оксидно-сульфидных включений сложного состава на основе кальция.

Для обеспечения стабильности получения удовлетворительных результатов по ВР, как в прокате ЛПК, так и в трубной продукции, наряду с модифицированием стали кальцием необходимо применение РЗМ-содержащего модификатора. При этом количество РЗМ оказывает сильное влияние на качество проката и трубной продукции. При низком расходе РЗМ-содержащего модификатора отмечаются случаи неудовлетворительной стойкости к ВР ( $CLR \geq 6\%$ ). В то же время, повышенный расход этого модификатора может при разливке стали на МНЛЗ приводить к зарастанию элементов стальпроводки и последующему смыву нароста (рис. 16), что приводит к формированию блистеров при испытании на водородное растрескивание и/или образованию поверхностных дефектов в прокате/трубной продукции.



Рискнок 16 - Отложения включений на внутренних стенках погружных стаканов  
после использования повышенного количества РЗМ

Для выявления неметаллических фаз, закупоривающих каналы стаканов при разливке стали, модифицированной РЗМ, исследовали образцы отложений. На поперечном изломе отложения видно, что его основа – металлический «губчатый каркас» (рис. 17). Неметаллические фазы в отложении представлены преимущественно двумя фазами – комплексными алюминатами кальция и РЗМ (с широким диапазоном составов модификатора), а также сульфидами кальция. Эти две фазы заполняют весь поперечный излом канала стакана (рис. 18).

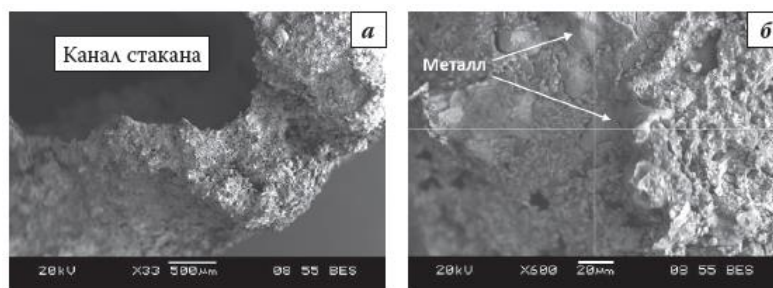


Рисунок 17 - Общий вид поперечного излома отложения (а); металл и неметаллические фазы в поперечном изломе отложения (б), образовавшегося в канале стакана при разливке стали, модифицированной РЗМ

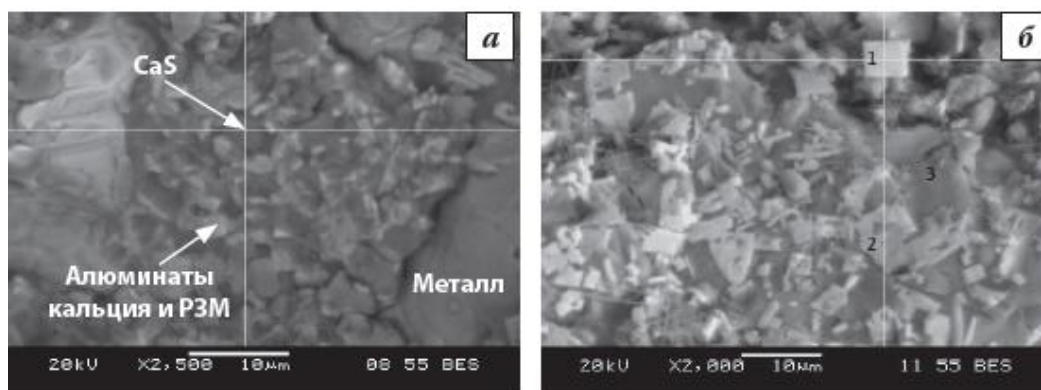


Рисунок 18 - Отложение, образовавшееся в канале стакана при разливке стали модифицированной РЗМ: *а* – неметаллические фазы в поперечном изломе (темносерые фазы – CaS, светлосерые фазы – комплексные алюминаты кальция и РЗМ); *б* – поверхность отложения (1, 2 – комплексный алюминат РЗМ и кальция, 3 – CaS)

На поверхности отложения также были обнаружены спеченные между собой зерна CaS и комплексные алюминаты РЗМ и кальция (рис. 18, *б*).

Наличие фазы CaS в отложениях можно объяснить двумя причинами: первая – меньшая активность кислорода в металле опытных плавок из-за присутствия в нем РЗМ. Сверхнизкая активность кислорода приводит к тому, что часть кальция связывается с серой, несмотря на малую концентрацию последней (0,0010% и менее); вторая – присутствие в металле НВ, содержащих фазу CaO. Это создает термодинамические условия для существования CaS при очень низких концентрациях серы.

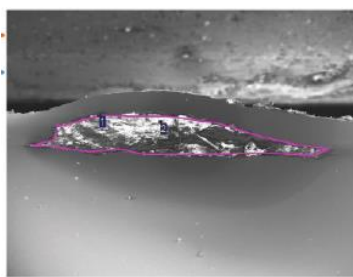
Известно, что при снижении температуры величина произведения  $[\%Ca] \cdot [\%S]$  уменьшается, поэтому условия для образования CaS наиболее благоприятны вблизи стенок металлопроводки – в слоях металла с более низкой температурой, чем в середине потока.

Известно, что «блистеринги» или «блистеры» представляют собой вздутия на поверхности образцов после коррозионных испытаний в сероводородсодержащей среде (рис. 19). Их появление связано со скоплением водорода в области локализации так называемых «водородных ловушек» (чаще всего – YD) в приповерхностных слоях металла. Проведенными в условиях ЛПК исследованиями установлено, что данные неметаллические включения представляют собой конгломераты, состоящие из смеси оксидов (в основном – кальция, алюминия и РЗМ), а также сульфида кальция.



Рисунок 19 - Внешний вид вздутий на поверхности образцов после коррозионных испытаний

Повышенный расход РЗМ-содержащего модификатора также может приводить к ухудшению качества проката и труб из него. На рисунке 20 представлен характерный вид дефекта «пузырь-вздутие» на внутренней поверхности трубы и химический состав НВ, обнаруженных в полости данного дефекта.



Спектр	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	La	Ce	Итор
1	47.98	0.82	1.13	0.46	2.98	17.14	24.57	1.97	2.97	100.00
2	45.60	0.70	3.08	0.36	3.19	14.73	11.71	7.87	12.76	100.00

Рисунок 20 - Вид дефекта «пузырь-вздутие» и химический состав неметаллических включений

Следует отметить, что химический состав отложений на стопоре, а также состав НВ, явившихся причиной образования поверхностных дефектов, в том числе, блистеров, практически идентичны – наличие комплексных алюминатов кальция и РЗМ (в широком диапазоне составов) и сульфидов кальция. Это подтверждает, что причиной поверхностных дефектов проката и труб явились отложения включений на внутренних стенках погружных стаканов, попавшие в металл при их смыве в ходе разливки стали.

Для определения оптимального с точки зрения качества поверхности и стойкости к ВР количества РЗМ проведены эксперименты с различным расходом РЗМ-содержащего модификатора. Опробовали несколько вариантов модифицирования стали РЗМ. Масса навески РЗМ-содержащего модификатора изменялась в диапазоне 0...92 кг (соответственно, навеска от 0 до 100%) на плавку. В дальнейшем оценивали зарастание сто пора при разливке стали на МНЛЗ, наличие поверхностных дефектов на прокате и в

трубе, наличие блистеров на поверхности образцов и длина трещин после испытания на водородное растрескивание. На прокате и трубах, произведённых из плавов с навеской РЗМ более 50 кг, выявлена повышенная отбраковка по поверхностным дефектам и наличию блистеров на поверхности образцов. При этом в зависимости от расхода РЗМ отличались также результаты испытаний проката и труб на водородное растрескивание. Результаты опытной работы представлены в таблице 1

Таблица 1 - Влияние различного расхода РЗМ на качественные характеристики продукции

Расход РЗМ-содержащего модификатора (на 160 т металла), кг	Соответствие требованиям НТД ( $CLR \leq 6\%$ , $CTR \leq 3\%$ )	Наличие/отсутствие блистеров	Степень пораженности проката и труб поверхностными дефектами
92	Соответствует	Присутствуют в значительном количестве	Высокая
46	Соответствует	Присутствуют в незначительном количестве	Повышенная
23	Соответствует	Отсутствуют	Удовлетворительная
11	Соответствует	Отсутствуют	Низкая
0	Есть несоответствия	Отсутствуют	Низкая

В результате комплексной оценки влияния количества РЗМ-содержащего модификатора на качественные характеристики проката и труб наилучший выход годного достигнут на сериях плавов, произведенных с расходом этого модификатора в количестве 11 кг на плавку. Дополнительным подтверждением эффективности подобранной навески РЗМ-содержащего модификатора явилась стабильность разливки стали на МНЛЗ.

Анализ положения стопора промежуточного ковша показал, что разливка плавов, произведенных с таким расходом РЗМ, проходила значительно стабильнее, чем разливка плавов, произведенных с повышенным расходом РЗМ (46 кг на плавку и более) – не наблюдалось критического роста положения стопора и смывов наростов. На плавках с повышенным расходом РЗМ происходило изменение положения стопора в диапазоне 5...7 мм, как в сторону повышения, так и в сторону понижения, что свидетельствует об отложении и смыве тугоплавких НВ на огнеупорах стальпроводки промежуточного ковша. При этом следует отметить, что скорость разливки стали на МНЛЗ практически не менялась как в случае критического роста положения стопора, так и при стабильной разливке, а положение стопора рассматривалось на участках с постоянной скоростью разливки.

Вероятной причиной того, что плавки с оптимизированной навеской РЗМ отличаются меньшей загрязненностью НВ, явилась особенность технологии внепечной обработки стали с РЗМ-содержащими модификаторами – более продолжительная модифицирующая продувка стали аргоном после ввода модификаторов (проволок с наполнителем СК40 и СК25РЗМ15). Так, на опытных плавках, модифицирование которых проводилось кальцием и РЗМ, длительность «мягкой» продувки стали аргоном после ввода модификаторов составляла не менее 13 мин, на сравнительных плавках, на которых модифицирование осуществлялось только кальцием, длительность продувки составляла в среднем 7...9 мин. Вероятно меньшее количество НВ в жидкой стали на плавках с оптимизированной навеской РЗМ, по сравнению с плавками без РЗМ, обусловлено дополнительным временем, необходимым для ассимиляции указанных НВ шлаком в сталеразливочном ковше.

Разработанная в условиях ЛПК технология модифицирования кальцием и церием сталей с требованием по стойкости в кислых средах, наряду с другими технологическими мероприятиями, позволила обеспечить 100%-ный выход годного по испытаниям проката и труб на стойкость к водородному растрескиванию.



### 3 Мероприятия по охране труда и техника безопасности

#### 3.1 Общие требования по технике безопасности при работе на АО «ВМЗ»

Категорически запрещается:

- 1) Появляться на работе в состоянии алкогольного, наркотического или иного токсического опьянения, употреблять спиртные напитки или наркотические вещества на территории предприятия;
- 2) Курить на территории предприятия вне специально отведённых распорядительным документом мест, обозначенных знаком «Место для курения»;
- 3) Находиться на территории на производственных или иных объектах ведения работ, а также на рабочих местах без применения предусмотренных средств индивидуальной защиты;
- 4) Входить в опасную зону работающего оборудования, движущихся машин и механизмов несанкционированно и без специального письменного разрешения;
- 5) Проводить работы повышенной опасности без наряда-допуска или при невыполнении мероприятий наряда-допуска в полном объёме;
- 6) Скрывать информацию о произошедших авариях, пожарах, возгораниях, инцидентах, браке в работе железнодорожного транспорта, фактах производственного травматизма, фактах нарушения технологических режимов и потенциально опасных для жизни и здоровья персонала и посетителей происшествия;
- 7) Пользоваться сотовыми телефонами при управлении машинами, оборудованием;
- 8) Работать на неисправных машинах, оборудовании;
- 9) Осуществлять сброс производственных стоков в ливневую и фекальную канализацию, выбрасывать отходы (мусор) вне специально отведённых мест, захламлять территорию предприятия, осуществлять парковку автотранспорта на газонах, вырубать зелёные насаждения;
- 10) Проводить любые работы, если неизвестен порядок безопасного производства работ.

### 3.2 Мероприятия по охране труда Центра исследовательских лабораторий Инженерно – технологического центра АО «ВМЗ»

Мероприятия по охране труда ЦИЛ ИТЦ АО «ВМЗ» представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Инструкция по охране труда

Этапы работы	Описание потенциального или действующего источника опасности, опасного или вредного производственного фактора	Последствия воздействия источников опасностей	Мероприятия по снижению риска
Проверка наличия и исправности средств индивидуальной защиты	Попадание не застегнутых рукавов спецодежды в движущиеся части оборудования Треснутые стекла защитных очков, загрязненный респиратор.	Ушибы тела Травмы головы, верхних и нижних конечностей	Проверить, привести в порядок и надеть спецодежду и обувь Спецодежда должна быть соответствующего размера, обеспечивать необходимую подвижность, удобной для работы чистой, застегнута на все пуговицы и не иметь свисающих частей, расстегнутых пол и манжет Запрещается закручивание рукавов спецодежды Длинные волосы убрать под косынку, заколоть наверх или стянуть в пучок; Подготовить необходимые средства индивидуальной защиты резиновые перчатки, респиратор, защитные очки
Осмотр рабочего места, проверка исправности лабораторного оборудования, приспособлений и защитных устройств	Воздействие движущихся частей оборудования. Поражение электрическим током	Ушибы тела Травмы головы. верхних и нижних конечностей Поражение электрическим током	Привести в порядок рабочее место. Перед включением лабораторного оборудования его необходимо осмотреть и убедиться в полной исправности Проверить, чтобы применяемые при работе инструмент и приспособления были исправны, неизношенными и отвечали безопасным условиям труда Визуально проверить исправность электрической проводки, розеток

Продолжение таблицы 2

Этапы работы	Описание потенциального или действующего источника опасности, опасного или вредного производственного фактора	Последствия воздействия источников опасностей	Мероприятия по снижению риска
Проверить работу вентиляционной системы	Неисправное лабораторное оборудование	Отравление парами кислот и щелочей	Включение вентиляционной системы, проветривание помещения
Работа с лабораторной посудой	Битое стекло, остатки кислот и щелочей	Порезы, химические ожоги	Во время работы не загромождать раковину грязной посудой. С пустой тарой из-под кислот следует обращаться осторожно, находящиеся в ней остатки реактивов могут пролиться.
Приготовление реактивов	Неисправная вентиляция	Химические ожоги, отравление парами кислот и щелочей	Особые меры предосторожности следует соблюдать при переливании концентрированных кислот и других едких веществ из полиэтиленовых канистр в мелкую тару, необходимо работать только с включенной вентиляцией, пользоваться резиновыми перчатками, защитными очками и респиратором. Отработанные растворы кислот и щелочей выливать в канализацию при включенной проточной воде тонкой струйкой. Категорически запрещено вливать воду в кислоту.
Складирование реактивов	Нарушение правил складирования	Химические ожоги	Соблюдать порядок совместного хранения пожаро- и взрывоопасных веществ. Все химические реактивы обязательно должны иметь этикетки.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Бернштейн М.Л., Займовский В.А., Капуткина Л.М. Термомеханическая обработка стали. – М.: Металлургия, 1983. 480 с;
- 2 Хлестов В.М., Дорожко Г.К. Превращение деформированного аустенита в стали. Монография. 2002. 407 с;
- 3 Ковальченко В.С. Металлографические реактивы: Справочник. М.: Металлургия, 1981. 120 с;
- 4 Эфрон Л.И. Металловедение в «большой» металлургии. Трубные стали. М.: Металлургиздат, 2012. 696 с;
- 5 Иоффе А.В., Тетюева Т.В. и др. Влияние модифицирования редкоземельными металлами на механические и коррозионные свойства низколегированных сталей // Вектор науки ТГУ. 2010. № 4 (14);
- 6 ГОСТ 5639-82 Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна;
- 7 ГОСТ 1778-70 Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений;
- 8 NACE TM 0177- 2016 Стандартный метод испытаний. Лабораторные методы испытания металлов на сопротивление сульфидному растрескиванию под напряжением и коррозионному растрескиванию под напряжением в средах, содержащих сероводород;
- 9 NACE TM 0284-2011 Стандартный метод испытания. Оценка стали для трубопроводов и сосудов под давлением на стойкость к водородному растрескиванию.