



There is shown, that it's possible to deoxidize steel for special castings under the scheme silicon-manganese-aluminium-cerium in the furnaces of small capacity.

С. И. ПЕРЕБОРЩИКОВ, ФГУП «ГНПП «Слав», Россия

УДК 621.74

ИССЛЕДОВАНИЕ РАФИНИРОВАНИЯ СТАЛИ И СПЛАВОВ ДЛЯ СПЕЦОТЛИВОК

В ходе плавки стали и сплавы «загрязняются» избыточными продуктами взаимодействия легирующих и модифицирующих элементов, а также в процессе их взаимодействия с кислородом, серой и фосфором. С помощью оптической металлографии исследованы состав, форма и расположение неметаллических включений в стали 45ХЛ. Дана качественная оценка «загрязненности» стали. Типичными являются следующие виды неметаллических включений: силикаты и силикатные стекла $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (фаялит); силикатные стекла с Се; сульфиды железа и марганца $\text{FeS} \cdot \text{MnS}$; окисульфиды типа $\text{FeS} \cdot \text{MnS}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}$ или $\text{FeS} \cdot \text{MnS}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; сложные включения, содержащие сульфид $\text{FeS} \cdot \text{MnS}$ и силикатные включения; оксиды алюминия Al_2O_3 ; соединения типа $m(\text{Fe} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot n\text{SiO}_2$ и $(\text{FeO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot n\text{SiO}_2$, кристаллизующиеся в виде тонких призм и игл. Сульфиды железа и марганца располагаются группами по границам зерен, из-за чего очень опасны.

Количество образовавшихся неметаллических включений связано в большой степени с содержанием в стали кислорода. Исходное содержание кислорода в нераскисленном расплаве стали достигает 0,05–0,06 мас. %. Коэффициент активности кислорода до раскисления стали равен [1]:

$\lg \gamma_{\text{O}} = -0,20 [\% \text{O}_2] = -0,01$, а после введения в расплав раскислителей Si, Mn, Al [1]:

$$\lg \gamma_{\text{O}} = e_{\text{O}}^{\text{O}} [\% \text{O}_2] + e_{\text{O}}^{\text{Si}} [\% \text{Si}] + e_{\text{O}}^{\text{Mn}} [\% \text{Mn}] + e_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}],$$

$$\lg \gamma_{\text{O}} = -0,2 \cdot 0,005 - 0,14 \cdot 0,3 - 0,025 \cdot 0,7 - 0,94 \cdot 0,1 = -0,1635.$$

Коэффициент активности кислорода уменьшается, что свидетельствует об образовании оксидов, понижающих активность кислорода. При этом равновесие реакции раскисления сдвигается в сторону увеличения количества оксидов и уменьшения концентрации кислорода в стали.

На рис. 1 показана компьютерная версия раскисления стали 45ХЛ элементами Mn, Si, Al, Се. Эти данные хорошо согласуются с результатами экспериментов [2], приведенными на рис. 2.

При открытой плавке в малых индукционных печах отсутствуют реакции между шлаком и металлом. Раскисление осуществляется благодаря диффузии элементов-раскислителей.

Расчетное содержание кислорода в стали 11ЮА составляет 0,001 %, в стали 45ХЛ – 0,0043, в стали СП28 – 0,002 %.

Вводя в расплав Се, можно добиться эффективного раскисления стали. Присадка Се способ-

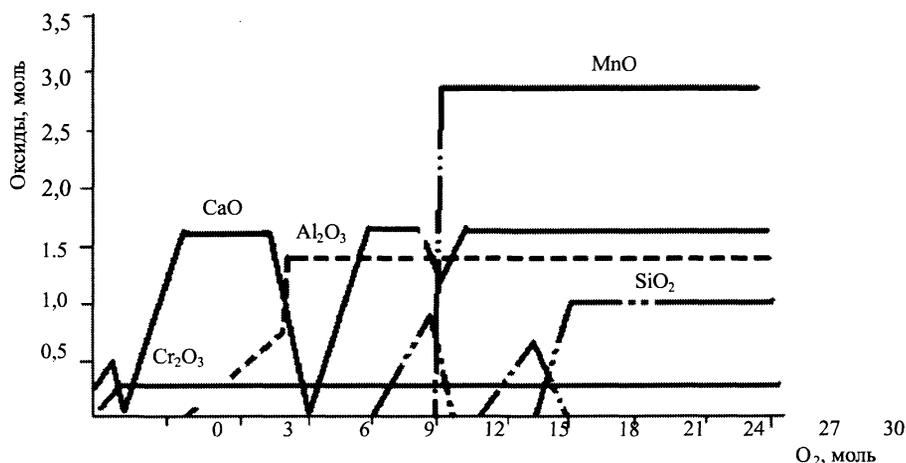


Рис. 1. Компьютерная версия раскисления стали 45ХЛ

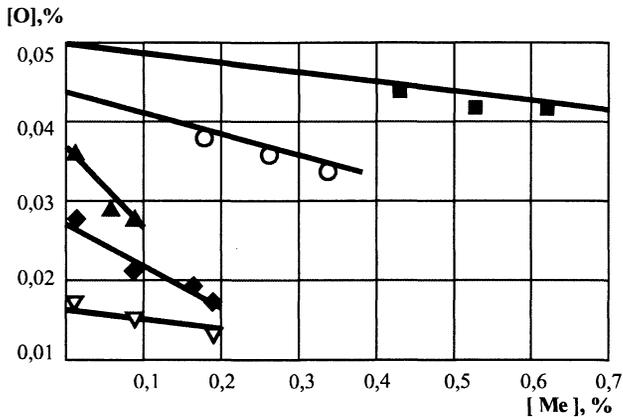


Рис. 2. Изменение содержания кислорода в стали 45ХЛ при раскислении Mn, Si, Al, Ce, Ca

ствует измельчению неметаллических включений. Кроме того, благодаря большому сродству Ce и S возможна десульфурация стали. На рис. 3 приведен график десульфурующей способности Ce в стали 45ХЛ с первоначальным содержанием серы 0,037%.

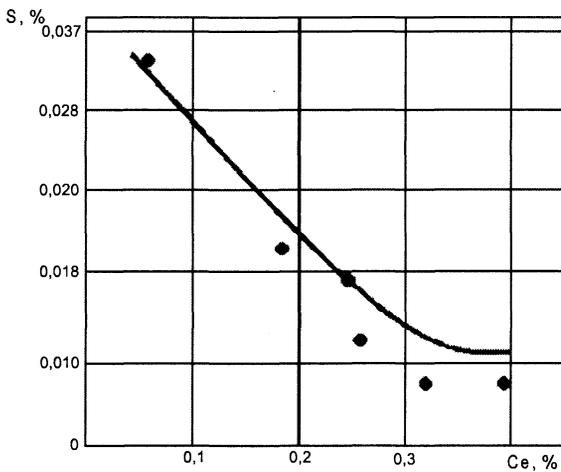


Рис. 3. Десульфурующее воздействие Ce

Однако десульфурующая способность Ce нестабильна. После введения модификатора содержание серы уменьшается, но затем снова может возрасти. Это связано с тем, что Ce имеет большее сродство к кислороду, чем к сере, и на поверхности модифицированного металла может протекать реакция восстановления серы: $4CeS + 3O_2 = 2Ce_2O_3 + 4S$.

Образующиеся в процессе плавки неметаллические включения частично удаляются из металла в шлак, а частично остаются в нем. Всплытие неметаллических включений или их перемещение к стенкам при плавке стали в малых индукционных плавильных печах происходит со скоростью [2]:

$n = n_0 \exp\left[-\frac{Sb}{V} r\tau\right]$, где n – убыль частиц данного размера; n_0 – исходное количество частиц; b – коэффициент, зависящий от интенсивности и характера перемешивания; τ – время;

r – продолжительность релаксации, необходимой для приобретения частицей скорости потока перемешиваемого металла; S и V – площадь и объем тигля. Даже в условиях интенсивного перемешивания в индукционных печах достаточно большое количество неметаллических включений остается в металле. Кроме того, имеется опасность увеличения содержания кислорода и неметаллических включений в стали при выдержке уже раскисленного металла. На рис. 4 показано изменение содержания кислорода в стали 45ХЛ при раскислении и последующей выдержке в тигле печи ИСТ-0,16.

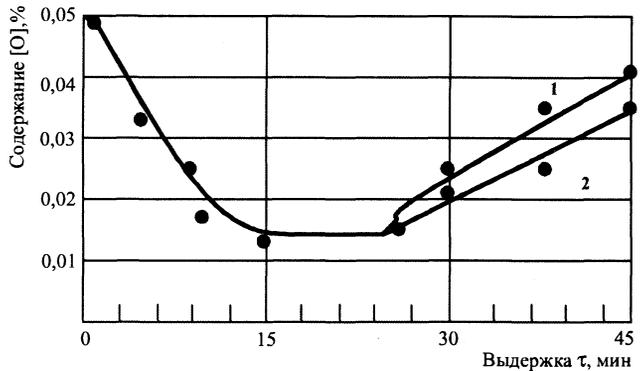


Рис. 4. Изменение содержания кислорода в стали 45ХЛ при раскислении и последующей выдержке в тигле: 1 – без Ca; 2 – с Ca

Исследовали влияние режимов охлаждения расплава на количество и распределение неметаллических включений в стали 45ХЛ, которую нагревали и охлаждали в соответствии с графиком, приведенным на рис. 5. После охлаждения все образцы разрезали вдоль оси на три равные части и под микроскопом (x450) определяли площадь, занимаемую неметаллическими включениями в каждой части, и число включений. Полученные результаты приведены в табл. 1.

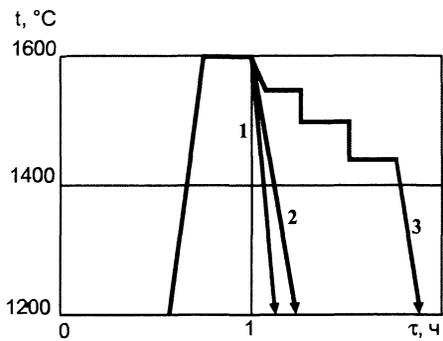


Рис. 5. График нагрева и охлаждения стали 45ХЛ со скоростью: 1 – 70 К/мин; 2 – 35; 3 – ступенчатый – 35 К/мин с тремя остановками по 15 мин

Наиболее благоприятным с точки зрения чистоты металла и распределения неметаллических включений является ступенчатый режим охлаждения. Это связано с тем, что отливки более продолжительное время находятся в области жидкого состояния и включения успевают скоагулировать и частично всплыть в верхнюю часть отливки.

Таблица 1.

Скорость охлаждения расплава, К/мин	Число включений на 1 мм ² образца		
	низ	середина	верх
70	4,2	4,8	6,8
35	6,0	4,0	3,6
Ступенчатое	9,5	1,1	1,15

При производстве отливок применяют открытые плавильные печи, наибольшая температура стали в которых 1650 °С. Провести в таких печах десульфурацию и дефосфоризацию невозможно ни в кислых, ни в основных тиглях. Рафинирование стали и сплавов позволяет осуществлять перспективный технологический процесс электрошлакового литья. На рис. 6 показана схема рафинирования сталей в кристаллизаторе.

Кристаллизатор заполнен жидким синтетическим шлаком, через который непрерывным потоком падают капли жидкого металла с торцов расплавляющихся расходоуемых электродов.

Для рафинирования применяли шлаки Никопольского завода, химический состав (мас. %) которых приведен ниже.

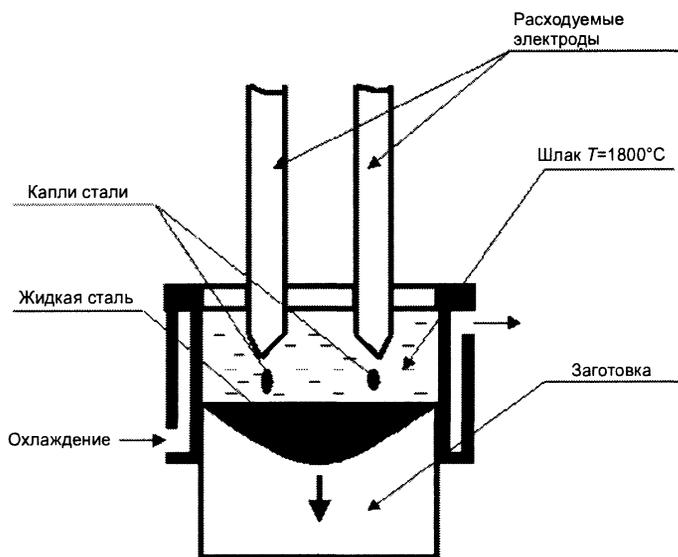


Рис. 6. Схема рафинирования стали синтетическим шлаком

Шлак	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO
АНФ29	37–35	13–17	24–30	11–15	2–6
АНФ32	34–42	24–30	20–27	5–9	2–6

Температура плавления шлака АНФ29 и АНФ32 соответственно 1345 и 1370 °С, плотность – 2540 и 2730 кг/м³, электрическое сопротивление – 0,4 и 0,9 (Ом·см)⁻¹.

Шлак предварительно расплавляли в плавильной одноэлектродной дуговой печи-ковше с графитовым тиглем. Для удаления влаги шлак перед расплавлением прокачивали при температуре 750–800 °С в течение 2,5–3,0 ч. Масса шлака составляет ~ 10% от массы полученной отливки.

Особенностью процесса является то, что шлак полностью обволакивает капли металла. Десульфурация осуществляется путем перехода серы в сульфиды, нерастворимые в металле, но растворимые в шлаке. Сера обладает большой поверхностной активностью, благодаря чему десульфурация осуществляется на поверхностях раздела металл – шлак. Дефосфоризация стали также происходит на поверхностях раздела капель металл – шлак.

Рафинировали сталь следующих составов (табл. 2).

Таблица 2.

Сталь	Содержание элементов, мас. %														
	Fe	C	Mn	Si	Cr	Mo	Ni	V	W	Nb	Al	P	S	P	S
	введ.											в исходном состоянии		после обработки	
11ЮА	осн.	0,12	0,32	0,05	0,08	-	-	-	-	-	0,1	0,02	0,02	0,006	0,005
45ХЛ	осн.	0,45	0,6	0,3	1,3	-	-	-	-	-	0,1	0,06	0,05	0,02	0,015
СП28	осн.	0,28	0,7	1,1	2,9	0,4	0,9	0,15	0,9	-	-	0,02	0,015	0,006	0,005

О полноте раскисления сталей судили с помощью физической характеристики – модуля упругости *E*, измерение которого проводили динамическим методом по методике и на установке Тульского государственного университета. Модуль упругости колеблется у немодифицированной стали от 1400 до 1850 МПа, у модифицированной – от 1800 до 2050 МПа.

Таким образом, в печах малой емкости возможно раскислять сталь для спецотливок по схеме

кремний – марганец – алюминий – церий. Глубокое рафинирование достигается в печах электрошлакового литья синтетическими шлаками.

Литература

1. Теплицкий Б.В., Владимиров Л.П. Термодинамика раскисленной стали сильнодействующими раскислителями // Изв. АН СССР. Металлы. 1972. № 4. С.76.
2. Переборщиков С.И. Некоторые вопросы теории и практики получения отливок специального назначения // Материалы I Междунар. науч.-техн. конф. «Генезис, теория и технология литых материалов». Владимир, 2002. С. 141–143.