

90 лет
БНТУ

It is shown that modification of steel with barium-strontium carbonates promotes grinding of carbide impurities and decrease of their quantity in cast condition.

В. А. РОЗУМ, С. П. ЗАДРУЦКИЙ, А. П. БЕЖОК, И. И. БАЕШКО, БНТУ,
Г. П. ГОРЕЦКИЙ, ФТИ НАН Беларуси, Р. Н. ЧАЙЧИЦ, В. С. ГАЙКЕВИЧ, ОАО «БЭЗ»

УДК 621.74

ОБРАБОТКА СТАЛИ 110Г13Л БАРИЙ–СТРОНЦИЕВЫМИ КАРБОНАТАМИ

В последнее время при изготовлении стальных отливок большое внимание уделяется модифицированию жидких расплавов. При модифицировании происходит улучшение стали, которое включает измельчение структуры зерна; уменьшение количества неметаллических включений и изменение их морфологии; дополнительное раскисление и рафинирование стали.

В процессе модифицирования также изменяются и технологические свойства стали, повышаются жидкотекучесть, трещиностойчивость отливок и снижается склонность стали к образованию дефектов газоусадочного характера.

Изменение структуры зерна, уменьшение количества неметаллических включений и придание им более благоприятной формы способствуют повышению пластических свойств металла. Модифицирование стали снижает ликвацию, тем самым, повышает равномерность распределения в отливке углерода, серы и фосфора. Для модифицирования сталей чаще всего используются алюминий, магний, щелочноземельные и редкоземельные металлы. Применение активных элементов для обработки сталей в виде лигатур снижает упругость пара этих элементов, что позволяет значительно повысить их растворимость. Обработка стали комплексными присадками повышает эффект модифицирования. Термодинамический анализ показывает, что кальций, барий, стронций и церий могут образовывать соединения с примесями, находящимися в стали (фосфор, сера, свинец, олово), т. е. они являются сильными дефосфораторами и десульфураторами и нейтрализуют вредное влияние цветных металлов.

В настоящее время ферросплавными заводами России и Украины для модифицирования сталей выпускается широкая гамма модификаторов, в том

числе силикокальций СК30, содержащий до 30% кальция, силикобарий SiBa с содержанием бария до 4%, ферросиликостронций с содержанием стронция до 11,4% и лигатуру ФС30РЗМ30 с содержанием РЗМ > 30%.

Однако кремнистые модификаторы не всегда могут быть использованы при выплавке сталей. Наличие кремния в модификаторах особенно нежелательно при обработке низкокремнистых сталей, в том числе для слитков и слябов, а также изделий ответственного назначения.

В связи с этим представляет интерес применение для модифицирования природного барий-кальций-стронциевого минерала, содержащего щелочноземельные элементы в полном наборе. Технологические свойства карбонатов позволяют использовать их в металлургических процессах для производства высококачественных сталей. Преимущество этого материала перед другими модификаторами заключается в том, что он одновременно рафинирует расплав от газов и неметаллических включений и оказывает модифицирующее действие на металл. Вследствие этого повышаются механические и литейные свойства металла и улучшаются литейные характеристики расплава.

Введение в расплав сталей барий-стронциевых карбонатов сопровождается интенсивным выделением CO_2 в виде мелких пузырьков по всему объему металла, что обеспечивает удаление неметаллических включений и газов из расплава.

Адсорбция вредных примесей и газов повышает жидкотекучесть стали, трещиностойчивость, прочность, износо- и хладостойкость.

Присутствие в природном минерале таких активных элементов, как барий, стронций, кальций и др., позволяет использовать его взамен дорогостоящих и дефицитных лигатур и ферросплавов.

При вводе природных барий-стронциевых карбонатов в расплав восстановление щелочноземельных элементов происходит из оксидов.

Термодинамические расчеты, проведенные авторами [1], показали, что восстановление карбонатов алюминием, кремнием и углеродом происходит по экзотермическим реакциям с образованием силицидов и алюминатов.

Энергия, выделяющаяся при восстановлении CaO , SrO и BaO кремнием, алюминием и углеродом, незначительная и составляет порядка 40–50 ккал/кг. Скорость и полнота протекания реакций зависят от температуры и термодинамической активности восстановителей, а значит, от химического состава стали (содержания углерода, кремния) и технологии ее выплавки (температуры перегрева, вида и количества применяемого раскислителя и т. д.).

Учитывая результаты, полученные при внедрении этого материала на ряде литейных предприятий России, была опробована технология модифицирования стали 110Г13Л на Белоозерском энергомеханическом заводе (Республика Беларусь) и Марганецком рудоремонтном заводе (Украина). Отладку технологии модифицирования на первом этапе проводили в лабораторных условиях. Металл плавил на индукционной печи емкостью 10 кг. Тигель набивали основной футеровкой, состоящей из 60% магнезитового порошка, 40% электрокорунда и борной кислоты. В качестве шихты использовали лом марганцовистой стали, ферромарганец ФМн80. Для раскисления применяли алюминий. Плавку проводили методом переплава, при этом для наведения шлаков использовали известняк с плавиковым шпатом. В процессе плавки проводили диффузионное раскисление смесью графитизированного коксика с ферросилицием ФС-70. Мо-



Рис. 1. Микропроцессорная система для снятия кривых охлаждения

дифицирующую обработку расплава проводили за 10 мин до слива металла из тигля. При этом модификатор заворачивали в стальную фольгу и вводили в расплав на кварцевой трубке. Расход модификатора составлял 0,4–0,8% от массы обрабатываемого металла.

Температуру металла контролировали платиновой термопарой. Для анализа структуры металла заливали бруски размером $10 \times 10 \times 100$ мм, из которых вырезали образцы. После выплавки стали и проведения процесса модифицирования в печи измеряли активность кислорода, используя датчики окисленности. Параллельно исследовали процесс кристаллизации путем снятия кривых охлаждения, для чего использовали микропроцессорную систему (рис. 1).

Химический состав стали при проведении опытных плавков находился в пределах: С – 1,0–1,2%; Si – 0,4–0,6; Mn – 10,0–12,0; S – 0,04; P – 0,07%.

Металлографические исследования структуры стали проводили с помощью оптического микроскопа МИМ-8 при увеличении 100–300. Ликвацию элементов по зерну аустенита исследовали рентгеноспектральным методом на электронном микро-

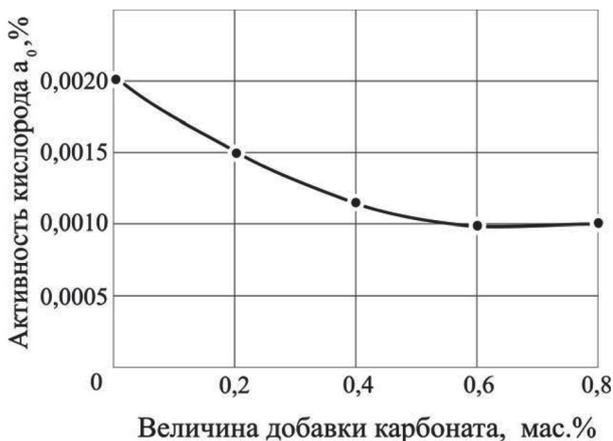


Рис. 2. Изменение a_0 от количества вводимой присадки

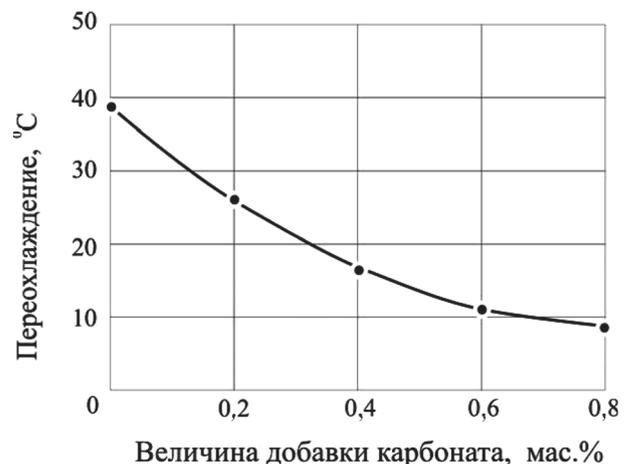


Рис. 3. Изменение переохлаждения от количества вводимой присадки

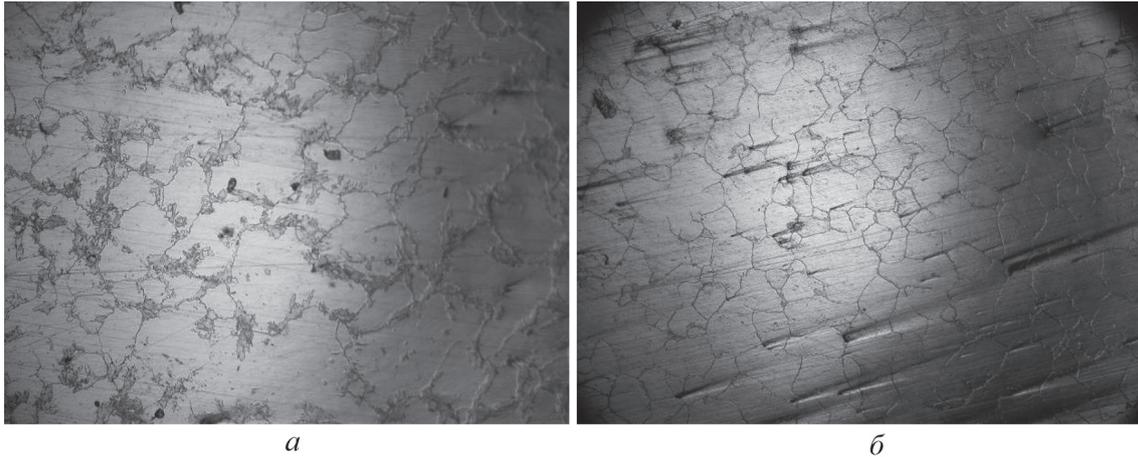


Рис. 4. Структура стали в литом состоянии: *а* – без обработки; *б* – после обработки карбонатами

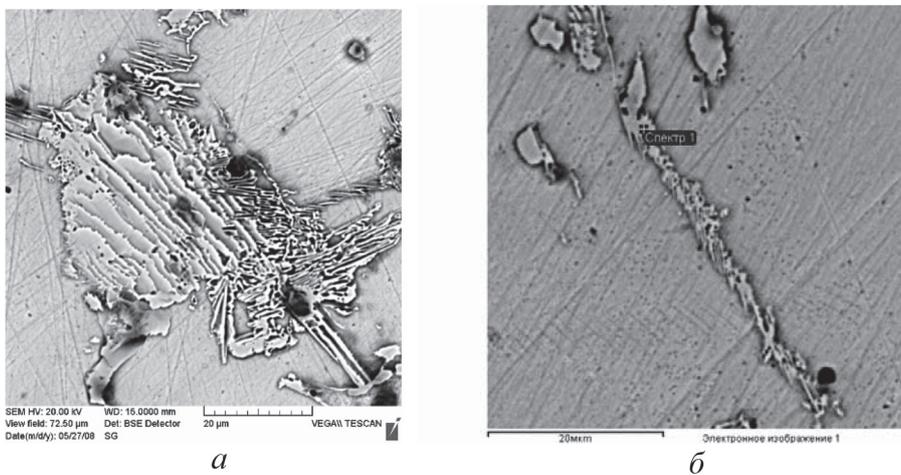


Рис. 5. Неметаллические включения по границам зерен: *а* – немодифицированной стали; *б* – после модифицирования

скопе «Wega ILLMY» с микроанализатором «InCa-epngu 350». Исследования показали, что с увеличением вводимой присадки от 0,4 до 0,7% активность кислорода снижается до 0,001%, а при дальнейшем увеличении присадки практически не изменяется (рис. 2).

Аналогичный характер носит и зависимость изменения переохлаждения. Минимальное значение ~ 10 °С достигается при добавке карбоната 0,7% (рис. 3).

Структура металла в литом состоянии до термической обработки без модифицирования представляла собой аустенит, по границам и телу которого располагалось большое количество карбидных включений (рис. 4). После модифицирующей обработки структура стали несколько изменилась, уменьшился размер и количество карбидных включений. Размер зерна незначительно снизился до 3–4 балла по сравнению с 2–3 баллом в немодифицированной стали.

Исследование неметаллических включений по границам зерен в немодифицированной стали при большем увеличении показало наличие в них, кро-

ме карбидных включений, фосфидной эвтектики, что не наблюдалось в сталях после модифицирования (рис. 5).

Модифицирующая обработка повлияла на распределение углерода по аустенитному зерну, которое становилось более неравномерным. Были выявлены зоны с повышенной концентрацией углерода и зоны, обедненные углеродом (рис. 6).

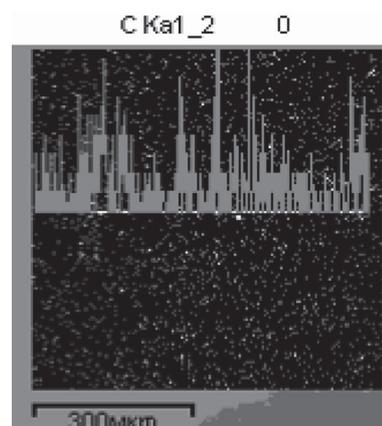


Рис. 6. Распределение углерода по объему зерна аустенита

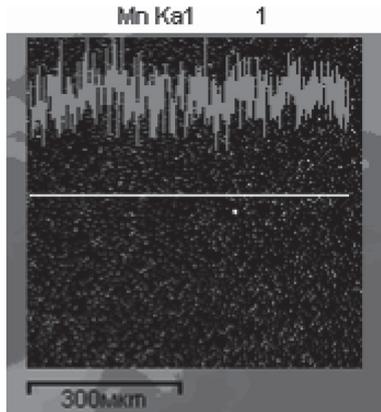


Рис. 7. Распределение марганца по объему зерна аустенита

Распределение марганца по зерну аустенита после модифицирования становилось более равномерным (рис. 7).

При увеличении количества вводимой карбонатсодержащей присадки повышалась ударная вязкость КСУ, Дж/см² (рис. 8). Максимальные значения ударной вязкости были получены уже при 0,6–0,7% и составляли 2,7–2,8 МДж/см². Дальнейшее повышение вводимой присадки практически не изменяло величину ударной вязкости, что подтверждало данные, приведенные в работе [2].

С учетом полученных результатов были проведены работы по освоению технологии выплавки стали 110Г13Л в производственных условиях.

На Белоозерском энергомеханическом заводе плавку стали осуществляют в дуговой сталеплавильной печи емкостью 3 т с основной футеровкой. Из стали 110Г13Л изготавливают отливки для горнодобывающей промышленности и энергетики (зубья экскаваторов, дробящие плиты, брони футеровок и т. д.). По технологии металл плавят как методом окисления, так и переплава. Опытные плавки с использованием барий-стронциевых карбонатов вели методом переплава.

Модифицирующую обработку стали проводили в два этапа. На первом этапе за 10–20 мин до

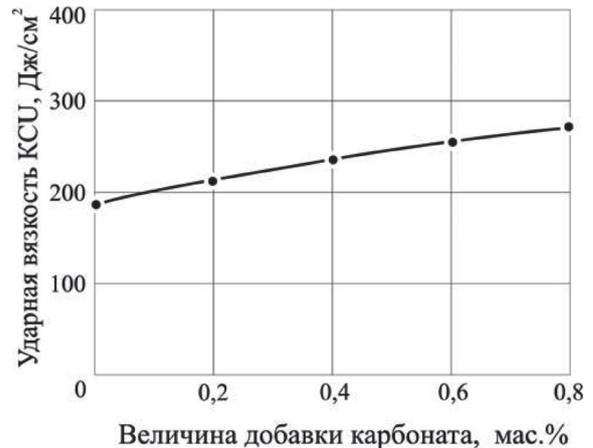


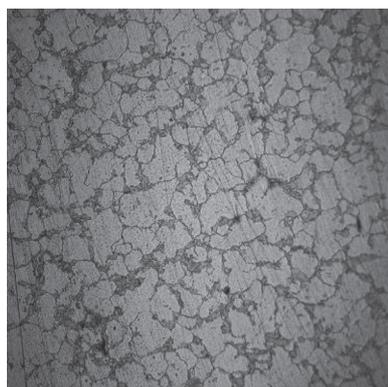
Рис. 8. Изменение ударной вязкости от количества вводимой присадки

слива металла из печи на зеркало подавали барий-стронциевые карбонаты в количестве 0,35% от массы обрабатываемого металла. На втором этапе при заполнении ковша на 1/3 его емкости модификатор в количестве 0,35% подавали на желоб. Температура расплава в печи составляла 1520–1540 °С. Разливку металла проводили после выдержки в течение 5–10 мин при температуре 1480–1490 °С. Сталь имела следующий химический состав: С – 1,09–1,24%; Si – 0,48–0,83; Mn – 12,1–13,4; Cr – 0,5–0,86; P – 0,04–0,08; S – 0,03–0,05%.

В процессе проведения опытных плавок контролировали структуру металла и механические свойства. Анализ структуры и свойств металла показал, что при обработке расплава барий-стронциевыми карбонатами структура металла в литом состоянии имеет более чистые границы зерен по сравнению со сталью, выплавляемой по традиционной технологии (рис. 9).

При заливке проб на изгиб не наблюдалось дефектов в виде усадочной пористости, что характерно при плавке по традиционной технологии.

Анализ механических свойств показал, что за счет модифицирования ударная вязкость по срав-



а



б

Рис. 9. Структура стали в литом состоянии: а – по традиционной технологии; б – после обработки карбонатами

Таблица 1.

Показатель	По традиционной технологии	После обработки карбонатами
Временное сопротивление σ_b , МПа	550–600	650–750
Относительное удлинение δ , %	15–19	20–15
Ударная вязкость КСЧ, Дж/см ²	180–230	240–270

нению с обычным переплавом повысилась на 10–15% и приблизилась к ударной вязкости, получаемой методом окисления. Увеличился также предел прочности и относительное удлинение (табл. 1).

Внедрение технологии модифицирования стали 110Г13Л на ОАО «БЭЗ» позволило перевести часть ответственных отливок, ранее изготавливаемых методом окисления, на метод переплава.

На ОАО «Марганецкий рудоремонтный завод» также были проведены работы по отладке технологии модифицирования стали 110Г13Л барий-стронциевыми карбонатами при производстве бронеплит для дробильно-размольного оборудования, зубьев ковшей экскаваторов.

Плавки металла проводили в 3-тонной дуговой печи с основной футеровкой методом переплава. В качестве шихты использовали лом Б-22, возврат стали 110Г13Л (85%), лом 2А и собственный возврат стали 35Л (15%). Корректировку проводили ферромарганцем ФМн78 и ФМн88. Металл модифицировали по принятой технологии, вводя в печь за 20–30 мин до выпуска металла в конце восстановительного периода 50% расчетного количества барий-стронциевого карбоната фракции 40–70 мм. Вместе с карбонатами подавали раскислительную смесь. Добавки подавали равномерно по всей поверхности шлака и затем все тщательно перемешивали. Оставшиеся 50% расчетного количества фракции 1–10 мм вводили на струю при выпуске металла из печи в ковш. Температура металла в ковше была 1490–1510 °С. Температура заливки форм составляла 1440 °С.

Заливали детали дробильно-размольного оборудования. Для анализа механических свойств параллельно заливали пробные бруски. Структуру исследовали до и после термической обработки.

Металлографическими исследованиями установлено, что модифицированная сталь в литом состоянии отличается от стали серийных плавков бо-



Рис. 10. Структура стали после модифицирования карбонатами в литом состоянии

лее чистыми границами зерен, количество карбидных включений значительно уменьшилось (рис. 10).

После термической обработки структура стали состояла из аустенита как при серийных плавках, так и с применением модификаторов.

Анализ химического состава стали 110Г13Л показал, что плавки, проводимые с применением барий-стронциевых карбонатов, отличаются от рядовых плавков меньшим содержанием фосфора и серы (табл. 2).

При обработке барий-стронциевыми карбонатами повысились механические свойства стали, ударная вязкость увеличилась почти на 30% (табл. 3).

Контроль эксплуатации изделий показал, что стойкость броней увеличилась на 20–25%. Кроме того, было отмечено снижение концентрации оксида марганца в шлаке с 13 до 7%.

С целью определения влияния модифицирования карбонатами на свойства отливок из стали 110Г13Л были проведены исследования структуры до и после проведения термической обработки. Термообработку проводили на лабораторной печи ЛН09/13 с максимальной температурой нагрева

Таблица 2.

Номер плавки	Метод обработки	Химический состав, %				
		C	Mn	Si	P	S
180	Плавка с модифицированием	1,33	13,60	0,79	0,107	0,015
181	Плавка без модифицирования	1,34	12,70	0,67	0,103	0,018
185	Плавка с модифицированием	1,12	12,30	0,64	0,086	0,0105
186	Плавка с модифицированием	1,10	11,75	0,57	0,094	0,013

Таблица 3.

Показатель	Переplав без модифицирования		Переplав с модифицированием	
	плавка № 180	плавка № 181	плавка № 185	плавка № 186
Временное сопротивление σ_B , МПа	565,5	570,1	685,0	730,0
Предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа	327	330	355	355
Относительное удлинение δ , %	17,1	19,2	25,0	28,0
Относительное сужение Ψ , %	15	15	18	22
Ударная вязкость КСУ, Дж/см ²	170	170	220	230

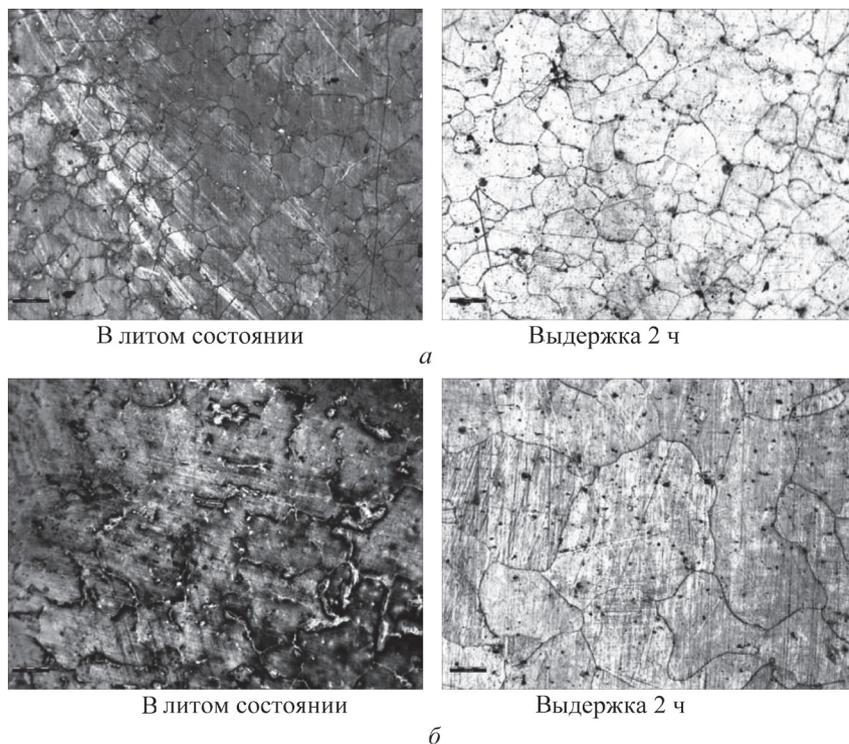


Рис. 11. Влияние времени выдержки на скорость растворения карбидных включений: *а* – модифицированная сталь; *б* – немодифицированная сталь

1300⁰С. Образцы для микроструктурных исследований изготавливали из отливок ударных образцов. Их выдерживали при 1050 °С 1, 2, 3 и 4 ч и поочередно заливали в воду.

В литом состоянии сталь, модифицированная карбонатами (рис. 11), отличается от немодифицированной меньшим содержанием карбидов и величиной аустенитного зерна.

После 1 и 2 ч выдержки оба вида образцов имеют нерастворенные карбиды, но в модифицированной стали их было меньше. После 3 ч выдержки в немодифицированной стали сохраняется небольшое количество карбидов, в модифицированной они отсутствуют. После 4 ч выдержки карбиды отсутствуют и в немодифицированной стали. Более быстрое растворение карбидов типа (Fe, Mn)₃C в модифицированной стали 110Г13Л, по

всей вероятности, происходит из-за того, что они более мелкие и количество их меньше.

Результаты лабораторных исследований и опытных плавков, проведенных в производственных условиях, показали, что модифицирование стали барий-стронциевыми карбонатами способствует измельчению карбидных включений и уменьшению их количества в литом состоянии. Термическая обработка модифицированных отливок привела практически к полному растворению карбидов, что способствует повышению их эксплуатационной стойкости.

Внедрение технологии модифицирования стали 110Г13Л карбонатами на Белоозерском энергомеханическом заводе ликвидировало рекламации по структурному состоянию отливок и их эксплуатационным свойствам.

Литература

1. Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришно В. Термохимия сталеплавильных процессов. М., 1969.
2. Ивакин В. Л., Черняк С. С., Пимнев Д. Д. Новая технология повышения качества металлов и сплавов барий-стронциевым карбонатом. Иркутск, 2004.