

МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 621.74.94

Чайкин В.А., Чайкин А.В., Каргинов В.П., Малый А.В.

НОВАЯ РАСКИСЛИТЕЛЬНАЯ СМЕСЬ ДЛЯ ДИФФУЗИОННОГО РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ

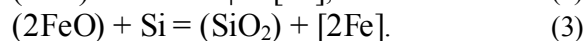
В условиях рыночной экономики качество и себестоимость выпускаемой продукции становится определяющим фактором конкурентоспособности предприятий. Ответственные за безопасность эксплуатации техники литые детали, работающие при повышенных нагрузках, должны обладать высокими физико-механическими свойствами. Для широкой номенклатуры литых деталей тракторов, бульдозеров, грузовых вагонов, горно-металлургического оборудования требуется улучшение прочностных характеристик стальных изделий с целью повышения их надежности и долговечности. Этого требуют нужды технического перевооружения крупнейших монополий ОАО «РЖД», ОАО «Газпром», ОАО РАО «ЕЭС», которые становятся крупнейшими заказчиками литья [1, 2]. Для повышения механических свойств стали в последнее время идут по пути модифицирования и очень мало внимания уделяется диффузионному раскислению стали [3–5].

Диффузионное раскисление основано на принципах закона распределения Нернста [6], согласно которому соотношение концентраций вещества, растворенного в двух смежных несмешивающихся жидкостях, для данных температур и давлений является постоянной величиной.

$$L = [\text{FeO}] / (\text{FeO}) = \text{const}, \quad (1)$$

где $[\text{FeO}]$, (FeO) – концентрации закиси железа в стали и в шлаке соответственно.

Если уменьшить концентрацию закиси железа в шлаке, начнется диффузионный переход кислорода из металла в шлак. При обработке основного шлака восстановительными смесями извести с молотыми коксом, ферросилицием в нем достигаются относительно низкие концентрации кислорода ($\leq 0,5\%$ FeO) [7] за счет следующих реакций, благоприятствующих диффузии кислорода из стали в шлак:



Кроме того, в это время восстанавливаются

также оксиды марганца, хрома и других легирующих элементов. Основным преимуществом «классического» метода раскисления является обеспечение минимума неметаллических включений в объеме металлической ванны. Кроме того, при диффузионном раскислении создаются наиболее благоприятные условия для десульфурации стали. Получаемые в основных дуговых печах белые и карбидные шлаки рассматривают как индикаторы степени раскисленности и десульфурации стали.

К недостаткам диффузионного раскисления следует отнести длительность восстановительного периода, которая может достигать от 60 до 120 мин и связана с процессом диффузии, а также ограниченная поверхность раздела фаз. Кроме того, отмечается большая трудоемкость подготовки раскислительных смесей и создающиеся при этом неблагоприятные экологические условия труда на участках подготовки шихты и плавки.

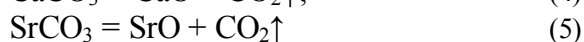
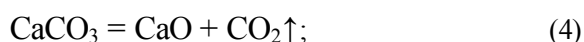
Основной целью исследований стало создание новой раскислительной смеси, позволяющей резко снизить время восстановительного периода при одновременном повышении эффективности.

При разработке состава раскислительной смеси исходили из того, что она относится к модификаторам серии МК, разработанных Смоленским региональным отделением Российской ассоциации литейщиков (СРО РАЛ), представляющих собой пакетированные смеси, состоящие в основном из порошков активированного высокотемпературной обработкой углерода и полученного физико-химическим путем металлического кремния. Основная особенность смеси заключается в том, что компоненты находятся в высокодисперсном состоянии. Резкое увеличение удельной поверхности частиц смеси предполагает существенную интенсификацию процесса восстановления окислов.

При разработке раскислительной смеси применен еще один путь ускорения процесса диффузионного раскисления. В реальных условиях восстановления окислов идет с участием газовой

фазы. В работах [8–10] проведен анализ кинетики восстановления железа графитом из шлаков. Он показывает, что при восстановлении окислов из шлака, когда значительная часть поверхности восстановителя блокирована от шлака газовыми пузырями, скорость восстановления низкая. При перемешивании шлака, когда создаются условия для принудительного отрыва пузырей газа с поверхности восстановителя, скорость реакции увеличивается примерно на порядок.

Для создания условий принудительного перемешивания в разрабатываемую смесь добавляется дисперсный кальций-стронциевый карбонат, изготавливаемый СРО РАЛ. Карбонаты диссоциируют в печи по реакциям:



и являются источниками диоксида углерода. Выделяющиеся газы вспенивают шлак и способствуют равномерному распределению восстановительной смеси не только на поверхности шлака, но и по всему его объему.

Разлагаясь, карбонаты решают еще одну задачу. Как известно из физической химии [11], процесс газификации твердого углерода описывается реакцией Белла-Будуара:



Константа равновесия этой реакции определяется выражением:

$$K_p = \frac{a_c p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2}, \quad (7)$$

где a_c – активность углерода; p – парциальное давление CO_2 ; p_{CO} – парциальное давление CO .

Анализ уравнения показывает, что на константу равновесия, а следовательно, и на процесс восстановления влияет активность углерода, зависящая от вида карбюризатора, его чистоты и количества. Поэтому в раскислительной смеси целесообразно иметь две части мелкодисперсного графита. В условиях избытка углерода и при температурах выше 1300°C в атмосфере печи преобладает окись углерода. Однако, если в смесь ввести источник

диоксида углерода, то это существенно повысит эффективность материала за счет выделения атомарного углерода по реакции Белла-Будуара, который чрезвычайно активен как восстановитель. В соответствии с принципом Ле-Шателье источник диоксида углерода должен быть постоянным. Для постоянства присутствия CO_2 в печи модификатор, в составе которого находятся карбонаты, следует вводить в печь во время восстановительного периода порциями по мере окончания реакции от предыдущей подачи.

Наличие в карбонатах стронция дает еще одно преимущество. Окисел стронция, обладающий высокой плотностью, ускоренно диффундирует в металл и служит дополнительными центрами кристаллизации.

Еще один путь интенсификации раскисления – быстрое покрытие поверхности шлака раскислительной смесью. Для этого в смесь дополнительно вводятся дисперсные продук-

Таблица 1

Результаты статистической обработки

Исучаемые переменные		Основные статистические показатели					
		Среднее значение	Минимум	Максимум	Ср. кв. отклонение	Дисперсия	Коеф. вариации, %
1		2	3	4	5	6	7
Механические свойства	σ_B , МПа	<u>652,3</u> 662,4	<u>525,0</u> 590	<u>825,0</u> 757	<u>65,7</u> 53,3	<u>4315,2</u> 2838	<u>10,07</u> 8,1
	δ , %	<u>27</u> 28,6	<u>12</u> 23	<u>46</u> 34	<u>7,38</u> 7,03	<u>54,6</u> 49	<u>27,3</u> 13,9
	КСУ, кДж/м ²	<u>231,5</u> 254,1	<u>95</u> 172	<u>375</u> 298	<u>62,6</u> 38,4	<u>3920,8</u> 1473	<u>27,04</u> 15,1
Хим. состав, %	C	<u>1,19</u> 1,16	<u>0,99</u> 1,1	<u>1,4</u> 1,26	<u>0,10</u> 0,05	<u>0,011</u> 0,002	<u>8,4</u> 3,6
	Mn	<u>11,36</u> 11,35	<u>10,0</u> 10,4	<u>13,0</u> 12,9	<u>0,77</u> 0,73	<u>0,60</u> 0,54	<u>6,7</u> 6,43
	Si	<u>0,57</u> 0,54	<u>0,33</u> 0,37	<u>0,83</u> 0,67	<u>0,11</u> 0,11	<u>0,012</u> 0,012	<u>19,2</u> 20,1
	Cr	<u>0,47</u> 0,54	<u>0,18</u> 0,44	<u>0,84</u> 0,74	<u>0,11</u> 0,09	<u>0,013</u> 0,010	<u>23,4</u> 17,9
	Cu	<u>0,25</u> 0,17	<u>0,15</u> 0,14	<u>0,45</u> 0,24	<u>0,061</u> 0,031	<u>0,004</u> 0,001	<u>24,4</u> 22,1
	Ni	<u>0,25</u> 0,19	<u>0,15</u> 0,14	<u>0,52</u> 0,29	<u>0,060</u> 0,08	<u>0,004</u> 0,008	<u>24</u> 42
	S	<u>0,0065</u> 0,009	<u>0,003</u> 0,005	<u>0,013</u> 0,011	<u>0,002</u> 0,004	<u>0,000</u> 0,000	<u>3,0</u> 3,8
	P	<u>0,09</u> 0,09	<u>0,065</u> 0,076	<u>0,12</u> 0,11	<u>0,012</u> 0,01	<u>0,000</u> 0,000	<u>13</u> 11,7
	V	<u>0,038</u> 0,041	<u>0,027</u> 0,033	<u>0,083</u> 0,051	<u>0,0085</u> 0,0065	<u>0,000</u> 0,000	<u>22,3</u> 16,5

Примечание. В числителе приведены данные до внедрения, в знаменателе – после.

ты, содержащие галогениды кальция, которые делают смесь жидкоподвижной и способствуют ее быстрому растеканию по поверхности шлака.

Учитывая вышеперечисленные теоретические предпосылки, оптимальной следует считать смесь, состоящую из двух частей графита. Оставшаяся часть смеси состоит из кремний- и кальцийсодержащих материалов. Пропорции соблюдаются такими, чтобы после реакции кремния с окислами шлака и образования SiO₂ двуокись кремния была бы полностью связана окисью кальция в прочное соединение и не снижала основность шлака. Разработанная раскислительная смесь фасуется в пакеты по три килограмма, обеспечивая тем самым точность дозировки и улучшая экологические условия труда.

Сравнили зерновой состав традиционной и разработанной смесей. Для этого воспользовались правилом акад. Колмогорова, согласно которому при механическом дроблении плотность распределения частиц $F(x)$ подчиняется нормально-логарифмическому закону [12]. Доля гранул с размерами от 0 до r пропорциональна накопленной сумме, выраженной в процентах.

$$F(x) = 1/\beta\sqrt{2\pi} \int_0^r (1/x) \exp[-(\ln x - \mu)^2 / 2\beta^2] dx, \quad (8)$$

где $\mu = \ln(x_{0,5})$ – медиана; $\beta = 2/5 \ln(x)$ при $F(x)=0,9/x$ при $F(x)=0,1$.

Расчеты показали, что средние размеры частиц разрабатываемой и традиционной смесей составляют 22 мкм и 152 мкм. Таким образом, средний размер частиц разрабатываемой раскислительной смеси на порядок меньше, чем у традиционной, следовательно, количество их существенно возрастет. Количество частиц, которое внесет один килограмм раскислительной смеси, равняется $3,3 \cdot 10^{10}$ штук. На один квадратный метр шлака придется $0,73 \cdot 10^{10}$ частиц. Такая же масса традиционной смеси, при насыпном весе, равном $1,43 \text{ г/см}^3$, внесет $4,8 \cdot 10^6$ частиц. На один квадратный метр шлака придется $1,06 \cdot 10^6$ частиц. Удельная межфазная поверхность при вводе разрабатываемой раскислительной смеси увеличится в 6,86 раз по сравнению с традиционной.

В сочетании с высокой жидкоподвижностью материала и другими усовершенствованиями активность новой смеси должна значительно повыситься по сравнению с традиционной, что позволит снизить ее

расход и время окислительного периода.

Разработанную раскислительную смесь производит УРП «СОЮЗ» ООО и Смоленское региональное отделение российской ассоциации литейщиков РАЛ по ТУ 0826-003-47647304 - 2001. Теоретические предпосылки подтверждены внедрением. В ОАО «Чебоксарский агрегатный завод» внедрена раскислительная смесь МК_{рс}21 при производстве стали 120Г10ФЛ. Плавка стали ведется в дуговых электропечах ДСП 6 с основной футеровкой. Произвели статистическую обработку качественных показателей стали и шлаков до и после внедрения. Результаты приведены в табл. 1, 2.

Как видно, средние показатели механических свойств стали до внедрения были достаточно высоки. Вместе с тем, они не отличались стабильностью. Особенно это касалось относительного удлинения и ударной вязкости. После внедрения механические свойства существенно подросли и стабилизировались, прежде всего ударная вязкость.

Химический состав металла при этом изменился незначительно. Он не мог оказать существенного влияния на механические свойства стали. Повышение свойств, особенно пластических характеристик, произошло за счет более глубокого рафинирования стали и, как следствие, получения благоприятной микроструктуры. Для подтверждения этих выводов изучили влияние содержания MnO и FeO в шлаках на толщину границ зерен сталей 110Г10ФЛ. Для этого провели металлографический анализ термообработанных образцов плавок с различным содержанием MnO и FeO в шлаках. Травление шлифов проводилось одновременно в одинаковых условиях. Толщину зерен измеряли с помощью приставки к микроскопу МИМ-7 AUTOSCAN-objects. На каждом образце детектировалось восемь площадей и с помощью

Таблица 2

Результаты статистической обработки химических составов шлаков

Химический состав шлаков	Основные статистические показатели					
	Среднее значение	Минимум	Максимум	Ср. кв. отклонение	Дисперсия	Коэф. вариации, %
CaO	37,45/39,63	20,0/34,9	49,0/50,3	7,19/6,06	51,72/36,7	19,1/15,2
SiO ₂	28,98/32,63	17,1/30,3	35,0/34,8	4,31/1,79	18,64/3,22	14,8/5,4
MnO	13,06/10,82	3,5/0,46	28,05/18,1	6,54/6,06	42,84/36,73	50/56
Al ₂ O ₃	4,06/3,05	1,2/1,8	8,5/4,1	2,28/0,91	5,2/0,83	56/29,8
MnO	13,3/7,17	5,2/4,7	29,6/10,6	5,46/2,03	29,9/4,15	41/28
FeO	1,83/0,67	0,6/следы	4,7/1,86	1,12/0,77	1,27/0,59	61/88

Примечание. В числителе приведены данные до внедрения, в знаменателе – после.

специальной программы вычислялись средние ширины границ зерен. Анализ толщины границ зерен исследуемых сталей, который проводился при увеличении в 500 раз, показал, что с увеличением суммарного содержания MnO и FeO в предвыпускном шлаке происходит утолщение границ зерен за счет накопления там остаточных мелкодисперсных карбидных фаз (рис. 1, 2) и комплексных оксидов сложного состава (рис. 3), недоразвитых в процессе термической обработки.

Произвели регрессионный анализ зависимости

ширины границ зерен от суммарного содержания MnO и FeO в шлаках, а также ударной вязкости стали от ширины границ. Ударная вязкость выбрана как наиболее структурно-чувствительный показатель механических свойств.

Получены следующие адекватные уравнения регрессии со значимыми коэффициентами регрессии:

$$b = -0,29 + 0,058[(MnO) + (FeO)]$$

$$KCU_{+20} = 3,13 - 0,33b$$

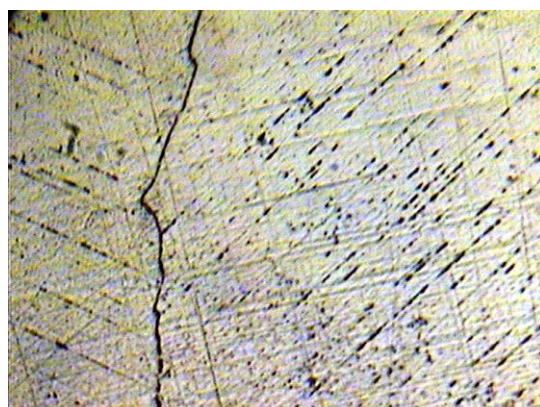
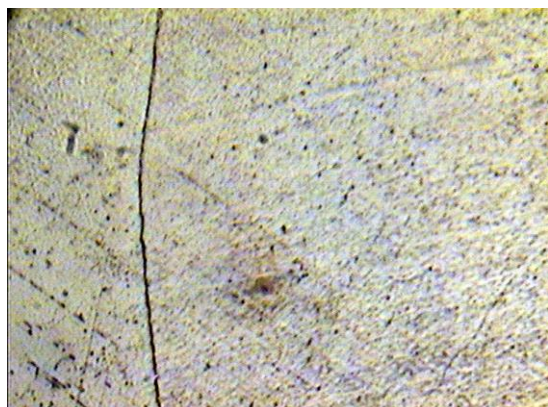


Рис. 1. Границы зерен без утолщения (x 500)

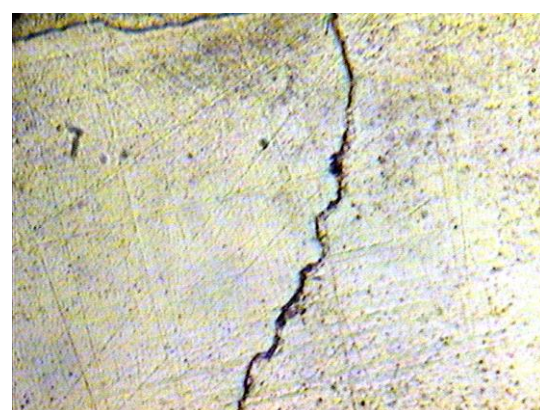
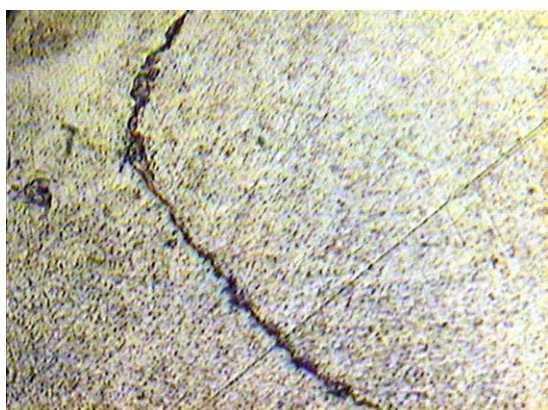


Рис. 2. Остаточная карбидная фаза по границе зерна (x 500)

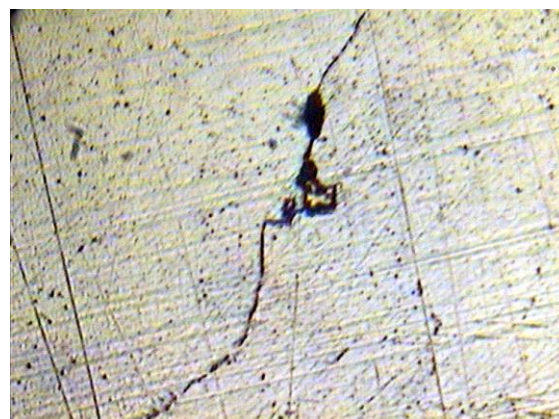
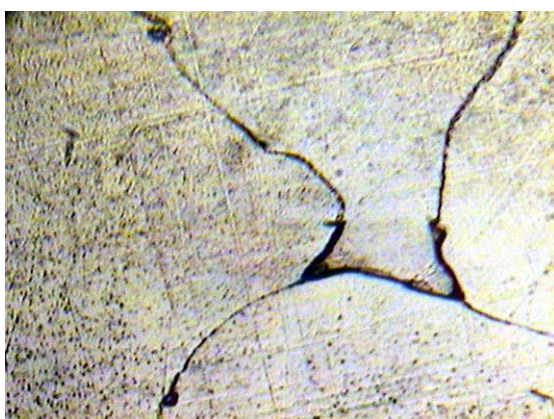


Рис. 3. Окисные пленки вместе с крупными окисьюсульфидами и карбонитридами (x 500)

Таким образом, качественное диффузионное раскисление снижает содержание окислов в шлаках, а соответственно и в металле, что способствует улучшению микроструктуры, снижению ширины границ зерен, а следовательно, способствует усилению межзеренных связей и повышению механических свойств сталей. Разработанная смесь значительно эффективнее традиционной. Расход ее существенно ниже традиционной. Применение ее ведет к повышению механических свойств стали и экономии ферромарганца. Экономический эффект составил свыше 1,2 млн руб.

В дальнейшем, в условиях ОАО «ОЗММ» испытали эффективность новой смеси при выплавке улучшаемой стали 34ХНЗМ, которая отливается в слитки и идет на изготовление поко-

вок. Анализ показал что, механические свойства стали существенно возросли. Особенно это отразилось на структурно-чувствительном показателе – ударной вязкости. Среднее значение КСУ выросло на 28,92%. Кроме того, увеличился уровень соответствия исследуемых сталей по ультразвуковой дефектоскопии.

Химические составы традиционных и экспериментальных плавок практически не отличались друг от друга. Свойства повысились благодаря более качественному диффузионному раскислению шлаков. Содержание закиси железа в шлаках снизилось на 40%. Существенно уменьшилась и загрязненность стали неметаллическими включениями с 2,263 до 0,83. Это позволило внедрить раскислительную смесь в производство.

Библиографический список

1. ПО «Уралвагонзавод» – лидер по производству высококачественных литых деталей в вагоностроении / Филиппенков А.А., Байков В.Н., Крупин М.А. и др. // Литейщик России. 2007. № 3. С. 43–45.
2. Кульбовский И.К., Солдатов В.Г., Иващенко Ю.М. Разработка технологии модифицирования жидкой стали 20ГЛ для отливок железнодорожного транспорта // Литейщик России. 2007. № 7. С. 17–19.
3. Голубцов В.А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи. Челябинск, 2006. 423 с.
4. Шуб Л.Г., Ахмадеев А.Ю. О целесообразности модифицирования стали // Металлургия машиностроения. 2006. № 5. С. 38–42.
5. Рогова В.П., Полянин Г.В., Мосунова И.В. Влияние вневпечной обработки на химсостав и свойства литой стали для вагоностроения // Металлургия машиностроения. 2004. № 4. С. 11–15.
6. Явойский В.И. Научные основы современных процессов производства стали. М.: Металлургия, 1987. 184 с.
7. Производство стальных отливок: Учебник для вузов / Козлов Л.Я., Колокольцев В.М., Вдовин К.Н. и др.; Под ред. Л.Я. Козлова. М.: МИСиС, 2003. 352 с.
8. Кинетика прямого восстановления окислов железа из расплавов / Шурыгин П.М., Бороненков В.Н., Крюк В.И. и др. // Известия вузов. Черная металлургия. 1965. № 2. С. 23–27.
9. Исследование кинетики прямого восстановления железа из расплавленных оксидов методом поляризационных кривых / Бороненков В.Н., Есин О.А., Шурыгин П.М. и др. // Электрохимия. 1965. № 10. С. 1245–1252.
10. Плышевский А.А., Белогулов В.Я., Михайлец В.Н. Кинетика восстановления окислов железа и кремния из шлаков углеродом // Известия вузов. Черная металлургия. 1982. № 8. С. 3–7.
11. Евстратов К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1990. 430 с.
12. Баландин Г.Ф., Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства. М.: Машиностроение, 1971. 224 с.

УДК 669.187

Чуманов И.В.

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНОКУЛЯТОРОВ-ХОЛОДИЛЬНИКОВ ПРИ ПЕРЕПЛАВНЫХ ПРОЦЕССАХ*

Использование инокуляторов-холодильников (макрохолодильников) при электрошлаковой плавке может существенно повысить привлекательность процесса (особенно при получении крупных отливок), как в части снижения себестоимости, а именно уменьшения расхода электроэнергии и увеличения производительности за счет повышения вертикальной скорости кри-

сталлизации металла, так и качества получаемого металла по следующим параметрам:

- более дисперсная и разориентированная макроструктура;
- резкое повышение изотропности механических свойств;
- снижение доли межзеренного излома и повышения значения ударной вязкости;
- подавление развития макросегрегационных дефектов канального типа (шнуры);
- уменьшение головной обрезки слитков.

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых докторов наук № МД 2610.2008.8.