

ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ В ТЕХНОЛОГИИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКИ СТАЛИ

Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Бакин И.В., Михайлов Г.Г.

АННОТАЦИЯ

В данной работе приведены литературные данные по поведению щелочноземельных металлов (ЩЗМ) в железоуглеродистых расплавах. Проанализирован опыт применения комплексных сплавов с ЩЗМ для модифицирования стали. Показано, что использование сплавов с барием и стронцием позволяет повысить усвоение кальция, обеспечивает снижение количества неметаллических включений, а также позволяет повысить значение ударной вязкости литого металла.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Сталь, щелочноземельные металлы, кальций, барий, стронций, магний, модифицирование неметаллических включений.

ABSTRACT

In this paper, literature data on the behavior of alkaline-earth metals in iron-carbon melts are presented. The experience of using complex alloys with alkaline-earth metals for steel modification has been analyzed. It is shown that the use of alloys with barium and strontium makes it possible to increase the absorption of calcium, provides a reduction in the number of nonmetallic inclusions, and also increases the value of the toughness of the cast metal.

KEY WORDS

Steel, alkaline earth metals, calcium, barium, strontium, magnesium, modification of nonmetallic inclusions.

В решении проблемы получения высококачественной стали важное место занимает обоснованный выбор раскислителей и модификаторов. Имея в своем распоряжении только силикокальций и алюминий, сталеплавильщикам трудно очистить металл от наиболее опасных глиноземистых включений. Полностью избавиться от неметаллических включений (НВ) не представляется возможным, однако задача формирования наименее “вредных” НВ, в минимальной степени влияющих на снижение показателей качества готовой продукции вполне выполнима. В образовании таких НВ определяющую роль играют щелочноземельные металлы. Присадка этих металлов в жидкую сталь может быть хорошей альтернативой дорогостоящим мероприятиям по снижению общего содержания НВ с помощью проведения длительной внепечной обработки расплава. Другими словами, большую пользу могут принести усилия, направленные на регулирование состава и морфологии включений путем их модифицирования. Получение металлоизделий высокого качества значительно облегчается при использовании многокомпонентных комплексных сплавов, содержащих кальций, барий, стронций и другие химически активные элементы.

При обработке стали кальцийсодержащими материалами концентрация кальция в металле снижается вследствие испарения кальция с поверхности расплава и его вторичного окисления в ходе разливки металла. Кристаллизация металла сопровождается возникновением дефицита кальция, необходимого для образования алюминатов. В этих условиях активизируются процессы образования строчек глинозема, которые уже не могут удалиться из металла. Увеличение содержания кальция в стали к моменту ее кристаллизации возможно, например, в случае применения комплексных сплавов, содержащих наряду с кальцием, барий и стронций.

Низкие значения плотности и температуры кипения магния и ЩЗМ (табл.1) осложняют процесс эффективного ввода этих элементов в жидкую сталь. Данные, опубликованные в работах [1-3] позволяют предположить, что при введении ЩЗЭ в сталь, эти металлы могут находиться либо в газообразном (Ca, Sr), либо в жидком (Ba) состоянии. Следует отметить, что в группе ЩЗМ барий обладает уникальным комплексом физических и физико-химических свойств: минимальной растворимостью в жидком железе и температурой кипения (1637°С) превышающей температуру плавления стали.

Из данных табл. 1 также следует, что широко применяемый для обработки кальций по модифицирующей способности значительно уступает стронцию и барию. Высокое значение этого параметра у бария обусловлено его крайне малой растворимостью в жидком железе. Известно [4], что чем меньше растворимость элемента в железе, тем при меньшей его концентрации может проявиться модифицирующий эффект.

Таблица 1. Физические свойства щелочноземельных металлов [1-3]

| Параметры измерения | Лит. ист. | Наименование элемента | | | |
|--|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | Mg | Ca | Sr | Ba |
| Атомный радиус, нм | 1 | 0,162 | 0,197 | 0,215 | 0,221 |
| Температура плавления, °С | 1 | 650 | 848 | 769 | 725 |
| Температура кипения, °С | 1 | 1107 | 1487 | 1384 | 1637 |
| Давление насыщенного пара при 1873 К, МПа | 2 | 2,044 | 0,1863 | 0,4164 | 0,05171 |
| Растворимость в жидком железе в равновесии с насыщенным паром, масс. % | 2 | 1,016 | $4,022 \cdot 10^{-2}$ | $2,408 \cdot 10^{-3}$ | $2,791 \cdot 10^{-4}$ |
| Относительная модифицирующая способность | 3 | – | $77,88 \cdot 10^2$ | $39,7 \cdot 10^4$ | $69,86 \cdot 10^5$ |

Для расчета модифицирующей способности элементов в жидком железе нами [3] предложена формула:

$$\mu = (E_{Fe} - E_m) / C_{ж},$$

где E_{Fe} и E_m , соответственно, энергия ионизации железа и модификатора.;

$C_{ж}$ – растворимость элемента в жидком железе.

Величина μ имеет оценочный характер и служит для сравнения эффективности модифицирования стали рассматриваемыми элементами.

Видно (табл. 1), что широко применяемый для модифицирования стали кальций по модифицирующей способности значительно уступает стронцию и барию. Так, величина μ для кальция в 17 раз меньше аналогичного показателя для стронция и почти на три порядка меньше, чем для бария. Высокой модифицирующей способностью бария объясняется его сильное воздействие на структуру стали.

Уникальность процесса раскисления стали барий- и стронцийсодержащими сплавами заключается не только в возникновении наиболее благоприятных условий для образования соответствующих алюминатов, но и быстром удалении этих соединений из металлического расплава. Этому способствует относительно низкая температура плавления ряда оксидных фаз, содержащих стронций и барий [5]. Французские исследователи [6] полагают, что быстрому удалению барийсодержащих НВ способствует их высокая поверхностная активность.

Малая растворимость бария в железе, большая положительна энтальпия образования растворов в системе Ba-Fe, низкая температура плавления образующихся силикатов и алюминатов приводят к более раннему и эффективному реагированию бария с кислородом и быстрому удалению продуктов реакции [7, 8].

Совместное применение кальция и бария, обладающих полной взаимной растворимостью в жидком состоянии, приводит к более высокому усвоению кальция жидким металлом, чем в случае применения силикокальция.

Это положение иллюстрирует рис. 1. При одном и том же расходе кальция применение вместо СК30 сплава Si-Ca-Ba позволяет на 10-15% повысить содержание кальция в металле.

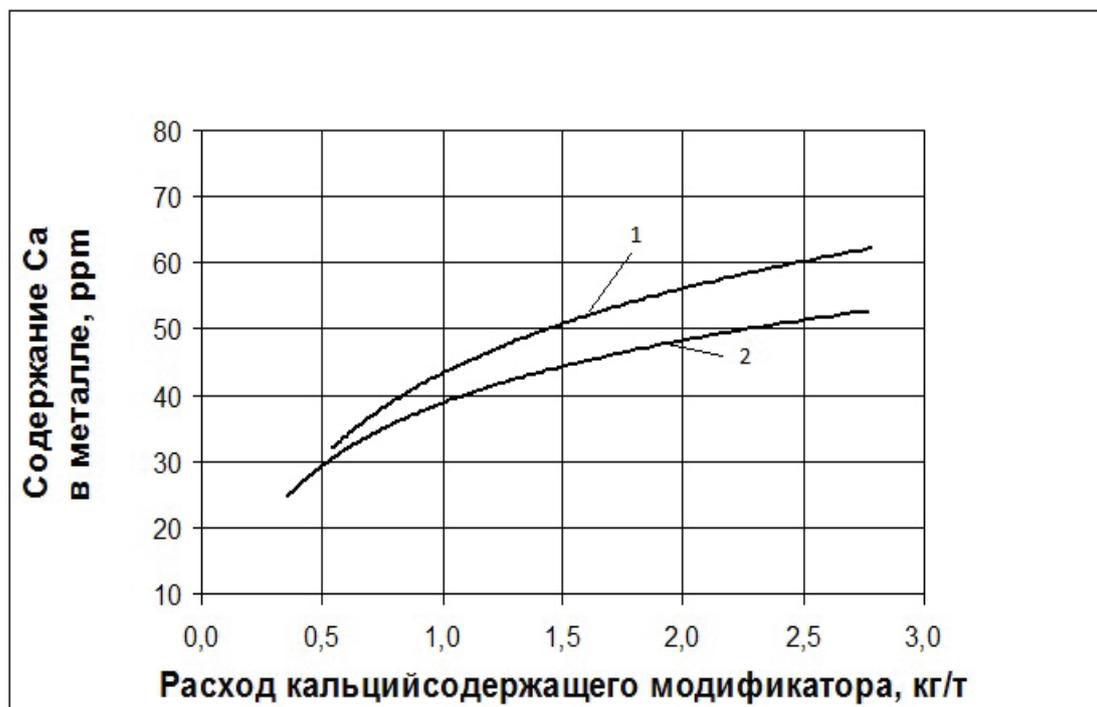


Рис. 1. Влияние типа модификатора на усвоение кальция металлом: 1 – сплав Si-Ca-Ba; 2 – СК30

Эффективное модифицирование НВ, проводимое с целью исключения образования строчечных глиноземистых НВ, по мнению авторов [9], может быть осуществлено при соблюдении соотношения $[Ca]/[Al]=0,08...0,14$.

По мнению авторов [10], одним из условий получения непрерывнолитых заготовок с минимальным развитием осевой пористости и осевой ликвации является баланс концентраций кальция и алюминия в металле равный 0,14.

В работе [11] приводятся данные о том, что значительное снижение зарастания сталеразливочного канала отложениями глиноземистых включений может быть достигнуто при отношении $[Ca]/[Al] \geq 0,13$.

Количество вводимого кальция должно зависеть от содержания алюминия в стали перед обработкой. По расчетам Д.А. Дюдкина с соавторами [9], при температуре непрерывной разливки стали алюминатные включения будут находиться в жидком состоянии, при соотношении $Ca/Al=0,08...0,16$.

Из диаграммы состояния системы $CaO-Al_2O_3$ следует, что алюминаты становятся жидкими, когда доля CaO в соединениях достигает 40...60%. В диапазоне 45...55% CaO температура плавления соединений приближается к $1400^\circ C$. Получение соединений такого состава обеспечивается, прежде всего, соотношением общих концентраций алюминия и кальция.

По нашим данным, полученным в ходе экспериментов с модификаторами, содержащими только кальций или кальций и барий лишь при достижении соотношения $Ca/Al=0,10$ (рис. 2) происходит снижение загрязненности металла НВ (табл. 2) и повышается усвоение кальция на 50,0-56,0% (отн.). Повышение балла по сульфидам связано с образованием вместо сульфидов марганца, располагающихся в металле в виде строчек, более крупных, обладающих благоприятной для механических характеристик металла глобулярной формой, оксисульфидов.

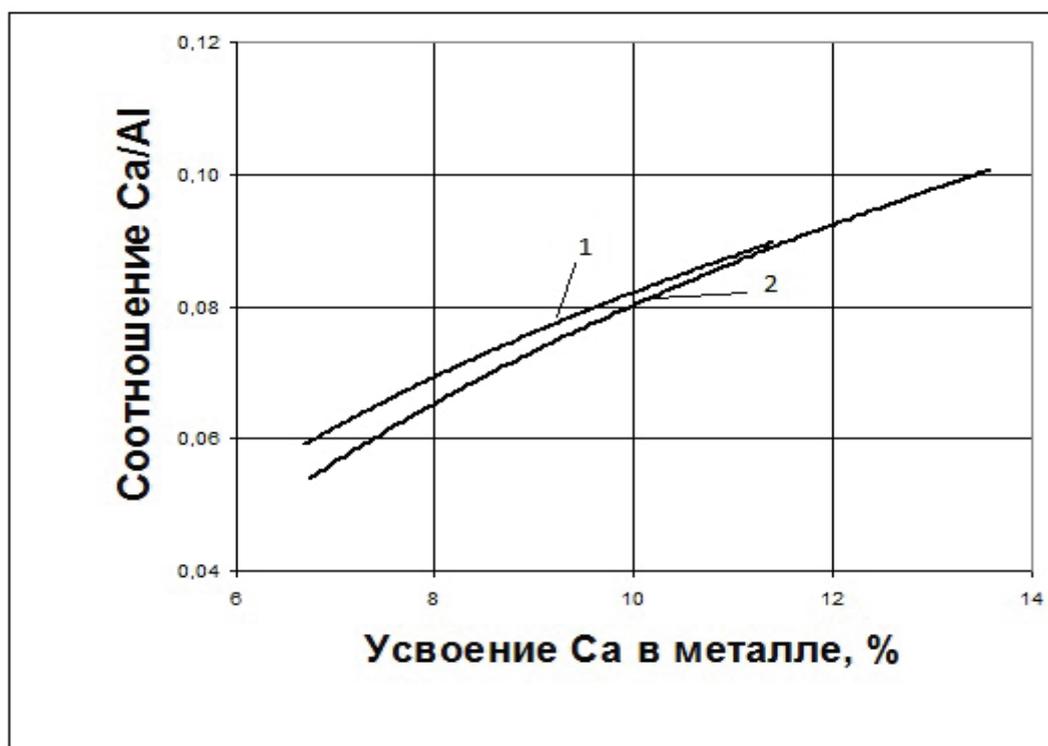


Рис. 2. Усвоение кальция в зависимости от соотношения в металле Ca/Al: 1 – СК30; 2 – сплав Si-Ca-Ba

Применение комплексных модификаторов системы Ca-Ba-Sr для обработки стали для труб марок 22-25ГЮ позволило снизить загрязненность металла хрупкими силикатами с 1,83 до 1,67 (по среднему баллу), по сульфидам – с 1,25-1,33 до 0,58 и отбраковку металла по трещинам, образующимся в районе сварного шва. На стали 40С2 удалось исключить брак по микроструктуре.

Применение комплексных микрокристаллических модификаторов с кальцием и барием в сталелитейном производстве рам боковых и балок надрессорных позволило на ОАО «Алтайвагон» повысить ударную вязкость при испытании образцов с острым надрезом (KCV⁶⁰) на 49,7% (табл. 3).

Таблица 2. Оценка загрязненности стали 09Г2С неметаллическими включениями (лист 12-50 мм)

| Вариант технологии | Загрязненность металла неметаллическими включениями. балл | | | | |
|----------------------------|---|-------------------|--------------------|----------------------------|----------|
| | Оксиды точечные | Оксиды строчечные | Нитриды строчечные | Силикаты недеформирующиеся | Сульфиды |
| Обработка металла Ca-Si | 1,22 | 0,87 | 0,33 | 0,78 | 0,56 |
| Обработка металла Ca-Ba-Si | 1,17 | 0,58 | 0,08 | 0,58 | 1,00 |

Для получения опытных данных были обработаны результаты более 100 плавов.

Таблица 3. Результаты сравнительных испытаний модификаторов на Алтайвагонзаводе

| Тип модификатора | Содержание кальция в металле, ppm | Ударная вязкость, KCV ⁶⁰ , кДж/м ² |
|------------------|-----------------------------------|--|
| FeCa | 16,7 | 177 |
| Fe-Si-Ca-Ba | 17,1 | 265 |
| Fe-Si-Ca-Ba-Sr | 19,8 | 290 |

Для получения опытных данных были обработаны результаты более 100 плавов.

Введение сплава со стронцием приводило к дальнейшему повышению ударной вязкости на 9,4%.

Исследование НВ проведено на подготовленном металлографическом шлифе с помощью сканирующего электронного микроскопа «Tescan Vega», оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA X-Max-50. Используемый метод позволяет визуализировать структуру исследуемого объекта и по рентгеновскому спектру провести локальный элементный анализ структурных составляющих с разрешением порядка 1 мкм (рис. 3).

Центральной частью НВ представляла собой оксиды алюминия (спектр 3), периферийная – сульфиды марганца и кальция, в отдельных неметаллических включениях в зоне локализации сульфидов обнаружено присутствие стронция с максимальным локальным содержанием до 7,4 % масс. (спектр 1).

Таким образом, стронций и барий не только участвуют в раскислении и модифицировании стали, но вследствие их повышенной реакционной способности обеспечивают защиту кальция, причем в этом отношении наиболее эффективен, по-видимому, стронций, поскольку он обладает в газообразном состоянии (см. табл. 1) большой контактной поверхностью с жидким металлом. Значительное повышение ударной вязкости стали при использовании сплава Fe-Si-Ca-Ba-Sr (см. табл. 3) позволяет предположить, что наряду с раскислением кальций играет роль микролегирующего элемента.

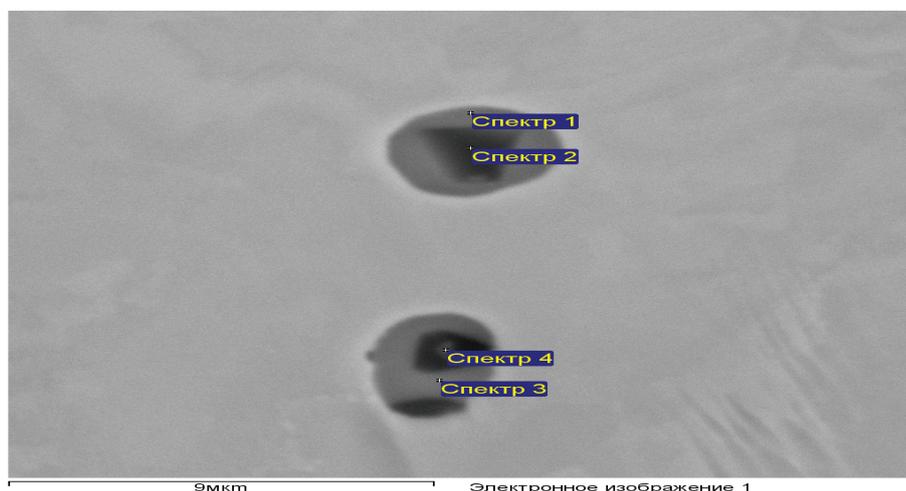


Рис. 3. Структура неметаллических включений, содержащих стронций

| Спектр | O | Mg | Al | Si | S | Ca | Mn | Fe | Sr |
|----------|------|------|------|-----|------|------|-----|------|-----|
| Спектр 1 | 7,1 | 2,4 | 9,9 | 1,1 | 19,8 | 18,5 | 3,7 | 30,2 | 7,4 |
| Спектр 2 | 26,1 | 9,6 | 26,8 | 0,4 | 2,9 | 3,1 | 2,2 | 27,7 | 1,2 |
| Спектр 3 | 7,4 | 2,5 | 10,4 | 1,8 | 13,8 | 13,0 | 3,6 | 41,7 | 5,7 |
| Спектр 4 | 40,6 | 11,0 | 30,6 | 0,4 | 1,8 | 3,0 | 2,4 | 9,9 | 0,2 |

Положительный эффект обработки стали комплексными сплавами с кальцием, барием стронцием объясняется глубоким раскислением стали, благоприятными условиями образования и удаления из металлического расплава оксидных соединений, а также упрочняющим воздействием кальция на кристаллизующийся металл [12].

Рост ударной вязкости при испытании образцов с острым надрезом (KCV⁶⁰) можно объяснить действием ряда факторов:

1. высокой поверхностной активностью бария и стронция в металлическом расплаве.
2. зародышевой ролью образующихся соединений, содержащих ЩЗМ.

Например, образующиеся тугоплавкие сернистые соединения кальция, стронция и бария могут играть роль подложек, уменьшающих работу образования зародыша твердой фазы, а

также инициирующих кристаллизацию стали и приводящих к перераспределению включений в дендритной структуре в сторону увеличения их количества в осях;

3. глубоким раскислением стали вследствие благоприятных условий образования и удаления из металлического расплава оксидных соединений, содержащих барий и стронций.

ВЫВОДЫ

1. При одном и том же расходе кальция применение сплава Si-Ca-Ba вместо СК30 для обработки стали трубного сортамента позволяет на 10-15% повысить содержание кальция в металле. Усвоение кальция при этом повышается на 50,0-55,0% (отн.).

2. Показано, что рафинирование и модифицирование стали транспортного назначения комплексными сплавами системы Fe-Si-Ca-Ba и Fe-Si-Ca-Ba-Sr обеспечивает повышение ударной вязкости литого металла (рамы боковые и балки надрессорные), соответственно, на 49,7% и 63,8%.

3. Повышение механических характеристик стали связано с уменьшением количества в ней неметаллических включений вследствие благоприятных условий удаления металлического расплава барий и – стронцийсодержащих оксидных соединений.

Библиографический список

1. Эмсли Дж. Элементы: пер. с англ.- М.: Мир, 1993.-256 с.
2. Агеев Ю.А. Исследование растворимости ЦЗМ в жидком железе и сплавах / Ю.А. Агеев, С.А. Арчугов // Журнал физической химии. 1985. Т.IX. №4. С.838-841.
3. Рябчиков И.В. Сравнительная раскислительная и модифицирующая способность магния и щелочноземельных элементов при внепечной обработке стали / И.В. Рябчиков, А.Ю. Ахмадеев, Т.В. Рогожина, В.А.Голубцов // Сталь. 2008. № 12. С.51-54.
4. Чернов В.С. О механизме модифицирования металлов / В.С. Чернов, Ф.И. Бусол // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 1975.№2. С.71-75.
5. Рябчиков И.В. Кремнистые ферросплавы и модификаторы нового поколения. Производство и применение / И.В. Рябчиков, В.Г. Мизин, В.В. Андреев. Челябинск: Изд-во Челяб гос ун-та, 2013. 295с.
6. Бьенвеню И. Раскисление и десульфурация щелочноземельными металлами / И. Бьенвеню, Дж. Фрич, К. Гателье и др. // Пер. с франц. М.:1979, С.84.
7. Рябчиков И.В. Металлургические способы улучшения эксплуатационных свойств российских рельсов./ И.В. Рябчиков, А.Ю. Ахмадеев, В.В. Андреев// Сталь.2011.№1.С.25-27.
8. Yufang SHI. Experimental Study on Deoxidation of Barium and Barium Alloy/ Yufang SHI, Boring CHEN, Jie FU, Tack EL Gammal. // J. Mater. Sci. Techol. 1999. V.15.N5.P.400-415.
9. Дюдкин Д.А. Внепечная обработка расплава порошковыми проволоками./ Д.А. Дюдкин, С.Ю. Бать, С.Е. Гринберг, В.В. Кисленко, В.П. Онищук// Донецк:2002. -296 с.
10. Герберт Х. Опыт работы по вдуванию порошкообразных материалов и вводу проволоки в кислородно-конвертерном цехе завода фирмы “Бритиш стил” в Лекемби./Х. Герберт, С. Джеймсон, Р. Нотмен // Iron making and Steelmaking. 1987. V. 14. P. 10-16. (Пер. ин-та “Черметинформация” № 16439).
11. Федоров Л.К. Исследование основных дефектов структуры непрерывнолитых заготовок ванадийсодержащей рельсовой стали./ Л.К. Федоров, А.В. Куклев, В.И. Ильин и др // Электрометаллургия. 2000. №11. С.8-15.
12. Ершов Г.С. Структурообразование и формирование свойств сталей и сплавов / Г.С. Ершов, Л.А.. Позняк -К.: Наукова Думка, 1993. -386с.