

ПОДГОТОВКА РАСПЛАВА ЧУГУНА К МОДИФИЦИРОВАНИЮ ПУТЕМ РАФИНИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ В ПЕЧИ

А. В. КАЛЯСКИН¹, аспирант, 155@nppgroup.ru; Б. А. КУЛАКОВ¹, д-р техн. наук, профессор кафедры «Пирометаллургические и литейные технологии», kulakovba@susu.ru; А. А. ТОКАРЕВ¹, аспирант, 151@nppgroup.ru; И. В. БАКИН², канд. техн. наук, начальник отдела научно-технического развития, igor.npp.bakin@gmail.com (¹ Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Россия, г. Челябинск; ² ООО «Центр исследований и разработок «НПП», ООО НПП Технология, Россия, г. Челябинск)

Аннотация. Вопросы рафинирования чугуна остаются актуальными и в современных производственных условиях литейного производства. При производстве высокопрочного чугуна (ВЧ) и чугуна с вермикулярным графитом (ЧВГ) с требуемой микроструктурой и механическими свойствами одним из важных условий является контроль содержания серы в расплаве чугуна. Повышенное содержание серы (свыше 0,02 %) может дестабилизировать процесс производства отливок из ВЧ и ЧВГ, снизить эффективность модифицирования. Дополнительным фактором, снижающим эффективность модифицирования, чаще всего неконтролируемым и неучитываемым в литейном производстве, является окисленность чугуна, которая составляет в среднем от 1200–1600 ppb в зависимости от применяемых при выплавке чугуна шихтовых материалов. В связи с этим при производстве отливок из ВЧ важен этап предварительной подготовки металла в печи, заключающийся в рафинировании от серы, кислорода. Чугунолитейные предприятия в большинстве случаев не имеют возможности устанавливать современное оборудование для рафинирования металла по причине его дороговизны. В этом случае, помимо существующих традиционных способов рафинирования, интересно применение специально разработанных составов комплексных материалов и модификаторов, совершенствование методов их ввода в жидкий металл. Представлен возможный вариант предварительной подготовки чугуна к последующему модифицированию. Предложены альтернативный материал и технология его ввода для рафинирования чугуна в индукционных, дуговых и ваграночных печах. Комплексный брикетированный материал Refloy®F на основе ферросилиция ФС45 имеет в своем составе такие активные элементы, как щелочно- и редкоземельные металлы. Приведены химический состав брикета Refloy®F и механизм его воздействия на расплав чугуна, приведен практический опыт его применения. Представлены технология ввода брикетов в зависимости от используемого плавильного агрегата, его расходные характеристики, результаты снижения концентрации кислорода и серы в чугуне в ходе испытаний на различных предприятиях. Показаны достоинства технологии десульфурации чугуна брикетами Refloy®F.

Ключевые слова: высокопрочный чугун, базовый металл, микроструктура, шаровидный графит, вермикулярный графит, отливка, сфероидизирующее модифицирование, графитизирующее модифицирование, модификатор.

Ссылка для цитирования: Каляскин А.В., Кулаков Б.А., Токарев А.А., Бакин И.В. Подготовка расплава чугуна к модифицированию путем рафинирующей обработки в печи // Черная металлургия. Бюллетень научной и экономической информации. 2022. Т. 78. № 6. С. 536-541.

Doi: 10.32339/0135-5910-2022-6-536-541

PREPARATION OF MOLTEN CAST IRON FOR MODIFICATION BY MEANS OF REFINING TREATMENT IN THE FURNACE

A. V. KALYASKIN¹, Postgraduate Student, 155@nppgroup.ru; B. A. KULAKOV¹, HD (Tech.), Professor of the Department of Pyrometallurgical and Foundry Technologies, kulakovba@susu.ru; A. A. TOKAREV¹, Postgraduate Student, 151@nppgroup.ru; I. V. BAKIN², PhD (Tech.), Head of the Department of Scientific and Technical Development, igor.npp.bakin@gmail.com (¹ South Ural State University (National Research University), Russia, Chelyabinsk; ² Research and Development Center NPP, NPP Technology Company, Russia, Chelyabinsk)

Abstract. Refining issues of molten metal are still actual in modern conditions of foundry. In manufacturing process of ductile and vermicular graphite iron castings with required microstructure and mechanical properties one of the essential conditions is the control of sulfur content in the base iron. Increased sulfur concentration (over 0,02%) can destabilize the production process of ductile and vermicular graphite iron castings and decrease the efficiency of modifying treatment. An additional factor reducing the efficiency of modification, which is not mostly controlled and not taken into account in foundry is oxidation of cast iron; average content is 1200–1600 ppb depending on charge materials. In this regard, in the production of ductile castings, the stage of metal pretreatment in the furnace, which consists in refining the metal from sulfur and oxygen, is important. The iron foundry factories do not often have the opportunity to buy the modern equipment for refinement of liquid metal due to its high cost. In this case, in addition to existing traditional methods of refining, it is interesting to use specially developed compositions of complex materials and modifiers, improvement of methods of their input into the liquid metal. A possible variant of metal pretreatment for subsequent modification was presented. The

complex briquetted material Refloy[®]F based on ferrosilicon FS45 has in its composition such active elements as alkaline-earth and rare-earth metals. The chemical composition of briquette Refloy[®]F and mechanism of its influence on cast iron melt was presented and practical experience of its application was provided. The technology of introducing briquettes depending on applied smelting unit, its consumption characteristics, results of reduction of oxygen and sulfur concentration in pig iron in the course of tests at different plants are presented. The advantages of iron desulfurization technology with Refloy[®]F briquettes are provided.

Keywords: ductile iron, base metal, microstructure, nodular graphite, compacted graphite, casting, nodularization treatment, graphitizing modification, modifier.

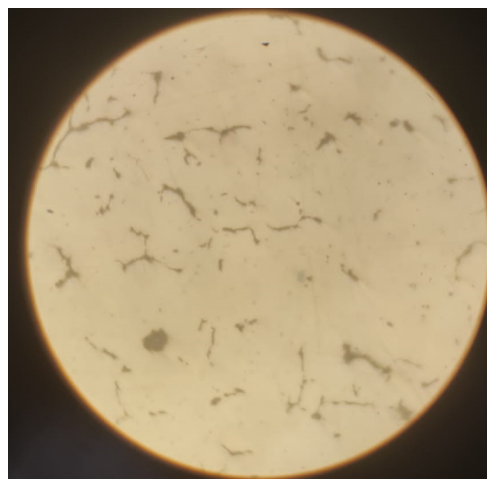
For citation: Kalyaskin A.V., Kulakov B.A., Tokarev A.A., Bakin I.V. Preparation of molten cast iron for modification by means of refining treatment in the furnace. *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoi i ekonomicheskoi informatsii = Ferrous metallurgy. Bulletin of scientific, technical and economic information*, 2022, vol. 78, no. 6, pp. 536-541. (In Russ.).

Doi: 10.32339/0135-5910-2022-6-536-541

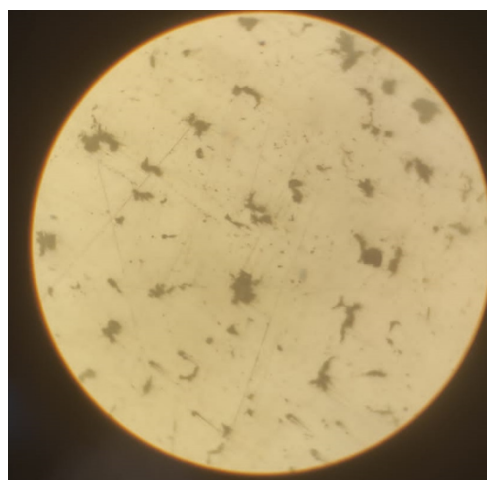
Обзор проблемы

В последнее время большое внимание уделяется процессам импортозамещения, позволяющим существенно снизить риски, связанные с политическими и логистическими затруднениями. В связи с этим совершенствование технологий производства отливок из высокопрочного чугуна (ВЧ) и чугуна с вермикулярным графитом (ЧВГ), необходимых для производства высокотехнологичных машин и механизмов, является актуальной задачей.

В процессе освоения технологии производства отливок из ВЧ или ЧВГ одним из важнейших условий эффективности процесса модифицирования является контроль химического состава базового (печного) металла, а именно содержания таких химических элементов, как сера, свинец, висмут, сурьма, мышьяк, титан, олово, алюминий [1, 2]. Эти элементы оказывают негативное воздействие на расплав чугуна при сфероидизирующей или графитизирующей обработке. Это приводит к снижению эффективности применяемого модификатора, затрудняет процесс формирования требуемой формы графита, образуются различные соединения, приводящие к дефектам микроструктуры, газовой пористости и шлаковым засорам. Например, при модифицировании чугуна магнием при содержании серы свыше 0,02 % образуется сульфид магния, снижающий эффективность модифицирования и приводящий к образованию дефектов микроструктуры чугуна, которые выражаются в наличии вермикулярного графита вместо шаровидного (рис. 1, а) (при производстве ВЧ) или несформировавшегося шаровидного графита разорванной (ШГф1) и звездообразной (ШГф2) форм (см. рис. 1, б) (вместо желаемой правильной формы ШГф5), а также в присутствии посторонних включений сульфидов и оксидов магния [3–6]. Таким образом, с целью получения требуемой микроструктуры ВЧ или ЧВГ в сочетании с необходимым комплексом механических свойств необходимо контролировать концентрацию серы в металле и в случае ее содержания свыше 0,02 % проводить его десульфурацию перед процессом сфероидизирующего модифицирования.



а



б

Рис. 1. Преимущественная форма графита — вермикулярная (а), шаровидного графита — разорванная ШГф1, звездообразная ШГф2 (б)

Fig. 1. Predominant form of graphite — vermicular (a), spherical graphite — ruptured ShGF1, star-shaped ShGF2 (b)

Содержание растворенного активного кислорода в расплавленном жидком чугуне также снижает эффективность модифицирования. Основными источниками кислорода в металле могут служить шихтовые материалы, огнеупорные ма-

териалы печей и ковшей. Согласно замерам активности кислорода, проведенным с помощью прибора E4 Celox-Lab Foundry на ряде предприятий, его содержание до модифицирования может колебаться от 850 до 1200–1300 ppb, а после модифицирования — 100–200 ppb. Столь значительное снижение окисленности металла после проведения модифицирования связано с тем, что активные элементы модификатора (магний, редкоземельные металлы) имеют высокое сродство к кислороду и сере и активно взаимодействуют с ними с образованием соответствующих сульфидов и оксидов. Таким образом, стабильность процесса модифицирования напрямую зависит от колебания содержания кислорода и серы [7].

Существуют различные способы десульфурации металла, самые распространенные из них — это десульфурация содой, кальцийсодержащими материалами (известью CaO, карбидом

кальция CaC₂) и смесями на их основе [8, 9]. Эти способы имеют известные достоинства и недостатки. Например, обработка чугуна содой сопровождается сильным газо- и пылевыведением, что негативно сказывается на рабочем персонале (раздражение слизистой организма), а также повышает износ огнеупорной футеровки ковшей и печей.

Кальцийсодержащие материалы в ходе обработки жидкого чугуна связывают серу в прочные соединения (сульфиды), которые переходят в виде сформировавшихся отдельных включений из металла в шлак. При выплавке в индукционной печи объемом 500 кг была проведена десульфурация чугуна материалом, состоящим из 80 % CaO и 20 % CaF₂. Материал вводили различными способами: в печь на зеркало металла, на дно ковша, на струю металла во время слива металла из печи в ковш. Результаты обработки чугуна приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ЧУГУНА СМЕСЬЮ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ 80 % CaO И 20 % CaF₂

TABLE 1. RESULTS OF CAST IRON TREATMENT WITH A MIXTURE OF 80% CAO AND 20% CAF₂

Номер теста	Серый чугун	Массовая доля основных элементов, %				Примечание
		C	Si	Mn	S	
1	До обработки	3,83	2,76	0,52	0,091	Материал давался на зеркало металла в печь в количестве 2,5 кг, температура металла до присадки материала — 1540 °С, температура металла после присадки материала — 1507 °С. Выдержка металла в печи — 2 мин
	После обработки	3,8	2,83	0,6	0,071	
2	До обработки	3,8	2,8	0,65	0,10	Материал давался на зеркало металла в печь в количестве 5 кг, температура металла до присадки материала — 1540 °С. Выдержка металла в печи — 2 мин
	После обработки	3,8	2,85	0,62	0,078	
3	До обработки	3,84	2,88	0,62	0,083	Присадка материала в печь на зеркало — 2,5 кг, температура металла до присадки — 1510 °С, выдержка — 3 мин. Температура металла до слива — 1540 °С (печь в режиме подогрева). Присадка материала на дно ковша — 2,5 кг, слив металла из печи. Выдержка металла в ковше — 3 мин. Температура заливки — 1410 °С
	Обработка в печи	3,64	2,91	0,63	0,065	
	Обработка в ковше	3,54	2,9	0,64	0,052	
4	До обработки	3,62	2,57	0,57	0,068	Присадка материала на струю при выпуске металла из печи в количестве 5 кг, температура металла до подачи материала — 1500 °С. Выдержка металла в ковше — 3 мин
	Обработка в ковше	3,6	2,51	0,58	0,048	

Согласно данным, представленным в табл. 1, в ходе испытаний по проведению десульфурации чугуна представленной обессеривающей смесью удалось снизить содержание серы на 0,02–0,03 % от ее исходного содержания. После присадки материала наблюдалось обильное выделение шлака.

Десульфуратор на основе CaO и CaF₂ вводили различными способами, но результат во всех случаях является примерно одинаковым. Лучший результат показан при последовательном вводе десульфуратора в печь, а затем в ковш (тест № 2). Однако данный метод ввода является более длительным по времени, так как необходимы двойной нагрев металла, выдержка

после обработки расплава, время для снятия шлака и т. д.

Наиболее эффективным и часто применяемым на практике способом снижения содержания серы и кислорода в металле остается обработка чугуна магнием. При этом существуют определенные сложности, связанные с самим процессом десульфурации. Одна из таких сложностей заключается в необходимости разделять процессы десульфурации и модифицирования, поскольку и тот и другой на практике чаще всего приходится проводить совместно в одном ковше. В этом случае стабильность получаемых результатов по механическим свойствам и микроструктуре будет зависеть напрямую от исход-

ного содержания серы в расплавленном металле, заданного количества модификатора с магнием, количества сформированных неметаллических включений и т. д. В случае использования совместного процесса десульфурации и модифицирования увеличивается вероятность образования дефектов микроструктуры.

Цель данной работы — разработка модификатора с целью рафинирования чугуна в печи во время его выплавки, а также его предварительной подготовки (путем снижения серы и кислорода) к модифицированию для производства отливок из ВЧ и ЧВГ.

Материалы и методы исследования

В качестве модификатора для проведения десульфурации металла в печи использовали брикет Refloy®F производства компании ООО НПП Технология (рис. 2).



Рис. 2. Модификатор Refloy®F

Fig. 2. Refloy®F modifier

Химический состав комплексного брикетированного модификатора Refloy®F представлен в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОМПЛЕКСНОГО БРИКЕТИРОВАННОГО МОДИФИКАТОРА REFLOY®F

TABLE 2. CHEMICAL COMPOSITION OF THE COMPLEX BRIQUETTED MODIFIER REFLOY®F

Массовая доля основных элементов, %					
Mg	Ca	Al	TRE*	Si	Fe
До 9,0	До 6,0	До 4,0	До 5,0	40–55	Ост.
* Сумма редкоземельных металлов (Ce, La).					

Согласно химическому составу, модификатор содержит щелочно- и редкоземельные элементы, которые при взаимодействии с жидким металлом в печи позволяют удалять кислород, серу и другие вредные примеси (в том числе примеси цветных металлов), содержащиеся в расплаве. Благодаря форме выпуска (брикет размерами 30×30, 30×60 мм) брикет Refloy®F может применяться при выплавке металла в различных плавильных агрегатах (дуговые и индукционные печи, вагранки).

Для оценки эффективности применения брикета Refloy®F на ряде литейных предприятий проведены серии плавов с этим комплексным брикетированным модификатором и получены данные по снижению содержания кислорода и серы в жидком чугуне.

В качестве инструментов для оценки эффективности применения брикета Refloy®F использовали спектральный анализ металла и замеры содержания кислорода прибором E4 Celox-Lab Foundry.

Результаты исследования и их обсуждение

Ниже представлен практический опыт использования брикетов Refloy®F при выплавке чугуна в различных плавильных агрегатах, описаны технология ввода и полученные результаты.

В индукционных печах. Содержание серы в печном металле до применения брикетов Refloy®F составляло 0,029–0,042 %, после — не более 0,01 %. Брикеты вводили в индукционную печь объемом 500 кг после расплавления шихтовых материалов в 2/3 печи из расчета 20 кг/т расплава, поверх брикетов подавали шихтовые материалы. Технология десульфурации позволила снизить расход порошковой проволоки на обработку металла с 8 до 6 м, т. е. на 25 %, повысила стабильность получения результатов по механическим свойствам чугуна ВЧ50.

На другом предприятии с индукционными печами и технологией кокильного литья проводили серию плавов с применением брикетов Refloy®F вместо ферросилиция ФС45. Основная цель опытной работы — снижение окисленности чугуна в печи. Брикеты Refloy®F подавали в индукционную печь после проплавления 2/3 шихты, поверх брикетов укладывали шихтовые материалы, обеспечивая тем самым прямой контакт брикетов с жидким металлом. Усвоение кремния из брикетов составило 90 %. Результаты замеров окисленности металла, выплавленного по действующей технологии с применением ферросилиция ФС45, по сравнению с металлом, выплавленным с применением брикетов Refloy®F, приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЗАМЕРОВ АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА В ЧУГУНЕ

TABLE 3. RESULTS OF MEASUREMENTS OF OXYGEN ACTIVITY IN CAST IRON

Место замера	Результаты замера активности кислорода, ppb
Стандартная технология с ФС45, замер выполнен в печи	1224,4
	1280,1
Технология с заменой ФС45 на Refloy®F, замер выполнен в печи	980,63
	965,21

Согласно данным, приведенным в табл. 3, снижение концентрации кислорода в металле составило до 25 %.

В ваграночных печах. Была произведена выплавка чугуна в вагранке с применением брикетов Refloy®F вместо ферросилиция ФС45. Расход брикетов составил 60 кг на завалку 1500 кг лома. Динамика снижения концентрации серы в чугуне с момента ввода брикетов в завалку приведена в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4. ДИНАМИКА СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СЕРЫ В ЧУГУНЕ С МОМЕНТА ВВОДА БРИКЕТОВ, %

TABLE 4. DYNAMICS OF REDUCTION OF CONCENTRATION OF SULFUR IN CAST IRON SINCE THE INTRODUCTION OF BRIQUETTES, %

Время, ч	C	Mn	Si	P	S	Cr
9:00	3,26	0,59	2,88	0,20	0,104	0,16
9:30	3,30	0,54	2,60	0,18	0,097	0,16
9:40	3,32	0,57	2,50	0,18	0,099	0,18
10:00	3,26	0,56	2,52	0,17	0,094	0,17
12:00	3,33	0,58	2,44	0,18	0,093	0,15
13:00	3,33	0,56	2,19	0,20	0,083	0,16
14:00	3,20	0,58	2,64	0,20	0,094	0,19
14:30	3,29	0,42	2,09	0,22	0,090	0,14
15:00	3,16	0,40	2,37	0,22	0,091	0,14
15:30	3,23	0,43	2,61	0,23	0,085	0,15
16:00	3,52	0,47	2,50	0,16	0,078	0,15
16:30	3,36	0,50	2,80	0,19	0,067	0,16
17:30	3,28	0,45	2,62	0,16	0,078	0,14

Согласно данным табл. 4, снижение концентрации серы в металле составило до 30 %. Усвоение кремния из брикета достигло 80 %.

В дуговых печах. Загрузку брикетов осуществляли на дно дуговой печи из расчета 20–30 кг/т расплава, поверх брикетов укладывали подготовленные шихтовые материалы. Длительный период использования брикетов позво-

лил стабилизировать технологию модифицирования металла для производства отливок из ВЧ и ЧВГ для машиностроения.

Выводы

Как показала практика, комплексный брикетированный модификатор Refloy®F может использоваться как альтернативный вариант для снижения концентрации серы и кислорода в металле во время его выплавки в индукционных, дуговых и ваграночных печах. Использование брикетов Refloy®F имеет определенные преимущества по сравнению с традиционными материалами для десульфурации металла, а именно:

- обеспечивает стабильность производства отливок из ВЧ и ЧВГ с воспроизводимыми результатами по микроструктуре и механическим свойствам с минимальным расходом модификаторов;

- может полностью заменить применяемый в ходе выплавки металла ферросилиций ФС45, так как Refloy®F сделан на основе кремния и имеет в своем составе 45 % Si;

- имеет стабильный фракционный состав в виде брикетов размерами 30×30, 60×60 мм. Форма брикета исключает сегрегацию материала внутри биг бэга во время его транспортировки, что наблюдается при транспортировке ферросилиция ФС45;

- применяется при выплавке металла в печи, что позволяет разделять процессы десульфурации и последующего сфероидизирующего модифицирования;

- снижает окисленность чугуна, что позволяет снизить расход модификатора, а также повысить стабильность технологического процесса;

- может применяться на многих плавильных агрегатах (в индукционных, дуговых, ваграночных печах).

Несмотря на универсальность рафинирующих брикетов Refloy®F, существует ограничение его применения, связанное с необходимостью использования шихтовых материалов с невысоким содержанием кремния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Справочник по чугуноному литью / Под ред. Н.Г. Гиршовича. 3-е изд., перераб. и доп. — Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1978. — 758 с.
2. Беляков А.И., Жуков А.А. Производство отливок из высокопрочного чугуна с шаровидным графитом / Под ред. А.И. Белякова. — М.: Машиностроение, 2010. — 712 с.
3. Воеводина М.А., Крушенко Г.Г. К вопросу о «черных пятнах» в чугуне с шаровидным графитом // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М.Ф. Решетнева. 2011. № 4 (37). С. 160–163.
4. Писаренко Л.З., Лукашевич С.В., Филипчик В.К. и др. Получение высокопрочного чугуна из вагранки // Литье и металлургия. 2007. № 1 (41). С. 170–172.
5. Knustad O. Metallurgical defects in the casting of nodular iron // Литейщик России. 2011. № 5. С. 20–23.
6. Olsen S.O., Hartung C. Magnesium adoption in production of high duty cast iron // Литейщик России. 2011. № 1. С. 20–23.
7. Каляскин А.В., Токарев А.А., Кулаков Б.А., Бакин И.В. Повышение эффективности обработки железоуглеродистых расплавов порошковой проволокой // Литейщик России. 2022. № 3. С. 26–30.
8. Дюдкин Д.А., Кисиленко В.В. Производство стали. Т. 2. Внепечная обработка жидкого чугуна. — М.: Теплотехник, 2008. — 202 с.
9. Воронова Н.А. Десульфурация чугуна магнием. — М.: Металлургия, 1980. — 240 с.

Поступила 20 мая 2022 г.

REFERENCES

1. *Spravochnik po chugunnomu lit'yu* [Handbook on iron castings]. Leningrad: Mashinostroenie. Leningr. otd-nie, 1978, 758 p. (In Russ.).
2. Belyakov A.I., Zhukov A.A. *Proizvodstvo otlivok iz vysokoprochnogo chuguna s sharovidnym grafitom* [Production of castings from high-strength ductile cast iron]. Moscow: Mashinostroenie, 2010, 712 p. (In Russ.).
3. Voevodina M.A., Krushenko G.G. On the issue of “black spots” in cast iron with spheroidal graphite. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta im. akademika M.F. Reshetneva*, 2011, no. 4 (37), pp. 160–163. (In Russ.).
4. Pisarenko L.Z., Lukashevich S.V., Filipchik V.K. etc. Making high-strength pig iron in the cupola. *Lit'e i metallurgiya*, 2007, no. 1 (41), pp. 170–172. (In Russ.).
5. Knustad O. Metallurgical defects in the casting of nodular iron. *Liteishchik Rossii*, 2011, no. 5, pp. 20–23. (In Russ.).
6. Olsen S.O., Hartung C. Magnesium adoption in production of high duty cast iron. *Liteishchik Rossii*, 2011, no. 1, pp. 20–23. (In Russ.).
7. Kalyaskin A.V., Tokarev A.A., Kulakov B.A., Bakin I.V. Improvement of the efficiency of iron-carbon melts processing with flux-cored wire. *Liteishchik Rossii*, 2022, no. 3, pp. 26–30. (In Russ.).
8. Dyudkin D.A., Kisilenko V.V. *Proizvodstvo stali. T. 2. Vnepechnaya obrabotka zhidkogo chuguna* [Production of Steel. Vol. 2. Out-of-Furnace Processing of Molten Iron]. Moscow: Teplotekhnika, 2008, 202 p. (In Russ.).
9. Voronova N.A. *Desul'furatsiya chuguna magniem* [Desulfurization of cast iron with magnesium]. Moscow: Metallurgiya, 1980, 240 p. (In Russ.).

Received May 20, 2022