

УДК 621.746.58:669.15.194.412

Ю. Я. Скок

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА КРУПНЫХ СТАЛЬНЫХ СЛИТКОВ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ КОМПЛЕКСНЫМИ СПЛАВАМИ С КАЛЬЦИЕМ И РЗМ

Изучено влияние различных составов силикомишметалла с кальцием на природу и количество неметаллических включений в крупных слитках, а также свойства модифицированной конструкционной стали.

Ключевые слова: модифицирование, микролегирование, химическая неоднородность, неметаллическое включение, пластичность.

Досліджено вплив різного складу сілікомішметаллу з кальцієм на природу та кількість неметалевих включень в крупних зливках і властивості модифікованої конструкційної сталі. Показано, що модифікація сталі сілікомішметалом підвищує холодостійкість, зменшує чуттєвість сталі до старіння і може бути альтернативою до глибокого рафінування.

Ключові слова: модифікування, мікролегування, хімічна неоднорідність, неметалева включення, пластичність.

The influence of the various silicon misch metal and calcium compounds on the nature and quantity of nonmetallic impurities in the large ingots was studied. Also properties of the modified constructional steel were examined.

Keywords: modification, microalloying, chemical heterogeneity, nonmetallic impurity, plasticity.

Сповышением единичной мощности энергоагрегатов увеличиваются масса и габаритные размеры применяемых деталей, а следовательно, и масса слитков.

Известно, что с увеличением массы слитка развиваются дендритная и зональная ликвации, ухудшается макроструктура, укрупняются неметаллические включения и скапливаются в ликвационных зонах слитка, снижается стабильность механических свойств по сечению поковки.

Для уменьшения развития перечисленных дефектов используют различные способы повышения качества крупных стальных слитков, которые можно условно

разделить на четыре группы: применение чистой шихты и различных методов рафинирования стали; влияние затвердевания слитка на теплофизические условия; воздействие внешних силовых полей на затвердевающий слиток; микролегирование и модифицирование.

Одним из перспективных и сравнительно экономных способов повышения качества стали является модифицирование комплексными сплавами, содержащими редкоземельные (РЗМ) и щелочноземельные (ЩЗМ) металлы [1].

Применение РЗМ в виде ферроцерия или мишметалла для модифицирования стали приводит к образованию цериевой неоднородности («черные» или «рыжие» пятна), представляющей скопление оксисульфидов РЗМ в столбчатой зоне слитка и зоне конуса осаждения.

В работе приведены результаты исследований по влиянию модифицирования комплексными сплавами типа силикомишметалл на качество крупных кузнечных слитков легко легированной стали массой 20,1-160 т*. Испытывали силикомишметалл различного состава: Сиитмиш, ФСМИ, Сцемиш [2].

Содержание основных компонентов следующее (%): РЗМ – 9,1-41,5; кремний – 37,0-55,1; алюминий – 4,9-8,2; кальций – 1,33-7,5; магний – 0,26-3,3; железо – остальное.

Испытание эффективности модифицирования проводили на стали марок 10ГН2МФА, 16ГНМА, 25ХЗМФА, 20ГС, 20ГСН, 22ХЗМ и 15Х2МФА.

Сталь выплавляли по действующей технологии в мартеновской печи (основной или кислой), а также на установке внепечного рафинирования и вакуумирования (УВРВ) по методу ASEA-SKF. Масса плавов составляла 130-140 т. На мартеновской печи модификаторы вводили в ковш после присадки всех раскислителей и выпуска примерно половины плавки, на УВРВ – в металлических банках на штанге методом погружения. Слитки из модифицированной стали и аналогичные из контрольной проходили технологический цикл обработки. Для оценки качества металла собрали данные сдаточного контроля по макроструктуре, ультразвуковому контролю, механическим свойствам, а также сведения по ковке. Для проведения специальных испытаний отбирали дополнительные пробы, на которых изучали макроструктуру, распределение по размерам неметаллических включений методом «Л» (ГОСТ 1778-70), исследовали природу и состав неметаллических включений металлографическим и микрорентгеноспектральными методами, определяли содержание газов, изучали пластичность слитка при температуре горячей пластической деформации и вблизи солидуса, определяли работу развития трещины в широком температурном диапазоне.

Испытания показали, что различные марки силикомишметалла при близком химическом составе дают приблизительно одинаковые результаты.

В результате проведенных исследований установили, что оптимальным комплексным сплавом применительно к крупным стальным слиткам является силикомишметалл следующего химического состава (%): РЗМ – 20-30; кремний – 30-45; алюминий – 3-5; кальций – 4-6; магний – 1,0-1,5; железо – остальное.

Модифицирование стали силикомишметаллом оптимального состава необходимо рассматривать как эффективное средство снижения химической неоднородности и улучшения макроструктуры, изменения состава, измельчения и улучшения распределения неметаллических включений, повышения хладостойкости стали, увеличения работы распространения трещины. Благоприятные изменения структуры слитка и свойств стали происходят при определенном соотношении активных элементов модификатора (РЗМ, кальция) и вредных примесей стали (серы, кислорода).

*В работе принимали участие В. Е. Ключарев, Г. А. Лубенец, З. Л. Козлова

Кристаллизация и структурообразование сплавов

Для гарантированного повышения химической однородности крупного слитка и улучшения макроструктуры заготовок необходимо отношение $P3M/S \geq 2$ [3]. Это достигается введением в сталь модификатора в количестве 1,5-2,0 кг/т (из расчета не менее 0,5 кг P3M на 1 т стали).

При недостаточном количестве введенного в сталь комплексного сплава результаты модифицирования получаются нестабильными. При расходе модификатора 2,0-2,5 кг/т (0,6-0,7 кг P3M на 1 т стали) химическая неоднородность снижается на 1,5-2,0 балла по шкале НКМЗ. При использовании комплексных сплавов с содержанием P3M > 35 % и при расходе модификатора в количестве > 2 кг/т сталь хуже разливается из-за затягивания стакана в разливочном ковше.

Измельчение неметаллических включений, изменение природы и улучшение распределения их в слитке происходят в том случае, если активные элементы модификатора (P3M и кальций) входят в состав включений. P3M и кальций в процессе кристаллизации модифицированной стали вследствие малого коэффициента распределения ($K < 0,01$) выделяются из поверхности растущих кристаллов с образованием твердых соединений. Частицы твердых фаз захватываются растущими кристаллами. Равномерное распределение ликвирующих элементов (в первую очередь, серы) в микромасштабе кристаллов приводит к повышению химической однородности в крупном слитке.

Известно, что критическая скорость роста кристаллов, необходимая для захвата твердых частиц, составляет 10^{-5} см/мин, то есть намного меньше скорости роста кристаллов в центральных зонах крупного слитка. Таким образом, для равномерного распределения включений в слитке задача сводится к получению их в твердом виде в идеальном случае перед фронтом растущих кристаллов.

При введении в сталь небольших количеств комплексных сплавов (около 1 кг/т) активные элементы модификатора приводят к изменению состава оксидной фазы, то есть вызывают более глубокое раскисление стали. Характерными типами неметаллических включений в стали, модифицированной по оптимальному варианту, являются дисперсные глобулярные оксиды в сульфидных оболочках. В результате модифицирования происходит количественное перераспределение природы неметаллических фаз: количество сульфидов уменьшается в 2-5 раз, а количество оксисульфидов повышается.

На рис. 1 приведено усредненное (десять слитков) распределение загрязненности неметаллическими включениями стали 16ГНМА по размерным группам в зависимости от количества введенного сплава Сиитмиш. Содержание неметаллических включений определяли в пробах от листов толщиной 120 мм, изготовленных из слитков массой 20,1-33,9 т. С повышением количества модификатора максимальный индекс загрязненности оксисульфидными включениями (типичный размер оксисульфидов) сдвигается в сторону меньших размеров, поэтому обработку комплексными сплавами следует рассматривать как рациональное модифицирование.

Мелкие (до 5 мкм) равномерно распределенные включения не оказывают отрицательного влияния на качество стали. Исследования показали, что модифицирование стали комплексными сплавами оказывает небольшое влияние на механические свойства при комнатной температуре. При одинаковой прочности и комнатной температуре в модифицированной стали наблюдается тенденция к повышению пластичности и ударной вязкости, при этом повышается стабильность свойств поковок. Наибольшее положительное влияние модифицирование оказывает на ударную вязкость при отрицательных температурах, переходную температуру хрупкости, а также на чувствительность стали к старению. Ударная вязкость стали 16ГНМА в результате деформационного старения снижается на 20-40 %, модифицированной – лишь на 5-15 %.

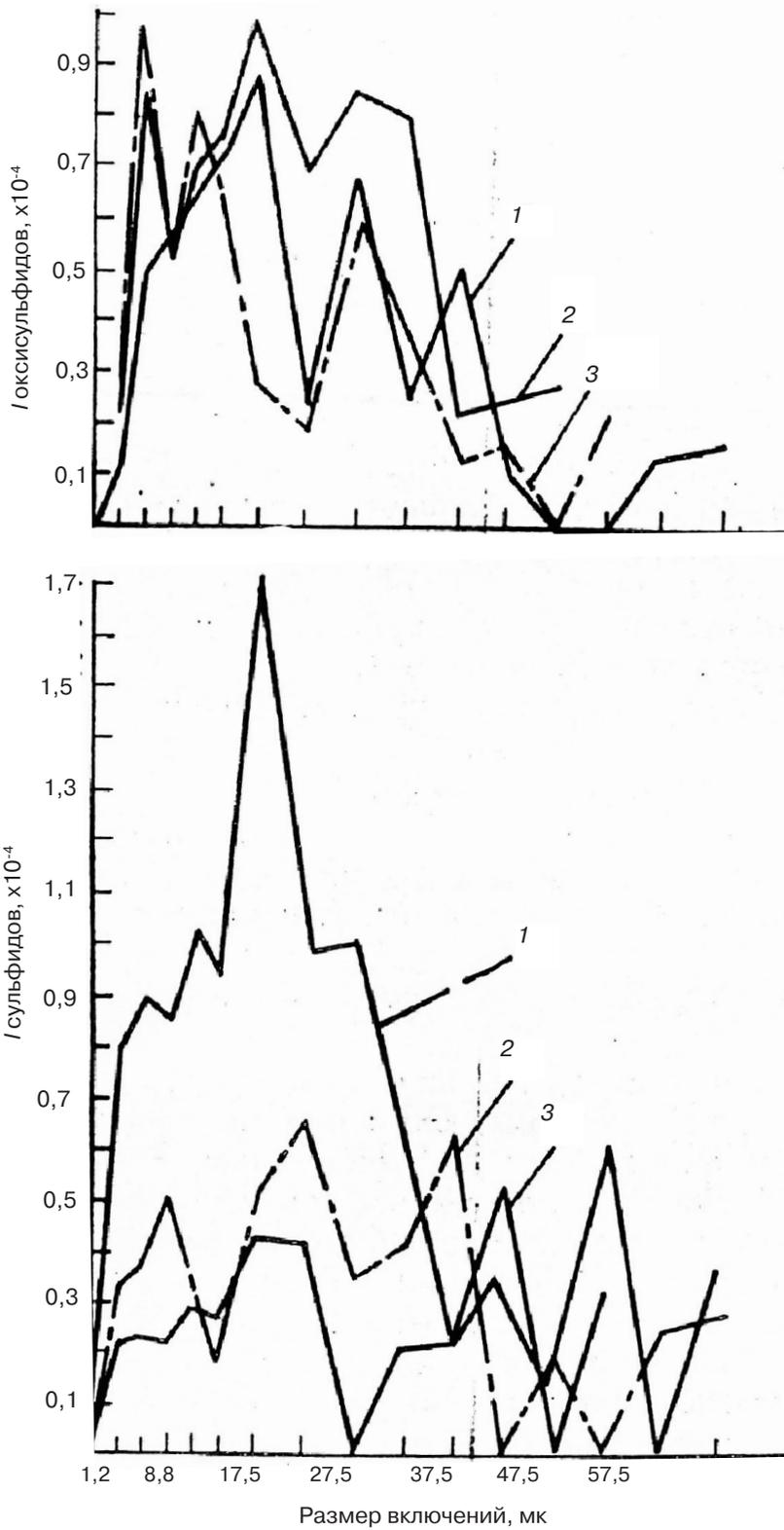


Рис. 1. Влияние модифицирования сплавом Сиитмиш на загрязненность стали 16ГНМА неметаллическими включениями: 1 – контрольная; 2 – модифицированная 1,4 кг/т; 3 – модифицированная 2 кг/т

Кристаллизация и структурообразование сплавов

Переходная температура хрупкости, среди которых главными являются: содержание примесей (газы и другие элементы, образующие твердые растворы внедрения), тип, количество, размеры и распределение неметаллических включений, однородность структуры, дисперсность структурных составляющих и др. Модифицирование практически не оказывает влияния на содержание водорода и азота в сталях, а также кислорода в раскисленной стали почти не меняется.

Модифицирование влияет на природу, размеры и распределение неметаллических включений в стали. Переходная температура хрупкости снижается, в результате модифицирования смещается в сторону отрицательных температур на 15-30 °С. Переходная температура хрупкости уменьшается с увеличением количества вводимого модификатора. При этом уменьшается разброс значений $t_{ко}$.

В настоящее время получили распространение методы испытаний ударных образцов с заранее нанесенной трещиной (ГОСТ 9454-78), в которых характеристикой чувствительности к хрупкому разрушению принята работа распространения трещины КСТ. Уровень КСТ характеризует запас работоспособности изделий с дефектом. Испытания показали (рис. 2), что основная мартовенская сталь 10ГН2МФА, моди-

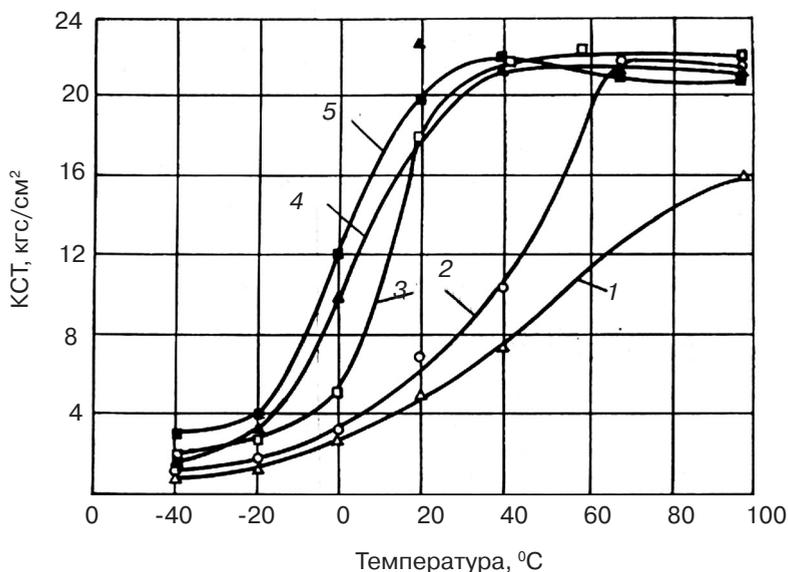


Рис. 2. Зависимость работы распространения трещины в стали 10ГН2МФА от температуры: 1 – контрольная; Сииитмиш: 2 – 1,13 кг/т; 3 – 1,59 кг/т; 4 – 1,87 кг/т; 5 – обработанная на УВРВ

фицированная по оптимальному варианту, по работе распространения трещины приближается к стали, обработанной на установке УВРВ и модифицированной мишметаллом в количестве 1 кг/т.

Выводы

- Модифицирование конструкционной стали силикомишметаллом с кальцием и РЗМ приводит к более глубокому раскислению металла.
- Содержание неметаллических включений и химическая неоднородность крупных слитков снижаются на 1,5-2,0 балла.
- Повышается хладостойкость и снижается чувствительность модифицированной стали к старению.



Список литературы

1. Сплавы редкоземельных металлов / Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, И. В. Буров и др. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 267 с.
2. Ключарев В. Е., Скок Ю. Я. Перспективные материалы и технологические процессы в энергостроении: Реферативный сборник. – М.: НИИИнформэнергомаш, 1981. – С. 3-8.
3. Критерии для равномерного распределения сульфидов РЗЭ при кристаллизации больших слитков высокопрочной листовой стал / А. Еджима, Т. Эмми, К. Сузуки и др. //Процессы раскисления и образования неметаллических включений в стали. – М.: Наука, 1977. – С. 108-127.

Поступила 24.10.2012

УДК 669.017.16: 537.528

**В. Н. Цуркин, А. В. Синчук, Н. А. Федченко,
Kyung-Hyun Kim***

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Николаев

*Корейский институт материаловедения, Чангвон

СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ ФОСФОРА И ЭЛЕКТРОГИДРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЗАЭВТЕКТИЧЕСКОГО СИЛУМИНА А390

Исследованы включения первичного кремния и механические свойства заэвтектического силумина А390 после модифицирования фосфором в количестве 0,03-0,07 %, а также после дополнительной электрогидроимпульсной обработки (ЭГИО) расплава. За счет такого комплексирования предел прочности сплава увеличивается до 209 МПа, а относительное удлинение – до 1,2 %. Методом «стоп-закалки» в температурном интервале 800-574 °С показано, что механизмы ограничения роста структурных составляющих сплава закладываются ЭГИО на стадии жидкого состояния.

Ключевые слова: заэвтектический силумин, первичный кремний, модифицирование, электрогидроимпульсная обработка, метод «стоп-закалка».

Досліджено включення первинного кремнію та механічні властивості заевтектичного силуміну А390 після модифікування фосфором в кількості 0,03-0,07 %, а також після додаткової електрогідроімпульсної обробки (ЕГІО) розплаву. Шляхом такого комплексування між міцності