

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВЫПЛАВКЕ И ФОРМИРОВАНИИ ОТЛИВОК ИЗ ЖАРОПРОЧНОЙ СТАЛИ

П. Э. РАТНИКОВ, канд. техн. наук, **Г. А. РУМЯНЦЕВА**, канд. техн. наук, **П. А. ЕРОШЕНКО**

Белорусский национальный технический университет

Проведена оценка физико-химических процессов, протекающих при плавке жаропрочных сталей в индукционных тигельных печах с кислот футеровкой и формировании отливок в разовых литейных формах. Даны рекомендации по уменьшению дефектов из-за пленообразования, включающие тщательное раскисление расплава перед заливкой и поддержание в стали содержания титана на нижнем, а марганца – на верхнем допустимом уровне.

Ключевые слова: выплавка жаропрочных сталей, химические реакции в системе «металл–плена–атмосфера–литейная форма», раскисление хромоникелевых сталей.

PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES IN THE SMELTING AND FORMATION OF CASTINGS FROM HEAT-RESISTANT STEEL

P. E. RATNIKOV, Ph. D. in Technical Sciences, **G. A. RUMYANTSEVA**, Ph. D. in Technical Sciences, **P. A. YAROSHENKO**
Belarusian National Technical University

An assessment of the physicochemical processes occurring during the melting of heat-resistant steels in induction crucible furnaces with acid lining and the formation of castings in single casting molds was carried out. Recommendations are given to reduce defects due to foaming, including thoroughly deoxidation of the melt before pouring and maintaining the titanium content in the steel at the lower and manganese at the upper permissible level.

Keywords: smelting of heat-resistant steels, chemical reactions in the "metal–captive–atmosphere–casting mold" system, deoxidation of chromium-nickel steels.

К числу наиболее сложных в изготовлении серийных отливок относится оснастка из жаропрочной аустенитной стали в виде корзин, поддонов, лент соединения, радиационных труб, колосниковых решеток. Тяжелые условия эксплуатации оснастки, а именно: высокая (до 1000 °С) рабочая температура, резкое охлаждение, большие механические нагрузки, выдвигают в качестве основных требований к применению стали ее высокую жаропрочность и жаростойкость [1, 2]. На жаропрочность аустенитных марок стали оказывают влияние загрязнения и дефекты, приобретаемые металлом в процессе плавки, заливки литейных форм и кристаллизации расплава в них.

Для определения эффективных методов борьбы с этими дефектами проведен термодинамический анализ основных химических реакций и процессов, происходящих при формировании плены хромоникелевых сталей (на примере стали 12X18H9ТЛ).

В пленах стали 12X18H9ТЛ, залитой в разовую форму, методом микрорентгеноструктурного анализа обнаружили следующие оксиды (в порядке убывания их количества): SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MnO , Cr_2O_3 . В пленах этой стали Fe_2O_3 не обнаружены. Не подтвердилось и широко распространенное мнение, что плена формируется в основном за счет Cr_2O_3 , так как в плене содержится около 8 % Cr_2O_3 . Однако при формировании неметаллических включений в отливках Cr_2O_3 резко повышается вязкость плены и поэтому его количество имеет большое значение.

В таблице 1 приведены результаты термодинамического анализа химических реакций, протекающих в системе «металл–плена–атмосфера–литейная форма».

При анализе приняли, что в системе «металл–плена–атмосфера–литейная форма» скорость протекания процессов лимитирована скоростью диффузионного переноса реагирующих компонентов, так как при рассматриваемых температурах скорости химических реакций больше. Объем металла в сравнении с объемом плены весьма велик. Поэтому можно принять, что в процессе формирования плены состав основного объема металла не изменяется. В термодинамическом равновесии с пленой, атмосферой и формой будет находиться только поверхностный слой металла.

Таблица 1 – Результаты термодинамического анализа химических реакций в системе «металл–плена–атмосфера–литейная форма»

№ реакции	$\Delta G^\circ = f(t)$, кДж/моль	Температура начала реакции, °C	ΔG° , кДж/моль для t , °C			
			1400	1500	1600	1700
1. $\frac{1}{2} \{O_2\} = [O]$	-116,94 - 0,0024 t	-	-120,9	-121,2	-121,4	-121,7
2. $[Fe] + [O] = (FeO)$	-121 + 0,052 t	-	-34,0	-28,8	-23,6	-18,4
3. $2[Cr] + 3[O] = Cr_2O_3$ (ТВ)	-1513,8 + 0,75 t	1745	-258,9	-184,0	-109,0	-34,0
4. $[Ti] + 2[O] = TiO_2$ (ТВ)	-588,74 + 0,198 t	-	-257,4	-237,7	-217,9	-198,0
5. $[Mn] + [O] = (MnO)$	-244,7 + 0,1097 t	1972	-62,3	-51,4	-40,5	-29,6
6. $[Si] + 2[O] = (SiO_2)$	-533,7 + 0,19697 t	-	-204,2	-184,5	-164,9	-145,2
7. $2[Al] + 3[O] = (Al_2O_3)$	-1581,99 + 0,65057 t	-	-493,7	-428,6	-363,6	-289,5
8. $SiO_2(TB) + [C] = [Si] + 2CO_{(r)}$	612,5 - 0,3377 t	1544	48,7	15,0	-8,7	-52,4
9. $SiO_2(TB) + 2[Fe] = [Si] + 2(FeO)$	349,0 - 0,20367 t	1441	-8,4	-11,9	-32,3	-52,7
10. $SiO_2(TB) + 2[Mn] = [Si] + 2(MnO)$	134,0 - 0,1297 t	766	-81,8	-94,7	-107,6	-120,5
11. $\frac{2}{3}Cr_2O_3 + 2C = \frac{4}{3}Cr + CO$	545,71 - 0,360537 t	1240	-57,4	-93,5	-129,5	-166,5
12. $2Cr_2O_3 + 3Si = 4Cr + 3SiO_2$	-189,023 + 0,038347 t	-	-124,9	-121,0	-117,2	-113,3

Рассмотрено около 50 реакций, возможных при раскислении и заливке стали 12Х18Н9ТЛ в формы на кварцевой основе. В таблице 1 выделены четыре основные группы реакций (ΔG^0 – свободная энергия): реакции (1)–(4) – окисление компонентов; реакции (5)–(7) – раскисление стали; реакции (8)–(10) – восстановление кремнезема формы; реакции (11), (12) – восстановление Cr_2O_3 .

Реакции типа « $n[\text{Me}] + m(\text{FeO}) = \text{Me}_n\text{O}_m + m[\text{Fe}]$ » опущены, так как они могут быть представлены суммой приведенных в таблице реакций. Реакции, приводящие к образованию комплексов, содержащих оксиды Fe (силикатов железа, шпинелей, герцинита), характерны только для повышенных концентраций кислорода (например, при продувке ванны кислородом) и поэтому тоже опущены. Окисление Ti представлено только конечной реакцией (4), так как образование промежуточных оксидов Ti_3O_5 и Ti_2O_3 не меняет в конкретном случае картины течения процессов.

Возможные изменения хода реакций рассмотрены в пределах технологически приемлемого интервала температур (1600–1650 °С). Предполагаем, что необходимые для протекания реакций концентрации компонентов в системе могут быть достигнуты.

Растворение кислорода в железе (реакция (1)) происходит активно и практически не зависит от температуры ($\Delta G_1^0 \cong -121$ кДж/моль). Следовательно, содержание кислорода в поверхностном слое будет выше, чем в объеме металла. Основу стали составляют Fe и Cr, которые будут окисляться на свободной поверхности по реакциям (2) и (3).

Приравнивая свободную энергию реакций (2) и (3) $\Delta G_2^0 = \Delta G_3^0$, найдем температуру, при которой реакции 2 и 3 равновероятны: $t_{2,3} = 1722$ °С.

Следовательно, реакция окисления Cr в рассматриваемом диапазоне температур термодинамически вероятнее, чем реакция окисления Fe, что объясняет отсутствие оксидов железа в плене. Из таблицы 1 видно, что при 1500 °С и ниже даже при условии достаточной концентрации всех элементов в стали только реакции окисления Ti и Al термодинамически более вероятны, чем реакция окисления Cr. Однако оксиды этих элементов имеют высокую температуру плавления (1840 °С для TiO_2 и 2045 °С для Al_2O_3) и также, как и оксиды хрома, образуют твердую плену.

При $t > 1500$ °С по отношению к реакции (3) окисления Cr термодинамически вероятнее реакция (6) окисления Si. Но концентрация Si в стали мала (обычно $\sim 0,5$ %); он активно расходуется на раскисление в объеме металла, поэтому поверхностный слой металла, из которого SiO₂ переходит в плену, будет обеднен Si. Это подтверждается тем, что при литье конструкционных низкоуглеродистых сталей силикатные пленки не образуются. Небольшое количество SiO₂ в плене, состоящей из Cr₂O₃ и TiO₂, увеличивает ее толщину, не снижая вязкости. Наряду с реакциями окисления в рассматриваемом диапазоне температур возможно восстановление Cr₂O₃ по реакциям (11) и (12). Приравнивая последовательно $\Delta G_3^0 = \Delta G_{11}^0$, получим соответственно $t_{3,11} = 1580$ °С; $t_{3,12} = 1588$ °С. Из этого следует, что при $t > 1580$ °С термодинамически возможно восстановление Cr углеродом, а при $t > 1588$ °С – и кремнием.

В стали 12X18H9ТЛ концентрация С мала, поэтому реакция (11) не может получить развития. Ввод С в зону реакции приводит к двум отрицательным последствиям – науглероживанию поверхности отливки и поражению ее газовыми раковинами. Восстановление Cr₂O₃ кремнием, находящимся в стали, маловероятно по тем же причинам, которые были отмечены при анализе реакций (3) и (6).

При литье в формы на кварцевой основе возможным источником поставки Si в зону взаимодействия могут быть реакции (8)–(10) восстановления SiO₂ формы С, Fe, Mn.

Из таблицы 1 видно, что в технологически приемлемом интервале температур преобладание над реакцией окисления Si в процессе восстановления Cr может получить только реакция (10) восстановления Si из кремнезема формы марганцем стали. Приравнивая $\Delta G_{12}^0 = \Delta G_{10}^0$, получим $t_{12,10} = 1657$ °С.

Учитывая повышенное содержание Mn в стали 12X18H9ТЛ (до 2 %) и термодинамически большую вероятность реакции (10) восстановления Si марганцем по сравнению с реакцией (5) окисления Mn за счет растворенного кислорода, можно предположить, что при температуре в зоне реакции $t > 1657$ °С накопления Cr₂O₃ в плене не будет. Отсутствие накопления Cr₂O₃ в плене за счет восстановления их Si, в свою очередь восстановленным из SiO₂ формы Mn, хорошо согласуется с представлениями о хромовосстановительном процессе. В интервале температур от 1588 до 1657 °С тер-

модинамически возможны как реакции окисления Cr. Протекание реакций (3), (10) и (12) окисления Cr, восстановления Si марганцем и восстановления Cr_2O_3 кремнием приводит к тому, что на свободной поверхности стали образуется слой, состоящий из оксидов SiO_2 и MnO , близкий по составу родониту ($t_{\text{пл}} = 1270^\circ\text{C}$). Этот слой находится в жидком состоянии, не образует плен, предохраняет поверхность стали от дальнейшего окисления и способен без заметного повышения вязкости принять некоторое количество твердых частиц TiO_2 ($t_{\text{пл}} = 1840^\circ\text{C}$). Следовательно, содержание Mn в стали 12X18H9ТЛ для уменьшения пленообразования лучше поддерживать на верхнем пределе. Этот слой может принять также Al_2O_3 из сплава и материала формы. Образуя с SiO_2 , содержащимся в слое с избытком по отношению к составу родонита, силикат глинозема ($t_{\text{пл}} = 1487^\circ\text{C}$), Al_2O_3 находится в слое в жидком состоянии.

Наличие жидкой фазы на свободной поверхности стали 12X18H9ТЛ, залитой в формы на кварцевой основе при температуре выше порога пленообразования, подтверждается тем, что при беспокойном заполнении формы (переливы, встречные потоки, фонтанирование и т. д.) в теле отливок встречаются колонии шлаковых включений, воспринимаемые внешне как ситовидная пористость. Если при заливке стали по каким-либо причинам (прерывание струи, утечка металла из формы) температура в зоне реакций ниже порога пленообразования, то дефект имеет вид достаточно толстой (порядка 100 мкм) плены, которая образуется при повышении вязкости жидкой фазы из-за Cr_2O_3 .

Протекание реакций (3), (9), (10), (12) является причиной известного явления разъедания формы на кварцевой основе при заливке стали 12X18H9ТЛ. Кремний, восстановленный из формы, постоянно уходит из зоны реакции на восстановление Cr_2O_3 , а MnO переходит в плену, где связывается в комплекс $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$. Это обеспечивает интенсивное протекание реакций восстановления SiO_2 формы. Из реакций (3) и (10), приравнивая $\Delta G_3^0 = \Delta G_{10}^0$, получим, что наиболее опасной температурой с точки зрения разъедания кварцевой формы является $t_{3,10} = 1600^\circ\text{C}$. С понижением температуры ослабевает реакция восстановления SiO_2 , а с повышением – ослабевает реакция окисления Cr, следовательно, уменьшается интенсивность отвода Si из зоны реакции.

Это подтверждается практикой литья конкретной стали по выплавляемым моделям. В определенном температурном интервале заливки на отливках появляются ежи – мелкие иглообразные приливы. Они исчезают как при понижении, так и при повышении температуры заливки стали.

Таким образом, даже при температурах выше порога пленообразования формы на кварцевой основе будут заполняться под слоем жидких комплексов оксидов SiO_2 , MnO и Al_2O_3 с некоторым количеством твердых частиц TiO_2 .

Образование дефектов из-за плен возможно по следующим причинам. Увеличение количества твердых частиц TiO_2 до предела, при котором плена перестает течь; свободная энергия реакции окисления Ti мало изменяется в рассматриваемом интервале температур; на склонность стали к образованию дефектов от плен за счет TiO_2 будет влиять в основном содержание Ti и кислорода в стали. Накопление в плене Cr_2O_3 до предела, при котором плена перестает течь, возможно при понижении температуры ниже порога пленообразования.

Таким образом, для устранения в отливках из стали 12Х18Н9ТЛ дефектов из-за пленообразования наряду с известными рекомендациями повышенной (выше порога пленообразования) температуры заливки, высокой скорости заливки, создания вакуума или инертной атмосферы в форме необходимо:

- тщательно раскислять сталь перед заливкой, не допуская, чтобы раскисление происходило в процессе заполнения формы за счет Ti в стали;
- поддерживать в стали содержание Ti на нижнем, а Mn – на верхнем пределе;
- не допускать засоров полости формы пылью и песчинками кварцевого наполнителя при литье по выплавляемым моделям.

В качестве эффективного раскислителя целесообразно использовать обработку расплава барий-стронциевыми карбонатами типа БСК-2-УС, которые обеспечивают гомогенизацию и рафинирующее-дегазирующую обработку расплава [2, 3].

Список литературы

1. **Шабурова, Н. А.** Исследование причин разрушения жаропрочных литых поддонов / Н. А. Шабурова, А. А. Шевченко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16. – № 4. – С. 117–121.

2. **Морозов, С. С.** Повышение эксплуатационной стойкости оснастки из жаропрочной аустенитной стали обработкой барий-стронциевыми карбонатами / С. С. Морозов, А. А. Кузнецов, Д. А. Болдыров. // Сталь. – 2020. – № 4. – С. 41–43.

3. **Применение** барий-стронциевых карбонатов для обработки жаропрочных сталей / А. П. Бежок [и др.] // Литье и металлургия. – 2011. – № 3 – С. 109–114.

References

1. **Shaburova, N. A.** *Issledovanie prichin razrusheniya zharoprochnykh litykh poddonov* [Investigation of the causes of destruction of heat-resistant cast pallets] / N. A. Shaburova, A. A. Shevchenko // *Vestnik YUUrGU. Seriya "Metallurgiya" = Bulletin of SUSU. The series "Metallurgy"*. – 2016. – Vol. 16, No. 4. – P. 117–121.

2. **Morozov, S. S.** *Povyshenie ekspluatacionnoj stojkosti osnastki iz zharoprochnoj austenitnoj stali obrabotkoj barij-stronciyevymi karbonatami* [Improving the operational durability of tooling made of heat-resistant austenitic steel by processing barium-strontium carbonatites] / S. S. Morozov, A. A. Kuznetsov, D. A. Boldyrov // *Stal' = Steel*. – 2020. – No. 4. – P. 41–43.

3. **Primenenie** *barij-stronciyevyh karbonatov dlya obrabotki zharoprochnykh stalej* [Application of barium-strontium carbonates for processing heat-resistant steels] / A. P. Bezhok [et al.] // *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*. – 2011. – No. 3. – P. 109–114.

Поступила 10.11.2022

Received 10.11.2022