

венно явление выхода пузырьков газа из стали в шлак, а затем в атмосферу требуют самостоятельного исследования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Zhong L., Li Y., Wang B. et al. // Ironmaking and Steelmaking. 2008. Vol. 35. No. 6. P. 436 – 440.
- Chattopadhyay K., Hasan Isac M., M., Guthrie R.I.L. // Metallurgical and Materials Transactions B. 2010. Vol. 41. No. 1. P. 225 – 233.
- Satish Kumar D., Rajendra T., Ranjan M. // Ironmaking and Steelmaking. 2009. Vol. 36. No. 6. P. 470 – 475.
- Tassot P., Reichert N. // Revue de Metallurgie. 2010. Vol. 107. No. 5. P. 179 – 185.
- Garcia-Hernandez S., J. de Barreto J., Ramos-Banderas J., Solorio-Diaz G. // Steel Research International. 2010. Vol. 81. No. 36. P. 453 – 460.
- Cwudzinski A. // Ironmaking and Steelmaking. 2010. Vol. 37. No. 3. P. 169 – 180.
- Hou Q., Yue Q., Wang H., Zou Z., Yu A. // ISIJ International. 2008. Vol. 48. No. 6. P. 787 – 792.
- Zhang L., Taniguchi S., Matsumoto K. // Ironmaking and Steelmaking. 2002. Vol. 29. No. 5. P. 326 – 336.
- Zhang L., Taniguchi S. // International Materials Reviews. 2000. Vol. 45. No. 2. P. 59 – 82.
- Nguyen A.V., Ralston J., Schulze J. // International Journal of Mineral Processing. 1998. Vol. 53. No. 4. P. 225 – 249.
- Arcos-Gutierrez H., Barreto J., Garcia-Hernandez S., Ramos-Banderas A. // Journal of Applied Mathematics. 2012. P. 1 – 16.
- Минаев Ю.А., Яковлев В.В. Физико-химия в металлургии – М.: МИСИС, 2001. – 320 с.
- Thomas B., Huang X., Sussman R. // Metallurgical and materials Transaction B. 1994. Vol. 25. P. 527 – 547.

© 2013 г. А.Н. Смирнов, В.Г. Ефимова, А.В. Кравченко

Поступила 7 августа 2013 г.

УДК 669.14.018.8:669.112.227.1

О.К. Токовой¹, Д.В. Шабуров²

¹Южно-Уральский государственный университет
²ОАО «Челябинский металлургический комбинат»

РАЗРАБОТКА ШЛАКОВОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ АССИМИЛЯЦИИ НИТРИДОВ ТИТАНА ПРИ РАЗЛИВКЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ. СООБЩЕНИЕ 3

Аннотация. Исследована динамика изменения азота в нержавеющей аустенитной стали в процессе сталеплавильного предела. Предложена шлаковая композиция для ассимиляции включений титана из нержавеющей стали. Опытная проверка показала, что шлак системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ способен поглощать в промежуточном ковше до 14,1 % оксидов титана, уменьшая загрязненность аустенитной нержавеющей стали неметаллическими включениями.

Ключевые слова: нержавеющая сталь, азот, шлаковая система, оксиды титана, неметаллические включения.

DEVELOPMENT OF SLAG SYSTEM FOR THE ASSIMILATION OF TITANIUM NITRIDES IN AUSTENITIC STAINLESS STEEL CASTING. REPORT 3

Abstract. Investigated the dynamics of nitrogen concentration in austenitic stainless steel in steel-making process. Proposed the slag composition for assimilation of titanium containing inclusions from stainless steel. Pilot testing has shown that the slag system $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ can absorb in the tundish ladle up to 14.1 % of oxides of titanium, reducing the pollution of the austenitic stainless steel by nonmetallic inclusions.

Keywords: stainless steel, nitrogen, slag system, oxides of titanium, nonmetallic inclusions.

Запороченность листовой нержавеющей аустенитной стали 08-12Х18Н10Т поверхностными дефектами связана с выделением нитридов титана при охлаждении стали в кристаллизаторе и образованием крупных скоплений, которые вместе со шлакообразующими смесями (ШОС) формируют в кристаллизаторе конгломераты из металла и шлака – так называемые «коржи». Оставшиеся в непрерывнолите слэбе, они впоследствии при прокатке раскатываются, образуя поверхностные дефекты холоднокатаного листа.

В работе [1] представлен механизм образования этого дефекта. Как следует из изложенных представлений, предотвратить выделение нитридов титана при кристалли-

зации нержавеющей титансодержащей стали невозможно. Поэтому основным направлением уменьшения этого дефекта является создание условий, предупреждающих образование таких скоплений путем ассимиляции выделяющихся из стали нитридов титана шлаковой фазой.

Известно [2], что когда расплав покрыт слоем шлака, изменение свободной энергии твердой частицы на межфазной поверхности жидкий металл – шлаковая фаза

$$\Delta G = \sigma_{\text{т-ш}} - \sigma_{\text{ж-ш}} - \sigma_{\text{т-ж}} < 0. \quad (1)$$

Из уравнения (1) видно, что выделению твердой частицы из расплава в шлак благоприятствуют высокие

(отрицательные по знаку) значения межфазного натяжения между жидким металлическим расплавом и шлаком $\sigma_{ж-ш}$, между твердой частицей и жидким металлическим расплавом $\sigma_{т-ж}$ и минимальная величина межфазного натяжения твердая частица – жидкий шлак $\sigma_{т-ш}$.

Если твердая частица растворяется в шлаке, то тогда исчезает поверхность раздела твердая частица – шлак и, соответственно, значение $\sigma_{т-ш} \rightarrow 0$. Тогда уравнение (1) принимает форму

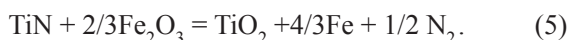
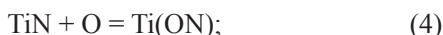
$$\Delta G = -\sigma_{ж-ш} - \sigma_{т-ж} < 0 \quad (2)$$

и ΔG достигает максимальных значений, что благоприятствует выделению твердой частицы из металла.

Таким образом, шлаковая система, в которой могут растворяться твердые неметаллические включения, способствует выделению их из расплава и очистке стали от неметаллических включений.

Как было показано [1, 3], преобладающим типом неметаллических включений в стали 08-12X18H10T являются нитриды и оксинитриды титана.

В работе [4] отмечается, что включения нитридов титана, образующиеся в сталеразливочном, промежуточном ковшах и в кристаллизаторе нестабильны и при переливе из одной емкости в другую, из-за попадания воздуха, могут переходить в оксиды титана по одной из представленных ниже схем:



Оксид титана является нестехиометрическим соединением и по данным работы [5] TiO и TiN имеют высокую обоюдную растворимость в твердом состоянии. Исследование модифицированного флюса после разлива нержавеющей стали показало наличие в нем как TiO_x , так и TiN [4]. Поэтому исходя из диаграммы состояния системы CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–TiO₂ (см. рисунок) [6], для ассимиляции неметаллических включений из такого металла можно использовать шлак следующего состава*: 40–45 % (CaO + MgO); 30–35 % SiO₂; 10–12 % Al₂O₃ с небольшим количеством флюсов (CaF₂, K₂O + Na₂O). Такие шлаки имеют температуру плавления 1350–1400 °С и в них может растворяться до 15 % TiO₂, причем при температурах разлива аустенитной стали (1460–1500 °С) шлак будет находиться в жидком состоянии, а, следовательно, будет способен ассимилировать всплывающие из металла неметаллические включения отмеченного выше состава.

Экспериментальная проверка рекомендаций была проведена на ОАО «Челябинский металлургический

Al₂O₃–CaO–SiO₂–TiO₂

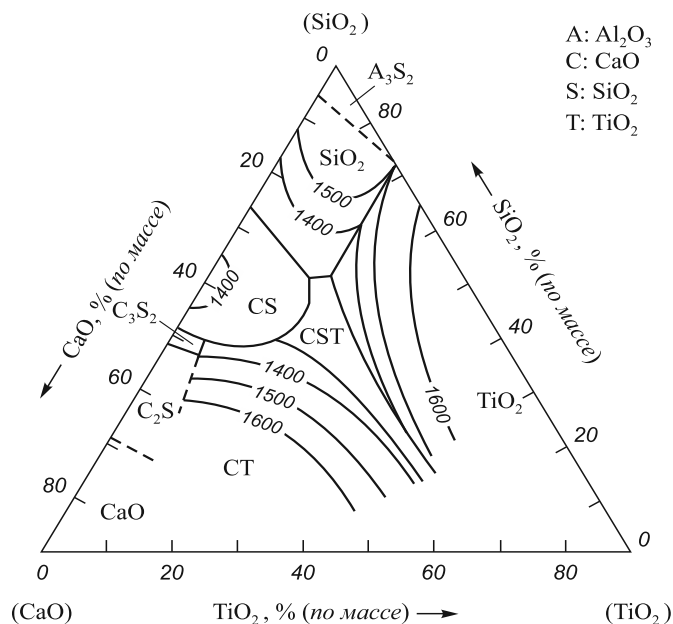


Диаграмма состояния CaO–SiO₂–TiO₂ с 10 % Al₂O₃

комбинат» при выплавке кампании из 53 плавов аустенитной нержавеющей стали 08-12X18H10T.

Опытные плавки проводили в высокоомощной дуговой электросталеплавильной печи ДСП-100М. Затем железо-хромистый расплав заливали в агрегат аргонокислородного рафинирования (АКР) и после продувки аргонокислородной смесью газов передавали на агрегат комплексной обработки стали (АКОС). Разливку стали производили на машине непрерывной разливки стали (МНЛЗ) в кристаллизатор 1350×170 мм.

Пробы металла на содержание азота отбирали из агрегата АКР (до и после окончания продувки), из сталеразливочного ковша (до и после обработки металла на АКОСе) и из промежуточного ковша при разливке на МНЛЗ. В промежуточном ковше наводили шлак рекомендуемого состава.

Как видно из табл. 1, в агрегат АКР металл поступает со средним содержанием азота 0,033 %. В процессе продувки это содержание уменьшается практически вдвое и перед выпуском из агрегата АКР составляет в среднем 0,015 %. Слив стали в ковш увеличивает содержание азота в среднем на 0,009 % и на АКОС металл доставляется со средним содержанием азота 0,024 %.

При обработке на АКОСе после ввода титана часть азота связывается в нитриды и удаляется из металла в шлак уже в сталеразливочном ковше. Содержание азота в металле уменьшается с 0,024 до 0,018 %. В конце обработки на АКОСе температура стали составляет 1525 °С. Равновесное содержание азота по данным работы [7] при этой температуре с 0,35 % Ti составляет 0,0109 %. При этом общее содержание азота в металле составляло в среднем 0,018 % (см. табл. 1).

После перелива в промежуточный ковш температура металла понижается до 1490 °С, при этом равновес-

* Здесь и далее % (по массе).

Содержание азота и титана в аустенитной нержавеющей стали

Содержание азота, %				МНЛЗ, промежуточный ковш	Содержание титана, %
Агрегат АКР		АКОС			
до обработки	после обработки	до обработки	после обработки		
0,033	0,015	0,024	0,018	0,013	0,348
0,023 – 0,044	0,009 – 0,018	0,017 – 0,029	0,011 – 0,027	0,005 – 0,018	0,230 – 0,470

ное содержание азота [7] с 0,35 % Ti уменьшается до 0,0072 %. Поэтому в промежуточном ковше часть азота (0,0109 – 0,0072 = 0,0037 %) выделяется из металла и в виде нитридов титана поступает в шлак промежуточного ковша. Из табл. 1 видно, что в промежуточном ковше при переливе и охлаждении металла из него удаляется 0,018 – 0,013 = 0,005 % азота.

Аналогичная картина имеет место и в кристаллизаторе, куда металл поступает со средним содержанием азота 0,013 % (см. табл. 1). По данным работы [7], при температуре начала кристаллизации аустенитной стали X18H10T (≈ 1456 °C) в равновесии с 0,35 % титана находится приблизительно 0,0049 % азота. При кристаллизации растворимость азота резко уменьшается и в металл дополнительно поступает 0,0072 – 0,0049 = 0,0023 % азота в виде нитридов титана, образуя «коржи».

Экспериментальную проверку предложенной шлаковой системы для ассимиляции включений титана провели на трех опытных плавках. Шлакообразующую смесь присаживали в промежуточный ковш в количестве 180 – 200 кг на плавку. Химический состав шлака в промежуточном ковше после окончания разливки трех плавков этой серии представлен в табл. 2. Видно, что в шлаке промежуточного ковша содержится до 14,1 % оксидов титана. Это свидетельствует о том, рекомендуемая шлаковая композиция обладает хорошей ассимилирующей способностью по отношению к титаносодержащим неметаллическим включениям. Значительная часть этих включений поглощается шлаком уже в промежуточном ковше, что уменьшает загрязненность металла неметаллической фазой.

Результаты экспериментов по ассимилирующей способности испытанной шлаковой композиции достаточно хорошо согласуются с приведенным выше расчетом. Так, согласно табл. 1, в серии опытных плавков из металла в промежуточном ковше удалялось в среднем 0,005 % азота или $110\,000\text{ кг} \cdot 0,005\% / 100\% = 5,5\text{ кг}$ от 110 т плавки, что соответствует $5,5\text{ кг} \cdot 4,4 = 24,4\text{ кг}$ нитрида титана. Согласно экспериментальным данным (см. табл. 2), в шлаке промежуточного ковша массой 180 – 200 кг среднее содержание оксидов титана составляло 13 % или 23 – 26 кг.

Для получения высокого качества поверхности нержавеющей листа в работе [4] рекомендовано использование соответствующих шлаковых систем для

Таблица 2

Химический состав шлака в промежуточном ковше МНЛЗ

Условный номер плавки	Химический состав, %				
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂
1	26,2	21,5	23,8	8,9	14,1
2	44,5	11,2	21,0	7,6	12,5
3	27,1	19,5	27,7	9,3	12,5
Среднее	32,6	17,4	24,4	8,6	13,0

ассимиляции неметаллической фазы на всех этапах передела титаносодержащей нержавеющей стали: в сталеразливочном и промежуточном ковшах и в кристаллизаторе. Использование оптимальных шлаковых композиций для ассимиляции неметаллических включений в кристаллизаторе МНЛЗ для различных марок нержавеющей стали крайне необходимо для получения высокого качества поверхности нержавеющей листа, однако подбор ШОС с необходимыми свойствами и достаточно низкой температурой плавления требует дополнительных исследований и опытно-промышленных экспериментов.

Выводы. Сформулирован подход к созданию шлаковых композиций для ассимиляции неметаллических включений из аустенитной нержавеющей стали.

Исследовано изменение содержания азота в металле на всех этапах передела аустенитной стали: в ДСП, АКР, АКОСе и МНЛЗ. Показана динамика изменения азота в нержавеющей аустенитной стали в процессе сталеплавильного передела.

Рекомендована шлаковая композиция для ассимиляции включений титана из нержавеющей стали. Опытная проверка показала, что шлак системы CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–TiO₂ способен поглощать в промежуточном ковше до 14,1% Ti, уменьшая загрязненность аустенитной нержавеющей стали неметаллическими включениями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Токовой О.К., Шабуров Д.В. // Изв.вуз. Черная металлургия. 2013. № 7. С. 19 – 22.
- Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Ч. II. – М.: Металлургия, 1984. – 414 с.

3. Токовой О.К., Шабуров Д.В. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 9. С. 22 – 25.
4. Nunnington R.C., Sutcliffe N. The steelmaking and casting of Ti stabilized stainless steels. Present at the 59-th Electric Furnace Conference. Phoenix, Arisona, Nov. 2001. P. 1 – 39.
5. Granier B., Renard R., Coutures J. P. // High Temperature Ceramics (France). 1980. No. 17. P. 235 – 247.
6. Атлас шлаков. Справ. изд. Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1984. – 208 с.
7. Evans D., Pelke R.D. // Trans. AIME. 1964. Vol. 230. P. 1657 – 1662.

© 2013 г. О.К. Токовой, Д.В. Шабуров
Поступила 27 мая 2013 г.

УДК 621.74.045

И.О. Леушин, В.А. Ульянов, Л.И. Леушина

Нижегородский государственный технический университет

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ ГАЗОВОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕХНОЛОГИИ ЛИТЬЯ ПО ВЫПЛАВЛЯЕМЫМ МОДЕЛЯМ

Аннотация. Рассматриваются теоретические предпосылки прогнозирования образования дефектов газового происхождения при использовании низкотемпературного прокаливании оболочковых форм перед их заливкой стальным расплавом. Обосновывается факт снижения вероятности образования газовых дефектов при реализации технологии низкотемпературного прокаливании.

Ключевые слова: литье по выплавляемым моделям, дефект газового происхождения, низкотемпературное прокаливание, газопроницаемость, газотворность.

FORECASTING THE FORMATION OF GAS-RELATED DEFECTS WHEN MODIFYING THE INVESTMENT CASTING TECHNOLOGY

Abstract. This paper addresses the theoretical premises for forecasting the formation of gas-related defects – when applying shell mold low-temperature firing prior to molds' pouring with a steel melt. The fact of a reduction in the probability of gas defects formation when applying low-temperature firing technique is substantiated.

Keywords: investment casting, gas-related defect, low-temperature firing, gas permeability, gas generation value.

В течение последних десятилетий в свете обострившейся необходимости повышения качества литья при жесткой экономии материальных, энергетических, трудовых и временных ресурсов проблеме прогнозирования образования литейных дефектов уделялось особое внимание. Существенные позитивные результаты в этой области были достигнуты как в России, так и за ее пределами. При этом доминирующие позиции в данном направлении уже традиционно занимают разработчики, использующие в качестве инструментария современные IT-технологии и мощный математический аппарат для оперативного выполнения массовых вычислений, связанных с применением сеточных методов типа метода конечных разностей и конечных элементов [1 – 4].

Однако в этой области до сих пор остаются белые пятна, касающиеся трудно прогнозируемых литейных дефектов, например, газового происхождения. Прежде всего, это объясняется недостаточной изученностью газового режима работы литейных форм в отличие от теплового и гидравлического, а также особенностями физико-химии газовых явлений, имеющих место при контактировании формы

с металлическим расплавом, в частности, в некоторых специальных способах литья, таких как литье по выплавляемым моделям (ЛВМ), что, как следствие, лишает разработчиков надежной теоретической базы для решения проблемы.

На этом фоне технологи-литейщики постоянно сталкиваются с необходимостью прогноза (пусть даже самого приблизительного) при освоении новых вариантов технологии по количеству и местам расположения в отливках таких дефектов газовой природы, как недолив, газовая раковина, вскип и т.д.

Применительно к ЛВМ стали это, в первую очередь, касается газообразных продуктов термодеструкции материала формы при прокаливании и взаимодействии ее с металлическим расплавом при заливке.

В этой связи авторами предлагается обратить внимание на разработки основоположников литейной науки.

Еще в 50 – 60-х годах прошлого века представителями Нижегородской (Рыжиков А.А., Спасский А.Ф.) и Московской (Куманин И.Б.) научных школ были изучены закономерности газовой выделения литейных форм при контакте с жидким металлом, которые можно обобщить соотношением [5 – 7]: