

УДК 669.187

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БАРИЙСТРОНЦИЕВОГО МОДИФИКАТОРА

В.И. Дмитриенко, к.т.н., доцент

О.И. Нохрина, д.т.н., профессор

И.Д. Рожихина, д.т.н., профессор

А.В. Дмитриенко, студент

Сибирский государственный индустриальный университет (Новокузнецк, Россия)

Аннотация. В лабораторных условиях изучены фазовые превращения и металлургические свойства барийстронциевого модификатора применительно к условиям, характерным для выпечной обработки стали. Полученные данные показывают, что применение барийстронциевого модификатора в практических условиях весьма технологично.

Ключевые слова: модифицирование, рентгеноструктурный анализ, термический анализ, температура плавления.

E-MAIL: DMVLIV@gmail.com

В практике производства качественных сталей находит применение барийстронциевый модификатор БСК-2. Вместе с тем лабораторные исследования и промышленные данные свидетельствуют о нестабильности в получении модифицирующего эффекта [1]. В связи с этим возникла необходимость более детально изучить процессы, протекающие при введении модификатора в сталь в сталеплавильном агрегате и стальковше.

Модификатор БСК-2 представляет собой природнолегированный минерал Мурунского массива (Забайкалье). Поставляется он по ТУ 1717-001-75073896 – 2005. Химический состав БСК-2 следующий: 16,0 % BaO; 5,5 % SrO; 21,5 % CaO; 24,8 % SiO₂; 0,9 % MgO; 3,0 % K₂O; 1,5 % Na₂O; 4,0 % FeO; 0,2 % MnO; 2,9 % Al₂O₃; 0,9 % TiO₂; 18,0 % CO₂.

Рентгенофазовый анализ показал, что основными соединениями, входящими в состав модификатора, являются: баритокальцит BaCa(CO₃)₂, кальцит CaCO₃, кальцитостронцианит CaSr(CO₃)₂, примеси доломита MgCO₃ и сидерита FeCO₃.

С целью изучения фазовых и структурных превращений, происходящих при нагреве в рудном минерале, составляющем барийстронциевый модификатор, использовали термогравиметрический анализ. Нагрев осуществляли до температуры 1773 К со скоростью 10 К/мин. Масса образца составляла 74,2 мг. Исследования проводили на приборе для термического анализа фирмы Setaram.

Справочные данные о температурах разложения основных соединений следующие: CaCO₃ имеет температуру разложения 1167 К, SrCO₃ – 1484 К [2], BaCO₃ – 1173 К [3].

Результаты термогравиметрического анализа представлены на рис. 1.

Анализ кривых ДТА показывает, что наблюдаются два крупных термических эффекта: в интервале темпе-

ратур 992 – 1464 К эндотермический (разложение доломита, разложение кальцита, полиморфное превращение и разложение кальцита в стронцианите) и в интервале 1463 – 1763 К – экзотермический. Наличие экзотермического эффекта связано, вероятно, с реакциями межфазного взаимодействия, протекающими в системе барийстронциевого модификатора (образование силикатов).

Сопоставление между собой этих тепловых эффектов по величине (площади между кривыми отклонения и нулевой линией) показало их примерное равенство.

Таким образом, можно говорить о том, что затраты тепла на процесс нагрева, разложения и плавления данного материала заметно меньше, чем в случае использования чистых карбонатных веществ.

Сделали оценку кинетики диссоциации карбонатных соединений в составе БСК-2.

Так как обработка стали модификатором протекает при небольших колебаниях температуры (изотермический процесс), то кинетику исследовали гравиметричес-

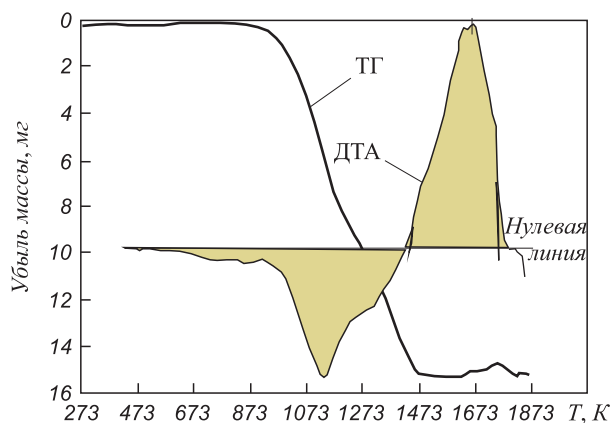


Рис. 1. Термограмма модификатора БСК-2 в интервале температур 423 – 1773 К

ким методом по убыли массы навески модификатора (выделение CO_2 из карбонатов).

Методика исследования следующая: навеску модификатора массой 20 г помещали в разогретую печь Таммана и во время выдержки с интервалом в одну минуту фиксировали убыль массы. Выбрали две температуры для проведения эксперимента: 1773 и 1873 К, которые характерны для рабочего диапазона температур на заключительной стадии процесса выплавки стали (перед выпуском и в ковше).

Данные по кинетике разложения барийстронциевого модификатора представлены на рис. 2 и показывают, что при температурах сталеплавильных процессов скорости протекания реакций диссоциации минеральных составляющих слабо зависят от температуры – точки для температур 1673 и 1773 К практически совпадают. Фактическая скорость диссоциации достаточно велика, все реакции, включая и стадию нагрева, заканчиваются примерно за 5 мин и не должны вызывать каких-либо затруднений при использовании данного материала.

Выполнено экспериментальное определение температуры плавления барийстронциевого модификатора и оценено его влияние на температуру плавления шлаков. Для определения температуры начала плавления модификатора и шлаков применяли микропечь сопротивления с платиновым нагревателем. Наблюдение за поведением проб, помещенных на горячий спай термомпары, при нагреве платиновой пластинки осуществляли визуально при помощи бинокулярного микроскопа с 30 – 50 кратным увеличением в отраженном свете. Пробы фракции 0,01 – 0,1 мм помещали на нагреваемую платиновую пластинку. Скорость нагрева печи до температуры 1573 К составляла 100 – 150 К/с, затем 20 – 30 К/с, ближе к температуре плавления – 3 – 5 К/с.

Температурой начала плавления считали такую, при которой происходит оплавление острых кромок частиц пробы.

Для определения влияния барийстронциевого модификатора на свойства формируемого шлака применили методику горячего лабораторного моделирования: в печи Таммана в алундовом тигле расплавляли навеску металла массой 100 – 130 г. После расплавления металл раскисляли кристаллическим кремнием в количестве 0,5 г. На поверхность расплавленного металла присаживали шлаковую смесь, приготовленную по двум ва-

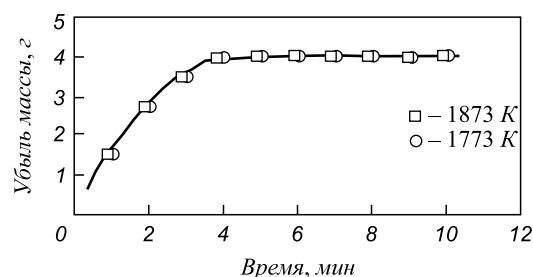


Рис. 2. Изменение массы модификатора при выдержке при постоянной температуре

риантам: по первому – из 10 г извести и плавикового шпата (в пропорции 5:1); по второму – из 10 г извести, плавикового шпата (в пропорции 5:1), а также 1,5 г модификатора.

После проплавления шлаковой смеси тигель извлекали из печи и охлаждали на воздухе. Шлак отделяли от металла и по вышеописанной методике определяли температуру его плавления. Усредненные показатели температур плавления по пяти измерениям составили: 1649 К (1638 ÷ 1660) для барийстронциевого модификатора, 1753 К (1745 ÷ 1761) для шлака без модификатора, 1642 К (1636 ÷ 1648) для шлака с 15 % модификатора.

Данные о температуре начала плавления барийстронциевого модификатора, полученные на оптической печи, удовлетворительно совпадают с наблюдениями при термическом анализе, где в конце нагрева образца было зафиксировано начало образования жидкой фазы.

Выводы. Модификатор сам имеет низкую температуру плавления 1649 К и, кроме того, несколько снижает (до 1642 К) температуру плавления основных шлаков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Голубцов В.А., Лунёв В.В. Модифицирование стали для отливок и слитков. – Челябинск: Запорожье: ЗНТУ, 2009. – 356 с.
2. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 408 с.
3. Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.

© 2014 г. В.И. Дмитриенко, О.И. Нохрина,
И.Д. Рожихина, А.В. Дмитриенко
Поступила 25 марта 2014 г.

PHASE TRANSFORMATION AND METALLURGICAL PROPERTIES OF BARIUM-STRONTIUM MODIFIER RESEARCH

V.I. Dmitrienko, Cand. Eng., Assist. Professor
O.I. Nokhrina, Dr. Eng., Professor
I.D. Rozhikhina, Dr. Eng., Professor
A.V. Dmitrienko, Student

Siberian State Industrial University (Novokuznetsk, Kemerovo region, Russia)

E-MAIL: DMVLIV@gmail.com

Abstract. Phase transformations and metallurgical properties of barium-strontium modifier have been analyzed in laboratory conditions for out-of-furnace steel processing conditions. The received data have shown that barium-strontium modifier application is quite technological in practical conditions.

Keywords: modification, X-ray structural analysis, thermal analysis, melting temperature.

REFERENCES

1. Golubtsov V.A., Lunyov V.V. *Modifitsirovanie stali dlya otlivok i slitkov* (Modification of steel of ingots and castings). Chelyabinsk: Zaporozh'e: ZNTU, 2009. 356 p.

2. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. *Chistye himicheskie veschestva* (Pure chemicals substanses). Moscow: Himiya, 1974. 408 p.
 3. Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. *Termicheskiy analiz mineralov i gornykh porod* (Thermal analysis of minerals and rocks). Leningrad: Nedra, 1974. 399 p.

Received March 25, 2014

УДК 669.15-194.2:620.193

ВЛИЯНИЕ МЫШЬЯКА НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОТИВ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ. СООБЩЕНИЕ II

*П.С. Харлашин, д.т.н., профессор
 В.И. Бондарь, к.т.н., доцент*

Приазовский государственный технический университет (Мариуполь, Украина)

Аннотация. Выполнен анализ литературных данных о влиянии мышьяка на коррозионную стойкость малоуглеродистых низколегированных сталей. Установлены причины и предложен механизм, объясняющий влияние мышьяка на окалиностойкость сталей, их устойчивость против окисления в условиях атмосферной коррозии и в морской воде.

Ключевые слова: сталь, мышьяк, окалиностойкость, атмосферная коррозия, морская вода.

E-MAIL: azov@online.ua

Для объяснения влияния мышьяка на коррозионную стойкость сталей в морской воде сначала проводили электрохимические измерения коррозионной стойкости армо-железа с различным содержанием мышьяка. Были подготовлены образцы сплавов на основе армо-железа, содержащие 0,15, 0,30 и 0,60 % мышьяка. Каждую серию образцов (по пять штук) испытывали параллельно с образцами «чистого» армо-железа без мышьяка. Подготовленные для электрохимических измерений образцы выдерживали не менее 17 ч для установления стабильного значения потенциала в синтетической морской воде (СМВ) океанского состава (г/л): 26,52 NaCl; 2,45 MgCl₂; 3,30 MgSO₄; 1,14 CaCl₂; 0,73 KCl; 0,20 NaHCO₃; 0,08 NaBr. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду. В каждом случае регистрировали не менее пяти анодных и катодных поляризационных кривых с использованием потенциостата П-5927 М в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 1 мВ/с с использованием дисковых электродов площадью 10⁻⁴ м² при комнатной температуре и без принудительного перемешивания СМВ. Атмосфера над поверхностью раствора – воздух.

Кинетику процесса коррозии оценивали из анализа поляризационных кривых (рис. 1). Кривые анодной и катодной поляризации построены в полулогарифмических координатах $\eta - \lg i$, где i – плотность тока поляризации, определяющая скорость электродной реакции. Изменение величины электрод-

ного потенциала η электрода (его поляризацию) рассчитывали в соответствии с уравнением

$$\eta = \varphi_i - \varphi_0,$$

где φ_0 – потенциал электрода в равновесных условиях, В; φ_i – потенциал поляризованного электрода, В.

Коррозионная среда характеризуется не только постоянством физико-химических свойств, но и характером поляризационных явлений. Эти позиции иллюстрируются конфигурацией поляризационных кривых. Характер анодного процесса для сплавов всех исследованных составов принципиально одинаков: зависимость $\eta = f(\lg i)$ носит почти линейный характер и слабо меняется с изменением содержания мышьяка в сплаве.

Более сложный характер наблюдается у катодных поляризационных кривых, на которых можно выделить три основных участка. На участке АВ торможение катодной реакции слабое и свидетельствует об активном течении процесса ионизации кислорода. Участок ВС – наблюдается значительная поляризация процесса катодного восстановления кислорода и достижение предельной плотности тока. Эта стадия процесса контролируется диффузионными ограничениями и реализуется до тех пор, пока не начнется процесс катодного восстановления ионов водорода (участок CD).

Морская вода достаточно насыщена кислородом, а концентрация ионов водорода в ней мала, поэтому лимитирующей стадией, определяющей скорость корро-