

О. М. ШАПОВАЛОВА, А. В. ДЕЙНЕГА (Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара)

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ СЛИТКА И ВАКУУМИРОВАНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ В КОЛЕСНОЙ СТАЛИ МАРКИ КП-2

З позиції термодинаміки описано умови утворення сульфідів у сталях. Вперше виявлено закономірність розподілу сірки у промислових вакуумованих злитках сталі КП-2. Визначено хімічний склад неметалевих включень в колісній сталі, виробленій за різними технологіями.

С позиции термодинамики описаны условия образования сульфидов в сталях. Впервые выявлена закономерность распределения серы в промышленных вакуумированных слитках колесной стали марки КП 2. Установлен химический состав неметаллических включений в колесной стали, произведенной по различным технологиям.

From positions of thermodynamics the conditions of formation of sulfides in the steels are described. The regularity of sulfur distribution of in the industrial vacuumized bars from the wheel steel of mark КП-2 is first elucidated. The chemical composition of non-metal inclusions in the wheel steel produced according to different technologies is determined.

Сера, являясь вредной и трудноудаляемой примесью колесных сталей, резко снижает их ударную вязкость и трещиностойкость из-за образования простых и сложных сульфидов с Fe, Mn, Ca, Ti, которые действуют как концентраторы напряжений в металле. Соединения серы в сталях классифицируются по [1 – 5]:

- химическому составу (FeS, MnS, CaS, TiS, CeS, Al_2S_3);

- структуре: однофазные (FeS, MnS, CaS), многофазные (FeS – (Fe MnS), FeO – (Fe MnS)) и др;

- форме: глобулярные (I тип), эвтектические (II тип), остроугольные или ограниченные (III тип);

- условиями образования (в жидкой стали выше температуры ликвидус; в интервале температур ликвидус-солидус; ниже линии ликвидус).

В табл. 1 представлены термодинамические данные и характеристики кристаллической решетки сульфидов.

Исходя из значений энтальпии, свободной энергии и температуры плавления, наиболее прочными с позиции межатомной связи являются сульфиды в ряду убывания: $CeS \rightarrow CaS \rightarrow TiS \rightarrow MnS$ (рис. 1).

Учитывая температуру плавления колесной стали КП-2, все перечисленные сульфиды являются тугоплавкими соединениями, а относительно низкие значения энтропии свидетельствуют об устойчивости рассматриваемых сульфидов.

С железом сера образует несколько сульфидов – FeS, Fe_2S_3 , Fe_3S_4 , FeS_2 . В сталях формируется моносульфид железа FeS. Максимальные растворимости серы в δ -Fe – 0,018 %/масс и в γ -Fe – 0,05 %/масс установлены при температуре перитектического превращения (1365 °C по диаграмме состояния Fe-S). С понижением температуры растворимость серы в аустените снижается, и при эвтектической температуре 988 °C она равна 0,013 % S. При 700 °C растворимость серы в α -Fe составляет 0,005 %. Однако, в крупных слитках колесной стали вследствие высокой склонности серы к зональной и дендритной ликвации даже при низких содержаниях в стали сера находится не в твердых растворах, а в виде сульфидов. В промышленных сталях они составляют ~ 60 % от общей массы неметаллических включений [6, 7].

При соотношении в стали $Mn:S \leq 30$ формируются, в основном, сульфиды FeS, при $Mn:S \leq 40$ образуются комплексные сульфиды (Mn, Fe)S; при $Mn:S \leq 70 \dots 100$ основное количество серы связано в сульфиды Mn в виде MnS.

В настоящей работе исследованы промышленные слитки волнистого и круглого поперечного сечения, отлитые из невакуумированной и вакуумированной стали марки КП-2. В них соотношение концентрации марганца к содержанию серы составляло:

- волнистый слиток невакуумированной стали марки КП-2 – $Mn:S \sim 18$,

- круглый слиток вакуумированной стали марки КП-2 – $Mn:S \sim 77$.

Таблица 1

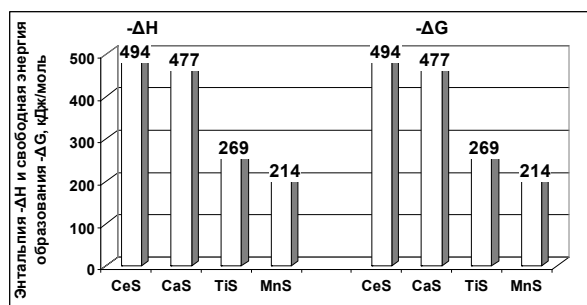
Характеристики термодинамических свойств и кристаллических решеток сульфидов

Сульфид	Энтальпия $-\Delta H^0$, кДж/моль	Энтропия $-\Delta S^0$, Дж \times моль \times К ⁻¹	Свободная энергия образования $-\Delta G^0$, кДж/град \times моль	Температура плавления, °С	Кристаллическая решетка
FeS	100,4	60,3	68,0	1190	гексагональная
MnS	214,3	81,3	145,5	1630	гцк
TiS	269,0	56,0	189,0	2100	гексагональная
NiS	79,0	53,0	-	808	гексагональная
CaS	477,0	57,0	360,0	2400	гцк
CeS	494,0	-	412,0	2400	гцк
Al ₂ O ₃	724	96,3	58,0	1100	гексагональная
CrS	176	65,0	-	1565	гексагональная

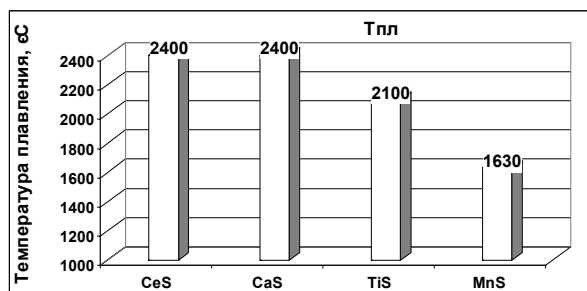
Следовательно, в вакуумированной колесной стали имеется тенденция к образованию в основном сульфидов марганца с комплексными сульфидами (Mn, Fe)S.

Исследованием химического состава неметаллических включений на растровом электронном микроскопе JEOL ISN-636OLA с японской приставкой установлено:

- В волнистом слитке невакуумированной стали марки КП-2 состав сульфидов глобулярной формы был разнообразным и включал серу (31...24 %) от общего содержания всех элементов, марганец (42,38...52,28 %), железо (16,8...27,9 %), кремний (0,29...0,52 %); металлографическим методом подтверждено присутствие глобулярных сульфидов (Mn, Fe)S, MnS; удлинённых окисульфидов. Они содержали 4,9 % кислорода, 0,52 % кремния, 24,3 % серы, 42,38 % марганца, 27,9 % железа. Обнаружены мелкие сульфиды Fe и Mn с добавками V и Cr (8 и 1,27 %, соответственно) (рис. 2, табл. 2). Этими двумя элементами микролегирована сталь марки КП-2.



а)



б)

Рис. 1. Термодинамические характеристики сульфидов:
а – энтальпия и свободная энергия;
б – температура плавления

- В волнистом слитке (в верхней части) обнаружены пленочные шпинели, окисульфиды, содержащие значительное количество кислорода (17...18 %), серы (1,0...1,3 %), марганца (до 13 %), кремния (~ 1,0 %), железа (67...77 %) и расположенные по бывшим границам зерен аустенита.

- Сульфиды, как правило, размещаются в феррите.

- На отдельных включениях шпинелей, содержащих кроме кислорода, марганец, алюминий, железо и кремний, выявлены начальные стадии коррозионного разрушения.

Таблица 2

Химический состав неметаллических включений

№ точки	S	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Всего, %
020	34,16	0	1,80	2,51	43,2	18,32	100
021	38,04	1,24	11,83	13,38	0	35,5	100

В образцах из круглого вакуумированного слитка обнаружены:

- сульфиды типа MnS и (Mn, Fe)S, содержащие Ca;

- шпинели, расположенные на границе феррита и перлита;

- алюмосиликаты в оболочке сульфидов (Fe, Mn)S;

- сложные комплексные соединения, содержащие кальций (25,39 %), алюминий (32,23 %), кремний (2,47 %), железо (22,14 %), магний (0,47 %), кислород (17,3 %);
- пластины Fe_3C .

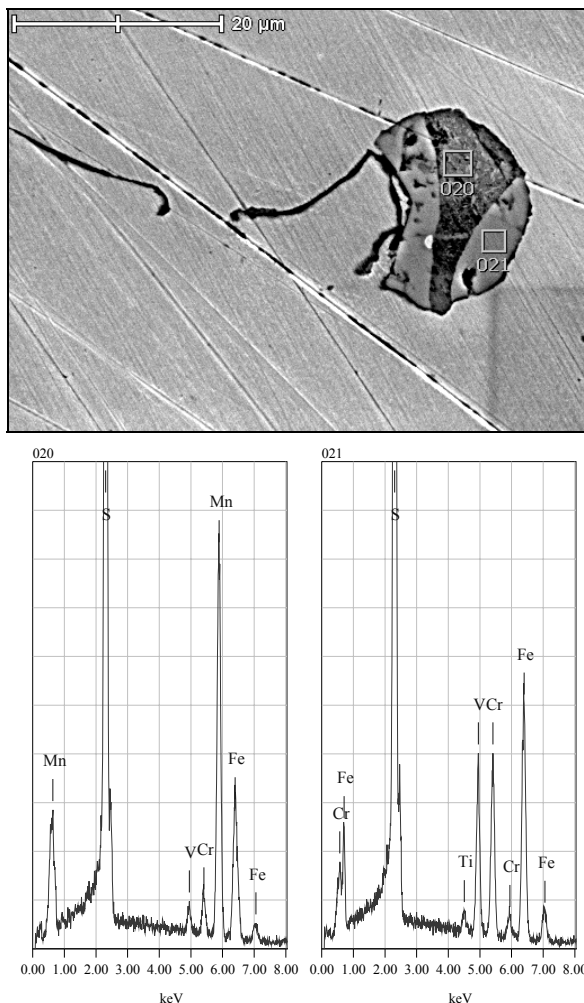


Рис. 2. Общий вид и химический состав неметаллического включения в невакуумированной колесной стали

Составы всех неметаллических включений в вакуумированном металле включали Al, Ca, Si, O в повышенных количествах (рис. 3, табл. 3).

Это связано с тем, что по технологии рас-

плавы стали марки КП-2 подвергают двухстадийному раскислению алюминиевой проволокой с последующим модифицированием порошковой SiCa проволокой. Избыточное количество активного алюминия соединялось с кислородом в оксиды алюминия Al_2O_3 и шпинели, значительная часть которых осталась в металле, не успевая всплывать в шлак. По всей вероятности это происходило после вакуумирования и второй стадии раскисления алюминиевой порошковой проволокой, когда температура металла была значительно ниже (1560 °С) по сравнению с первой обработкой Al (1600 °С).

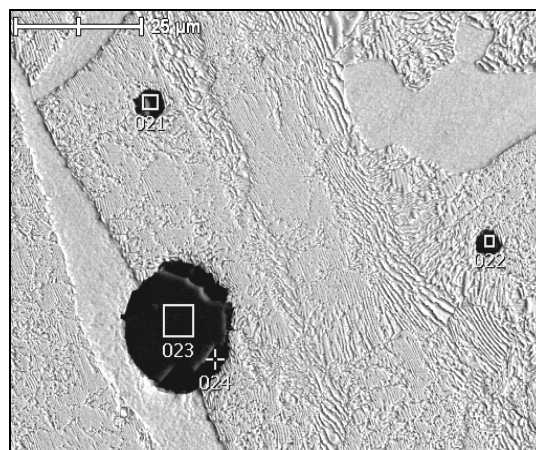


Рис. 3. Общий вид и химический состав неметаллического включения в вакуумированной колесной стали

Общее содержание серы в сульфидах и сложных комплексных неметаллических включениях было, как правило, в несколько раз ниже, чем в невакуумированных плавках стали марки КП-2. Комплексная внепечная обработка позволяет в 2...3 раза снизить содержание серы, что значительно повышает ударную вязкость и трещиностойкость металла после деформации и термической обработки.

Исследовано также распределение серы по сечению темплетов многосегментного и круглого слитков (см. рис. 4) [8].

Таблица 3

Химический состав неметаллических включений

№	O	Mg	Al	Si	S	C	Fe
021	17,75	0	27,76	2,99	0,34	20,1	30,77
022	18,76	1,63	34,29	0,26	0,34	17,74	26,98
023	17,41	2,58	30,86	0,94	0,47	27,44	20,3
024	14,40	0	2,64	26,43	0,99	6,21	48,67

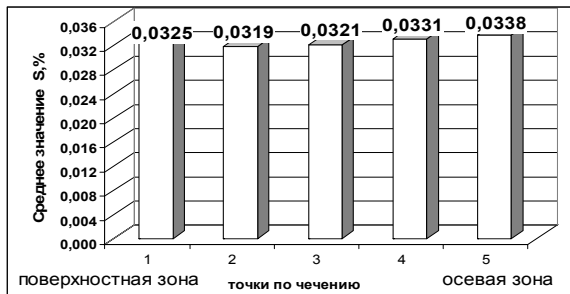
Установлено:

- Характер неравномерного распределения серы в многосегментном и круглом слитках разный.

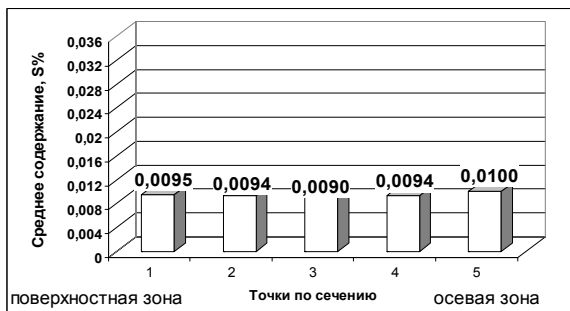
- В многосегментном слитке обнаружено повышенное содержание серы в поверхностной зоне, что обусловлено конструкцией слитка. А именно, чередованием выпуклых его сегментов с впадинами (рис. 5).

При кристаллизации жидкого расплава в объеме выпуклого сегмента дендриты растут в направлении противоположном теплоотводу вплоть до взаимного столкновения.

Междендритные пространства не полностью подпитываются жидким расплавом, т.к. они оказываются замкнутыми от основного объема жидкой фазы. В таких участках располагаются последние порции жидкого расплава, обогащенные серой.



а)



б)

Рис. 4. Распределение серы по сечению слитков стали марки КП-2:

а – невакумированного многосегментного;
б – вакумированного круглого

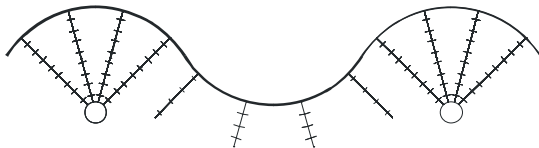


Рис.5. Схема роста дендритов в многосегментном (волнистом) слитке

Поскольку соединения серы с железом (FeS) образуются при температуре более низкой, чем у расплава, атомы серы перемещаются вглубь, обогащая его до концентраций, при которых

возможно формирование сульфидов и шпинелей. На рис. 6 при увеличении x120 показан участок, в котором сформировалась шпинель на основе Fe, Mn, O, Si совместно с сульфидом.

Проведенными исследованиями распределения серы по высоте многосегментного и круглого слитков установлено (рис. 7.):

- По высоте многосегментного слитка концентрация серы увеличивается от донной части слитка к подприбыльной. Содержание серы в донной части слитка составляет 0,0308%, что на 3,2 % ниже, чем в средней, и на 18,8% ниже, чем в верхней подприбыльной части.

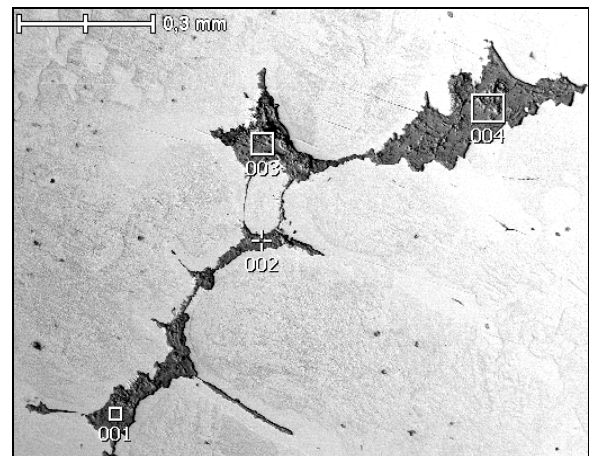


Рис. 6. Общий вид и химический состав неметаллического включения в вакумированной колесной стали

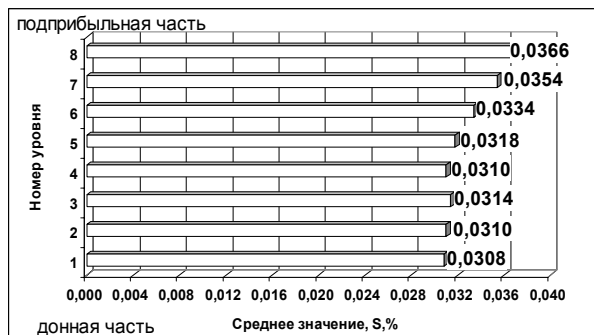
Таблица 4

Химический состав неметаллических включений

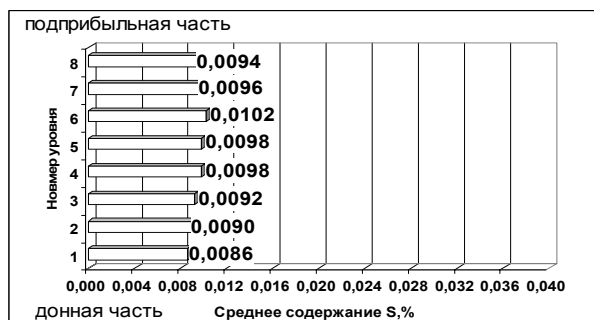
№ точки	O	Si	S	Mn	Fe	Всего, %
001	17,65	0,36	0,97	3,06	77,95	100
002	18,4	0,41	1,02	13,27	66,89	100
003	18,16	0,95	1,00	0,84	79,05	100
004	17,32	0,75	1,29	1,02	79,62	100

- Распределение серы в круглом слитке имеет другой характер (рис. 7,а): максимальная концентрация серы обнаружена в средней части серы (4, 3, 6 горизонты). В расположении шестого горизонта она на 8,5 % больше, чем в данной части, что связано с условиями охлаждения и конструкцией слитка.

- Обнаружено неравномерное распределение серы вдоль поперечного сечения слитков, как многосегментного, так и круглого. В круглом слитке колебание содержания серы по сечению составляет 11 %, в многосегментном – 6 %.



а)



б)

Рис. 7. Распределение серы по высоте слитков стали марки КП-2:
а – невакуумированного многосегментного;
б – вакуумированного круглого

Выводы

1. Исходя из термодинамических характеристик, установлена последовательность образования сульфидов в колесной стали марки КП-2.

2. Показано по результатам статической обработки массива данных химического состава промышленных сталей марки КП-2, что в круглом слитке вакуумированной стали значительно больше вероятность образования сульфидов марганца с комплексными сульфидами (Fe, Mn)S, чем в многосегментных невакуумированных слитках.

3. Современными высокоточными инструментальными методами впервые доказано, что в многосегментных слитках образуются сложные шпинели и сульфиды, а в круглых слитках – сульфиды MnS, (Fe, Mn)S и шпинели, содержащие Ca, Si и O.

4. Обнаружено меньшее содержание и более равномерное распределение серы по высоте и сечению круглого вакуумированного слитка в сравнении с тем, которое имеет место в многосегментном невакуумированном слитке.

5. Установлено, что общее содержание S в круглых вакуумированных промышленных слитках в 3 и более раз ниже, чем в многосегментных невакуумированных слитках.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Губенко, С. И. Неметаллические включения в стали [Текст] / С. И. Губенко, В. В. Парусов, И. В. Деревянченко. – Д.: Арт-пресс, 2005. – 536 с.
2. Малиночка, Я. Н. Сульфиды в сталях и чугунах [Текст] / Я. Н. Малиночка, Г. З. Ковальчук. – М.: Металлургия, 1988. – 248 с.
3. Явойский, В. И. Неметаллические включения и свойства стали [Текст] / В. И. Явойский, Ю. И. Рубенчик, А. П. Оженко. – М.: Металлургия, 1980. – 176 с.
4. Включения и газы в сталях [Текст] / В. И. Явойский и др. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.
5. Гуляев, А. П. Чистая сталь [Текст] / А. П. Гуляев. – М. Металлургия, 1975. – 184 с.
6. Шаповалова, О. М. Комплексное влияние серы и фосфора на механические свойства Ст07ЮТ [Текст] / О. М. Шаповалова, Т. В. Носова, С. Ю. Васильев // Придніпровський наук. вісник. – Д., 1998. – С. 34-35.
7. Шаповалова, О. М. Комплексное влияние серы с компонентами малоуглеродистых сталей 07ЮТ, 09Г2С на их механические свойства [Текст] / О. М. Шаповалова, Т. В. Носова // Тр. II межд. конф. «Наука и освіта». – Д., 1999. – С. 980-981.
8. Шаповалова, О. М. Влияние технологии производства на распределение серы в слитках колесной стали [Текст] / О. М. Шаповалова, А. В. Дейнега // Металознавство та термічна обробка металів. – т. 3. – Д.: ПДБАтаА, 2008. – С. 34-37.

Поступила в редколлегию 17.06.2009.

Принята к печати 25.06.2009.