



The results of researches on influence of barium-strontium carbonates on structure, mechanical and foundry properties of heat resisting chrome-nickel steels of austenitic type are given.

А. П. БЕЖОК, С. П. ЗАДРУЦКИЙ, С. В. КОРНЕЕВ, В. А. РОЗУМ, И. А. ТРУСОВА, БНТУ,
Г. П. ГОРЕЦКИЙ, ФТИ НАН БЕЛАРУСИ

УДК 621.74:669.13

ПРИМЕНЕНИЕ БАРИЙ–СТРОНЦИЕВЫХ КАРБОНАТОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЖАРОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ

Жаропрочные хромо-никелевые стали аустенитного класса применяются для изготовления различных деталей, к которым предъявляются высокие требования по окислостойкости, прочности при высокой температуре и трещиностойкости при циклических сменах температур (лопатки турбин, радиационные трубы, поддоны печных агрегатов, муфеля, колосниковые решетки печей отжига для цементной промышленности и др.). Эти стали обладают высокой прочностью и не претерпевают в процессе охлаждения и нагрева полиморфных превращений. Эксплуатационная стойкость деталей из них при повышенных температурах определяется структурой, полученной за счет легирования и модифицирования в процессе плавки. В литом состоянии высоколегированные хромо-никелевые стали с содержанием углерода 0,3–0,5% имеют аустенитную основу с выделениями карбидов хрома ($Cr_{23}C_6$) в междендритных областях и в небольшом количестве по границам зерен.

В процессе длительной эксплуатации поддонов в окислительной атмосфере в температурном интервале 200–900 °С в структуре происходит перераспределение карбидной фазы. Она выделяется в дисперсном виде по всему объему аустенита и в более крупном виде по границам. По таким границам происходит охрупчивание материала и разгар. При эксплуатации деталей из жаростойких сталей в восстановительной атмосфере (печи цементации) в том же температурном интервале также перераспределяется карбидная фаза. Она выделяется по всему объему аустенитного зерна. По мере эксплуатации карбиды увеличиваются по объему и размерам за счет диффузии углерода из углеродсодержащей атмосферы печи. Это приводит к повышению твердости и охрупчиванию материала оснастки.

Эксплуатационная стойкость таких сталей во многом определяется химическим составом, свойствами самого аустенита, загрязненностью межзеренных границ неметаллическими включениями и наличием карбидных включений.

Наиболее высокие свойства стали достигаются при получении гомогенной структуры аустенита с карбидным упрочнением. Для этих целей широко применяются жаропрочные высоколегированные стали типа 35X18H11CЛ (ТУ 23.118.294-88), 35X18H24C2Л (ГОСТ 977-88) и др. Высокая жаропрочность достигается за счет повышенного содержания хрома и никеля. При этом, как правило, для деталей, работающих в более «жестких» термических условиях, содержание никеля повышают до 24–35%, а в некоторых случаях и выше.

Однако в ряде работ (например [1, 2]) отмечается, что концентрация никеля в этих сплавах завышена и содержание его может быть снижено за счет оптимизации химического состава без ухудшения эксплуатационных свойств.

Структура стали с содержанием никеля 15% в литом и термообработанном состоянии аналогична структуре стали с содержанием никеля 24% и состоит из аустенита с карбидными включениями. Исследования образцов на термостойкость при закалке (нагрев до 800 °С и охлаждение в воде) показали, что в процессе испытаний происходит рост карбидных колоний по всему объему аустенита, что приводит к повышению его твердости, а также увеличению количества карбидов хрома по границам, вызывающее возникновение трещин. При этом, как утверждают авторы [2], трещиностойкость увеличивается с повышением содержания никеля и снижением концентрации углерода.

Эксплуатационная надежность деталей, изготовленных из высоколегированных сталей, во

многим зависит от наличия в отливке различного рода литейных дефектов: раковин и усадочной пористости, неспаев и т. д. На наш взгляд, это является одной из основных причин выхода из строя жаростойкой оснастки печного оборудования. Поэтому конструкции оснастки и технологии ее заливки должно быть уделено особое внимание.

Улучшение структуры стали в литом состоянии и повышение ее литейных свойств может быть достигнуто за счет дополнительной модифицирующей обработки редкоземельными и щелочноземельными металлами. При модифицировании стали происходит разрушение микрогруппировок, в которые входят легирующие элементы, повышая гомогенность расплава [3]. Изменяются морфология неметаллических включений, поверхностное натяжение расплава, а также физические свойства жидкой стали, температура ликвидуса и интервал кристаллизации. Это приводит к изменению структуры самого металла, а также оказывает влияние на формирование тех или иных дефектов.

Отработка технологии модифицирования, как правило, осуществляется экспериментальным путем и связана с выбором состава, количества, способом ввода и температурой стали при вводе присадки. Для каждой марки стали эти параметры индивидуальны и определяются видом превращения протекающих в сталях при кристаллизации.

В последнее время опубликовано много работ [4–6] по применению барий-стронциевых карбонатов для рафинирующей обработки сталей различного назначения.

В настоящей работе приведены результаты исследований по влиянию барий-стронциевых карбонатов на структуру, механические и литейные свойства жаропрочных хромо-никелевых сталей аустенитного класса.

Плавки стали проводили в индукционной вакуумной печи ИСВ 0,004-ПИ-М1 в атмосфере аргона. В качестве шихты использовали сталь, ферромарганец ФМн70; феррохром ФХ100А, никель НП1. Для раскисления стали применяли алюминий АВ. Модифицирование стали проводили барий-стронциевым карбонатом (ТУ 1717-001-75073896-2005) и РЗМ-содержащей лигатурой ФС30РЗМ30 (ТУ 14-5-136-87), составы которых приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Химический состав барий-стронциевых карбонатов

Массовая доля компонентов, %												
SiO ₂	BaO	CaO	SrO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MnO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CO ₂	
24,8	16,0	21,5	5,5	0,9	3,0	1,5	4,0	0,2	2,9	0,9	18,0	

Таблица 2. Химический состав ФС30РЗМ30

Массовая доля компонентов, %		
РЗМ	Si	Fe (остальное)
30	30	40

Исследования проводили на сталях с различным содержанием Cr и Ni, химические составы которых приведены в табл. 3.

Таблица 3. Химический состав сталей

Содержание элементов, мас. %							
Номер сплава	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P
1	0,45	2,0	2,0	23	17	0,02	0,03
2	0,3	2,0	2,0	18	24	0,02	0,03

Анализ влияния модифицирования барий-стронциевым карбонатом проводили на жаростойкой стали 45Х23Н17С2Л, разработанной для печей с восстановительной атмосферой по сравнению с традиционно используемой для этих целей жаростойкой сталью 35Х18Н24СГЛ. Для определения структуры и механических свойств заливали «трефы», из которых изготавливали образцы на растяжение и ударную вязкость. Исследование процесса кристаллизации сплавов осуществляли с помощью термоанализа.

Термостойкость сплавов определяли на образцах-фрагментах (рис. 1), имитирующих поддоны для термообработки деталей. Испытания проводили в заводских термических печах. Образцы помещали на поддон и проходили весь цикл термообработки по режиму цементации.

Через 1–2 мес. образцы-фрагменты извлекали для осмотра внешнего вида на предмет образования трещин и отрезали бобышку для микроструктурного анализа. После этого образцы загружали в печь для дальнейших испытаний.

Микроструктуру изучали на металлографическом комплексе МКИ-2М1 связанной системой видеонаблюдения с компьютером, а также на оптическом микроскопе Neophot-21. Жидкотекучесть стали

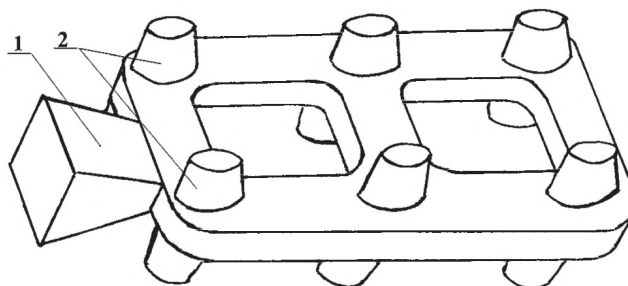


Рис. 1. Образец-фрагмент для испытаний в термических печах: 1 – литник; 2 – бобышки

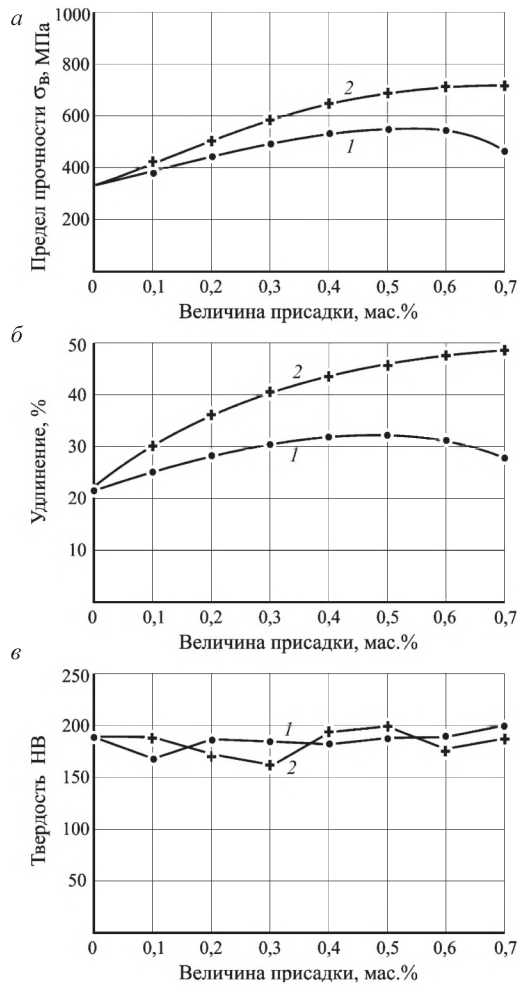


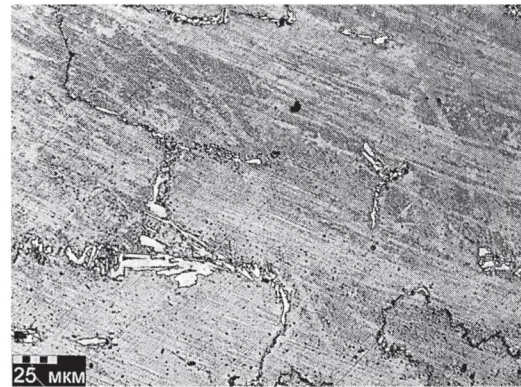
Рис. 2. Влияние модифицирования на механические свойства жаропрочной стали состава № 1 (1 – обработка ФС30РЗМ30; 2 – обработка карбонатами); а – предел прочности σ_b ; б – удлинение, %; в – твердость НВ

определяли по спиральной пробе путем замера длины залитой спирали.

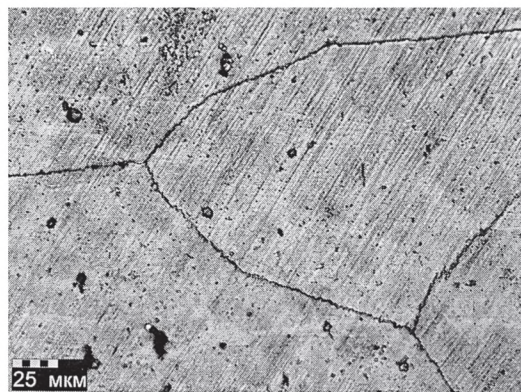
Исследования показали, что модифицирование стали после предварительного раскисления алюминием как первым, так и вторым модификатором приводит к повышению предела прочности и относительного удлинения при сохранении твердости на одном и том же уровне по сравнению с исходным расплавом (рис. 2).

При этом наиболее высокие свойства достигаются после обработки барий-стронциевым карбонатом в количестве 0,5–0,7%. Ввод присадки модификатора ФС30РЗМ30 в количестве 0,5% повысил предел прочности до 591 МПа, в то время как обработка карбонатом увеличила предел прочности до 682 МПа. Одновременно относительное удлинение возросло после ввода модификатора до 45%, а при обработке модификатором ФС30РЗМ30 повысилось только до 33%.

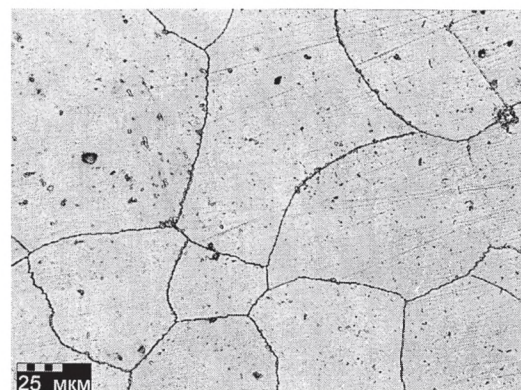
Анализ структуры стали в исходном состоянии и после обработки модификаторами (рис. 3, 4) показал, что модифицирование уменьшает количе-



а



б



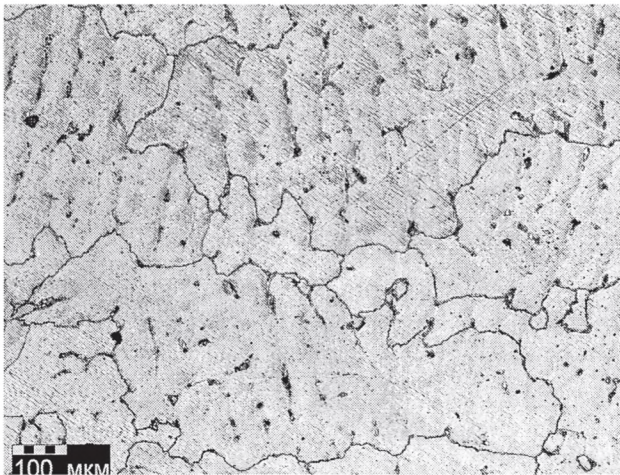
в

Рис. 3. Влияние модифицирования на формирование карбидных включений в жаропрочной стали состава № 1: а – исходный состав без модифицирования; б – после обработки 0,5% ФС30РЗМ30; в – после обработки 0,5% карбонатами. $\times 500$

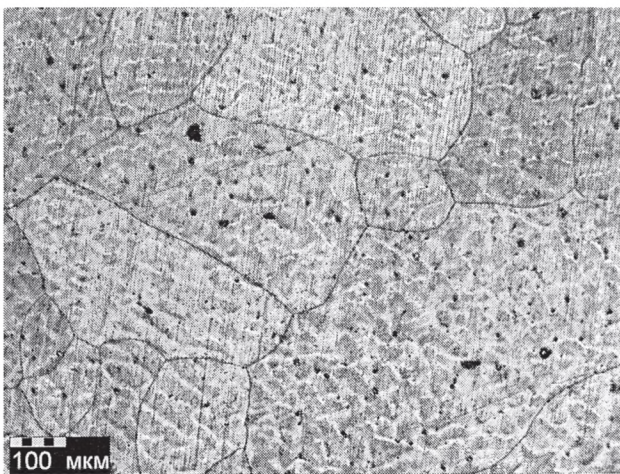
ство карбидных включений в теле и на границах зерен, а ввод карбонатов – и размер самого зерна. Отмечено также и повышение жидкотекучести стали после модифицирования (рис. 5).

Повышение жидкотекучести расплава, обработанного карбонатами, можно связать с уменьшением количества неметаллических включений, содержания газов, изменением поверхностного натяжения, а также изменением процесса первичной кристаллизации.

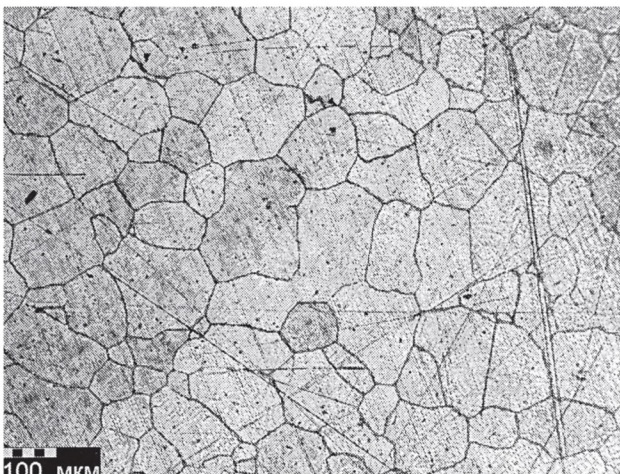
Термический анализ затвердевания стали без и с обработкой карбонатом показал, что темпера-



a



б



в

Рис. 4. Влияние модифицирования на размер аустенитного зерна жаропрочной стали состава № 1: *a* – исходный состав без модифицирования; *б* – после обработки $Fe_3O_3P_2M_3O$; *в* – после обработки карбонатами. $\times 100$

тура ликвидус в последнем случае уменьшается на 29 °С и составляет 1415 °С в исходном состоянии (рис. 6).

В результате сравнительного анализа модифицирующих присадок установлено, что более высокие механические и литейные свойства достига-

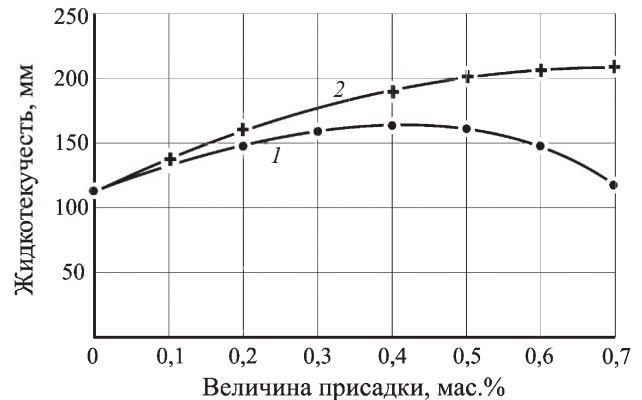
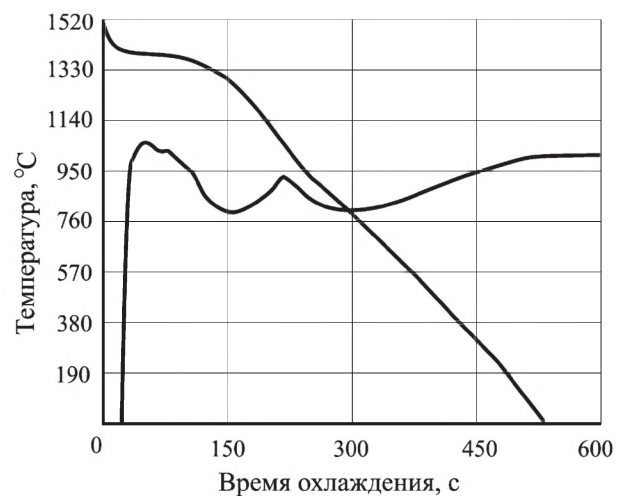
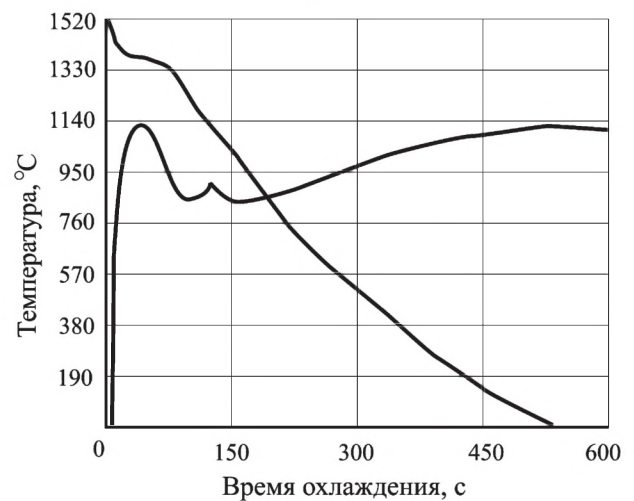


Рис. 5. Влияние модифицирования на жидкотекучесть жаропрочной стали состава № 1: 1 – модифицирование $Fe_3O_3P_2M_3O$; 2 – модифицирование карбонатами



a



б

Рис. 6. Кривые охлаждения стали состава № 1: *a* – без обработки карбонатами; *б* – после обработки карбонатами

ются при обработке барий-стронциевым карбонатом, в этом случае образуется структура с меньшим размером зерна и практически отсутствуют карбидные включения.

С целью отработки метода ввода барий-стронциевых карбонатов были проведены опытные

плавки в индукционной печи емкостью 150 кг. Состав выплавляемой стали соответствовал сплаву № 1 (табл. 3). Обработку расплава осуществляли в ковше при его заполнении, применяя карбонат различной фракции. Перед сливом металла из печи проводили предварительное раскисление комплексной присадкой. Температура модифицирования составляла 1600 °С. Механические свойства и структуру контролировали на образцах, вырезанных из заливаемых после обработки расплава трэф. Параллельно заливали образцы-фрагменты для определения термостойкости.

Исследования механических свойств стали, обработанной карбонатами разной фракции, показали, что более высокие свойства достигаются при вводе присадки фракции 1–2 мм (табл. 4). Уменьшение фракции присадки до < 0,5 мм снижает предел прочности до 600 МПа по сравнению с 678 МПа при вводе присадки фракции 1–2 мм.

Таблица 4. Влияние размера фракции карбонатов и величины их присадки на механические свойства жаропрочной стали с 17% никеля

Размер фракции, мм	Величина присадки	Механические свойства			
		σ_B , МПа	σ_T , МПа	относительное удлинение %	твёрдость НВ
Исходный	–	520	300	26	190
3–5	0,3	580	340	28	179
	0,5	620	360	30	179
	0,7	630	358	33	170
1–2	0,3	590	360	34	170
	0,5	670	380	39	190
	0,7	678	376	40	170
>0,5	0,3	540	320	26	163
	0,5	590	340	30	170
	0,7	600	350	30	180

Для проведения сравнительных испытаний на термостойкость дополнительно залили фрагменты из жароупорной стали с содержанием 17 и 24% никеля без обработки карбонатами. Опытные образцы-фрагменты были установлены в термическую печь, где периодически контролировали наличие трещин и структуру.

Данные, приведенные в табл. 5, показали, что дополнительная модифицирующая обработка карбонатами стали с 17% никеля позволила повысить термостойкость до уровня стали с содержанием 24% никеля. Трещины на фрагментах не были обнаружены даже после выдержки в печи более 60 сут. В то время как на образцах, изготовленных из стали, содержащей 17%, но без модифицирования, трещины начали появляться уже после выдержки в течение 45 сут.

Таблица 5. Результаты анализа трещинообразования

Номер	Химический состав стали (см. таблицы)	Вид обработки	Наличие трещин			
			время выдержки, сут			
			15	30	45	60
1	1	Без обработки	Нет	Нет	Трещ.	–
2	1	Без обработки	Нет	Нет	Трещ.	–
3	1	Без обработки	Нет	Нет	Нет	Трещ.
4	1	Обработка карбонатом	Нет	Нет	Нет	Нет
5	1	Обработка карбонатом	Нет	Нет	Нет	Нет
6	1	Обработка карбонатом	Нет	Нет	Нет	Нет
7	2	Без обработки	Нет	Нет	Нет	Нет
8	2	Без обработки	Нет	Нет	Нет	Нет
9	2	Без обработки	Нет	Нет	Нет	Нет

Таким образом, модифицирование жаропрочной стали барий-стронциевыми карбонатами за счет улучшения структуры (измельчение зерна, уменьшение карбидных включений) и повышения технологических свойств (жидкотекучести, снижение температуры ликвидус) снижает вероятность образования рыхлот, усадочных раковин, повышает эксплуатационные свойства отливок и их ресурсы.

Выводы

На основании исследований влияния модифицирования на свойства и структуру жаропрочных хромо-никелевых сталей аустенитного класса было установлено.

1. После модифицирующей обработки жаропрочных сталей РЗМ-содержащими присадками и барий-стронциевыми карбонатами повышаются механические и улучшаются литейные свойства, изменяется структура металла.

2. Изменение структуры металла, связанное с измельчением карбидных включений, равномерным распределением их по объему и уменьшением размера зерна в комплексе с улучшением литейных и прочностных свойств, повышает жаропрочность сталей.

3. Применение для модифицирования барий-стронциевых карбонатов за счет одновременного рафинирующего и модифицирующего воздействия позволяет получить более высокие прочностные и эксплуатационные свойства жаропрочных сплавов.

4. Модифицирующая обработка барий-стронциевыми карбонатами жаропрочных сталей, содержащих 17% Ni, 23% Cr, повышает трещиностойкость до уровня трещиностойкости сталей с содержанием 24% Ni, 18% Cr.

Литература

1. Земсков И. В., Филанович И. К., Королев К. В. Влияние модифицирования на структуру и свойства нержавеющей стали 12Х18Н10ТЛ // *Литье и металлургия*. 2004. № 1. С. 88–90.
2. Горецкий Г. П., Лашкевич О. Е. Исследование и разработка литейных жаростойких сплавов // *Металлургия и литейное производство*. 2007. С. 237–241.
3. Ершов Г. С., Черняков В. А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978.
4. Мармантов Е. А., Черняк С. С., Носырева Е. С. Свойства литой высокомарганцевистой стали // *Проблемы хладостойкости конструкционных сталей*. Иркутск, 1971. С. 204–214.
5. Муруев С. В., Римкевич В. С., Буцкий Е. В. и др. Применение барий-стронциевого карбоната при производстве заготовок из инструментальной стали Р6М5 и Х12МФ // *Электрометаллургия*. 2004. № 10. С. 8–10.
6. Пимнев Д. Ю., Афанасьев С. В., Кузнецов С. И. Повышение служебных и литейных свойств высокомарганцевистой стали типа Г13Л при обработке расплава модификатором БСК-2 // *Тр. восьмого съезда литейщиков России*. Т. 1. Ростов-на-Дону, 2007. С. 145–151.