

УДК 669.162.6

ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ НА СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ЧУГУНА

Манасбеков Н. М.

Научный руководитель

канд. техн. наук Саначева Г.С., канд. техн. наук Дубова И.В.

Сибирский Федеральный Университет

Требования к литым заготовкам постоянно растут. Эксплуатационные свойства и их надежность должны повышаться, толщина стенок отливок уменьшаться, но, при этом, обрабатываемость и технологичность заготовок должны быть сохранены. Самым распространенным литейным сплавом в настоящее время является чугун. Общая масса отливок из чугуна в общем выпуске составляет около 5,28 млн. тонн, в том числе из высокопрочного чугуна с шаровидной формой графита - около 17% и из легированных чугунов - 15%. Механические свойства чугуна обеспечиваются химическим составом, который не является браковочным признаком, а служит для обеспечения благоприятной микроструктуры металла и, соответственно, требуемых механических свойств материала.

Получение качественного чугуна зависит от многих факторов, основными из которых являются шихтовые материалы и ферросплавы, тип плавильного оборудования, технология плавки и внепечной обработки. В настоящее время в производстве чугунов наметилась тенденция к увеличению доли стального лома с дальнейшим науглероживанием, с целью замены дорогостоящих литейных и передельных чугунов. При использовании некачественного лома в шихте, обеспечение требуемого качества отливок по заданной микроструктуре, механическим свойствам, химическому составу вызывает трудности, так к примеру с шихтой, в ванну плавильной печи попадает сера.

Таблица 1. Влияние серы на качество чугуна

Содержание серы,(масс.%)	Влияние серы	Причина влияния
более 0,15	изменяет форму и характер образующегося в чугуне графита (вызывает удлинение и утолщение графитовых пластин)	большое количество включений и фазы типа MnS
	повышает поверхностное натяжение чугуна (препятствует образованию шаровидного графита)	повышается поверхностное натяжение чугуна
	ухудшает жидкотекучесть	образование хрупкой эвтектики
	изменяет склонность к отбелу	
более 0,012	влияет на образование усадки и горячих трещин	ослабление пограничных связей зерен облегчает образования горячих трещин в местах концентрации напряжений и высокой температуры металла
	образование дендритной и зональной ликвации	увеличение ширины температурного интервала кристаллизации
более 0,12	вызывает явление краснотекучести (охрупчивание)	оплавление примесей (Fe_3C+FeS) ($T_{пл.} = 985^{\circ}C$) по границам кристаллов при высоких температурах

Более 0,12	резко снижаются механические свойства	ослаблением связи между зернами из-за наличия на их границе хрупкой эвтектики
Более 0,2	снижению коррозионной стойкости	наличие в чугуне сульфидов способствует образованию микропор

Сера в чугуне, так же как и в стали, является нежелательной примесью. Снижение концентрации серы в нем является постоянной заботой технического персонала литейного производства. Сродство серы к кислороду меньше, чем железа, и ее нельзя удалить из ванны окислением. Поэтому для удаления серы из ванны нужно, чтобы в ней присутствовало вещество, способное образовывать с серой труднорастворимое соединение, которое может перейти в шлак.

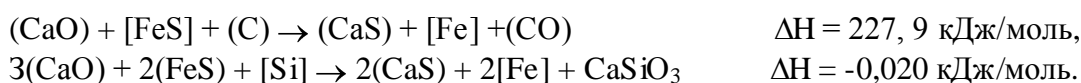
В этом смысле заслуживают внимания металлы, растворимые в железе и образующие в расплаве нерастворимые сульфиды. Чем больше отрицательное значение свободной энтальпии, при образовании сульфида, тем лучше соответствующий металл может удалять серу. С этой точки зрения пригодны Ca, Mg, Na, Mn. Однако Na, Mg, Ca имеют также большое сродство к кислороду и, кроме того, в жидком железе практически нерастворимы. Поэтому остается один марганец.

С физико-химической точки зрения Mn при обычных концентрациях в расплаве не может иметь эффективного десульфурующего действия:



Реакция является сильно экзотермической, и поэтому при повышенной температуре вероятность ее протекания уменьшается. Марганец снижает активность серы, поэтому для протекания реакции его содержание должно быть во много раз больше, чем имеется в металле. При достаточном количестве марганца большая часть серы связывается в сульфид марганца и выводится в шлак. Основную роль в процессе десульфурации играет шлак. Десульфурующая способность шлака зависит от его основности, окислительной способности и вязкости, причем содержащийся в шлаке SiO_2 оказывает неблагоприятное влияние на процесс удаления серы. Решающим фактором при десульфурации является наличие в шлаке извести.

При десульфурации известью протекают следующие реакции:



Эти реакции являются эндотермическими и также приводят к снижению температуры чугуна. Для десульфурации необходимо обеспечить достаточный контакт между известью и чугуном.

Условиями качественной десульфурации являются

а) высокое значение активности (концентрации) CaO в шлаке (необходимо, естественно, учитывать свободный CaO, то есть не связанный с SiO_2 и P_2O_5);

б) низкое значение активности (концентрации) FeO и CaS в шлаке.

Критерием для оценки степени десульфурации является значение коэффициента распределения серы, который представляет собой отношение концентрации серы в шлаке (S) к концентрации серы в металлической ванне [S], выраженных в массовых процентах:

$$L_s = \frac{(\%S)}{[\%S]}$$

Чем больше значение L_s , тем более качественно проходит десульфурация. Зна-

чение L_s возрастает при повышении содержания CaO в шлаке и при понижении содержания FeO, SiO₂ и других кислых оксидов в шлаке.

Влияние содержания FeO на коэффициент распределения серы, а значит, и на степень десульфурации проявляется при его низком содержании в шлаке. Это подтверждается большими значениями отношений $\frac{(S)}{[S]}$ в доменных шлаках и электрошлаках, которое отличаются и низким содержанием FeO. Влияние содержания FeO в шлаке на значение коэффициента распределения серы L_s показано на рис. 1, из которого видно, что при низком содержании FeO в расплавленном шлаке значение коэффициента распределения серы L_s при уменьшении содержания FeO быстро возрастает, в то время как при высоком содержании FeO в шлаке величина коэффициента распределения при изменении содержания FeO изменяется незначительно.

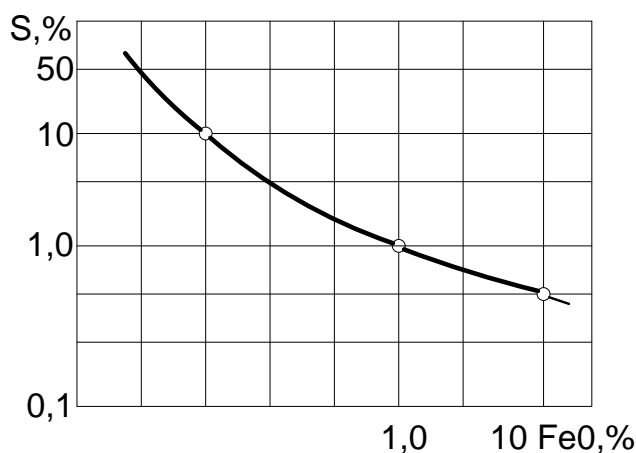


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения серы от концентрации FeO в шлаке.

На скорость десульфурации оказывает также влияние интенсивность кипения ванны, положительное влияние которого состоит в том, что при кипении увеличивается реакционная поверхность и соответственно скорость реакции реагирующих компонентов.

Устранение серы из металла в ходе правильного процесса требует значительного времени, и при повышенном содержании серы в шихте производительность плавильного агрегата ощутимо снижается. Поэтому во многих случаях при проведении плавки удовлетворяются такой степенью десульфурации, которая обеспечивается в результате нормального хода плавки, а затем чугун десульфурруется в ковше до необходимого содержания серы с помощью синтетических шлаков или десульфурующих солей. Для ковшовой обработки чугуна эффективными десульфураторами являются оксид кальция, карбид кальция, сода.

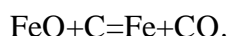
При соприкосновении с жидким чугуном сода плавится, образуя на поверхности металла слой активно по отношению к сере шлака. При плавлении соды часть ее разлагается по реакции:



Количество разложившейся соды зависит от ее температуры и условий перемешивания соды с металлом. Оксид натрия взаимодействует с сульфидом железа по реакции:

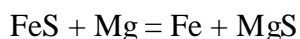


Железо из образовавшегося оксида железа (II) восстанавливается растворенным в чугуна углеродом:



Недопустимо попадание печного шлака в ковш, где идет обессеривание чугуна содой ввиду возможности образования силиката натрия, снижающего обессеривающую способность соды.

Магний является сильным десульфуратором. Реакция обессеривания:



Сульфид магния MgS в чугуна нерастворим и всплывает на поверхность в виде шлака.

Таблица 2. Примеры различных процессов десульфурации чугуна

Процесс	Десульфуратор	Десульфурация
Бите-процесс (Япония)	CaC ₂ (1% CaC ₂ снижает содержание S с 0,09 до 0,012%)	погружение в чугуна с помощью вертикальных штанг
Валь-процесс (Франция)	порошкообразный CaO (2% CaO за 3 минуты содержание S снижается до 0,006%)	вдувание в чугуна азотом через днище конвертора.
Волианик-процесс (США)	CaC ₂ (1% CaC ₂ за 3-4 минуты снижает содержание S до 0,01%)	перемешивание за счет продуванием азотом через специальную трубку.
Каллинг-домнартвэт-процесс (Швеция)	CaO (2% CaO за 15-30 минут снижает содержание S от 0,1 до 0,005%)	во вращающемся ковше барабанного типа
Райнштагаль-стире-процесс (США)	CaO ₂ (0,65% CaO ₂ за 4 минуты снижает содержание S с 0,08 до 0,009%)	десульфуратор замешивают в чугуна мешалкой, вращающейся с частотой 78 мин ⁻¹
Рижкшн-экслерейге-процесс (Швеция)	CaC ₂ (0,6% за 4 минуты содержание S снижается с 0,07 до 0,005%)	перемешивают с десульфуратором фигурной пустотелой мешалкой
Порэс-плаг-процесс (США)	CaF ₂ (0,75% CaF ₂ за 3-4 минуты содержание S снижается с 0,1 до 0,01%)	перемешивают с десульфуратором азотом, подаваемым через пористую вставку
Шэйкин-лэдл-процесс (Швеция)	CaC ₂ (0,5% CaC ₂ за 10 минут содержание S снижается с 0,075 до 0,012%)	на зеркало металла засыпают карбид кальция и ковш приводят во вращение

Из проведенного обзора существующих процессов десульфурации чугуна (известь, сода, шлаки, карбид кальция) можно сделать вывод, что ни один из процессов не совершенен и решение проблемы десульфурации остается актуальным. Разработкой комплексной ресурсосберегающей и максимально экологически чистой технологии десульфурации занимаются многие научные коллективы.