

Wytop staliwa dwufazowego sposobem odzyskowym

D. Bartocha

Katedra Odlewnictwa Politechniki Śląskiej, ul. Towarowa 7, 44-100 Gliwice Poland
Kontakt korespondencyjny. e-mail: dariusz.bartocha@polsl.pl

Otrzymano 25.07.2014; zaakceptowano do druku 22.08.2014

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki próbnych wytopów staliwa GX2CrNiMoCuN25-6-3-3 przeprowadzonych w otwartym laboratoryjnym piecu indukcyjnym sposobem odzyskowym. Wytopy polegały na przetopieniu złomu staliwa duplex, a zabiegi ograniczono tylko do końcowego odtlenienia. W ramach każdego wytopu wykonane zostały odlewy próbne schodkowe. Przedstawiono wyniki badań składu chemicznego i określono jego zmiany w różnym stadium wytopu. Na podstawie badań mikrostruktury i symulacji krzepnięcia odlewów próbnych określono wpływ szybkości stygnięcia na strukturę badanego staliwa.

Słowa kluczowe: Staliwo duplex, Struktura dwufazowa, Kinetyka stygnięcia, Wytop odzyskowy

1. Wprowadzenie

Stale dwufazowe znane i stosowane są od kilkudziesięciu lat, w tym czasie materiał ten był sukcesywnie rozwijany. Po stalach typu duplex powstały super-duplex i hyper-duplex. Materiały te sukcesywnie wypierają tradycyjne stale odporne na korozję również z zastosowań jako elementy odlewane. Mimo rosnącego zapotrzebowania na odlewy ze staliwa typu duplex polskie odlewnie nie podjęły ich produkcji. Powodem są przede wszystkim czynniki ekonomiczne; koszty związane z dostosowaniem posiadanych i zakupem nowych urządzeń, koszty materiałów wsadowych wysokiej czystości i materiałów eksploatacyjnych.

Pierwsze krajowe doświadczenia w zakresie produkcji masywnych odlewów ze staliwa duplex wykazały także konieczność utrzymania dużej dyscypliny technologicznej, ścisłej kontroli procesu metalurgicznego, technologii odlewania, kontroli zasilania odlewów, temperatury zalewania jak i sterowania procesem stygnięcia. Kłopotliwe jest również zagospodarowanie złomu obiegowego, często z dużą zawartością miedzi, dodawanej w celu poprawy własności użytkowych odlewów z tego

tworzywa. Bardzo istotnym, ze względów ekonomicznych problemem jest zagwarantowanie odpowiedniej jakości wsadu gwarantującego uzyskanie zalecanej przez polską normę PN-EN 10283 zawartości węgla poniżej 0,03% [1]. Prowadząc zatem wytop sposobem odzyskowym ważne jest wyeliminowanie wszelkich materiałów, narzędzi i oprzyrządowania, które mogą stanowić źródło węgla.

Oprócz składu chemicznego duży wpływ na właściwości stali i staliwa odpornego na korozję, mają fazy kruche. Struktura staliwa w stanie lanym wskazuje, że długi czas krzepnięcia masywnego odlewu powoduje powstanie dużych „ziaren krzepnięcia” otoczonych siatką znacznie intensywniej trawiącej się struktury. Struktura ta, powstająca w obszarach przygranicznych pierwotnych ziaren ferrytu, wzbogacona jest w silnie segregujące domieszki oraz pierwiastki stopowe. Wykorzystując materiał o różnej zawartości węgla wykazano, że nawet niewielkie różnice w jego zawartości, znacząco wpływają na tworzenie się obszarów segregacyjnych związanych z występowaniem cieczy resztkowej w czasie krzepnięcia. Obszary te charakteryzują się znaczną koncentracją węglików oraz fazy sigma [1].

Dwufazowe stale F-A krystalizują w postaci roztworu stałego α , który w temperaturze około 1200-850°C ulega częściowej przemianie w austenit. Poniżej tej temperatury otrzymujemy mieszaninę złożoną z: $\alpha + \gamma + \sigma$. W celu uzyskania struktury dwufazowej należy przeprowadzić przesycanie w zakresie temperatury 950-1150°C na powietrzu lub w wodzie. Temperatura przesycania i szybkość chłodzenia ma wpływ na udział faz występujących w strukturze wyrobu ze stali czy odlewu. Wysoka zawartość pierwiastków stopowych w stalach F-A ma decydujący wpływ na występowanie złożonych przemian i procesów wydzieleniowych podczas krzepnięcia. Ich oddziaływanie na właściwości mechaniczne i korozyjne jest bardzo ważne, a segregacja pierwiastków stopowych pomiędzy fazami występującymi w strukturze (feryt, austenit) pogłębia ten efekt. W konsekwencji kruche wydzielenia tworzą się głównie w fazie ferytycznej w dwóch zakresach temperaturowych:

- w przedziale temperatury 600-1300°C wydzielają się: węgliki $M_{23}C_6$, M_7C_3 , azotki CrN, Cr_2N oraz fazy bogate w Cr i/lub Mo takie jak σ , χ , R,
- między 300-550°C tworzą się fazy: π , ϵ (bogate w Cu), α' i G [2].

Z tych dwóch zakresów wydzielenia faz międzymetalicznych, najbardziej niepożądany wpływ na właściwości mechaniczne i korozyjne ma zakres temperatury 650-950°C. Występowanie kompleksowych faz kruchych w ferycie lub na granicy γ/α jest związane z segregacją pierwiastków stopowych pomiędzy ferytem a austenitem oraz z wyższą szybkością dyfuzji w fazie ferytycznej. Jest to szczególnie ważne w przypadku elementów odlewanych [2].

Ilość niepożądanych kruchych wydzielenia w strukturze zależy, zatem od powiązanych ze sobą: ilości i składu chemicznego ferytu, co determinowane jest składem chemicznym, przede wszystkim zawartością chromu, niklu i azotu [3]. Ilość ferytu i jego skład zależą także od kinetyki stygnięcia w zakresie dyfuzyjnej przemiany α w γ . Pośrednio na ilość niepożądanych faz ma wpływ szybkość krzepnięcia i stygnięcia odlewu, czyli grubość ścianki i własności cieplne formy.

Większość niepożądanych faz występujących w mikrostrukturze odlewów ze staliwa duplex można wyeliminować poprzez obróbkę cieplną w zakresie temperatur 1050 do 1180°C [2].

2. Materiał, przebieg badań oraz wyniki

Materiałem badanym było staliwo duplex gatunku GX2CrNiMoCuN25-6-3-3 o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 1, (próbka oznaczona DG). Dla porównania w tabeli zamieszczono także skład staliwa GX2CrNiMoCuN25-6-3-3 wymagany przez polską normę. Złom (wybrakowany odlew) tego staliwa został przetopiony w otwartym piecu indukcyjnym tyglowym. Przebieg dwu testowych wytopów był następujący:

wytop1

- stopienie złomu stalowego GX2CrNiMoCuN25-6-3-3 – 16,5kg
- dodanie materiałów żuźlotwórczych: piasek kwarcowy, szamot
- przegrzanie kąpieli metalowej powyżej 1600°C
- pobranie próbki (DKO1_1) przy pomocy próbnika zanurzeniowego SaF800 (1628°C)

- dodanie odtleniaczy do kąpieli metalowej: Aluminium (wióry) – 20g, FeSiCa - 50g
- przegrzanie kąpieli metalowej (1750°C)
- pobranie próbki (DKO1_2) przy pomocy próbnika zanurzeniowego SaF800
- spust metalu do kadzi, temperatura 1680°C
- zalanie formy z odlewami próbnymi

wytop2

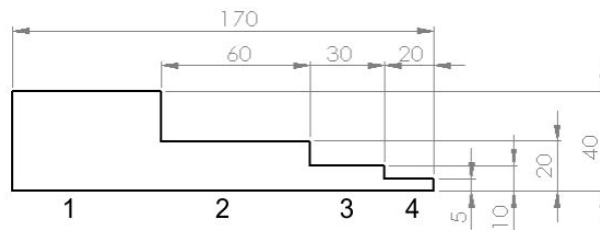
- stopienie złomu stalowego GX2CrNiMoCuN25-6-3-3 – 15kg
- dodanie materiałów żuźlotwórczych: piasek kwarcowy, szamot
- przegrzanie kąpieli metalowej powyżej 1500°C
- pobranie próbki (DKO2_1) przy pomocy próbnika zanurzeniowego SaF800 (1539°C)
- dodanie odtleniaczy do kąpieli metalowej: Aluminium (wióry) – 20g
- przegrzanie kąpieli metalowej (1704°C)
- pobranie próbki (DKO2_2) przy pomocy próbnika zanurzeniowego SaF800 (1692°C)
- spust metalu do kadzi, temperatura 1690°C
- zalanie formy z odlewami próbnymi

Składy chemiczne próbek pobieranych w trakcie wytopów bezpośrednio z pieca został przedstawiony w tabeli 1.

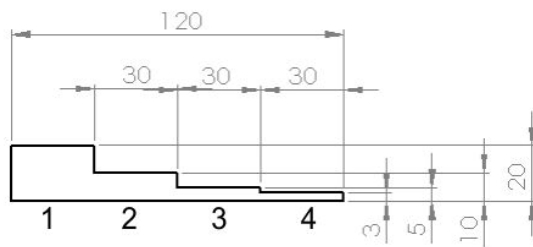
W ramach każdego z wytopów wykonano próbę ATD oraz dwa odlewy testowe. Odlewy testowe w kształcie „schodków” (rys. 1) posłużyły do dalszych badań metalograficznych i analizy wpływu kinetyki stygnięcia na strukturę badanego staliwa. Przykładowe zdjęcia struktury przedstawiono na rysunku 2.

Dodatkowo w większym odlewie schodkowym zamontowano termoelement w celu rejestracji zmian temperatury. Krzywą stygnięcia wykorzystano następnie do validacji wyników symulacji komputerowej w trakcie rozwiązywania zadania odwrotnego. Rzeczywistą krzywą stygnięcia wraz z symulowaną uzyskaną w wyniku szacowania danych termofizycznych w trakcie rozwiązywania zadania odwrotnego przedstawiono na rysunku 3.

a)



b)

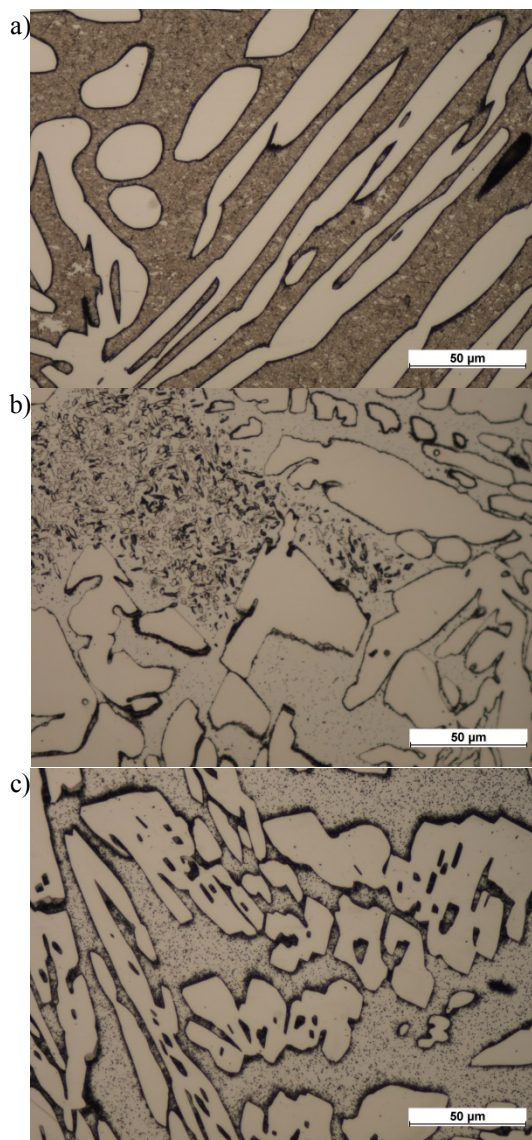


Rys. 1. Geometria testowych odlewów schodkowych, a) duży (d), b) mały (m)

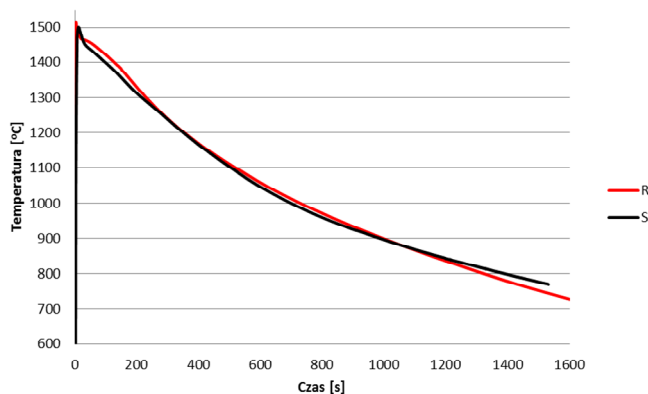
Tabela 1.

Skład chemiczny staliwa z poszczególnych wytopów

Nr pr	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	Cu	S	P	Al
GX2CrNiMoCuN25-6-3-3 wg PN-EN 10283	max 0,03	24,5- 26,5	5,0-7,0	max 1,5	2,5-3,5	max 1,0	2,75- 3,5	max 0,025	max 0,035	-
DG	0,026	24,7	6,13	1,05	2,7	0,55	3,19	0,006	0,024	0,009
DKO1 1	0,036	24,7	6,14	0,89	2,67	0,51	3,09	0,005	0,025	0,007
DKO1 2	0,043	24,3	6,29	0,90	2,65	0,64	3,09	0,005	0,025	0,034
DKO2 1	0,033	24,4	6,28	0,89	2,62	0,51	3,18	0,005	0,023	0,006
DKO2 2	0,030	24,1	6,35	0,857	2,60	0,54	3,17	0,005	0,025	0,021

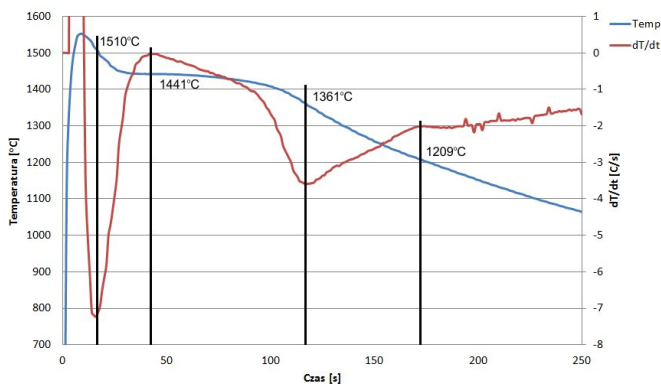


Rys. 2. Struktura badanego staliwa, a) złom użyty jako materiał wsadowy (gr ścianki 20mm), b) wytop 2, odlew duży, schodek nr 2 (2d), stan surowy, c) wytop 2, 2d po przesycaniu 1050°C

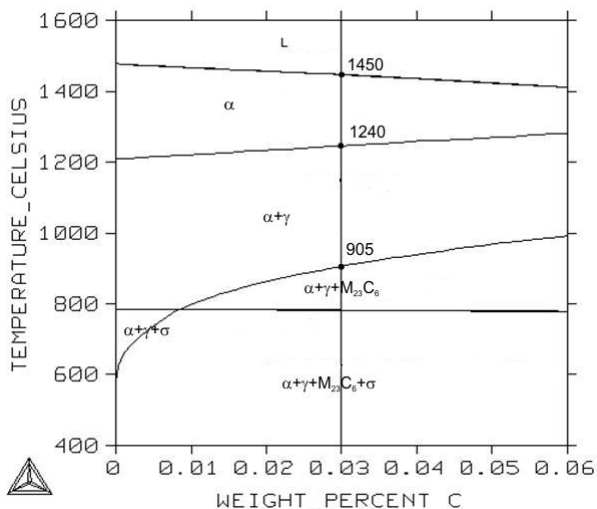
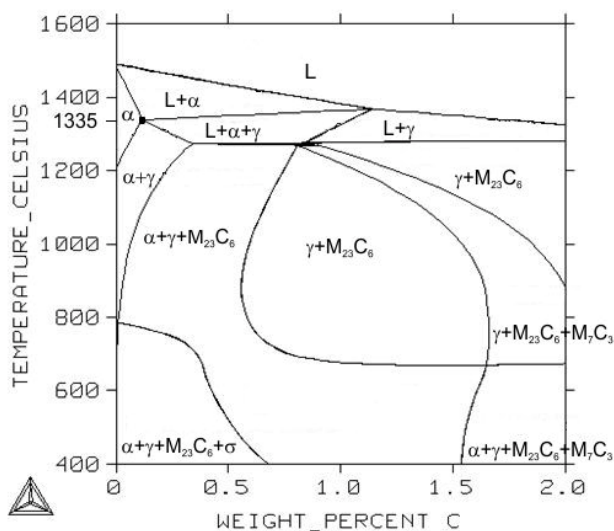


Rys. 3. Krzywe stygnięcia odlewy testowej dużej, R-rzeczywista i S-symulowana

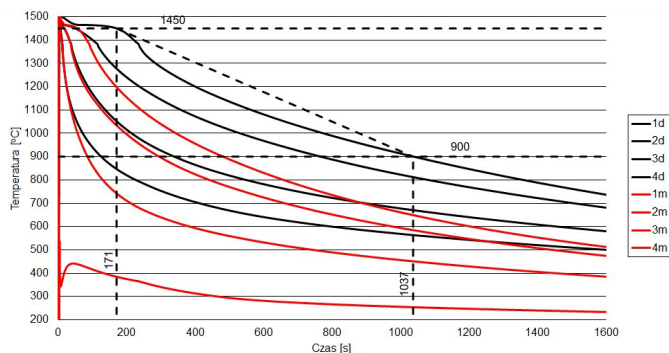
Wyniki próby ATD (rys. 4) posłużyły do wyznaczenia charakterystycznych punktów na krzywej krystalizacji i odpowiadających im temperatur. Wyznaczone wartości temperatury wykorzystano do weryfikacji wyników obliczeń przeprowadzonych w programie Thermo-Calc (rys. 5). Te natomiast posłużyły do określenia przedziału temperatury przemiany α w γ . W przedziale tym obliczono średnią prędkość stygnięcia geometrycznego centrum każdego schodka w obu odlewach testowych. Sposób wyznaczenia średniej prędkości stygnięcia wraz z obliczonymi wszystkimi krzywymi stygnięcia odlewów próbnych przedstawia rysunek 6.



Rys. 4. Krzywe stygnięcia i krystalizacji staliwa z wytopu 2



Rys. 5. Wyznaczony, w programie Thermo-Calc, układ równowagi Fe-Cr-Ni



Rys. 6. Krzywe stygnięcia centrum geometrycznego każdego schodka w obu odlewach testowych, oraz sposób wyznaczenia średniej prędkości stygnięcia w przedziale temperatury 1450-900°C

Kolejnym etapem badań była analiza ilościowa struktury staliwa z obu wytopów w każdym schodku obu odlewów próbnych. W celu określenia udziału powierzchniowego austenitu uzyskane zdjęcia struktury poddano binaryzacji, a następnie pomiarom w programie NIS ELEMENTS BR 3.10 służącym do automatycznej analizy obrazu (rys. 7). Wyniki analizy ilościowej przedstawiono w tabeli 2 i na rysunku 8. Zestawiono je z obliczonymi średnimi prędkościami stygnięcia w zakresie 1450-900°C i obliczonym udziałem fazy γ na podstawie równań Schafflera (1), w oparciu o które można ustalić zawartość ferrytu w strukturze [3,4].

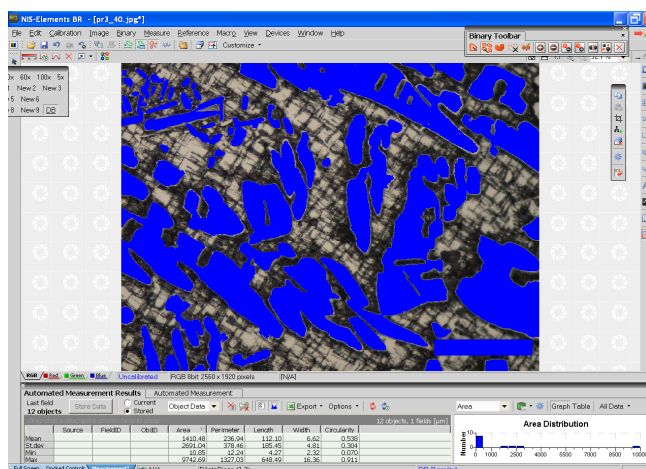
$$\% \text{ ferrytu} = -20,93 + 4,01 Cr_{eq} - 5,6 Ni_{eq} + 0,016T \quad (1)$$

gdzie:

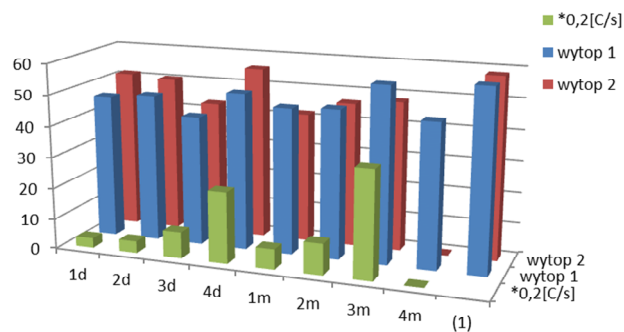
$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,73\%Si + 0,88\%Mo$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 24,55\%C + 21,75\%N + 0,4\%Cu$$

T- temperatura przesycaenia (1050÷1150°C)



Rys. 7. Okno programu NIS ELEMENTS BR 3.10, zbinaryzowana struktura badanego staliwa, wytop 1, schodek 3 odlew duży (3d)



Rys. 7. Graficzne zestawienie wyników analizy ilościowej struktury badanego staliwa po obróbce cieplnej

Tabela 2.

Zestawienie wyników analizy ilościowej struktury badanego staliwa i wyznaczone wartości średniej prędkości stygnięcia

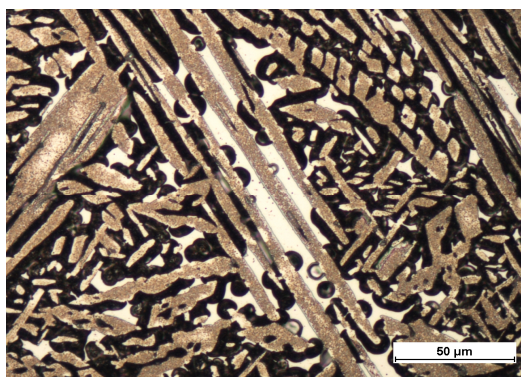
Nr próbki	Wytop 1			Wytop 2			Kinetyka stygnięcia [$^{\circ}\text{C}/\text{s}$]
	Udział γ (%)		wg (1)	Udział γ (%)		wg (1)	
	Stan surowy	Po obróbce		Stan surowy	Po obróbce		
1d	59,08	46,33	58,10	42,95	51,36	58,50	0,63
2d	64,45	47,66		43,4	50,46		0,76
3d	37,71	41,81		58,42	43,05		1,71
4d	49,92	50,51		44,25	55,76		4,62
1m	56,66	46,87		42,36	41,86		1,29
2m	54,36	47,67		44,21	46,41		1,99
3m	48,95	56,42		49,95	48,02		6,9
4m	x	46,23		x	x		x

3. Analiza wyników

Skład chemiczny staliwa po przetopieniu zmienił się nieznacznie. Niewielkiemu obniżeniu uległo stężenie chromu i manganu, czego należało się spodziewać ponieważ spośród wszystkich składników te dwa pierwiastki mają największe, w wysokiej temperaturze, powinowactwo do tlenu. Niemniej można uznać, że ich stężenie mieści się w zakresie przewidzianym w normie.

Oddzielnym zagadnieniem jest stężenie węgla, które wg normy powinno być niższe od 0,03%. W przypadku obu wytopów piec był świeżo wymurowany i w celu pozbycia się wilgoci suszony i „zatopiony” staliwem węglowym o zawartości węgla ok. 0,04%. Pozostałości po „zatopieniu” wystarczyły aby podnieść zawartość węgla w uzyskanym staliwie. W przypadku pierwszego wytopu zastosowanie FeCaSi do odtlenienia spowodowało dyskwalifikujący wzrost zawartości węgla. Potwierdza to jak niezwykle istotną, w przypadku staliwa duplex, jest dbałość o stężenie węgla w trakcie całego wytopu.

Zawartość azotu w próbkach pobranych z odlewów testowych, analizę przeprowadzono urządzeniem TCHEN600 firmy LECO, wynosiła 0,15% i mieściła się w zakresie wymaganym przez normę: 0,12 – 0,22%.



Rys. 8. Struktura badanego staliwa, wytop 2, odlew mały, schodek nr 4 (4m), po przesycaniu 1050 $^{\circ}\text{C}$

W przypadku obu wytopów struktura odlewów testowych, po obróbce cieplnej, była bardzo zbliżona do struktury, użytego jako materiał wsadowy złomu. Jedynie w przypadku najcieńszych ścianek (schodków), struktura była bardziej drobnoziarnista, a składniki wykazywały dużą nierównomierność podatności na proces trawienia (rys. 8).

Porównując wyniki próby ATD i symulacji przeprowadzonych w programie Thermo Calc można zaobserwować ich dużą zgodność. Temperatura likwidus zmierzona to 1441, a obliczona 1450 $^{\circ}\text{C}$, temperatura końca krystalizacji ATD 1361, a TC 1335 $^{\circ}\text{C}$, temperatura przemiany α w γ ATD 1209, a TC 1240 $^{\circ}\text{C}$. Niewielkie różnice w wartościach charakterystycznych temperatur spowodowane są prawdopodobnie zmienną kinetyką rzeczywistego procesu krzepnięcia, której nie uwzględnia model obliczeniowy oraz ograniczeniem, w obliczeniach, składników stopu. W oparciu o uzyskane wyniki określony został temperaturowy przedział tworzenia się struktury dwufazowej.

Porównując (rys. 7 i tabela 2) wartości średniej prędkości stygnięcia w przedziale tworzenia się struktury dwufazowej z udziałem austenitu w strukturze poszczególnych stopni odlewów testowych można stwierdzić, że większe prędkości stygnięcia (cieńsze ścianki) sprzyjają powstawaniu struktury o większym udziale fazy γ . Zależność taka jednak nie została potwierdzona we wszystkich badanych przypadkach.

4. Wnioski

Na podstawie otrzymanych wyników badań można sformułować następujące wnioski:

- przy zachowaniu odpowiedniej dbałości o jakość chemiczną materiałów wsadowych można uzyskać staliwo duplex o odpowiednim składzie chemicznym przetapiając złom staliwa odpowiedniego gatunku w procesie odzyskowym,
- stężenie składników stopu nie ulega, w trakcie wytopu, większym zmianom, trzeba jedna przewidzieć ewentualny dodatek chromu i manganu,

- wszelkie materiały: żużlotwórcze, dodawane w celu korekty składu czy wywołania reakcji metalurgicznych powinny być tak dobrane aby nie powodować zwiększenia zawartości węgla,
- zmniejszenie grubości ścianki odlewu, a co za tym idzie zwiększenie szybkości stygnięcia powoduje nieznaczny wzrost udziału austenitu w strukturze i jej rozdrobnienie,
- zwiększenie szybkości stygnięcia powoduje zmianę stężenia segregujących składników stopu w podstawowych składnikach struktury, świadczą o tym znaczne różnice w podatności na czynnik trawiący próbek pochodzących z fragmentów odlewu o różnej grubości ścianki,
- różnice w składzie chemicznym podstawowych składników struktury staliwa, spowodowane zmianą warunków stygnięcia mogą wpływać na występowanie, postać i ilość niepożądanych składników struktury jak węgliki, azotki czy fazy σ , χ , R, co stanowić będzie tematykę dalszych badań.

Literatura

- [1] Stradomski, Z., Stachura, S., Dyja D., & Zyska A. (2005). Technological Problems in Elaboration of Massive Casting From Duplex Cast Steel in Aspect of Productive Process. *Archives of Foundry*. 5(17), 287-292. (in Polish).
- [2] Kalandyk, B. (2012). Characteristics of microstructure and properties of castings made from ferritic- austenitic steel. *Archives of Foundry Engineering*. Katowice-Gliwice (in Polish).
- [3] Practical Guidelines for the fabrication of Duplex stainless steel. IMO, London (2009).
- [4] Brytan, Z. (2010). Stal Duplex – rozwój mikrostruktury, własności mechaniczne, odporność korozyjna. Metalforum.

Two-Phase Cast Steel Production with Regenerative Method

Abstract

In the article the results of trial melts of cast steel grade GX2CrNiMoCuN25-6-3-3 conducted in an open laboratory inductive furnace with regenerative method are presented. Melts consisted on remelting scrap of duplex cast steel, and metallurgical treatment is limited only to the final deoxidation. Within each melts step-test castings are made. The results of chemical composition analysis are presented and it changes in the various stages of melting have been determined. On the basis of microstructure analysis and simulation of casting solidification, the effect of cooling rate on the structure of the tested cast steel has been estimated .