ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1975

Seria: Hutnictwo z.6 Nr kol. 440

Tadeusz Mazanek, Zygmunt Klisiewicz
Zdzisław Kudliński
Instytut Metalurgii

Józef Parys
Huta "Batory"

BADANIA NAD NIEJEDNORODNOŚCIĄ CHEMICZNĄ WLEWKÓW OKRĄGŁYCH STALI USPOKOJONEJ

Streszczenie: W teoretycznej części pracy przedstawiono aktualny pogląd na mechanizm tworzenia się segregacji pierwiastków we wlewku stalowym podczas krzepnięcia. Część badawcza zawiera badania nad rozkładem pierwiastków: węgla, manganu, krzemu, fosforu i siarki we wlewku okrągłym typu Ø 450 i masie 2,4 tony, przeznaczonym do produkcji obręczy. Stopień segregacji każdego pierwiastka obliczono w stosunku do ich średniej zawartości w masie wlewka.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono bardzo duży stopień segregacji węgla oraz duży stopień segregacji krzemu i siarki w podnadlewowej części wlewka. W strefie osiowej wlewka występuje słabo rozwinięta segregacja typu "V".

W badanym wlewku nie stwierdzono występowania segregacji typu odwrotnej do "V", co należy do pozytywnych cech makrostruktury wlewka.

1. Wstęp

Stosowana w kraju technologia produkcji elementów zestawów kołowych: kół bosych i pełnowalcowanych, osi i obręczy z wlewków okrągłych drogą walcowania, nie zapewnia odpowiednio dużego stopnia przerobu plastycznego. Dlatego wlewki okrągłe na elementy kolejowych zestawów kołowych powinny charakteryzować się drobnokrystaliczną strukturą pierwotną oraz dużą jednorodnością chemiczną.

Opracowane w oparciu o zalecenia Międzynarodowego Związku Kolei UIC krajowe normy odbioru stali na obręcze, koła i osie nr, nr PN-69/K-94042 i PN-64/K-84022 stawiają przed stalownictwem zadanie produkcji stali o coraz to wyższej jakości. Dotrzymanie warunków odbioru kolejowych zestawów kołowych uzależnione jest od jakości wlewków okrągłych jako materiału wyjściowego do ich produkcji.

Celem przeprowadzonych badań było określenie jakości wlewków okrągłych przeznaczonych do produkcji obręczy kolejowych pod kątem segregacji pierwiastków.

2. Ogólna charakterystyka mechanizmu segregacji podczas krzepnięcia stali we wlewnicy

Podczas krzepnięcia i krystalizacji stali, jej składniki - na skutek różnej rozpuszczalności w ciekłym i stałym żelazie - wydzielają się z roztworu drogą dyfuzji, wzbogacając pozostałą fazę ciekłą.

W momencie powstania frontu krzepnięcia, przed frontem tworzą się gradienty stężeń poszczególnych pierwiastków - składników stali - i rozpoczyna się proces segregacji chemicznej.

Przy ustalonym stanie dyfuzji rozkład stężenia dowolnego składnika stali w pobliżu frontu krzepnięcia przedstawia poniższe równanie [1]:

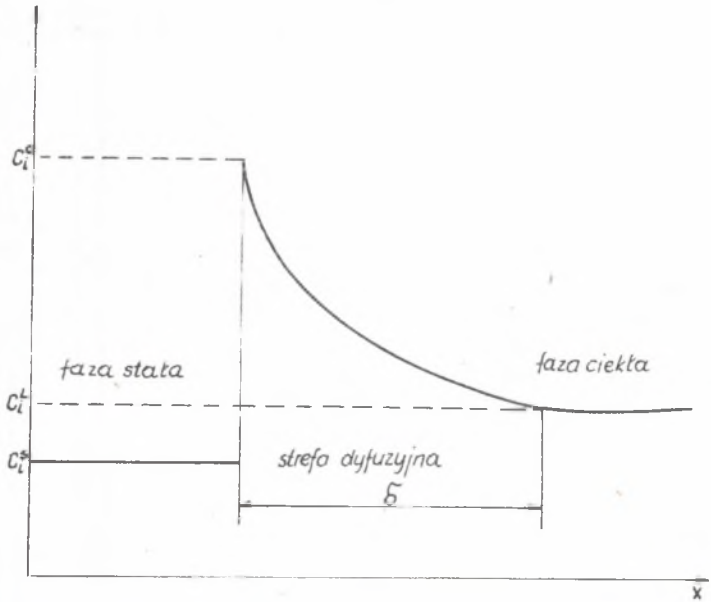
$$D_i \frac{\partial^2 C_i(x)}{\partial x^2} + f \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} = 0, \qquad (1)$$

gdzie:

$C_i(x)$ - stężenie dowolnego składnika stali "i" w odległości x od frontu krzepnięcia,

f - szybkość krzepnięcia stali w kierunku x, cm/sek,

D_i - współczynnik dyfuzji dowolnego składnika "i" w ciekłej stali, cm^2/sek.



Rys. 1. Schemat rozkładu stężenia domieszki stali przed frontem krzepnięcia

Graficzną ilustrację rozkładu stężenia dowolnego składnika stali w pobliżu frontu krzepnięcia według równania (1) przedstawia rys. 1.
Rozwiązując równanie (1) dla warunków brzegowych:

$$\text{przy} \quad x = 0 \qquad C_i(x) = C_i^o$$

$$x = \delta \qquad C_i(x) = C_i^L$$

otrzymuje się rozkład stężenia składnika stali w warstwie dyfuzyjnej δ wyrażony w formie poniższego równania [2]:

$$C_i(x) = C_i^o - (C_i^o - C_i^L) \cdot \frac{1 - \exp\left(-\frac{f\,x}{D_i}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{f}{D_i}\right)}, \tag{3}$$

gdzie:

C_i^o - stężenie składnika "i" na froncie krzepnięcia,

C_i^L - stężenie składnika "i" w ciekłej stali.

Porównując ilość wydzielonego składnika "i" w jednostce czasu z jednostki frontu krzepnięcia określoną wyrażeniem $f \cdot (C_i^o - C_i^s)$ z równaniem strumienia dyfuzji tego składnika od frontu krzepnięcia, otrzymuje się równanie wyrażające bilans ilościowy segregującego składnika "i" na jednostkę frontu krzepnięcia w postaci:
dla $x = 0$

$$f \cdot (C_i^o - C_i^s) = \frac{f \cdot (C_i^o - C_i^L)}{1 - \exp\left(-\frac{f \cdot \delta}{D_i}\right)} \tag{4}$$

gdzie:

C_i^s - stężenie składnika "i" w stali w stanie stałym.

Po wprowadzeniu do równania (4) równowagowego współczynnika podziału składnika między fazę stałą i ciekłą:

$$K_i = \frac{C_i^s}{C_i^o} \tag{5}$$

otrzymuje się równanie określające stężenie składnika "i" na froncie krzepnięcia:

$$C_i^o = \frac{C_i^L}{K_i = (1-K_i) \cdot \exp\left(-\frac{r \cdot \delta}{D_i}\right)} \tag{6}$$

Z analizy równania (6) wynika, że przy bardzo dużych grubościach warstwy dyfuzyjnej ($\delta \rightarrow \infty$), teoretycznie istnieje możliwość otrzymania wlewka stalowego pozbawionego segregacji pierwiastków, gdyż:

$$C_i^o = \frac{C_i^L}{K_i} \tag{7}$$

Po podstawieniu do równania (7) równania (5) otrzymuje się:

$$C_i^s = C_i^L \tag{8}$$

czyli stężenie składnika "i" w stali w stanie stałym równe jest stężeniu składnika w stali w stanie ciekłym.

Z przeprowadzonych badań [3, 4, 5 i 6] nad jakością wlewków okrągłych wynika, że wlewki okrągłe stali uspokojonej o dużej smukłości charakteryzują się znaczną niejednorodnością chemiczną oraz silnie rozwiniętą segregacją typu „V" i odwrotną do „V".

W pracy [3] stwierdzono, że duży wpływ na stopień segregacji składników stali posiada sposób odtleniania stali.

Przy zastosowaniu silnego odtleniacza do odtleniania stali (żelazo-krzemo-tytanu o zawartości 17,6 % Ti), we wlewku okrągłym o średnicy 450 mm stwierdzono bardziej równomierny rozkład węgla oraz obniżenie jego stopnia segregacji z wartości granicznych - 4,8% i + 14,5% do wartości granicznych 0 i + 11,9%.

Dodatek tytanu wpłynął na charakter segregacji manganu i krzemu, zmieniając segregację negatywną manganu i krzemu na pozytywną, a pozytywną na negatywną.

Łysienko ze współpracownikami [4] stwierdził występowanie we wlewkach okrągłych o masie 1,5 tony i smukłości 4,5 silnie rozwiniętej segregacji typu „V" na wysokości 2/3 wlewka o szerokości od 90 do 100 mm. Natomiast we wlewkach o masie 2,0 tony stwierdzono występowanie silnej segregacji odwrotnej do „V", która w formie dwóch stożków rozprzestrzeniała się na szerokość 300-500 mm w głowie wlewka i 650-700 mm w jego dolnej części [5].

3. Badania własne

Celem przeprowadzonej pracy było zbadanie rozkładu pierwiastków: węgla, manganu, krzemu, fosforu i siarki we wlewkach okrągłych stali uspokojonej, przeznaczonej na obręcze do kolejowych zestawów kołowych.

Stal wytapiano w zasadowym piecu martenowskim opalanym olejem niskosiarkowym. Wsad metaliczny stanowiła surówka stała w ilości 30% oraz złom w ilości 70%.

Kąpiel metalową odtleniano wstępnie w piecu 65% żelazomanganem, po czym dokonano spustu. Temperatura stali w czasie spustu wynosiła 1595°C. Odtlenianie końcowe stali oraz uzupełnienie składu chemicznego przeprowadzono w kadzi przy pomocy 75% żelazokrzemu oraz 65% żelazomanganu.

Stal odlano metodą syfonową pod torebkowaną zasypką pyłowo-grafitową do wlewnic okrągłych, zbieżnych ku górze z izolacją głowy szamotem o następujących parametrach konstrukcyjnych:

- średnica wewnętrzna u dołu - 450 mm
- średnica wewnętrzna u góry - 420 mm
- wysokość - 2 300 mm
- zbieżność jednostronna - 0,65%
- smukłość - 5,3
- masa wlewka - 2 400 kg.

Tablica 1

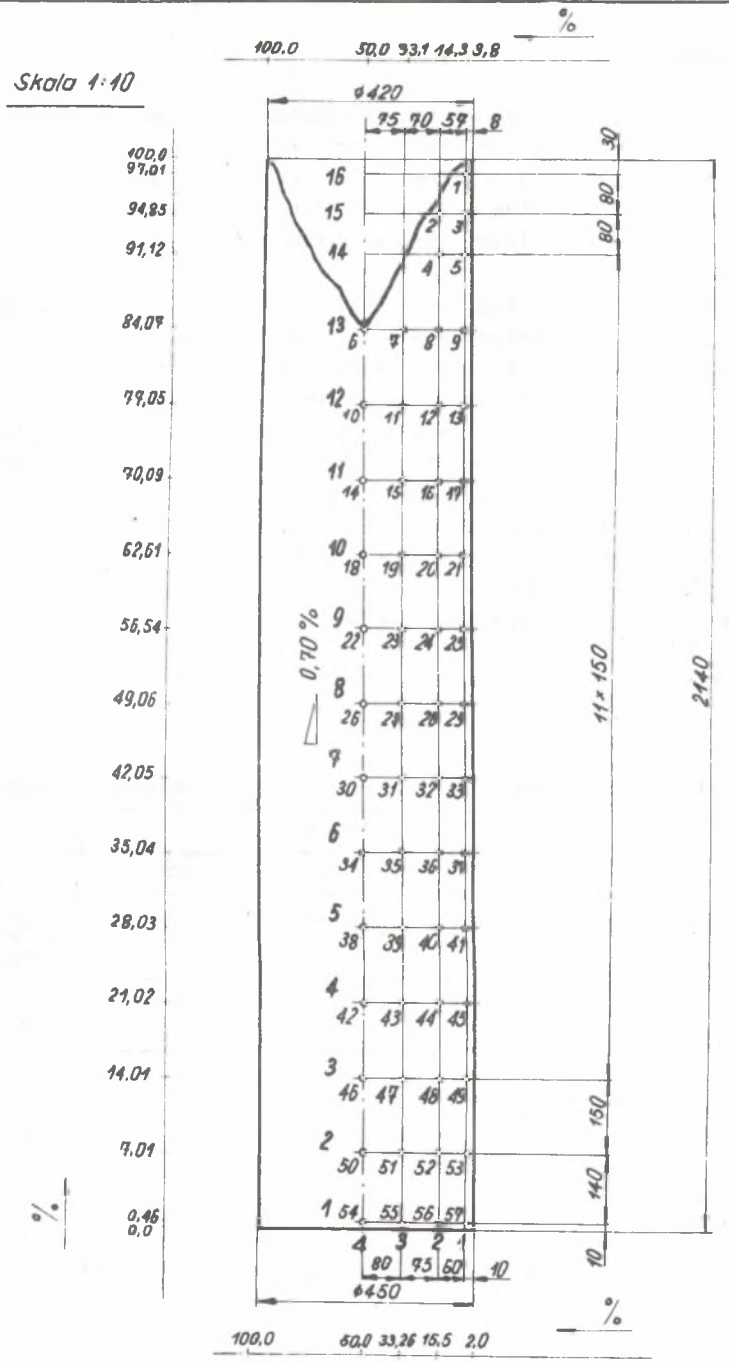
Skład chemiczny stali na elementy zestawów kołowych - obręcze

Lp.	Skład chemiczny w %							Uwagi
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	
1	0,55-0,63	0,70-0,80	0,15-0,35	max 0,05	max 0,05	max 0,3	max 0,3	żądany skład chemiczny stali
2	0,60	0,81	0,26	0,02	0,03	0,10	0,04	analiza wytopowa stali

Po zakończeniu odlewania, głowy wlewków nie były nakrywane lunkierytem. Skład chemiczny odlanej stali przedstawiono w tablicy nr 1 poz. 2.

Zakres badań nad niejednorodnością chemiczną wlewków okrągłych ograniczono do:

- określenia stopnia segregacji węgla, manganu, krzemu, fosforu i siarki,
- określenie rozmiarów segregacji typu „V" i odwrotnej do „V".



Rys. 2. Plan poboru prób do oznaczenia zawartości pierwiastków we wlewku okrągłym typu ø 450

4. Metodyka badań

Do badań przeznaczono wlewek z drugiego zestawu odlewniczego w celu wybrania wlewka o składzie chemicznym najbardziej zbliżonym do analizy wytopowej stali podanej w tablicy nr 1 poz. 1. Z powierzchni osiowego przekroju wlewka według schematu przedstawionego na rys. 2 pobrano próbki do oznaczenia węgla, manganu, krzemu, fosforu i siarki. Sposób pobrania próbek jest zgodny z obowiązującą normą PN-65/H-04006 dla tego typu badań.

W sumie z wlewka pobrano 57 kompletów próbek z 16 poziomów oznaczonych liczbami od 1 do 16 po cztery komplety próbek z każdego poziomu na długości promienia wlewka. Oznaczenia zawartości węgla i siarki wykonano metodą firmy LECO a manganu, krzemu i fosforu drogą analizy chemicznej.

Stopień segregacji pierwiastków obliczono według wzoru:

$$\eta = \frac{E_f - E_{śr}}{E_{śr}} \cdot 100\%,$$

gdzie:

E_f - rzeczywista zawartość pierwiastka w danym punkcie wlewka, %,

$E_{śr}$ - średnia arytmetyczna ilości pierwiastka we wlewku z wszystkich badanych punktów wlewka, %.

Stopień segregacji pierwiastka będzie równy zero, jeżeli jego zawartość w badanym punkcie wlewka będzie równa wielkości arytmetycznej (obliczeniowej).

Całkowity stopień segregacji pierwiastka we wlewku jest sumą bezwzględnych wartości maksymalnej segregacji pozytywnej i negatywnej.

Badania nad określeniem segregacji „V" i odwrotnej do „V" wykonano metodą Baumana.

Próbę Baumana z powierzchni osiowego przekroju wlewka wykonano ściśle według norm i ustaleń przewidzianych dla tego rodzaju badań.

5. Wyniki badań

Stopień segregacji badanych pierwiastków obliczono w stosunku do średniej ich zawartości w masie wlewka. Taki sposób obliczenia stopnia segregacji pierwiastków we wlewku stalowym jest bardziej miarodajny, gdyż dokładniej charakteryzuje skłonność danego pierwiastka (składnika) do segregacji w określonych warunkach krzepnięcia stali.

Średnie arytmetyczne (obliczeniowe) zawartości pierwiastków we wlewku w porównaniu z analizą wytopową stali przedstawia tablica nr 2 poz. 2.

Wyniki badań nad niejednorodnością chemiczną wlewków okrągłych przedstawiono graficznie na rys. od 3 do 7.

Tablica 2

Porównanie analizy wytopowej stali ze średnią obliczeniową zawartością składników stali we wlewku okrągłym

Lp.	Wskaźniki	Rodzaj pierwiastka stali				
		C	Mn	Si	P	S
1	Zawartość pierwiastka w analizie wytopowej %	0,60	0,81	0,26	0,020	0,030
2	Średnia obliczeniowa zawartość pierwiastków we wlewku %	0,638	0,79	0,25	0,023	0,0253
3	Różnica %	+0,038	-0,02	-0,01	+0,003	-0,0047
4	Procent odchyleń w stosunku do analizy wytopowej %	+6,33	-2,46	-3,85	+15,00	-15,6

Dla każdego pierwiastka podano wykreślnie zmianę stopnia segregacji w strefie kryształów zamrożonych, osi wlewka i na przekrojach poprzecznych w części podnadlewowej, środkowej i stopnie wlewka.

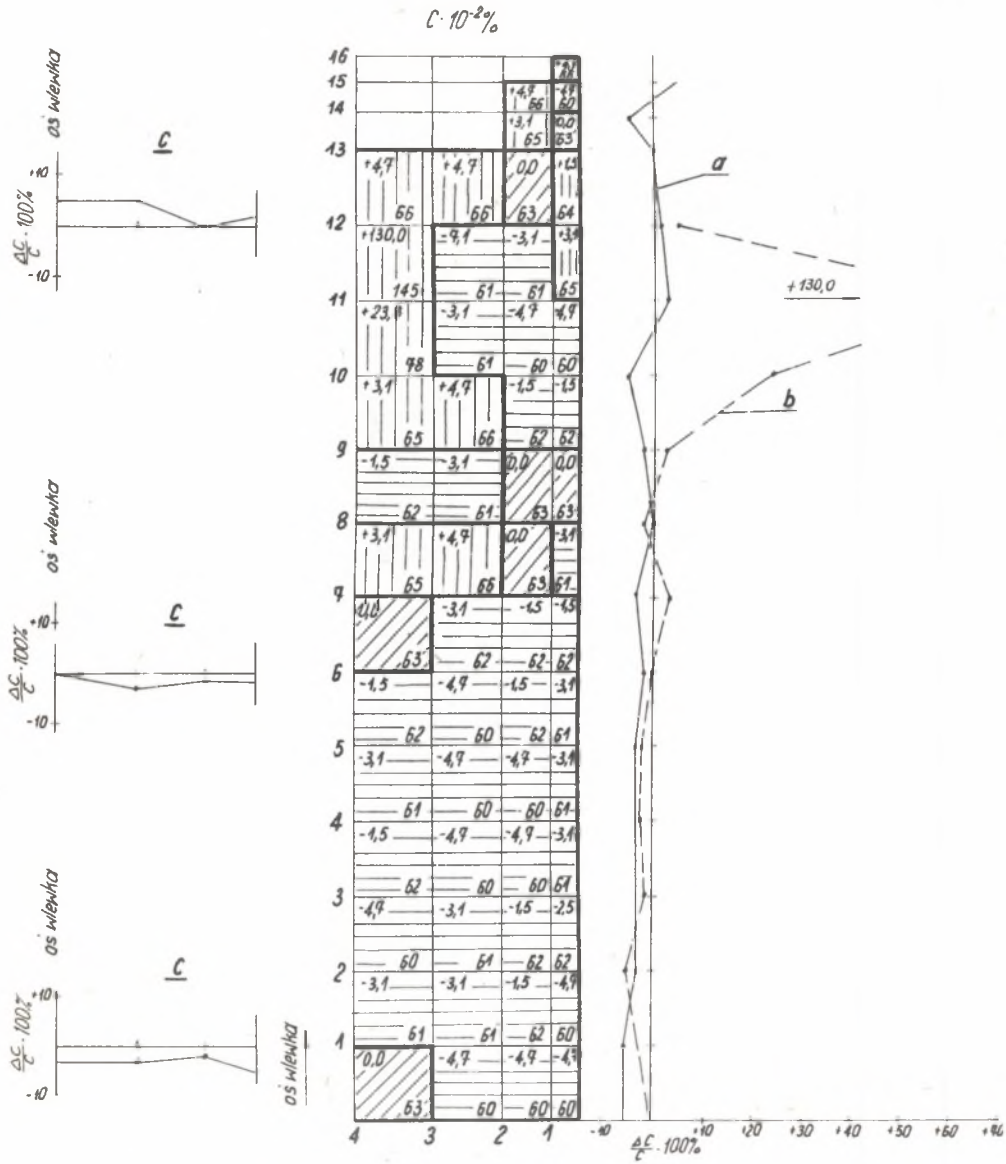
Na płaszczyznach przekrojów osiowych wlewka zaznaczono obszary segregacji pozytywnej, negatywnej i zerowej.

Obszary segregacji pozytywnej zakreskowano liniami pionowymi, obszary segregacji negatywnej liniami poziomymi, a obszary segregacji zerowej liniami skośnymi.

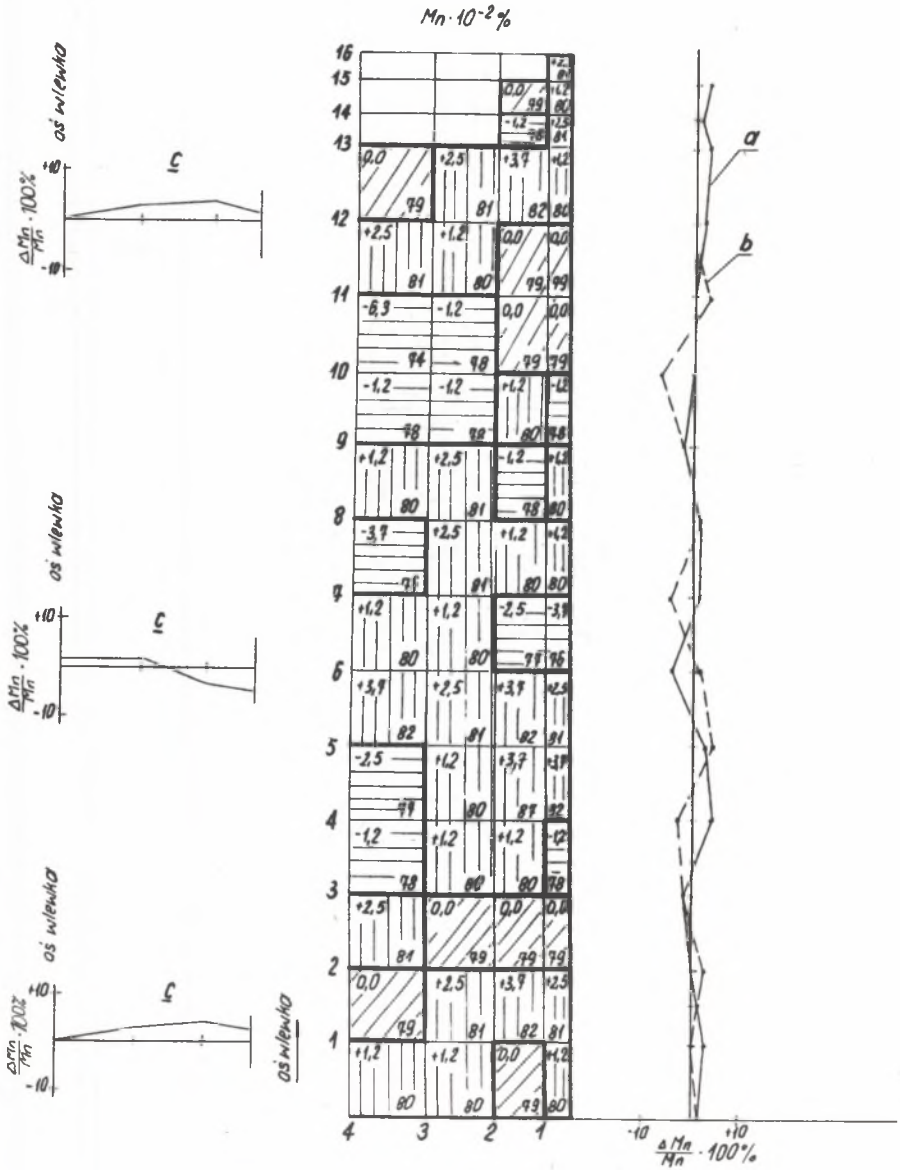
W każdej kratce siatki naniesionej na powierzchnię osiowego przekroju wlewka podano dwie wartości, charakteryzujące obszar kratki:

- górna, określa stopień segregacji danego pierwiastka w %,
- dolna, określa procentową zawartość danego pierwiastka po pomnożeniu przez 10^{-2} a w przypadku fosforu i siarki przez 10^{-3}.

Wykresy a, b i c na rys. 8 obrazują rozkład najbardziej skłonnych do segregacji pierwiastków, tj. węgla, fosforu i siarki w strefie kryształów zamrożonych, w osi wlewka oraz na przekrojach poprzecznych. Na powierzchni osiowego przekroju wlewka zaznaczono drogą kreskowania obszary pozytywnej segregacji tych pierwiastków jako zjawiska najbardziej szkodliwego. Odbitka Baumana z powierzchni osiowego przekroju wlewka, przedstawiona na rys. 9, wskazuje na występowanie w osiowej strefie wlewka segregacji typu „V".

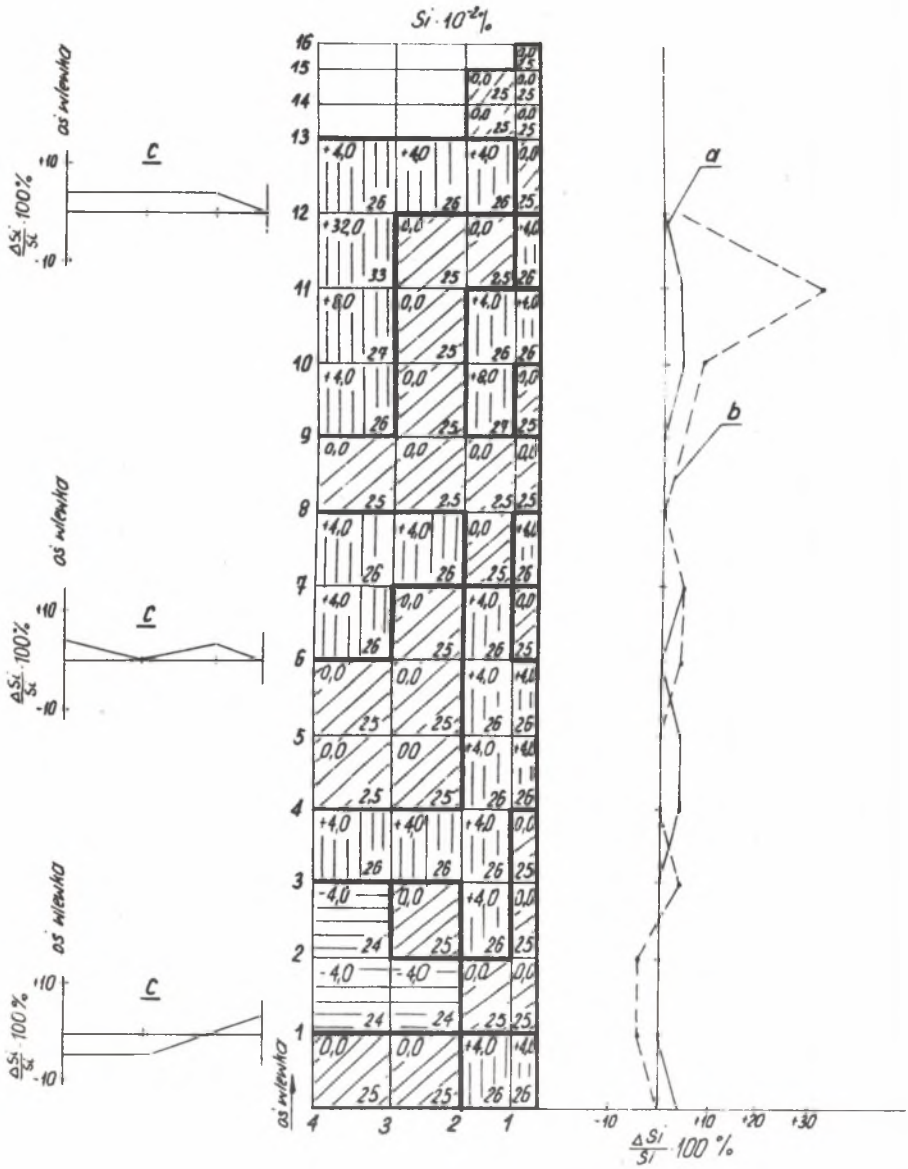


Rys. 3. Rozkład węgla w pionowym i poziomych przekrojach wlewka typu ⌀450
a) w przypowierzchniowej warstwie wlewka, b) w osi wlewka, c) w poziomych przekrojach części podnadlewowej, środkowej i stopie wlewka



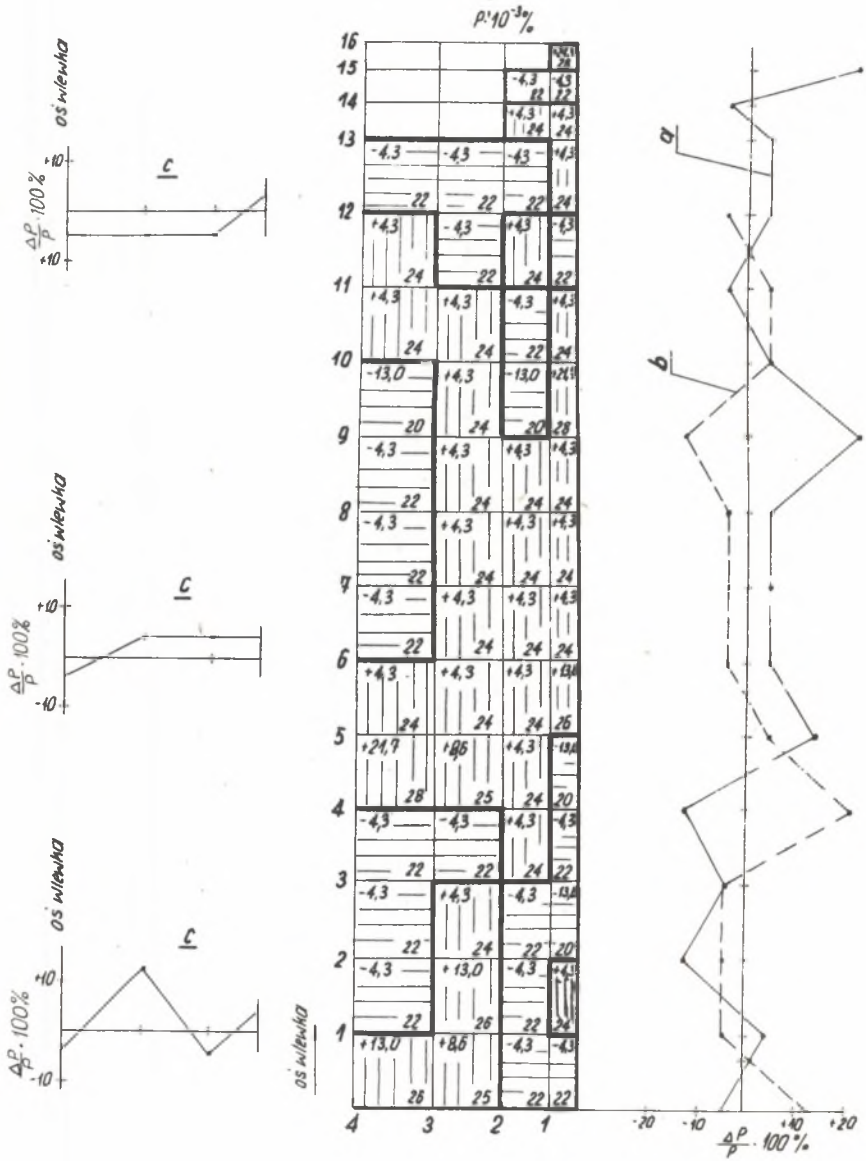
Rys. 4. Rozkład manganu w pionowym i poziomych przekrojach wlewka typu ø450:

a) w przypowierzchniowej warstwie wlewka, b) w osi wlewka, c) w poziomych przekrojach części podnadlewowej, środkowej i stopie wlewka



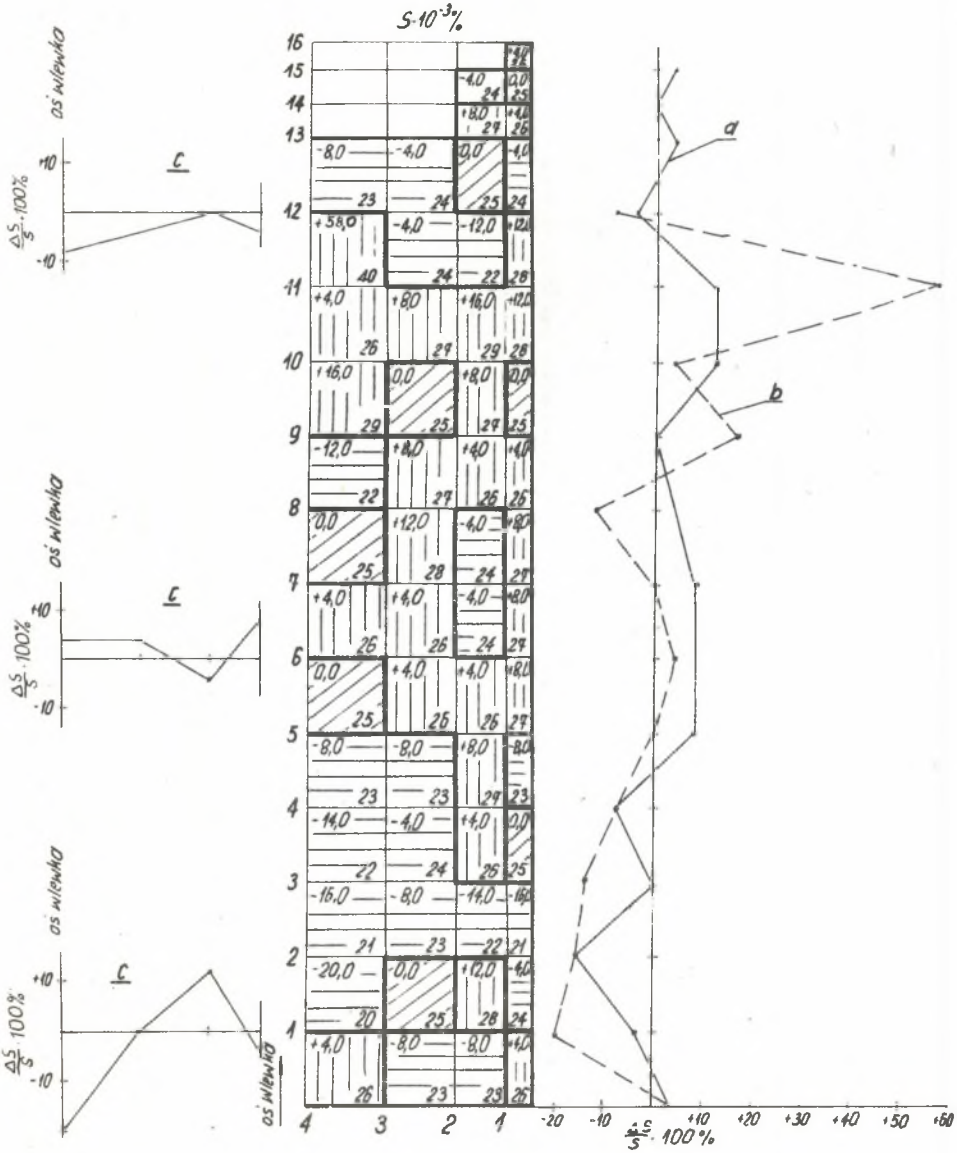
Rys. 5. Rozkład krzemu w pionowym i poziomych przekrojach wlewka typu ø450:

a) w przypowierzchniowej warstwie wlewka, b) w osi wlewka. c) w poziomych przekrojach części podnadlewowej, środkowej i stopie wlewka



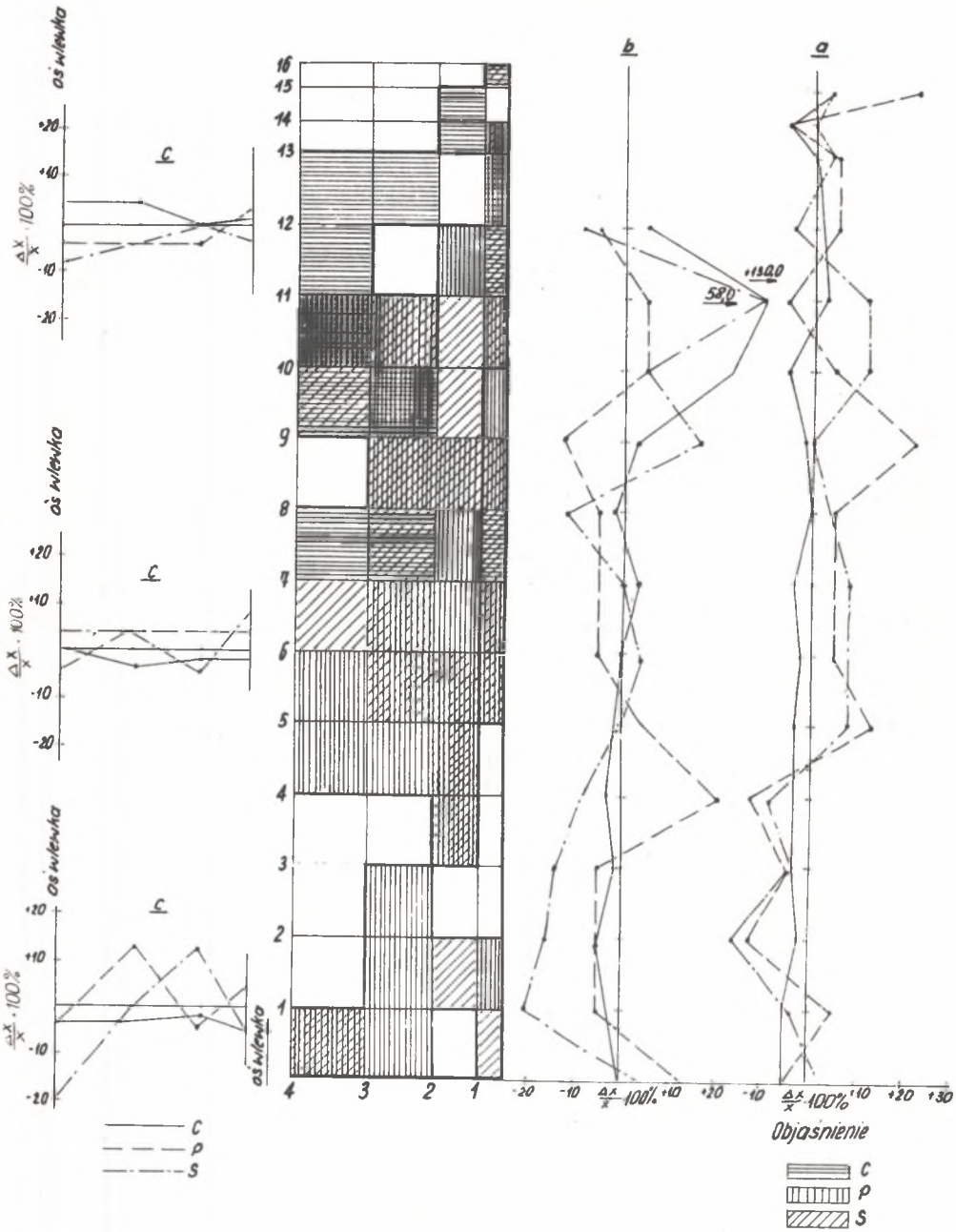
Rys. 6. Rozkład fosforu w pionowym i poziomych przekrojach wlewka typu ø450:

a) w przypowierzchniowej warstwie wlewka, b) w osi wlewka, c) w poziomych przekrojach części podnadlewowej, środkowej, i stopie wlewka



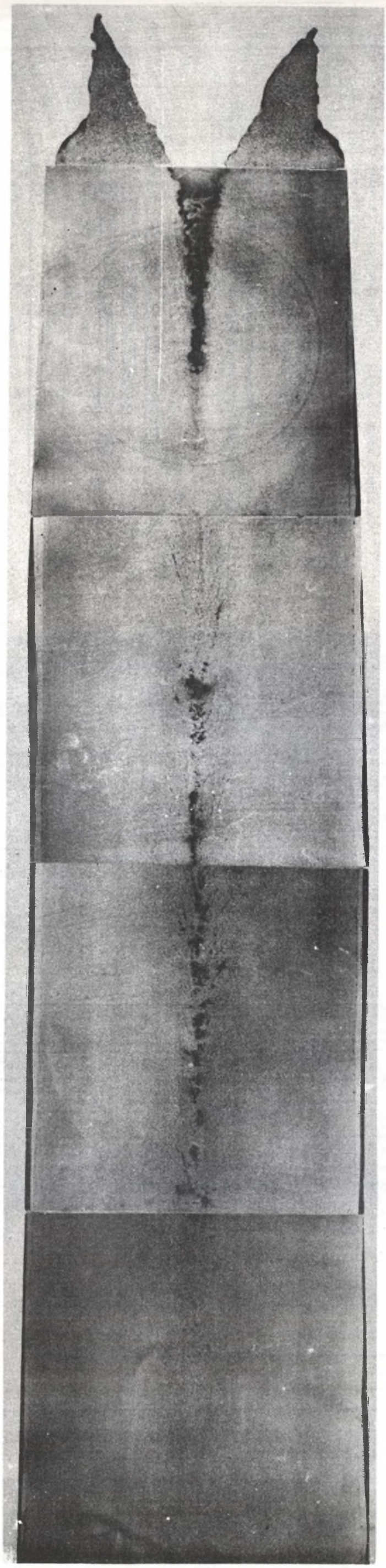
Rys. 7. Rozkład siarki w pionowym i poziomych przekrojach wlewka typu ø450:

a) w przypowierzchniowej warstwie wlewka, b) w osi wlewka, c) w poziomych przekrojach części podnadlewowej, środkowej i stopie wlewka



Rys. 8. Obszary pozytywnej segregacji węgla fosforu i siarki we wlewku ø450:

a) w przypowierzchniowej warstwie wlewka, b) w osi wlewka, c) w poziomych przekrojach części podnadlewowej, środkowej i stopie wlewka



Rys. 9. Odbitka Baumana pionowego przekroju wlewka typu ø450

6. Omówienie wyników badań

Maksymalny stopień pozytywnej segregacji węgla (rys. 3, tabl. 3) wystąpił na wysokości od 1200 do 1500 mm do stopy w osiowej strefie wlewka.

W związku z tym, materiał tej części wlewka nie może być użyty do wyrobu innych elementów kolejowych zestawów kołowych niż obręczy (proces technologiczny produkcji obręczy przewiduje usunięcie dużej masy metalu z osiowej części wlewka). Pozostała masa metalu wlewka charakteryzuje się małym negatywnym i zerowym stopniem segregacji.

Tak duży stopień pozytywnej segregacji węgla w górnej części wlewka może być związany albo z przebiegiem reakcji nawęglania stali przez zasypkę pyłowo-grafitową, stosowaną podczas odlewania albo z ewentualną możliwością błędu w samej analizie. Przyczyną nawęglania stali we wlewnicy może być zwilżalność grafitu przez ciekłą stal, wchodzącego w skład zasypki (ok. 20%). Wymiana grafitu zasypki na grafit odpowiedniej jakości powinna ograniczyć nawęglanie ciekłej stali.

Rozkład manganu w masie wlewka cechuje duża równomierność. Około 85% masy wlewka posiada zerową i pozytywną segregację manganu nie przekraczającą +3,7% (tabl. 3, rys. 4).

Tablica 3

Stopień segregacji pierwiastków we wlewku okrągłym

Lp.	Rodzaj pierwiastka	Stopień maksymalnej segregacji, %		
		Pozytywnej	Negatywnej	Całkowitej
1	Węgiel	+130,0[1)]	-4,7	134,7[1)]
2	Mangan	+3,7	-6,3	10,0
3	Krzem	+32,0	-4,00	36,0
4	Fosfor	+21,7	-13.0	34,7
5	Siarka	+58,0	-20,0	78,0

[1)] Należy przeprowadzić ponowne badania.

Z wyników badań nad segregacją manganu można stwierdzić, że segregacja manganu nie powinna być powodem wybrakowania stali. Obszar dużej pozytywnej segregacji krzemu (+32%, tabl. 3 rys. 5) wystąpił na wysokości ok. 1650 mm od stopy w osiowej strefie wlewka. Z tego tytułu materiał tej części wlewka należy uznać za nieprzydatny do produkcji kół bosych i pełnowalcowanych.

Rozkład segregacji fosforu i siarki (rys. 6 i 7, tabl. 3) dyskwalifikuje górną zdrową część wlewka (120-140 mm poniżej pierwotnej jamy skurczowej) jako materiał na koła pełnowalcowane i bose.

Obszary pozytywnej segregacji węgla, fosforu i siarki (rys. 8) potwierdzają nieprzydatność do produkcji kół ok. 600-650 mm wysokości wlewka od strony głowy przy głębokości zalegania pierwotnej jamy skurczowej ok. 340 mm. Stanowi to ok. 30% masy wlewka. Linie słabej segregacji typu „V" rozprzestrzeniają się na ok. 2/3 wysokości wlewka oraz zajmują szerokość ok. 1/5 średnicy wlewka.

W obszarze występowania segregacji „V" istnieją wyraźne ślady wtórnej jamy skurczowej, co należy przypisać niewłaściwemu charakterowi krzepnięcia tego typu wlewka.

W badanym wlewku nie stwierdzono występowania segregacji odwrotnej do „V", co należy zaliczyć do pozytywnych cech makrostruktury wlewka.

7. Wnioski

Z przeprowadzonych badań nad niejednorodnością chemiczną wlewków okrągłych można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Duży stopień pozytywnej segregacji pierwiastków (krzemu, fosforu i siarki) w górnej części wlewka jest wynikiem poziomego krzepnięcia tej części wlewka.
2. Zastosowanie lepszej izolacji cieplnej głowy wlewka mogłoby stworzyć warunki do pionowego krzepnięcia górnej części wlewka a tym samym zmniejszyć stopień pozytywnej segregacji pierwiastków.
3. We wlewkach okrągłych typu ø 450 nie występuje segregacja odwrotna do „V".
4. Wlewki okrągłe typu ø 450 nadają się do wyrobu obręczy kolejowych ze względu na to, że proces technologiczny produkcji obręczy przewiduje usunięcie osiowej części materiału wlewka.
5. Dla określenia stopnia segregacji węgla wnioskuje się przeprowadzenie dodatkowych badań z zastosowaniem do odlewania dwóch rodzajów zasypek samosmarujących.

LITERATURA

[1] Oeters F., Rüttiger K., Dienger A., Zahs G.: Archiv.für das Eisenhüttenwessen, Heft 8, August 1969, s. 603-613.

[2] Mamro K., Lux A. i inni: Tworzenie się tlenków i siarczków w stali w czasie krzepnięcia. Stale o podwyższonej czystości - Materiały konferencyjne Ustroń-Jaszowiec, listopad 1972 r. Wyd. Inst.Met.Żelaza -Gliwice 1972.

[3] Burdonos W.M., Uzłow J.G., Morozienko A.G.: Wlijanie dobawak titana na likwację elementów w slitkie średneuglierodistoj stali, Mietałłurgia i Koksochimja nr 20, 1970 r., s. 83-87.

[4] Łysienko J.W., Liegkostup O.J., Niekotoryje puti ułuszczenia makrostruktury slitkow spokojnej stali. Mietałłurgia i Koksochimja nr 14, 1968 r., s. 80-84.

[5] Konowałow W.S., Kirsanow W.M.: Powyszenie wychoda godnowo pri proizwodstwie koliesnoj stali. Mietałłurgia i Koksochimja nr 14, 1968 r., s. 93-97.

[6] Chioatto G.: Segregacja we wlewkach stali uspokojonych odlewanych syfonowo do wlewnic zbieżnych ku górze i ku dołowi. Met.Ital. t. 64, 1972, nr 6, s. 269-274.

ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ КРУГЛЫХ СЛИТКОВ СПОКОЙНОЙ СТАЛИ

Р е з ю м е

В теоретической части рассмотрены современные теории образования сегрегации элементов в стальном слитке при затвердевании. В другой части приведены данные исследований степени неоднородности углерода, кремния, марганца, фосфора и серы для круглого слитка Ø 450, массой 2,4 т. Степень сегрегации определена по среднему содержанию данного элемента.

Доказано, что степень сегрегации углерода, кремния и серы в подирибыльной части слитка очень высока. В осевой части слитка обнаружено слабо выраженную „V" - образную сегрегацию. Не обнаружено "Λ" - образной сегрегации, что считается достоинством макроструктуры слитка.

THE RESEARCH STUDIES OF CHEMICAL HETEROGENEITY OF FOUND INGOTS OF KILLED STEELS

S u m m a r y

The actual view on the mechanism of creating the segregation of elements in steel ingot diring solidification was presented in the teoretical part of the work.

The research part of the work contains investigations of the disposition of carbon manganese, silicon, phosforus and sulphur in the round ingot of Ø 450 type and mass of 2,4 ton which is meant to the production of tyres.

The degree of the segregation of each element was calculated in relation to their overage content in the mass of ingot. As a result of these investigations a very high degree of carbon silicon and sulphur segregation was discovered in the part of the ingot heat.

A weak developed segregation of "V" type occurs in an axial part of the ingot.

No presence of the segregation of reverse type to the "V" has been stated yet in the ingot and that is what belongs to positive signs of ingot macrostructure.