УДК 669.18:658.562 *А. В. ДУБ, А. Н. РОМАШКИН, Ю. В. ГОРДЕЕВ, Г. Г. ШВЕЦОВ, И. В. ЗИНКОВСКИЙ*
(ОАО НПО "ЦНИИТМаш", ООО "Нординкрафт-Сенсор",
Московский государственный институт стали и сплавов)

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕННОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА НА СОСТАВ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ХРОМИСТОЙ И МАРГАНЦОВИСТОЙ СТАЛИ

Рост требований к качеству металлопродукции, особенно к высокоответственным изделиям с необходимой повышенной надежностью в эксплуатации, обусловливает необходимость поиска новых технологических решений, позволяющих производить металл с более высокими свойствами. Одним из существенных факторов, определяющих уровень свойств стали, являются неметаллические включения, представленные в большинстве своем оксидами. Термодинамически предотвратить возможность образования последних не представляется возможным, поскольку при существующих технологиях производства в металле всегда присутствует кислород и элементы с ним взаимодействующие.

Проблема нивелирования отрицательного влияния растворенного в стали кислорода возникла еще в первые годы прошлого столетия. Пристальное внимание этому вопросу уделяли крупнейшие металлурги-теоретики того времени: А. А. Байков, В. Е. Грум-Гржимайло, Г. Шенк. С тех пор работы, направленные на изыскание путей повышения качества стали в этом направлении, не прекращались. Эти усилия привели к значительным успехам — сегодня практически исключено присутствие в готовом металле частиц экзогенной природы, разработаны способы обеспечения низкой балльности — достаточно мелкодисперсной, равномерно распределенной неметаллической фазы. На этом фоне значимым фактором становится влияние композиции включений на свойства стали. Подробное изучение влияния состава включений на свойства хромистой стали, раскисляемой алюминием и кремнием, показало, что наиболее высокий уровень свойств наблюдается, когда основным типом неметаллических включений является корунд [1–3]. При отсутствии в металле крупных экзогенных включений и равномерного распределения оксидной фазы именно в случае, когда корунд является доминирующим типом неметаллических частиц, сталь имеет наиболее высокие технологические и жаропрочные свойства. Наименее отрицательное влияние частиц корунда, например, на технологическую пластичность объясняется тем, что включения глинозема выпадают в виде дисперсных частиц докритического размера (несколько миллимикрон), модуль упругости их значительно выше, чем у аустенита, они не могут образовывать пленочных включений и имеют низкую работу адгезии на границе с металлом. Поэтому на границе частица корунда–металл или в областях, прилегающих к этим частицам, высокие напряжения не возникают, чем и объясняется повышенная технологическая пластичность стали, раскисленной алюминием.

Включения силикатов имеют, как правило, размеры, лежащие в диапазоне критических. Модуль упругости кварцевого стекла значительно ниже, чем аустенитной стали; кварцевые силикатные стекла могут выпадать в виде пленок на границе растущих кристаллов и существенно ухудшать, например, пластичность стали при горячей деформации. Такие же включения могут выпадать и при совместном раскислении кремнием и алюминием. Совокупность этих факторов объясняет более низкий уровень свойств стали, раскисленной кремнием, по сравнению со сталью, раскисленной алюминием.

Частицы хромомарганцовистой шпинели (составляющие основу оксидной фазы нераскисленной хромистой стали) являются наиболее неприемлемыми в стали рассматриваемого типа, так как в основной своей массе имеют относительно крупные размеры (существенно большие, чем выделения корунда). Кроме того, частицы такого состава имеют высокую работу адгезии к хромистой стали, поэтому вблизи их поверхности в металле возникают весьма высокие напряжения, что приводит к облегчению зарождения и развития трещины.

В низколегированной марганцовистой стали, раскисляемой алюминием и модифицируемой кальцием, положение об оптимальности включений неоднозначно. Так, например, для предотвращения зарастания разливочных стаканов при разливке стали на МНЛЗ наиболее приемлемыми включениями являются алюминаты типа $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ — частицы такого состава, находясь при температурах разливки стали в жидком виде, не склонны к налипанию на огнеупорные материалы и, соответственно, не приводят к закупориванию разливочных каналов [4]. Однако алюминаты типа $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ наиболее негативно влияют на вязкость и пластичность стали [5]. Это обусловлено тем, что ввиду их низкой температуры плавления соединения такого состава в большинстве своем имеют относительно крупные размеры и сильно деформируются при горячей прокатке. Для обеспечения наиболее высоких показателей вязкости и пластичности стали следует обеспечивать формирование частиц состава $CaO \cdot Al_2O_3$. Ввиду их относительно высокой температуры плавления они не деформируются при прокатке и имеют сравнительно небольшие размеры.

Оптимальный в отношении локальной коррозии состав алюминатов кальция, по-видимому, соответствует соединению $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, так как такие включения, как было сказано выше, находятся при температурах кристаллизации стали в жидком виде и поэтому нарушают структуру металла и, соответственно, способствуют коррозии в меньшей степени, чем твердые включения [6]. Часто можно встретить данные о том, что если основным типом включений являются соединения $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, то металл имеет наибольшую чистоту по включениям, что также связывают с их низкой температурой плавления и, соответственно, большей способностью к слиянию, укрупнению и удалению [7]. Однако это положение неоднозначно и, кроме того, следует учитывать, что ввиду сравнительно высокого содержания CaO включения состава $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ обладают большой серопоглотительной способностью, следствием чего является высокая вероятность образования на них сульфидной оболочки, усугубляющей коррозию.

Является общепринятым, что основой способа определения состава неметаллической фазы может служить информация экспрессного анализа активности кислорода в жидкой стали. Такие зависимости известны преимущественно для низкоуглеродистых автолистовых марок стали [8, 9], при этом они носят лишь теоретический характер. Вместе с тем для стали с более сложной композицией, имеющей специальное назначение, системных исследовательских работ, направленных на создание не только способов снижения содержания, но и обеспечения наиболее благоприятной формы (состава) присутствия оксидной неметаллической фазы, не проводили. Поэтому целесообразно рассмотреть возможность разработки способа, позволяющего обеспечивать заданный оптимальный состав неметаллических включений, используя при этом в качестве управляющего параметра (критерия, определяющего композицию неметаллических включений) активность кислорода в жидком металле.

Целью настоящего исследования является разработка метода управления составом неметаллических включений в хромистой и низколегированной стали по данным об окисленности металлического расплава для минимизации негативного влияния оксидных частиц на свойства металлопродукции.

В соответствии с поставленной задачей работа была разбита не следующие этапы.

1. Исследование раскисления стали и определение уравнений связи окисленности металлического расплава с активностью раскислителя в нем.

2. Изучение неметаллических включений в различно раскисленном металле и выявление количественной зависимости состава включений от активности раскислителя.

3. Теоретический анализ полученных данных, их сопоставление и получение уравнений, связывающих состав включений с активностью кислорода в металле, и собственно разработка метода управления составом включений.

4. Промышленное опробование разработанной методики.

В качестве объекта исследований были выбраны три группы материалов:

- перспективная сталь на основе сплава железа с 9–12 % Cr, которую предполагается использовать для изготовления энергооборудования нового поколения, работающего при суперсверхкритических параметрах пара ($T \leq 600$ ºC и $P \leq 30$ МПа);

- сталь с содержанием 1,5–3 % Cr, наиболее широко применяемая сегодня в энергетическом машиностроении для изготовления деталей ответственного назначения — обечайки атомных реакторов, паропровода, ротора турбин;

- низколегированная марганцовистая сталь, используемая преимущественно в строительстве магистральных газонефтепроводов.

Плавки исследуемых марок стали, типичный состав которых представлен в табл. 1, проводили в вакуумной индукционной печи ВИАМ-100 с тиглем емкостью 50 кг, изготовленным из смеси плавленой окиси магния (70 %) и электрокорунда (30 %).

ТАБЛИЦА 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИССЛЕДУЕМЫХ МАРОК СТАЛИ, %

Сталь	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	V	Nb	Al
С 3 % Cr	0,12–0,20	0,20–0,40	0,50–0,80	<0,010	<0,010	2,2–2,7	<0,3	—	—	—
С 9 % Cr	<0,08	<0,50	0,30–0,60	<0,010	<0,010	8,6–10,0	<0,7	—	—	—
Марганцовистая	0,03–0,07	0,15–0,37	1,30–1,65	<0,005	<0,010	<0,30	<0,3	0,04–0,09	0,03–0,07	0,01–0,045

В качестве шихты использовали электротехническое железо следующего состава, %: 0,027 C; 0,052 Si; 0,015 Mn; 0,006 S; 0,003 P; 0,012 Cr; 0,013 Ni; 0,026 Al; ≤ 0,002 Ti; 0,009 O; 0,006 N. Для легирования металла применяли хром марок Х99 и ЭРХ, кремний марки Кр0, марганец Мр00, никель катодный Н1, феррониобий марки ФНб66, феррованадий ФВд80 и графит в виде электродного боя.

Хромистую сталь раскисляли кремнием и алюминием, низколегированную марганцовистую — алюминием и кальцием. В качестве кальцийсодержащих раскислителей использовали куски порошковой проволоки.

Для измерения окисленности металла использовали зонды Celox-Al и регистрирующий прибор Multi-Lab Celox II. Расчет активности кислорода (a_O) проводили по методическому выражению (1), заложенному в методику использования зондов:

$$\log a_O = 1{,}36 + 0{,}0059[(E + 0{,}54(T - 1550) + +0{,}0002(T - 1550)E)], \quad (1)$$

где a_O — активность кислорода, ppm; E — ЭДС, мВ; T — температура, °С.

Зонд вводили в расплав вертикально через вакуум-шлюз в верхней части печи. При этом активность кислорода измеряли одновременно с отбором пробы металла. Для исключения недостоверности измерений пробница (кварцевый стаканчик диам. 10–12 мм и длиной около 100 мм) была закреплена непосредственно на датчике (рис. 1).

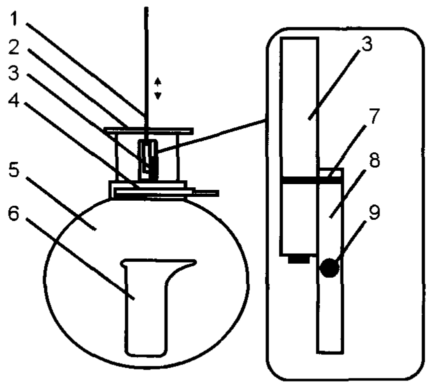

Рис. 1. *Схема ввода активометра и пробницы в расплав и крепления пробницы к датчику:*
1 — штанга; 2 — вакуум-шлюз; 3 — датчик; 4 — шиберный затвор; 5 — вакуум-камера; 6 — тигель; 7 — молибденовая проволока; 8 — пробница; 9 — заливное отверстие в пробнице

При выплавке хромистой стали масса шихты составляла 45 кг, при выплавке низколегированной марганцовистой стали — 32 кг. Все шихтовые материалы загружали в тигель, исключение составлял марганец, который вводили в жидкий металл.

Технологическая схема опытных плавок хромистой стали была следующей: расплавление шихты в вакууме (давление 2–6 Па), нагнетание в камеру печи аргона, ввод марганца, измерение окисленности и отбор пробы исходного металла, выдержка (5–20 мин), ввод алюминия и/или кремния, измерение окисленности и отбор пробы, выдержка, повторное измерение окисленности и отбор пробы. Раскислитель вводили 4–6 раз за плавку. После каждой присадки раскислителя проводили 1–4 измерения окисленности металла (для последующего выявления взаимосвязи с составом включений) с одновременным отбором проб. Температура расплава составляла 1550 °С (±10 °С), давление аргона — 10 кПа.

Плавки низколегированной марганцовистой стали проводили по следующей схеме: расплавление шихты в вакууме (давление 2–6 Па), нагнетание в камеру печи аргона, ввод марганца, выдержка расплава, замер окисленности и отбор пробы исходного металла, раскисление алюминием, замер окисленности и отбор пробы, ввод кальция. Последний вводили 2–4 раза за плавку. После каждой присадки кальцийсодержащих материалов проводили от трех до пяти замеров активности кислорода с одновременным отбором проб. При этом первое измерение осуществляли через 10–25 с после окончания ввода кальция, последующие — с интервалом в 2–3 мин. Температуру металла в экспериментах поддерживали на уровне 1600 °С (±10 °С), давление аргона в вакуум-камере составляло 70 кПа.

Общий химический анализ отобранных проб металла (в том числе по содержанию кальция) проводили методом спектрального анализа на многоканальном вакуумном эмиссионном спектрометре Spectro LABS (Германия) в соответствии с ГОСТ 18895–97. Содержание углерода и серы определяли методом ИК-спектроскопии на приборе LECO CS-244 (США).

Анализ кислоторастворимого алюминия ($[Al]_{к/р}$) в опытном металле осуществляли с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Perkin-Elmer 403 (США). Разрешающая способность этого способа анализа составляла 0,005 % абс.

Качественный и количественный микрорентгеноспектральный анализ состава оксидных включений проводили на микроанализаторе CAMEBAX SX-100 и растровом электронном микроскопе JEM 460 LV с энергодисперсионной приставкой INCA-sight Oxford instruments.

Активность кремния и алюминия и расчетное (через измеренную окисленность металла) содержание кислорода определяли по данным анализа химического состава стали с использованием сведений о параметрах взаимодействия первого порядка (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРВОГО ПОРЯДКА [10]

	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	V	Al
e_O^j	–0,450	–0,131	–0,021	–0,131	0,070	–0,040	0,006	–0,30	–1,17 [11]
e_{Si}^j	0,180	0,11	0,002	0,056	0,11	–0,0003	–0,0088 [12]	0,025	0,058
e_{Al}^j	0,091	0,0056	–0,0129 [12]	0,030	0,033 [13]	0,012 [14]	–0,0128 [15]	—	0,045

Экспериментальные данные по раскислению сталей рассматриваемых типов алюминием свидетельствуют, что термодинамическое равновесие между кислородом и алюминием не всегда достигалось и, соответственно, имело место переокисление металла кислородом. При этом отклонение измеренных значений активности кислорода от равновесных с алюминием уменьшалось по мере роста количества последнего в металле (рис. 2). Во всех случаях были определены уравнения, достоверно связывающие активность кислорода и алюминия в металле.

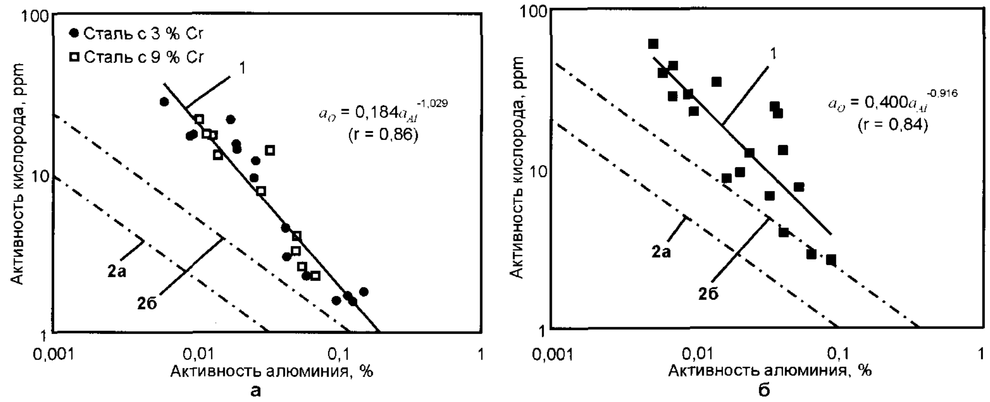

Рис. 2. *Влияние активности алюминия (a_{Al}) на активность кислорода в хромистой (а) и низколегированной марганцовистой (б) стали:*
1 — линия тренда для опытных данных, 2а и 2б — минимальные ($lg\ K_{Al}$ = –62 680/T + 20,54) [16] и максимальные ($lg\ K_{Al}$ = –64 900/T + 20,63) [17] равновесные значения a_O при соответствующих температурах (1550 и 1600 °С)

Результаты изучения раскисления низколегированной марганцовистой стали кальцием показали, что при росте содержания этого элемента в металле окисленность последнего слабо уменьшается (рис. 3) и в целом уровень значений активности кислорода вне зависимости от содержания кальция статистически значимо определяется исходным, т. е. уже имеющимся в металле до модифицирования алюминием.

В стали с 3 % Cr содержание углерода может достигать 0,2 % (см. табл. 1). Теоретически при таких концентрациях в вакууме раскислительная способность этого элемента больше, чем у кремния, и поэтому ввод в металлический расплав последнего не должен приводить к снижению его окисленности. Полученные экспериментальные результаты подтвердили, что, действительно, при раскислении данного типа стали кремнием (опытные точки и построенная на их основе линия *1*, рис. 4) активность кислорода оставалась ниже равновесной с этим элементом (рис. 4, линии *2а* и *2б*) и определялась содержанием углерода. Отмеченное слабое снижение окисленности металла происходило в соответствии с уменьшением коэффициента активности кислорода и его расчетное содержание практически не менялось (рис. 4, линия *3*). Таким образом, при вакуумной обработке (при давлении несколько паскалей) кремний не определяет уровень окисленности стали рассматриваемого типа ввиду большого содержания в ней углерода, и, соответственно, оксидная фаза в готовом металле будет представлена только вторичными, третичными и четвертичными включениями; первичные продукты раскисления, представляя собой газовую фазу, полностью удаляются из металла.

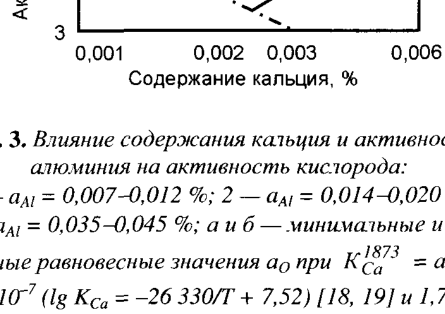

Рис. 3. *Влияние содержания кальция и активности алюминия на активность кислорода:*
1 — a_{Al} = 0,007–0,012 %; 2 — a_{Al} = 0,014–0,020 %; 3 — a_{Al} = 0,035–0,045 %; а и б — минимальные и максимальные равновесные значения a_O при $K_{Ca}^{1873} = a_O a_{Ca}$ = =2,90·10^{-7} ($lg\ K_{Ca}$ = –26 330/T + 7,52) [18, 19] и 1,72·10^{-5} ($lg\ K_{Ca}$ = –24 509/T + 8,32) [20] соответственно

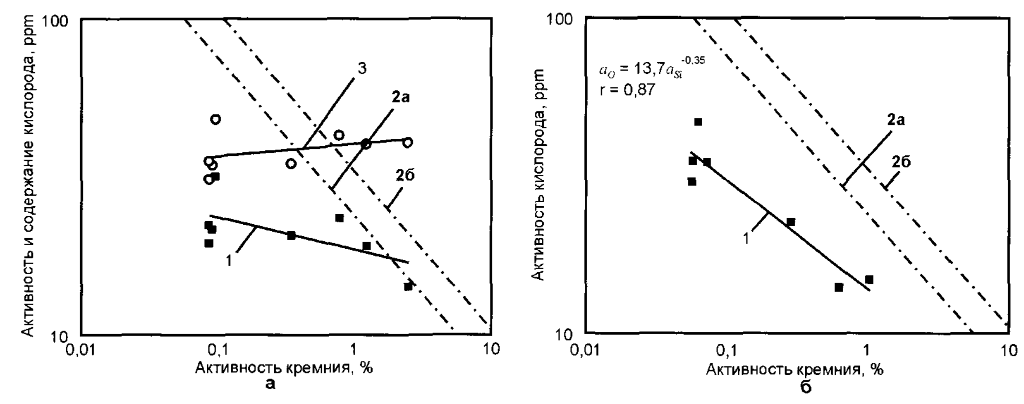

Рис. 4. *Зависимость активности кислорода в стали с 3 % (а) и 9 % Cr (б) от активности кремния:*
1 — линия тренда для опытных данных по активности кислорода; 2а и 2б — минимальное и максимальное равновесные значения a_O при $K_{Si}^{1823} = a_{Si} a_O^2 = 1{,}58 \cdot 10^{-5}$ ($\lg K_{Si} = -30\,477/T + 11{,}47$) [21] и $3{,}23 \cdot 10^{-5}$ ($\lg K_{Si} = -32\,100/T + 12{,}65$) [22];
3 — расчетное содержание кислорода

При раскислении кремнием стали с 9 % Cr рост активности кремния сопровождался понижением окисленности металлического расплава, несмотря на то, что исходная активность кислорода была ниже равновесной с данным раскислителем. Эффект, вероятно, связан с изменением активности продуктов раскисления. В этом случае, так же как и при раскислении алюминием, была выявлена связь активности кислорода с количеством кремния в металле.

Обратные регрессионные уравнения, описывающие зависимость активности раскислителя от активности кислорода в металле, имеют следующий вид:

для хромистой (3 и 9 % Cr) стали, раскисленной алюминием

$$a_{Al} = 0{,}161\, a_O^{-0{,}880} \quad (r = 0{,}86); \qquad (2)$$

для низкоуглеродистой хромистой стали (с 9 % Cr), раскисленной кремнием

$$a_{Si} = 621 \cdot a_O^{-2{,}54} \quad (r = 0{,}87); \qquad (3)$$

для низколегированной марганцовистой стали

$$a_{Al} = 0{,}159\, a_O^{-0{,}779} \quad (r = 0{,}84), \qquad (4)$$

где a_{Al} и a_{Si} — активность раскислителей (алюминия и кремния соответственно), %; a_O — активность кислорода, ppm.

Количественный состав включений в хромистой стали, раскисленной кремнием, определяли в стали с 3 и 9 % Cr. Состав включений в хромистой стали, раскисленной алюминием, определяли по полученным в настоящей работе данным, а также на основании анализа включений в пробах стали 1Х13М2БФ (ЭП142), 01Х14Н5МФ, Х17Н14М3, 01Х18М2Б (ЭП882) и 01Х18Ю (ЭП994), выплавленных на Краматорском заводе "Энергомашспецсталь" в промышленной вакуумной индукционной печи ВИП-30 в 30-т тигле. Разливку металла вели сифонным методом в вакууме. Пробы для анализа неметаллических включений отбирали из подприбыльной части слитка на расстоянии половины радиуса от центра. Состав включений определяли, анализируя электролитически выделенный осадок.

Систематизация и обобщение полученных данных о составе оксидной фазы в различно раскисленной хромистой стали позволили выделить определенные диапазоны значений активности применяемого раскислителя (кремния или алюминия), при которых доминирует какой-либо определенный тип оксидных включений. Кроме того, учет выявленной связи активности раскислителя и окисленности металла позволил определить соответствующие пороговые значения активности кислорода для лабораторных условий (табл. 3, 4).

ТАБЛИЦА 3. ЗАВИСИМОСТЬ ТИПА ВКЛЮЧЕНИЙ ОТ АКТИВНОСТИ КРЕМНИЯ И КИСЛОРОДА В ХРОМИСТОЙ СТАЛИ

Область	a_{Si}, %	a_O, ppm	Основной тип включений в стали
I	<0,08	>33	Хромомарганцовистая шпинель
II	0,08–0,80	15–33	Силикаты марганца
V	>0,80	<15	Кремнезем

ТАБЛИЦА 4. ЗАВИСИМОСТЬ ТИПА ВКЛЮЧЕНИЙ ОТ АКТИВНОСТИ АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ И КИСЛОРОДА В ХРОМИСТОЙ СТАЛИ

Область	a_{Al}, %	a_{Si}, %	a_O, ppm	Основной тип включений в стали
I	<0,006	<0,10	>40	Хромомарганцовистая шпинель
		0,35	≈ 20	Силикаты марганца
II	0,006–0,010	< 0,10	20–40	Алюмохромомарганцовистая шпинель
		0,35	≈ 20	Алюмосиликаты марганца
II	0,010–0,020	< 0,10	10–20	Алюминаты хрома
		0,35		Алюмосиликаты
IV	>0,020	< 0,10	<10	Корунд
		0,35		Корунд

Результаты количественного анализа состава включений в хромистой стали, раскисленной только кремнием (рис. 5, *а*), показали, что зависимость содержания SiO_2 в неметаллической фазе от активности кремния в металле при значениях последней более 0,12 % удовлетворительно описывается уравнением:

$$(SiO_2) = 91{,}5 - 10{,}1/a_{Si} \quad (r = 0{,}84), \qquad (5)$$

где (SiO_2) — содержание оксида кремния в составе неметаллической фазы, %; a_{Si} — активность кремния, %.

При меньших значениях активности кремния доля SiO_2 в составе оксидной фазы не превышает 10 %.

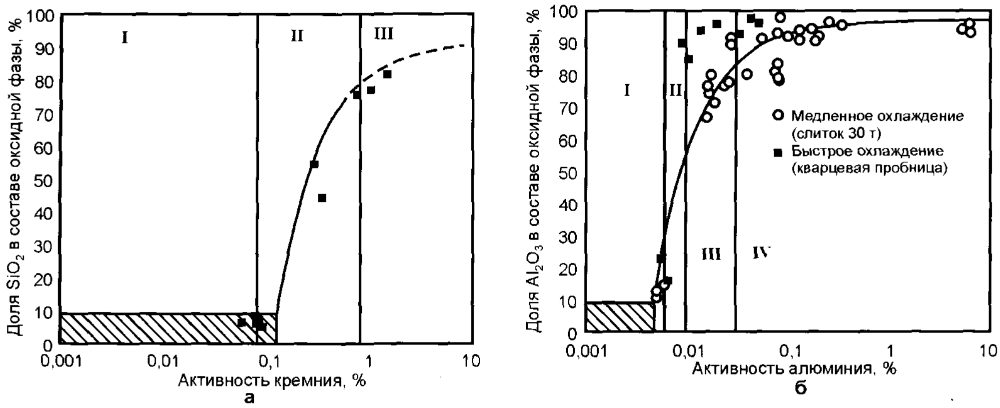

Рис. 5. *Зависимость содержания SiO_2 (а) и Al_2O_3 (б) в оксидной фазе от активности кремния и алюминия в хромистой стали соответственно; римскими цифрами отмечены области, которым соответствует определенный тип неметаллических включений согласно табл. 3 и 4*

Следует отметить, что данные, относящиеся к металлу, раскисленному только кремнием, получены в ходе исследования проб, которые были отобраны в кварцевые стаканчики, т. е. это был металл, охлажденный с относительно высокой скоростью. Учитывая то, что при таких концентрациях кремния и соответствующей активности кислорода преимущественное количество SiO_2 выделяется в процессе кристаллизации, т. е. частицы, содержащие оксид кремния, относятся к третичным кристаллизационным включениям и поэтому их количество зависит от скорости охлаждения, следует ожидать, что в медленно охлажденном металле, раскисленном кремнием, кривая, отображающая зависимость доли SiO_2 в неметаллических включениях от a_{Si}, будет сдвинута влево, т. е. в сторону большего содержания SiO_2 во включениях [23].

Сопоставление данных о составе включений в хромистой стали с различным количеством алюминия показало (рис. 5, *б*), что при a_{Al} >0,005 % зависимость Al_2O_3–a_{Al} удовлетворительно описывается уравнением

$$(Al_2O_3) = 96{,}8 - 0{,}41/a_{Al}, \ (r = 0{,}86), \qquad (6)$$

где (Al_2O_3) — содержание оксида алюминия в составе неметаллической фазы, %; a_{Al} — активность алюминия, %.

Следует отметить, что при a_{Al} <0,02 (см. рис. 5, *б*) диапазон колебаний доли оксида алюминия наиболее велик. При таких концентрациях алюминия на состав включений существенное влияние может оказывать скорость охлаждения металла, так как основная их масса в таком случае формируется при затвердевании, т.е. они представляют собой третичные включения. При больших значениях скорости охлаждения, ввиду уменьшения развития ликвационных процессов при кристаллизации, и, соответственно, затруднения образования сложных включений, содержащих SiO_2, Cr_2O_3 и MnO, доля Al_2O_3 будет выше. При высоких значениях активности алюминия почти весь кислород связывается еще до начала кристаллизации, и поэтому количество третичных и четвертичных включений в этом случае существенно меньше и, соответственно, влияние скорости охлаждения на состав оксидной фазы гораздо менее существенно.

Подобная роль условий затвердевания металла подтверждается раздельным расположением точек, относящихся к анализу содержания Al_2O_3 в быстро охлажденных пробах металла (пробы, отобранные в кварцевые стаканчики) и охлажденных при обычных условиях (отобранных из 30-т слитка) (см. рис. 5, *б*). В быстро охлажденных пробах содержание Al_2O_3 более высокое, и разница уменьшается по мере роста активности алюминия в металле.

Кроме того, из рис. 5, *б* видно, что Al_2O_3 составляет основу неметаллической фазы при активности алюминия более 0,02–0,03 %, или, учитывая выведенную (для рассмотренных лабораторных условий) связь a_{Al} с a_O (см. рис. 2), при окисленности металла менее примерно 7 ppm.

Таким образом, для хромистой стали были выявлены количественные зависимости содержания SiO_2 и Al_2O_3 в составе неметаллических включений от активности, кремния и алюминия в металле соответственно.

Как было показано ранее, между активностью раскислителя и окисленностью металла существует взаимосвязь — формулы (2) и (3). Подставив эти выражения в (5) и (6), получим регрессионные уравнения связи содержания Al_2O_3 и SiO_2 во включениях и активности кислорода в металле для условий его выплавки в вакуумной индукционной печи ВИАМ-100. Для стали, раскисленной алюминием, и низкоуглеродистой стали с 9 % Cr, раскисленной кремнием, эта связь, соответственно, будет иметь следующий вид:

$$(Al_2O_3) = 96{,}8 - 2{,}55\ a_O^{0{,}88},\ (r = 0{,}86), \quad (7)$$

$$(SiO_2) = 91{,}5 - 0{,}0163\ a_O^{2{,}54},\ (r = 0{,}84). \quad (8)$$

Рассчитанные по (7) и (8) кривые приведены на рис. 6. Наличие подобных зависимостей позволяет экспрессно определять состав формирующихся неметаллических включений по информации об окисленности металлического расплава, что дает возможность, регулируя окисленность металла, оптимизировать состав формирующейся оксидной фазы и тем самым повысить качество металла.

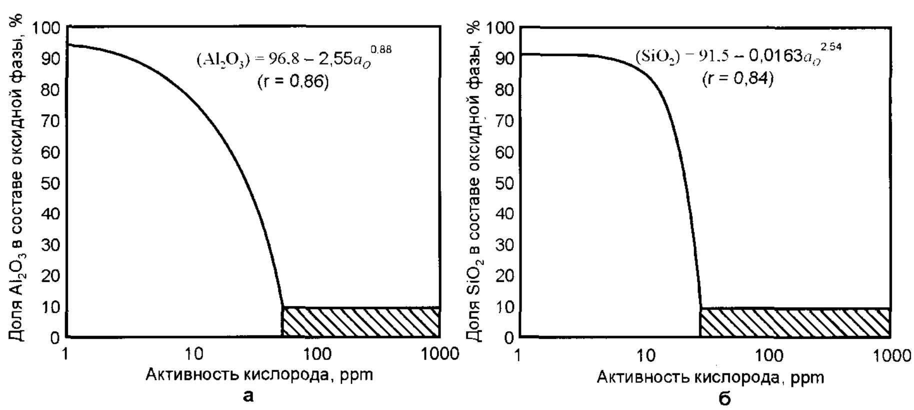

Рис. 6. *Зависимость содержания Al_2O_3 (а) и SiO_2 (б) в составе неметаллической фазы от активности кислорода в лабораторном металле*

Таким образом, после этапа исследований неметаллических включений в хромистой стали были получены следующие результаты:

- установлены пороговые значения активности раскислителя и соответствующие им в лабораторных условиях значения активности кислорода, при которых происходит смена доминирующего типа неметаллических включений;

- выявлены выражения, количественно связывающие содержание Al_2O_3 и SiO_2 в составе включений с активностью, алюминия и кремния в металле соответственно, а также с его окисленностью (для лабораторных условий).

Результаты расчета количественного состава оксидных включений в низколегированной марганцовистой стали приведены на рис. 7. Точки, соответствующие составу включений в металле с $a_{Al} \approx 0{,}04$ %, плотно группируются вдоль грани $CaO–Al_2O_3$ (т. е. содержание SiO_2 близко к нулю). При активности алюминия на уровне 0,01 % в составе включений присутствует 10–20 % SiO_2, лишь в двух случаях алюмосиликаты были обогащены кремнеземом до 50 и 60 %. Вероятнее всего, это обусловлено тем, что пробы металла, содержащие эти включения, были отобраны сразу после ввода силикокальция — при этом в объеме металла присутствовало большое количество неравновесных, обогащенных оксидом кремния включений. Таким образом, при активности алюминия на уровне 0,01 % оксидная фаза представлена алюмосиликатами кальция; при $a_{Al} \approx 0{,}04$ % основной тип оксидов — алюминаты кальция. Принимая во внимание, что алюмосиликаты в стали рассматриваемого типа менее приемлемы, чем алюминаты, при раскислении такой стали следует обеспечивать активность алюминия на уровне 0,04 %.

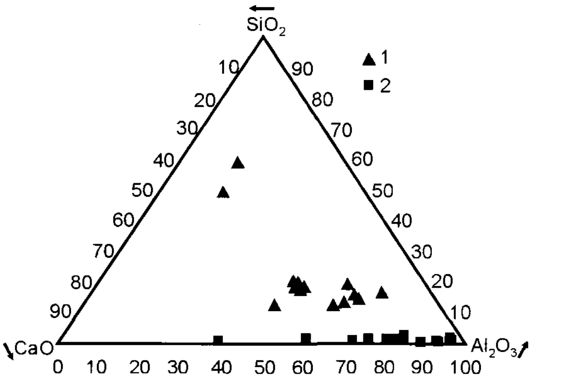

Рис. 7. *Результаты анализа неметаллических включений в отобранных пробах металла:*
1 — a_{Al} = 0,005–0,012 %; 2 — a_{Al} = 0,035–0,045 %

Характерно, что магния в составе включений обнаружено не было. Поэтому, учитывая, что футеровка печи была магнезиально-корундовая, можно утверждать, что значительного взаимодействия металла с футеровкой при данных условиях не происходило.

На рис. 8 представлены обобщенные (собственные и литературные) данные о характере влияния концентрации кальция в стали на среднее содержание CaO в составе продуктов раскисления. На представленном графике явно прослеживается тенденция увеличения содержания CaO с ростом концентрации кальция в металле как в алюминатах (рис. 8, *а*; a_{Al} = 0,035–0,045 %), так и в алюмосиликатах (рис. 8, *б*; a_{Al} = 0,005–0,012 %). Важно отметить, что наиболее приемлемые для обеспечения высоких механических свойств металла алюминаты, соответствующие составу $CaO{\cdot}Al_2O_3$, доминируют при содержании кальция 30–50 ppm, легкоплавкие же включения состава $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$, не препятствующие разливке стали и наименее способствующие развитию процессов локальной коррозии, становятся основным типом оксидных соединений при [Ca] >55 ppm.

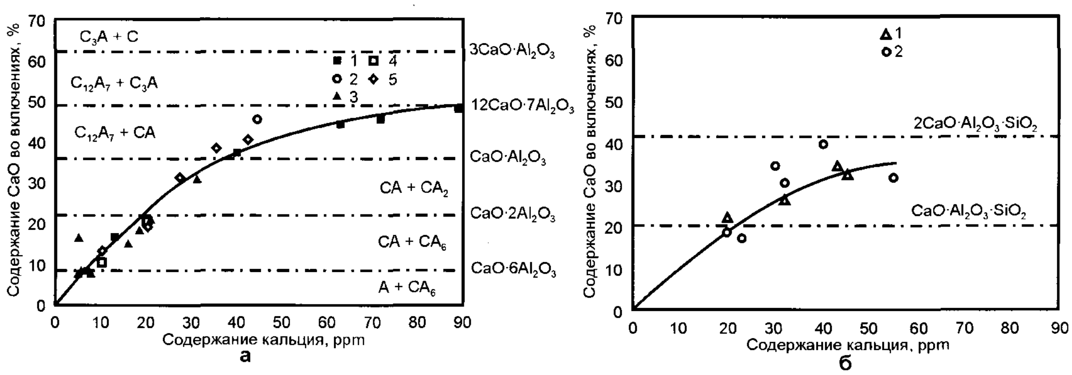

Рис. 8. *Влияние концентрации кальция в металле на среднее содержание CaO во включениях:*
а — алюминаты кальция (a_{Al} = 0,035–0,045 %): 1 — данные авторов; 2–5 — данные работ [24–26] соответственно;
б — алюмосиликаты кальция (a_{Al} = 0,005–0,012 %): 1 — данные авторов; 2 — данные работы [23]

Обработка полученных экспериментальных данных позволила выявить функциональную зависимость содержания CaO во включениях от концентрации кальция в металле, %:

$$(CaO) = 1/\{a + b/[Ca]\}, \qquad (9)$$

где a, b — коэффициенты; [Ca] — содержание кальция, ppm.

Полученная функциональная зависимость общая и для алюминатов, и для алюмосиликатов кальция. Значения коэффициентов a и b, полученные методом наименьших квадратов, описываются выражениями:

$$a = 1/(57{,}9 + 889\ a_{Al}); \qquad (10)$$

$$b = 1/(1{,}18 + 6{,}55\ a_{Al}). \qquad (11)$$

Рассчитанные по (9)–(11) зависимости содержания CaO во включениях от содержания кальция в металле приведены на рис. 9.

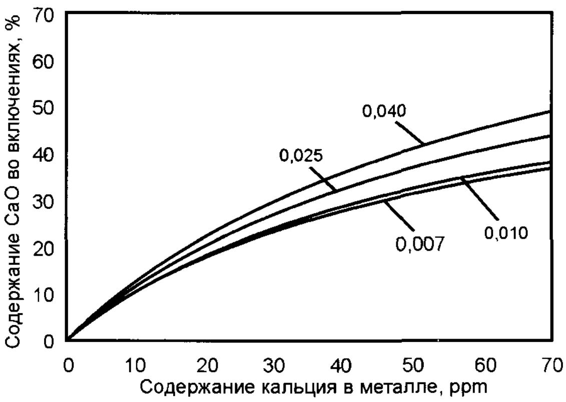

Рис. 9. Зависимость *рассчитанного [по (9)–(11)] содержания CaO во включениях от концентрации кальция и активности алюминия в металле (цифры у кривых — соответствующая активность алюминия)*

Подставляя в (10), (11) полученное в данной работе уравнение (4), описывающее зависимость активности алюминия от активности кислорода в низколегированной марганцовистой стали (для лабораторных условий), получили выражения, связывающие коэффициенты уравнения (9) с окисленностью металла:

$$a = 1/(57{,}9 + 141{,}4/a_O^{0{,}779}); \qquad (12)$$

$$b = 1/(1{,}18 + 1{,}04/a_O^{0{,}779}). \qquad (13)$$

Уравнения (9)–(13) дают корректные расчетные значения содержания CaO во включениях при a_{Al} = 0,007–0,100 % (и соответствующей для лабораторных условий активности кислорода от 38 до 3 ppm) и содержании кальция — 0–70 ppm.

Следует отметить, что коэффициенты a и b в значительной мере зависят от содержания серы, поскольку изменение содержания серы приведет к тому, что, во-первых, кальций будет расходоваться на связывание данной примеси, и, во-вторых, сульфидная оболочка, образуемая при этом на оксидных включениях, затруднит их модифицирование. В настоящей работе содержание серы в металле составляло примерно 0,007 % (см. табл. 1).

Для применения на производстве выражение (9) было преобразовано к виду, позволяющему определять требуемое для формирования оксидной фазы заданного состава содержание кальция в металле:

$$[\mathrm{CaO}] = 1/\{l + m/(\mathrm{CaO})\}, \qquad (14)$$

где (CaO) — требуемое содержание CaO в неметаллических включениях, %; l, m — коэффициенты:

$$l = 1/(-51{,}9 - 324\, a_{Al}); \qquad (15)$$

$$m = 1{,}18 + 6{,}17\, a_{Al}, \qquad (16)$$

где a_{Al} — активность алюминия, определенная перед вводом кальция, %.

Рассчитанные по (14)–(16) и фактические данные [Ca] = f[(CaO), a_{Al}] приведены на рис. 10. Формулы (14)–(16) выведены для содержания алюминия 0,005–0,100 % и кальция 0–70 ppm.

Приняв во внимание выведенную взаимосвязь активности кислорода с активностью алюминия (4) для рассматриваемых лабораторных условий, коэффициенты l и m выразили через окисленность металла:

$$l = 1/(-51{,}9 - 51{,}5/a_{Al}^{0{,}779}); \qquad (17)$$

$$m = 1{,}18 + 6{,}17 a_{Al}^{0{,}779}. \qquad (18)$$

Таким образом, при наличии воспроизводимой связи активности алюминия и окисленности металла и связи доли CaO в составе оксидной фазы и концентрации кальция в металле можно проводить корректный расчет количества вводимого кальция (в пересчете на усвоенный), исходя из требуемого состава оксидной фазы и измеренной перед модифицированием активности кислорода в металле, осуществляя тем самым управление составом неметаллических включений.

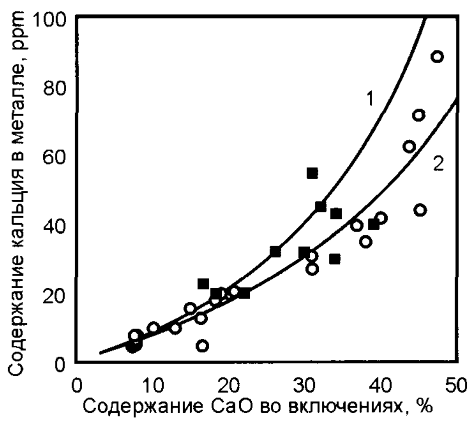

Рис. 10. *Зависимость требуемой концентрации кальция в металле от заданного содержания CaO во включениях и определенной перед модифицированием активности алюминия в металле:*
1, 2 — рассчитанные по (14)–(16) кривые для a_{Al} = 0,040 и 0,010 % соответственно; ■, ○ — фактические данные для a_{Al} = 0,035–0,045 и 0,005–0,012 % соответственно

Как показывает обобщение результатов настоящей работы (см. рис. 2) с массивом параллельно проведенных авторами измерений окисленности металла в условиях "Северстали" (рис. 11, *а*), а также с данными других исследователей (рис. 11, *б*), наиболее достоверная связь между a_O и a_{Al} имеет место при значениях a_{Al} >0,04 %. При этом полоса разброса опытных данных, а также отклонение измеренных значений активности кислорода от равновесных существенно уменьшаются. Это, по-видимому, связано с уменьшением окислительного потенциала контактирующих с металлом фаз (шлак и футеровка) при введении алюминия для обеспечения таких значений его активности в металле.

Таким образом, проведенные в лабораторных условиях эксперименты показали, что при раскислении стали всех рассматриваемых типов алюминием и низкоуглеродистой хромистой стали (с 9 % Cr) кремнием между активностью раскислителя в металле и окисленностью последнего существует четкая взаимосвязь. Установлено, что с количеством раскислителя в металле тесно коррелирует содержание его оксида в составе неметаллической фазы. На основании этого был разработан метод управления составом неметаллических включений в хромистой стали по данным об окисленности металлического расплава. При обработке низколегированной марганцовистой стали кальцием подобный текущий контроль состава оксидной фазы по окисленности жидкой стали невозможен ввиду ее малого снижения после обработки кальцием и большого разброса опытных данных. Применительно к этому случаю для получения заданного типа неметаллических включений были выведены уравнения, позволяющие рассчитывать количество вводимых в ванну кальцийсодержащих материалов в пересчете на усвоенный металлом кальций, исходя из требуемого содержания CaO во включениях, с учетом измеренной перед модифицированием активности кислорода в металле.

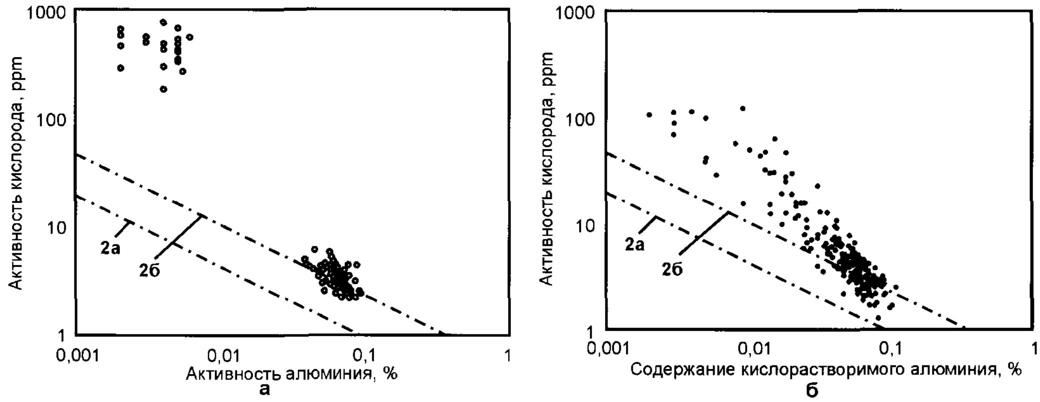

Рис. 11. *Взаимосвязь активностей кислорода и алюминия в низколегированной стали в процессе внепечной обработки (обозначения см. рис. 2):*
а — "Северсталь"; б — данные работы [27]

Следует отметить, что количественные зависимости состава включений от активности раскислителя получены в результате анализа включений в металле, выплавленном и разлитом в вакууме с исключением возможности вторичного окисления, т.е. в строго контролируемых условиях. При несоблюдении этих условий (разливка и кристаллизация в вакууме, предотвращение вторичного окисления) достоверной связи между долей оксида применяемого раскислителя в составе включений и его активностью в металле достичь нельзя.

Промышленное опробование разработанного метода проводили в условиях "ОМЗ Спецсталь". Было установлено, что изменение состава включений в металле, выплавленном на данном предприятии, по мере роста активности алюминия в нем вполне соответствует выявленной в лаборатории тенденции (рис. 12). Данные по измерению активности кислорода в процессе внепечной обработки стали на рассматриваемом предприятии показали, что уровень окисленности металлического расплава при раскислении его алюминием выше, чем в лаборатории, и взаимосвязь активности кислорода с активностью алюминия описывается уравнением

$$a_{Al} = 0{,}135\ a_{Al}^{-0{,}654} \quad (r = 0{,}82). \qquad (19)$$

Подстановка (19) в уравнение (6) дает возможность получить уравнение зависимости содержания Al_2O_3 в неметаллической фазе от окисленности металла для условий рассматриваемого предприятия:

$$(Al_2O_3) = 96{,}8 - 3{,}04\ a_O^{0{,}654} \quad (r = 0{,}60). \qquad (20)$$

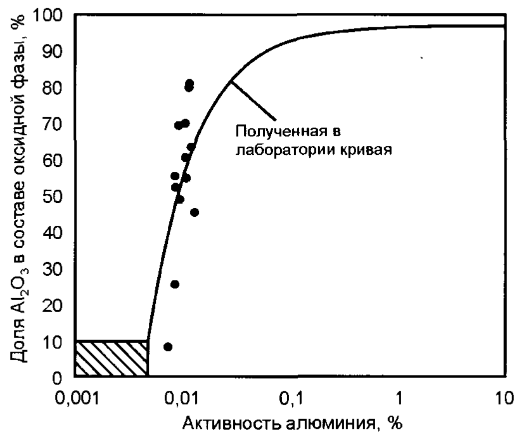

Рис. 12. *Зависимость содержания в неметаллической фазе оксида алюминия от его активности в реакторной стали 15Х2НМФА, выплавленной в условиях "ОМЗ Спецсталь"*

Рассчитанная по (20) кривая приведена на рис. 13.

Проверку разработанного метода осуществляли при производстве микролегированной стали нового поколения 12Х10М1В1ФБ (табл. 5) для изготовления ротора высокого давления, работающего при суперсверхкритических параметрах пара. Плавка такой стали в России была осуществлена впервые.

ТАБЛИЦА 5. ЗАДАННЫЙ И ПОЛУЧЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СТАЛИ 12Х10М1В1ФБ

Состав	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	W	V	Nb	Al
Заданный*	0,10–0,14	<0,1	0,20–0,40	< 0,01	<0,01	9,0–10,5	0,3–0,5	0,9–1,1	0,9–1,1	0,18–0,25	0,04–0,06	<0,012
Полученный	0,13	0,04	0,28	0,004	0,005	9,42	0,40	0,93	0,93	0,23	0,05	0,014

* *[Sn], [Pb], [As] и [Sb] <0,006 % каждого; [C] + [N] <0,17 %; [H] <2 ppm.*

Технологическая цепочка промышленного эксперимента включала: выплавку полупродукта в электродуговой печи садкой 50 т, выпуск в сталеразливочный ковш без отсечения печного шлака (для повышения степени дефосфорации), перелив в ковш установки вакуумирования с полным отсечением шлака, нагрев, первое вакуумирование с вакуум-углеродным раскислением металла, второй нагрев с наведением высокоосновного раскисленного шлака, раскисление алюминием и затем второе вакуумирование. Разливку осуществляли в изложницу в вакуум-камере. После окончания внепечной обработки окисленность металла была равна 37 ppm. Состав металла пробы, отобранной перед замером, приведен в табл. 5. Соответствующее измеренной активности кислорода расчетное значение доли Al_2O_3 в соответствии (20) составляет $(Al_2O_3) = 96{,}8 - 3{,}04 \cdot 37^{0{,}654} = 65$ %. Анализ состава неметаллических включений в металле отобранной при этом пробы показал, что среднее содержание Al_2O_3 в оксидной фазе составляет примерно 58 %, что вполне соответствует сделанному прогнозу (отклонение составило 11 % отн.). Это подтвердило возможность применения метода контроля состава включений посредством измерения активности кислорода в металле в промышленных условиях.

Таким образом, промышленное опробование разработанного метода прогнозирования состава неметаллических включений в хромистой стали по окисленности металлического расплава доказало его практическую применимость. Использование метода ЭДС для экспрессного определения активности кислорода в металле позволяет достоверно предсказывать состав формирующейся оксидной фазы и при необходимости проводить его корректировку, тем самым управляя композицией включений.

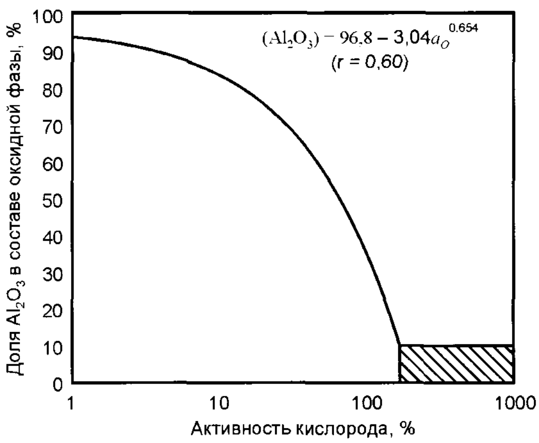

Рис. 13. *Зависимость содержания Al_2O_3 в составе неметаллической фазы от активности кислорода в стали с 9 % Cr, обрабатываемой на установке внепечного рафинирования и вакуумирования по технологии с двухстадийным вакуумированием в условиях "ОМЗ Спецсталь"*

Выводы

В лабораторной вакуумной индукционной печи изучено раскисление хромистой и низколегированной марганцовистой стали. Показано, что при раскислении стали всех рассмотренных типов алюминием и низкоуглеродистой стали с 9 % Cr кремнием между активностью раскислителя и окисленностью металла существует тесная взаимосвязь, описываемая степенными уравнениями.

Установлено, что в хромистой и низколегированной марганцовистой стали в зависимости от количества раскислителя в ней и соответствующей активности кислорода могут доминировать различные типы оксидных неметаллических включений.

Определены пороговые активности раскислителей и соответствующие им значения активности кислорода в хромистой и низколегированной марганцовистой стали, при которых происходит смена доминирующего типа неметаллических включений.

Установлены универсальные, применимые на любом предприятии количественные функциональные зависимости между содержанием Al_2O_3, SiO_2 и CaO в составе неметаллической фазы и количеством алюминия, кремния и кальция в металле соответственно.

Получены количественные зависимости содержания Al_2O_3 и SiO_2 в составе неметаллической фазы от активности кислорода в хромистой стали.

Впервые разработан метод управления составом неметаллических включений в хромистой стали по данным об окисленности металлического расплава, состоящий в сочетании обеспечения исходного порогового уровня активности кислорода в жидкой стали и последующего его регулирования присадками раскислителя. Метод успешно апробирован в промышленных условиях.

Получена зависимость, позволяющая по измеренной активности кислорода рассчитывать требуемое для формирования определенного типа алюминатов содержание кальция в низколегированной марганцовистой стали.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Физико-химические основы производства стали / С. А. Иодковский, В. С. Дуб, Р. М. Новицкая и др. — М.: Наука. 1968. С. 318–323.
2. С. А. Иодковский, А. П. Куликов, Л. С. Мариненко // Тяжелое машиностроение. 2002. № 4. С. 22–26.
3. С. А. Иодковский, А. П. Куликов, Т. А. Фарафонова // Электрометаллургия. 1999. № 5. С. 8–21.
4. В. В. Виноградов, А. А. Фетисов, В. И. Жучков // Металлург. 2003. № 10. С. 45–47.
5. А. В. Дуб, С. В. Гошкодера, С. В. Ефимов и др. // Черные металлы. Цветные металлы. Специальный выпуск. 2005. № 10. С. 30–35.
6. Коррозионно-активные неметаллические включения в углеродистых и низколегированных сталях: Сб. научн. тр. / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова и др. — М.: Металлургиздат. 2005. С. 67–81.
7. И. Г. Родионова, А. И. Зайцев, О. Н. Бакланова // Электрометаллургия. 2005. № 9. С. 31–38.
8. Совершенствование технологии и автоматизации сталеплавильных процессов: Сб. научн. тр. Уральского политехнического института / А. В. Дуб, А. П. Кириенко, К. З. Пилюк и др. — Свердловск, 1987. С. 31–34.
9. Исследование процессов производства стали и их влияние на конечные свойства продукции: Сб. научн. тр. МИСиС / А. В. Дуб, В. П. Лузгин, А. И. Востряков и др. — М.: Металлургия. 1990. С. 105–109.
10. G. K. Sigworth, J. F. Elliot // Metal Science. 1974. V. 8. № 2. P. 298–310.
11. L. E. Rohde, A. Choudhury, M. Walsher // Arch. Eisenhüttenweisen. 1971. Bd. 42. № 3. S. 165–173.
12. Балковой Ю. В., Алеев Р. А., Баканов В. К. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: Обзор. информ. / Ин-т "Черметинформация". — М. 1987. — 42 с.
13. Recommended values of equilibrium constant for the reactions in steelmaking // Jap. Soc. Sci. 19th Committee. Tokyo, 1984.
14. M. Kishi, R. Inoue, H. Suito // ISIJ Int. 1994. V. 34. № 11. P. 859–867.
15. Ю. П. Снитко, Ю. Н. Суровой, Н. П. Лякишев // Доклады АН СССР. 1983. Т. 268. № 5. С. 1154–1156.
16. C. Gatellier, M. Ollette // Rev. Metal. 1979. V. 79. № 6. P. 377–386..
17. H. J. Sawamura // ISIJ. 1964. V. 50. № 8. P. 1217–1220.
18. В. М. Шпицбер, Ю. Г. Гребцов, М. М. Клюев и др. / Изв. АН СССР // Металлы. 1969. № 5.
19. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. — М.: Металлургия. 1965.
20. Тюрин А. Г., Михайлов Г. Г. Раскислительная способность кальция и бария в жидком железе. Физико-химические исследования металлургических процессов. Вып. 7. — Свердловск: Изд.-во УПИ. 1979. С. 61–71.
21. Куликов И. С. Раскисление металлов. — М.: Металлургия. 1975. — 504 с.
22. Янке Д. Чистая сталь. Вып. 2: Сб. научн. трудов / Пер. с англ.; под ред. А. Г. Шалимова. — М.: Металлургия. 1987. С. 157–176.
23. Дуб В. С. Исследование влияние раскисления кремнием и алюминием на свойства высоколегированных сталей аустенитного класса: Автореф. дисс. канд. техн. наук. — М., 1971. — 26 с.
24. Инжекционная металлургия'86: Труды конференции / В. Ю. Ве, С. Л. Чоу, Ф. С. Шир и др.; пер. с англ.; под. ред. М. Ф. Сидоренко — М.: Металлургия. 1986. С. 354–363.
25. Nashiwa H., Mori A., Ura S. The sixth Japan-USSR Joint Symposium on Physical Chemistry of Metallurgical Processes; ISIJ, Tokyo // Special Report. 1977. № 25. P. 81.
26. Hilty D. C., Farrell J. W. // Iron and Steelmaker. 1975. May. P. 17–20; June. P. 20–27.
27. Применение зондов-активометров при раскислении сталей для глубокой вытяжки / Л. Фиге, Х. Гердом, Х.-П. Кайзер и др. // Черные металлы. 1984. № 1. С. 10–14.