Труды научных чтений "Физикохимия металлических расплавов", посвященные 105-летию со дня рождения выдающегося ученого–металлурга академика А.М. САМАРИНА, Москва, ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, ноябрь 2007 г.

Влияние методов рафинирования на технологические свойства высокохромистых сталей

д.т.н., проф. Дуб А.В., д.т.н., проф Иодковский С.А.,
к.т.н. Куликов А.П., инж. Ромашкин А.Н.

Введение

Известно, что А.М. Самарин наряду с огромной научно-исследовательской и организационной работой серьезное внимание уделял решению конкретных вопросов связанных с созданием технологии производства высоколегированных сталей в различных электрометаллургических агрегатах.

Его вклад в создание основ производства нержавеющих сталей огромен. Большое количество исследовательских работ в этой области до сих пор строятся на научных основах разработанных А.М. Самариным.

Настоящая работа является продолжением таких работ.

Высокохромистые стали широко используются в различных отраслях народного хозяйства. Однако эти стали обладают низкими технологическими свойствами при литье и ковке и сварке, что во многом определяется технологией их выплавки и главным образом методом рафинирования. В настоящей работе исследовалось влияние методов раскисления на трещиноустойчивость высокохромистой стали при литье и пластичность при горячей деформации.

1. Трещиноустойчивость высокохромистых сталей при литье

Известно, что горячие трещины в фасонном литье образуются либо в эффективном интервале кристаллизации (ЭИК), либо в температурном интервале хрупкости (ТИХ).
Было проведено исследование влияния раскисления кремнием и алюминием на свойства стали в эти периоды.

В ЦНИИТМАШе был сконструирован и изготовлен прибор, позволяющий определять одновременно прочность, удлинение и линейную усадку исследуемой стали при температуре образования горячих трещин. С помощью этого прибора провели исследование влияние элемента раскислителя на удлинение и линейную усадку в ЭИК и прочность и удлинение в ТИХ для стали Х18Н12. Процесс кристаллизации в ЭИК может быть разбит на три части (рис.1). В первой – (жидко-твердое состояние), величины линейной усадки и удлинения минимальны и трещины в металле не образуются. Во второй – (твердо-жидкое состояние) резко возрастающая линейная усадка превышает остающееся минимальной удлинение, что и приводит к образованию горячих трещин. В третьей области удлинение резко возрастает, превышая линейную усадку, что предотвращает образование горячих трещин.

Исследование показало, что раскисление существенно влияет на величину рассматриваемых областей. Очевидно, что образование трещин возможно только в области, в которой линейная усадка больше удлинения. Величина их разности в определенной степени характеризует напряжение, возникающее в образце в период кристаллизации. Установлено, что раскисление алюминием приводит к сокращению, а кремнием к увеличению области, в которой возможно образование трещин в ЭИК (рис.1).

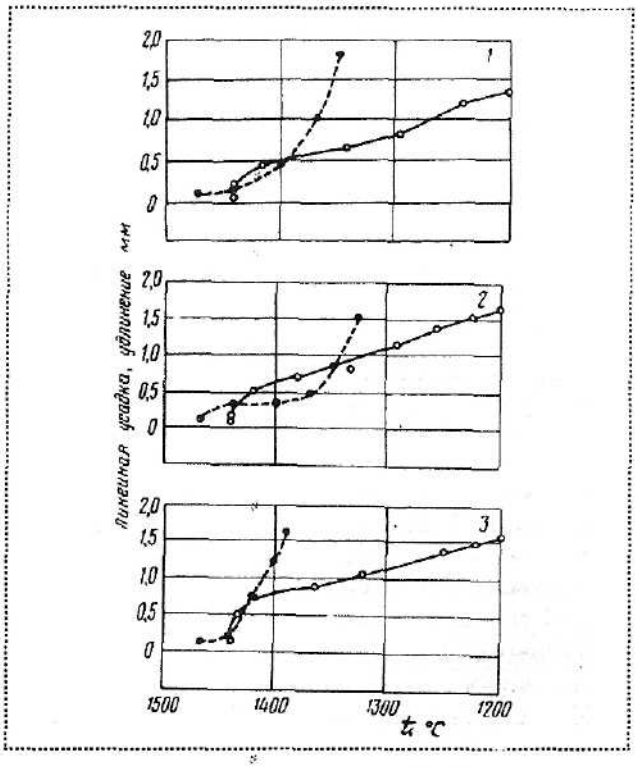

Рис. 1. Влияние раскисления алюминием и кремнием стали Х18Н12 на линейную усадку и удлинение:
• – удлинение; ○ – линейная усадка; *1* – без раскисления; *2* – 0,6 % Si; *3* – 0,1 % Al

В температурном интервале хрупкости (ТИХ) прочность стали имеет прямую зависимость от температуры и практически не зависит от применяемого элемента раскислителя (кремний, алюминий) (рис.2.1). На пластичность элемент раскислитель оказывает существенное влияние (рис.2.2). Кривая зависимости удлинения от температуры имеет два участка. На первом – удлинение не изменяется при понижении температуры. Это указывает на то, что металл находиться в ТИХ. На втором – резко возрастает, что указывает на выход металла из ТИХ. Было установлено, что раскислители, не изменяя характера температурной зависимости исследуемого свойства, существенно влияют на протяженность первого участка и, как следствие, на размер области образования трещин. Так, при неизменной начальной температуре участка у стали раскисленной алюминием, температурный интервал хрупкости заканчивается примерно при 1440 ^{0}С, у нераскисленной стали при 1400 ^{0}С, у раскисленной кремнием – при 1360 ^{0}С Это указывает на меньшую вероятность образования трещин при прохождении ТИХ стали, раскисленной алюминием, что по-видимому, связанно с большей скоростью ее кристаллизации.

Таким образом, влияние алюминия и кремния (положительное и отрицательное соответственно) на трещиноустойчивость стали Х18Н12 в интервалах ЭИК и ТИХ как при литье, так и при сварке определяется не их раскислительной способностью, а характером образующихся окисных фаз, по-разному влияющих на скорость кристаллизации стали в интервале ЭИК и охлаждения ее после кристаллизации в интервале ТИХ.

Аналогичные исследования должны проводиться для высоколегированной стали с низкой трещиноустойчивостью с целью разработки оптимальных методов рафинирования.

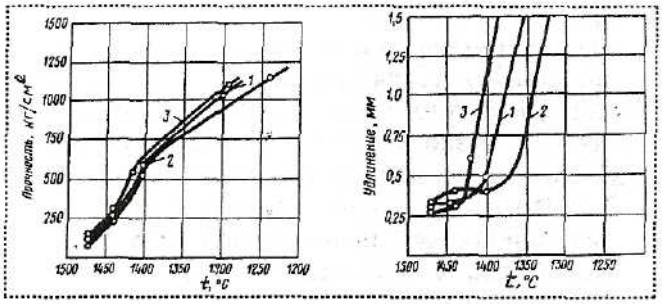

Рис. 2. Влияние раскисления алюминием и кремнием стали Х18Н12 на механические свойства при кристаллизации и охлаждении (*1–3 – как на рис. 1*)

Исследования показали, что совершенствование методов рафинирование чистоаустенитных сталей, даже с использованием ЭШП, ВДП, не переводит их в разряд стабильно трещиноустойчивых. В то же время наличие в структуре аустенитной стали даже весьма небольших количеств ферритной фазы (до 1 %) резко повышает ее трещиноустойчивость, увеличивая разность между удлинением и усадкой (рис.3). Однако наличие ферритной фазы в количестве более 6 % ухудшает ее пластичность при дальнейшей горячей деформации и при температуре выше 300 ^{0}С. Так как в этих случаях ферритная фаза располагается на границах аустенитных зерен в виде сплошной сетки ухудшая при этом трещиноустойчивость стали. Поэтому для повышения трещиноустойчивости исследуемой стали она должна выплавляться с регламентированным в узких пределах (1-6 %) количеством феррита. Это весьма осложняет выплавку подобной стали и не позволяет гарантировать стабильности результатов.

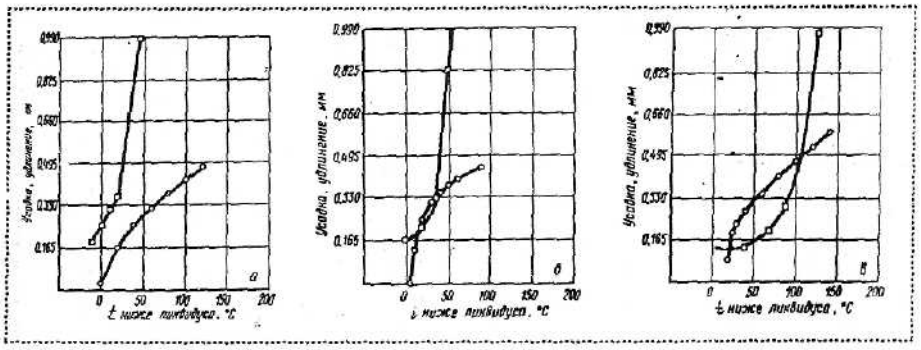

Рис. 3. Влияние α-фазы (10 % – *а*; 0,5 % – *б*; 0 – *в*) на линейную усадку (–○–) и удлинение (–□–) аустенитной стали Х17Н3 (*а*), Х27Н21 (*б*) и Х27Н24 (*в*)

Были рассмотрены различные методы фазового анализа аустенитно-ферритной стали с целью возможного использования их для экспресс-анализа в процессе выплавки. Наиболее перспективным в этом плане оказался магнитный метод, на базе которого был создан прибор, позволяющий проводить такой анализ. Для возможной корректировки количества феррита были оценены ферритно- и аустенитнообразующие способности легирующих элементов, наиболее часто применяемых при выплавке такой стали. Предложены уравнения для определения эквивалентных концентраций этих элементов по хрому и никелю:

$$Cr_{ЭКВ} = Cr + 1{,}5Si + Mo + 0{,}7W + 1{,}5V + 0{,}5Nb + 4{,}0Ti + 30Al; \qquad (1)$$

$$Ni_{ЭКВ} = Ni + 0{,}1Mn + 0{,}25C + 13{,}5N \qquad (2)$$

Установлено, что скорость кристаллизации стали влияет на параметры выпадающей ферритной фазы и не влияет на его количество. Это позволяет оценивать количество феррита в сечениях большой толщины по тонкому образцу, отлитому на рабочей площадке одновременно с пробой для определения химического состава. Был разработан метод контроля и корректировки количества феррита в процессе плавки, позволяющий получать сталь с содержанием феррита в указанных пределах. В настоящее время метод широко используют на предприятиях при выплавке такой стали, что позволило включать требуемое количество ферритной фазы, наряду с химических составом, в технические условия на поставку конкретной стали.

Таким образом, трещиноустойчивость высоколегированной хромоникелевой стали определяется химическим составом и элементами-раскислителями. Возможность регулировать фазовый состав стали в процессе выплавки путем корректировки химического состава и соответствующим выбором раскислителя позволяет повышать трещиноустойчивость рассматриваемой стали при непрерывной разливке и фасонном литье.

2. Технологическая пластичность при горячей деформации

Высоколегированная хромоникелевая сталь относится к категории труднодеформируемой. Низкий выход годного такой стали, высокая стоимость, ответственное, чаще всего, назначение изготовляемых изделий делают проблему повышения пластичности при температуре горячей деформации чрезвычайно важной.

Была проведена серия работ по изучению влияния раскисления алюминием, кремнием и кальцием на эту характеристику. Определение пластичности проводили методом горячего кручения в интервале 900…1250 ^{0}С. Для характеристики технологической пластичности графически вычисляли площадь, ограниченную осью абсцисс (температура) и кривой, проведенной через точки, характеризующие пластичность стали при данной температуре (К). Определяли не абсолютную, а относительную величину технологической пластичности, выраженную отношением коэффициента К исследуемой стали к соответствующему значению этой величины для нераскисленного металла.

$$K = K_{ИССЛ}/K_{НЕРАСК} \qquad (3)$$

Исследовали влияние раскисления на технологическую пластичность однофазной гомогенной стали типа 0Х18Н12 и стали с интерметаллидным упрочнением Х20Н45Б. Установлено, что раскисление стали Х18Н12 кремнием незначительно, а алюминием существенно повышает ее технологическую пластичность (рис.4.а). Раскисление одним кальцием практически не изменяет этой характеристики, а совместно с алюминием несколько ухудшает ее по сравнению со сталью, раскисленной только алюминием. Технологическая пластичность исследуемой стали повышается с уменьшением общего количества оксидных включений. В то же время, влияние оксидов различного состава на эту характеристику неравноценно. Так, снижение более чем в два раза количества хромомарганцовистой шпинели не улучшает технологической пластичности стали; уменьшение количества силикатов и глинозема повышает ее. При примерно равном количестве силикатов или глинозема технологическая пластичность стали с включениями глинозема выше.

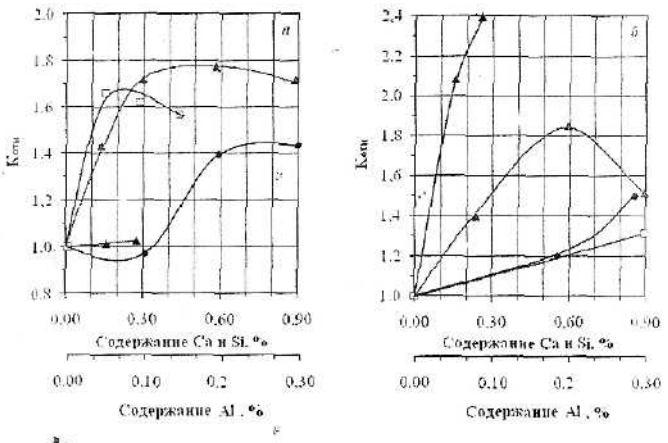

Рис.4. Влияние раскисления на технологическую пластичность при горячей деформации стали: *а*) Х18Н12; *б*) Х20Н45Б: ○ — без раскисления; раскисление: ● — Si; Δ — Al; ▲ — Ca; □ — Al + Ca

Предложена гипотеза о связи химического состава оксидных включений с технологической пластичностью исследуемых марок сталей, заключающаяся в следующем. Известно, что металл на границе со своим оксидом имеет существенно более высокую работу адгезия, чем на границе с оксидами других металлов. Работа адгезии возрастает с повышением в оксиде содержания элемента, входящего в состав металла. Учитывая значительно более высокую твердость оксидов по сравнению с металлом и высокую работу адгезии на границе металл - собственный оксид, такую систему можно в целом рассматривать как металл, состоящий из зерен с различной твердостью. На границе таких зерен в процессе деформации возникает напряжение, в несколько раз превышающие обычные и, следовательно, создаются благоприятные условия для образования трещин.
Принимая во внимание возможное влияние на исследуемую характеристику размера оксидных частиц, модуля их упругости, возможности образования стекловидных плен и межфазного натяжения на границе частица-металл, степень влияния оксидов различного состава на технологическую пластичность исследуемых марок стали можно оценить следующим образом. Включения глинозема выпадают в виде дисперсных частиц докритического размера (несколько мкм), 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 глинозема-металл или в областях, прилегающих к этим частицам, высокие напряжения, по-видимому, не возникают, чем и объясняется повышенная технологическая пластичность стали, раскисленной алюминием. Учитывая, что сульфиды в этом случае выпадают в виде пленок (второй тип), влияние их на исследуемую характеристику, по-видимому, имеет второстепенное значение.

Включения силикатов имеют размеры, как правило, лежащие в диапазоне критических. Кварцевые силикатные стекла могут выпадать в виде пленок на границе растущих кристаллов, что существенно ухудшает пластичность стали при горячей деформации. Такие же включения могут выпадать и при совместном раскислении кремнием и алюминием. Совокупность этих факторов, по-видимому, объясняет более низкую технологическую пластичность стали, раскисленной кремнием, по сравнению со сталью, раскисленной алюминием.

Частицы хромомарганцовистой шпинели в основной массе, как и силикаты, имеют критические размеры. Прямое измерение работы адгезии стали Х18Н9 на хромистом

железняке, которое может характеризовать адгезию этой стали и на хромомарганцовистой шпинели свидетельствует о высоком значении этой характеристики (до 1,6 Дж/м^2). Именно в этом случае систему оксид-металл можно рассматривать как металл с зернами различной твердости, то есть на границе таких включений с металлом возникают весьма высокие напряжения.

Металлографические исследования образцов, показали, что трещины при горячей деформации часто проходят через частицы хромомарганцовистой шпинели или начинаются на этих частицах. Трещины у частиц шпинелей обнаруживаются даже в том случае, когда эти включения не являются основным видом включений стали, что указывает на преимущественное образование трещин именно у частиц шпинели. Следовательно, по степени уменьшения отрицательного влияния на технологическую пластичность оксидные включения располагаются в следующий ряд: шпинель, силикаты, глинозем.

Связь обработки металла кальцием с технологической пластичностью стали Х18Н12 определяется очищением стали от включений или влиянием кальция как поверхностноактивного элемента. Ввод кальция в сталь, предварительно раскисленную алюминием, приводит к тому, что кальций, как поверностноактивный элемент, располагаясь по границам зерен, загрязняет их (по-видимому, как вредная примесь) и ухудшает технологическую пластичность раскисленной стали.

Значительно в меньшей степени проявляется влияние раскисления на технологическую пластичность стали с карбидным упрочнением (рис. 4.б). В то же время применение в этом случае кальция совместно с алюминием приводит к существенному повышению технологической пластичности. Металлографические исследования металла показали, что в этом случае наблюдается очищение границ зерен от мелкодисперсных карбидных и интерметаллидных фаз. По-видимому, это и является главной причиной, приводящей к повышению технологической пластичности в данном случае.

Таким образом, связь раскисления с технологической пластичностью аустенитной хромоникелевой стали, не содержащей карбонитридных и интерметаллидных фаз, осуществляется через изменение количества и химического состава оксидных включений. Для стали, содержащей при температуре горячей деформации интерметаллидные фазы, основным фактором, повышающим технологическую пластичность, является обработка поверхностноактивными элементами, приводящая к очищению от них границ зерен; влияние оксидных включений в таких случаях имеет второстепенное значение. В то же время такую обработку следует проводить после раскисления стали алюминием в количестве, исключающем возможность выпадения в стали частиц хромомарганцовистой шпинели.

3. Управление составом неметаллических включений

Для гарантированного предотвращения выделения хромомарганцовистой шпинели и обеспеения превалирования в составе окисной фазы корунда была проведена работа, направленная на изучение возможности управления составом оксидных включений по информации об окисленности металлического расплава.

Для этого в вакуумной индукционной печи садкой 50 кг с магнезито-корундовым тиглем был осуществлен ряд плавок модельных сплавов стали с 1,5…3 и 8,5…9 % Cr, а также стали марок 1Х13М2БФ, 01Х14Н5МФ, Х17Н14М3, 01Х18М2Б и 01Х18Ю на Краматорском заводе «Энергомашспецсталь» в промышленной вакуумной индукционной печи ВИП-30 в 30-т тигле.

Пробы для исследования лабораторного металла отбирали в кварцевые пробницы, шлифы промышленного металла изготовляли из темплетов, вырезанных из прибыльной части слитка на расстоянии 0,5 радиуса от центра.

Для выявления связи состава включений с окисленностью металлического расплава на лабораторной печи проводили измерения активности кислорода в металле с помощью зондов «Celox Al».

Полученные в ходе экспериментов результаты позволили определить пороговые значения активности алюминия и кремния, а также соответствующие им (в лабораторных условиях) значения активности кислорода, при которых происходит смена доминирующего типа неметаллических включений (табл. 1 и 2).

Табл. 1. Зависимость типа включений от активности кремния и кислорода в хромистой стали.

Обл.	a_{Si}, %	a_O, ppm	Основной тип включений в стали
I	< 0,08	> 33 ppm	хромомарганцовистая шпинель
II	0,08…0,80	15…33	силикаты марганца
III	>0,80	< 15	кремнезем

Также были выведены уравнения зависимости состава включений от активности раскислителя в металле (рис. 5) и окисленности последнего

$$(SiO_2) = 91{,}5 - 10{,}1/a_{Si} \qquad (r = 0{,}94) \qquad (4)$$
$$(Al_2O_3) = 96{,}8 - 0{,}41/a_{Al} \qquad (r = 0{,}86) \qquad (5)$$
$$(SiO_2) = -0{,}149 \cdot a_O^2 + 1{,}63 \cdot a_O + 86{,}9 \qquad (r = 0{,}63) \qquad (6)$$
$$(Al_2O_3) = 96{,}5 - 1{,}94 \cdot a_O \qquad (r = 0{,}65) \qquad (7)$$

Наличие подобных зависимостей позволяет экспрессивно определять композицию формирующихся неметаллических включений по информации об окисленности металлического расплава, что в свою очередь, дает возможность, регулируя окисленность металла, гарантировано обеспечить заданный состав включений.

Табл. 2 Зависимость типа включений от активности алюминия, кремния и кислорода в хромистой стали.

Обл.	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
III	0,010…0,020	< 0,10	10…20	алюмосиликаты хрома
		0,35		алюмосиликаты
IV	>0,020	< 0,10	<10	корунд
		0,35		корунд

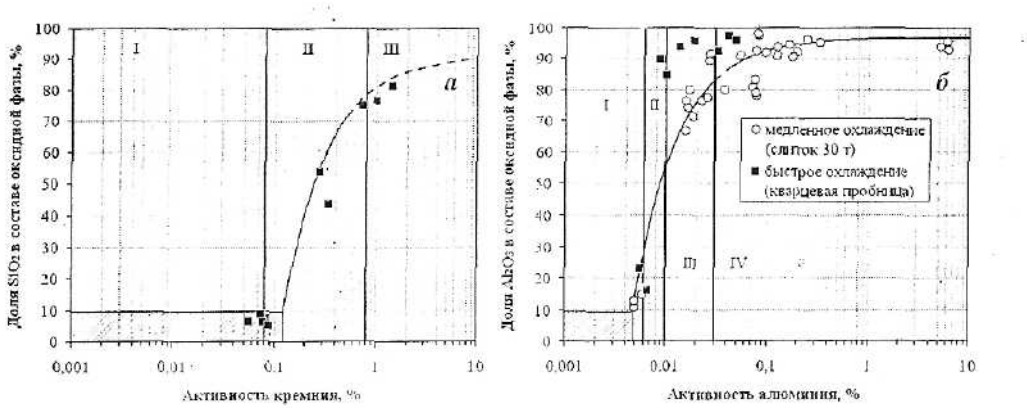

Рис. 5. Зависимость содержания SiO2 (а) и AlOз (б) в оксидной фазе от активности, соответственно, кремния и алюминия в хромистой стали; римскими цифрами помечены диапазоны, которым соответствует определенный тип неметаллических включений согласно табл. 1 и табл. 2.

Выводы

Наиболее высокую трещиноустойчивость и пластичность при горячей деформации сталь Х18Н12 имеет при раскислении ее алюминием.

Трещиноустойчивость высокохромистых сталей существенно повышаются при наличие в структуре даже небольших количеств ферритной фазы.

Технологическая пластичность аустенитной высокохромистой стали с карбидным упрочнением существенно повышается при раскислении ее металлическим кальцием.