



УДК 621.745.5:669.15126

ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ РАСКИСЛЕНИЕ ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ, ВЫПЛАВЛЕННЫХ В ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ПЕЧИ С КЕРАМИЧЕСКИМ ПОДОМ

В. Р. Бурнашев, В. А. Шаповалов

Определена оптимальная добавка алюминия в период предварительного раскисления исследуемых сталей. Для сталей 05X12H2M и 07X12HMFBR рекомендовано вводить 2 кг/т кускового алюминия, для стали 05X14H15M3Ц — 3 кг/т. Установлено, что повышение расхода алюминия в период предварительного раскисления выше указанного приводит к ухудшению служебных характеристик исследуемых сталей.

The optimal addition of aluminium in the period of preliminary deoxidization of studied steels is defined. It is recommended for 05Kh12N2M and 07Kh12NMFBR steels to add 2 kg/t of lumpy aluminium, while for 05Kh14N15M3Ts steel — 3 kg/t. It was established that increase of consumption of aluminium in the period of preliminary deoxidization higher than specified one leads to deterioration of service characteristics of investigated steels.

Ключевые слова: плазменно-дуговая гарнисажная плавка; хромистая сталь; алюминий; раскисление

Коррозионностойкие стали 05X12H2M, 07X12HMFBR (с содержанием хрома 12 %), 05X14H15M3Ц (с содержанием хрома 14 %) (табл. 1) предназначены для изготовления трубных систем котлов, задвижек и другой запорной аппаратуры, работающей при высоких температурах.

Наиболее применяемым раскислителем для исследуемых сталей является алюминий. Его остаточное количество для сталей 07X12HMFBR и 05X12H2M не должно превышать 0,15 %. Больше содержание алюминия в готовом металле может способствовать появлению тепловой хрупкости и обра-

зованию трещин при сварке. При раскислении алюминием включения глинозема удаляются из стали достаточно полно [1–4]. Так, при массовых долях в металле 0,05... 0,2 % кислорода и 0,02... 0,8 % алюминия глинозема в готовой стали содержалось в среднем 0,01, а удалялось 60... 90 %.

При избытке кислорода в стали и недостаточном количестве алюминия в результате экзотермического характера реакции окисления алюминия и локального перегрева металла образуются жидкие неметаллические включения. В затвердевшем металле они обнаруживаются в виде глобулей, содержащих оксид железа и глинозем. При избытке алюминия возможно образование мелких твердых включений, удаление которых в спокойной ванне затруднено. Поэтому особенно важно знать оптимальное коли-

Таблица 1. Химический состав исследуемых материалов

Марка материала	Массовая доля элементов, %											
	Mn	Cr	Ni	Mo	Nb	V	Si	C	S	P	N	Al
	Не более											
05X14H15M3Ц	1,4... 1,7	13,0... 15,0	14,0... 16,0	2,0... 3,0	—	—	0,30	0,05	0,02	0,025	0,03	—
07X12HMFBR	0,3... 0,8	11,5... 13,0	0,8... 1,3	0,8... 1,0	0,1... 0,2	0,1... 0,2	0,20	0,05... 0,08	0,02	0,020	0,03	0,1
05X12H2M	0,3... 0,8	11,5... 13,0	1,4... 2,0	0,8... 1,0	—	—	0,17... 0,37	0,05	0,02	0,020	0,03	0,1

Примечание. Железо — остальное.



Таблица 2. Термодинамика раскисления алюминием исследуемых сталей

Температура, К	05X12Н2М			05X14Н15М3Ц			07X12НМФБР		
	Константа раскисления $\lg k_{[O], Al_2O_3}$	Оптимальный расход алюминия $[R]^*$, кг/т	Минимальное содержание кислорода $[O]_{min}$, ppm	Константа раскисления $\lg k_{[O], Al_2O_3}$	Оптимальный расход алюминия $[R]^*$, кг/т	Минимальное содержание кислорода $[O]_{min}$, ppm	Константа раскисления $\lg k_{[O], Al_2O_3}$	Оптимальный расход алюминия $[R]^*$, кг/т	Минимальное содержание кислорода $[O]_{min}$, ppm
1723	-5,121	1,69	0,4809	-5,048	1,82	0,5425	-5,114	1,70	0,4867
1773	-4,784	2,13	0,8956	-4,713	2,29	1,007	-4,777	2,15	0,9062
1823	-4,465	2,65	1,612	-4,396	2,84	1,807	-4,458	2,67	1,6310
1873	-4,164	3,26	2,812	-4,096	3,49	3,142	-4,157	3,28	2,8440
1923	-3,878	3,97	4,765	-3,812	4,24	5,309	-3,871	3,99	4,8170

чество алюминия, вводимого в предварительный период раскисления [1].

Наиболее благоприятным периодом для предварительного раскисления алюминием металла, выплавляемого в плазменных печах с керамическим тиглем, является конец плавления.

Проведены оценочные термодинамические расчеты по определению оптимального расхода алюминия в процессе предварительного раскисления хромистых сталей. Расчет производили по методике, приведенной в работе [5]. За основу брали сплав железа, содержащий 12... 14 % хрома.

Для определения константы равновесия реакции раскисления сталей составили следующее выражение:

$$\lg k_{[O], Al_2O_3} = -\frac{21114}{T} + 6,836 - \lg f_O^{Cr} - \frac{2}{3} \lg f_{Al}^{Cr}, \quad (1)$$

где $-\frac{21114}{T} + 6,836$ — константа реакции раскисления железа алюминием [5]; $\lg f_O^{Cr}$ и $\frac{2}{3} \lg f_{Al}^{Cr}$ — слагаемые, учитывающие влияние хрома на коэффициенты активности соответственно кислорода и алюминия.

Для количественного учета влияния содержания компонента j на коэффициент активности элемента i в работе [6] введено понятие «параметр взаимодействия» e_i^j .

$$\lg f_O^{Cr} = e_O^{Cr} [Cr, \%],$$

$$\lg f_{Al}^{Cr} = e_{Al}^{Cr} [Cr, \%]$$

После подстановки параметров взаимодействия в выражение (1) получим

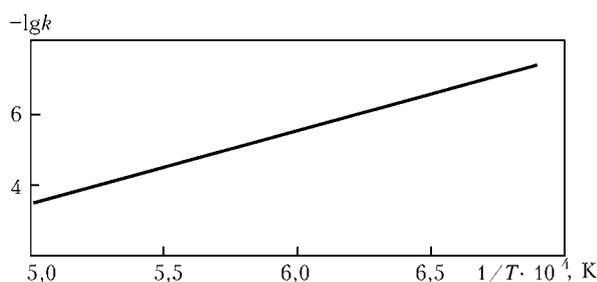


Рис. 1. Политерма растворимости кислорода в исследуемых сталях

$$\lg k_{[O], Al_2O_3} = -\frac{21114}{T} + 6,836 - e_O^{Cr} [Cr, \%] - \frac{2}{3} e_{Al}^{Cr} [Cr, \%]. \quad (2)$$

Параметры взаимодействия e_i^j первого порядка для разбавленных растворов в железе заимствовали из работ [4, 6–8].

Минимальное содержание кислорода и оптимальное количество элемента-раскислителя (алюминия) определяли по формулам, приведенным в работе [5]:

$$\lg [O]_{min} = 0,713 \lg k_{[O], R_2O_3} - \frac{1812}{T} + 1,065 - 0,475 \lg A_R; \quad (3)$$

$$\lg [R]^* = 0,431 \lg k_{[O], R_2O_3} + \frac{2718}{T} - 1,168 + 0,713 \lg A_R, \quad (4)$$

где A_R — атомная масса раскислителя.

С использованием выражений (2)–(4) рассчитаны значения величин $\lg k_{[O], Al_2O_3}$, $[O]_{min}$ и $[R]^*$. Результаты расчета приведены в табл. 2.

На основе результатов расчета построены политермы растворимости кислорода в исследуемых сталях, графики зависимости минимального содержания кислорода от содержания хрома в стали.

Анализ политермы растворимости кислорода (рис. 1) показал, что для исследуемых хромистых сталей с ростом температуры увеличивается растворимость кислорода. Выявлено также, что с повышением содержания хрома растет массовая доля кислорода (рис. 2). Это согласуется с результатами исследований, приведенными в работе [9].

Для хромистых сталей 05X12Н2М и 07X12НМФБР оптимальная добавка алюминия в процессе предварительного раскисления по расчету находится в пределах от 2 до 2,6 кг/т (табл. 2). Для стали 05X14Н15М3Ц она составляет 2...3 кг/т.

При этом в реальных условиях плазменно-дуговой гарнисажной плавки в связи с активным взаи-

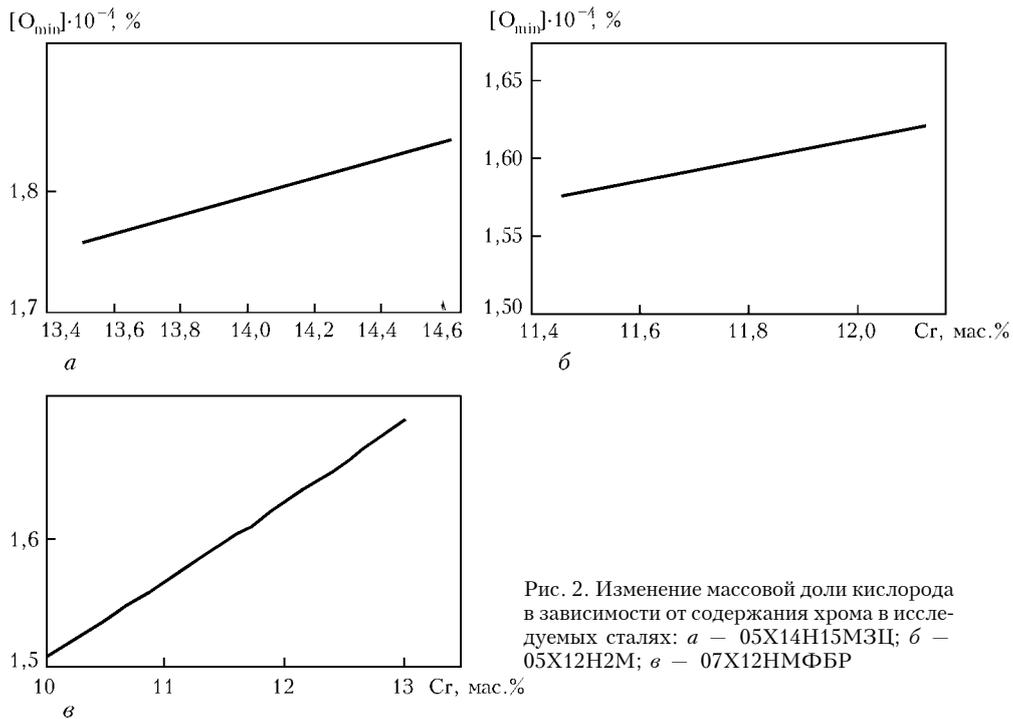


Рис. 2. Изменение массовой доли кислорода в зависимости от содержания хрома в исследуемых сталях: а – 05X14Н15М3Ц; б – 05X12Н2М; в – 07X12НМФБР

модействием металла с футеровкой, шлаком, струи металла при разливке с воздухом понизить концен-

трацию кислорода до указанных расчетных значений невозможно.

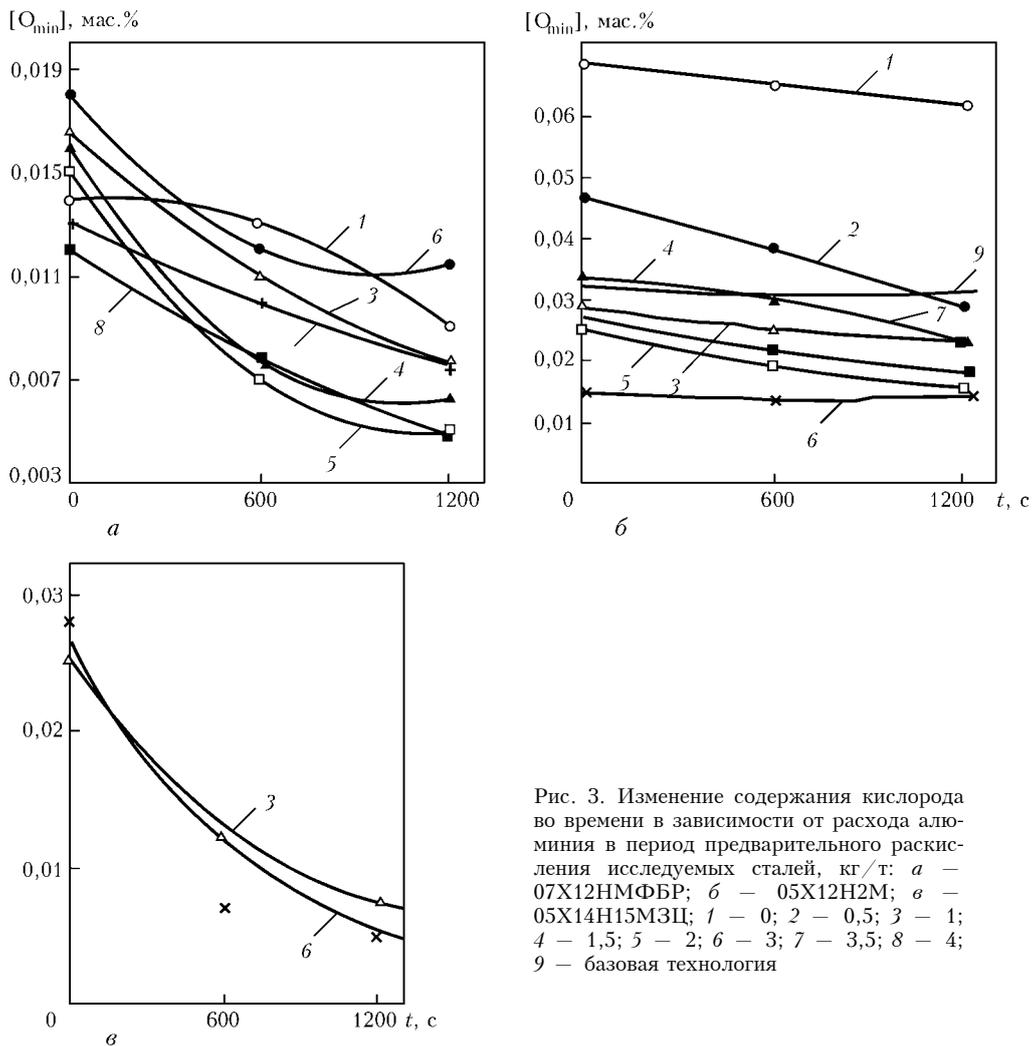


Рис. 3. Изменение содержания кислорода во времени в зависимости от расхода алюминия в период предварительного раскисления исследуемых сталей, кг/т: а – 07X12НМФБР; б – 05X12Н2М; в – 05X14Н15М3Ц; 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 1,5; 5 – 2; 6 – 3; 7 – 3,5; 8 – 4; 9 – базовая технология

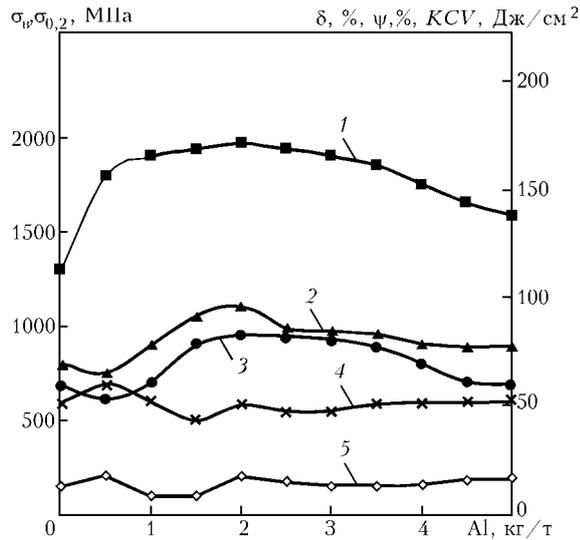


Рис. 4. Зависимость механических свойств стали 05X12H2M от расхода алюминия в предварительный период раскисления: 1 – KCV; 2 – σ_b ; 3 – $\sigma_{0,2}$; 4 – ψ ; 5 – δ

Результаты расчетов учитывали при проведении серии опытных плавки хромистых сталей. Комплекс работ по получению оптимальных режимов раскисления специальных сталей проводили в плазменно-дуговой печи на переменном токе с керамическим тиглем УПК-50 [10, 11].

Плавки исследуемых материалов осуществляли в аргоне при избыточном давлении 290 Па. Аргон для плавки использовали марки А (ГОСТ 10157–79). Массовая доля примесей в аргоне, согласно указанному стандарту, следующая: не более 0,006 % азота; не более 0,0007 % кислорода; содержание влаги при температуре 290 К и давлении 101 кПа составляет 0,007 г/м³.

При выплавке стали в основных печах для образования основного шлака используют известь, плавленый шпат. Наиболее важной составляющей шлаковых смесей является известь СаО. С целью

выплавки высококачественной стали используют только свежееобожженную известь. Для разжижения высокоосновных шлаков применяют плавленый шпат СаF₂. Использование СаF₂ позволяет разжижать высокоосновные шлаки без уменьшения их основности, что чрезвычайно важно для эффективного удаления серы. При выплавке нержавеющей сталей для разжижения густых магнезиальных шлаков зачастую используют Al₂O₃.

Таким образом, завалку шихты начинали с загрузки на подину флюса в объеме 2 % от массы шихты. При выплавке сталей 05X14H15M3Ц, 05X12H2M флюс содержал 75 % СаО и 25 % СаF₂, стали 07X12HMФБР – 45 % СаО, 30 % Al₂O₃ и 25 % СаF₂. Масса шихты равнялась 10... 25 кг.

По ходу плавки после наведения ванны вводили кусковой алюминий в пределах 0... 3 кг/т. С интервалом 5 мин осуществляли отбор проб металла путем всасывания в кварцевые трубки. Одновременно измеряли температуру металла контактным способом, используя термопару ВР20/5 (вольфрам-ренийевая) диаметром 0,35 мм с защитой с пая колпачком из карбонитрида бора. Температуру ванны поддерживали на уровне оптимальной расчетной (1530... 1550 °С).

При замере температуры для защиты металла от соприкосновения с внешней атмосферой через технологический ввод задували аргон. Вторичным прибором служил самописец КСП-4, показания которого пересчитывали по градуировочным таблицам [12]. Погрешность измерения составляла ±20 °С.

Слив металла осуществляли наклоном печи. Выпуск металла производили через сливное отверстие в медную изложницу. Защищали струю металла при выпуске от вторичного окисления аргоном.

Полученные слитки ковали на пластины и прутки, термообработывали и изготовляли образцы для определения содержания кислорода, а микрошлифы и образцы – для электрохимического выделения неметаллических включений.

Таблица 3. Влияние режимов раскисления на содержание газов и неметаллических включений в исследуемых сталях

Марка стали	Расход раскислителей, кг/т				Остаточное содержание газов, мас. %		Степень рафинирования металла, %		Оксидные включения, об. %	Общее содержание неметаллических включений, мас. %
	Предварительное		Окончательное							
	Al	Mn	Al	Zr	[O]	[N]	[O]	[N]		
05X14H15M3Ц	1,0	15	0,5	5	0,0080	0,0130	72	46	0,043	0,0069
	2,0	15	0,5	5	0,0030	0,0120	87	Не определено	0,012	0,0042
	3,0	15	0,5	5	0,0060	0,0160	64	35	0,016	0,0035
05X12H2M	1,0	15	0,5	–	0,0180	0,0270	45	35	0,339	0,0200
	2,0	15	0,5	–	0,0140	0,0240	48	30	0,151	0,0150
	2,5	15	0,5	–	0,0160	0,0380	43	38	0,169	0,0190
07X12HMФБР	1,0	15	0,5	–	0,0055	0,0078	51	63	0,058	0,0100
	2,0	15	0,5	–	0,0052	0,0190	62	46	0,058	0,0149
	3,0	15	0,5	–	0,0078	0,0080	57	58	0,055	0,0084



Результаты исследований (рис. 3, 4) показали, что изменение расхода алюминия в период предварительного раскисления исследуемых сталей в пределах от 1 до 3 кг/т способствует как увеличению скорости удаления кислорода, так и степени рафинирования металла от кислорода. Уменьшается и загрязненность металла оксидными включениями, о чем свидетельствуют результаты металлографического анализа (табл. 3).

Следует отметить, что снижение массовой доли кислорода происходит в основном в начальный период плавки. Дальнейшее сокращение содержания кислорода во времени незначительно.

При увеличении расхода алюминия в предварительный период раскисления свыше 3 кг/т зафиксирована тенденция к снижению рафинирования расплава. Это связано с влиянием, которое оказывает алюминий на коэффициент активности кислорода.

Металлографическая оценка качества полученного металла показала, что минимум загрязненности оксидными включениями (табл. 3) для сталей 05X12H2M и 07X12HMФБР обнаружен при введении 2 кг/т алюминия в период предварительного раскисления. Для стали 05X14H15M3Ц этот минимум достигается при расходе 3 кг/т. При этом в готовом металле обеспечивается остаточное содержание алюминия в пределах соответственно 0,08...0,15 и 0,24 %. Загрязненность неметаллическими включениями составила не более 3 баллов. Определена удовлетворительная технологичность стали при деформировании [13].

С увеличением расхода алюминия до 2 кг/т происходит повышение механических свойств стали 05X12H2M (рис. 4). Дальнейшее увеличение расхода алюминия до 5 кг/т приводит к ухудшению механических свойств на 20...30 %.

Следует отметить, что результаты оценочного расчета и эксперимента по определению оптимальной добавки алюминия близки.

Проведенные исследования позволили рекомендовать следующие оптимальные режимы раскисления алюминием: для сталей 05X12H2M и 07X12HMФБР предварительный — 2, окончательный — 0,5; для 05X14H15M3Ц предварительный — 3, окончательный — 0,5 кг/т.

1. Выбор оптимального режима раскисления хромистой стали плазменной выплавки / В. Р. Бурнашев, А. А. Жаров, А. Г. Игнатенко и др. // Судостроит. пром-сть. Сер. Металловедение. Металлургия. — 1988. — Вып. 8. — С. 43–47.
2. Браун М. П. Микролегирование стали. — Киев: Наук. думка, 1988. — 287 с.
3. Смирнов Н. А., Кудрин В. А. Рафинирование стали порошками в печи и ковше. — М.: Металлургия, 1986. — 175 с.
4. Поволоцкий Д. Я. Раскисление стали. — М.: Металлургия, 1972. — 127 с.
5. Куликов И. С. Раскисление металлов. — М.: Металлургия, 1975. — 504 с.
6. Вагнер К. Термодинамика сплавов. — М.: Металлургиздат, 1957. — 179 с.
7. Аверин В. В., Поляков А. Ю., Самарин А. М. Растворимость и активность кислорода в жидких железе, никеле, кобальте и их сплавах // Изв. АН СССР. — 1957. — № 8. — 120 с.
8. Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1979. — 256 с.
9. Самарин А. М. Физико-химические основы раскисления стали. — М.: Изд-во АН СССР, 1956. — 162 с.
10. Исследование поведения кислорода и азота при выплавке высокохромистых сталей и жаропрочного высоконикелевого сплава в плазменно-дуговой печи переменного тока / Ю. В. Латаш, В. К. Грановский, В. Р. Бурнашев и др. // Спец. электрометаллургия. — 1987. — № 63. — С. 66–70.
11. Влияние различных раскислителей на поведение газовых примесей и неметаллических включений при выплавке коррозионноустойчивой стали в плазменно-дуговой печи переменного тока / Ю. В. Латаш, Г. Ф. Торхов, В. Р. Бурнашев // Там же. — 1989. — № 68. — С. 77–84.
12. Данилевский С. К., Сведе-Швед Н. И. Высокотемпературные термопары. — М.: Металлургия, 1972. — 232 с.
13. Качество деформированных хромистых сталей плазменной выплавки / В. Р. Бурнашев, В. К. Грановский, М. Л. Жадкевич и др. // Удосконалення процесів та обробка тиском в металургії і машинобудуванні: Тем. сб. наук. праць — Краматорськ, 2002. — С. 390–393.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 15.04.2010