

На правах рукописи

РИГИНА

Людмила Георгиевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
ЭШП И ЭШПД ХРОМОМАРГАНЦЕВЫХ СТАЛЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ
АЗОТОМ**

Специальность 05.16.02

«Металлургия черных, цветных и редких металлов»



АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва -2005

РИГИНА

Людмила Георгиевна

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
ЭШП И ЭШПД ХРОМОМАНГАНЦЕВЫХ СТАЛЕЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ
АЗОТОМ**

Специальность 05.16.02

«Металлургия черных, цветных и редких металлов»

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва -2005

2217810

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии «Государственный научный центр Российской Федерации – Научно-производственное объединение по технологии машиностроения (ЦНИИТМАШ)»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Дуб Владимир Семенович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Семин Александр Евгеньевич
кандидат технических наук
Лактионов Андрей Владимирович

Ведущее предприятие: Электростальский завод тяжелого
машиностроения

Защита состоится « 5 » декабря 2005 в 14 часов на заседании диссертационного совета Д217.042.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Государственный научный центр Российской Федерации – Научно-производственное объединение по технологии машиностроения (ЦНИИТМАШ)»

по адресу: 115088, Москва, ул. Шарикоподшипниковская, д.4, комн.403.

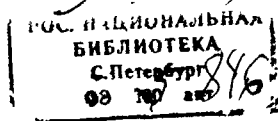
С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГУП «ЦНИИТМАШ»

Автореферат разослан « 31 » октября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета

доктор технических наук, профессор

И.В.Валисовский



Общая характеристика работы

Актуальность темы. Повышение требований к качеству и свойствам материалов в энергетическом машиностроении, судостроении, нефтяной и газовой промышленности, а также в медицине привело к созданию специальных сталей нового поколения. Такие стали должны превосходить традиционные по прочности, коррозионной стойкости, комплексу функциональных свойств, экологическим характеристикам, не уступать по технологичности, но при этом быть по возможности более дешевыми.

Особая роль в создании нового класса сталей принадлежит азоту. Использование азота в сталях в качестве легирующего элемента позволяет частично или полностью заменить никель, марганец и другие аустенитообразующие элементы, повысить прочностные характеристики, увеличить коррозионную стойкость.

В литературе нашли отражение многочисленные результаты исследований служебных и технологических свойств сталей, легированных азотом (работы Г. Штайна, О.А. Банных, Ц. Рашева, Г. Бернса и др.), теоретические исследования, связанные с взаимодействием азота с мегаллическими расплавами, методика и результаты экспериментов по определению растворимости азота в двойных, тройных расплавах железа (труды А.Я. Стомакина, В.А., Григоряна, Г. Сигворта, Г. Фейхтингера, Ю.М. Помарина и др.). Однако технологические особенности выплавки азотсодержащих сталей в литературе почти не имеют отражения.

Решение вопросов, связанных с разработкой технологии получения в различных металлургических агрегатах сталей с заданным содержанием азота, присутствующего в виде раствора внедрения, а не в форме нитридов, является весьма актуальной и перспективной задачей. Оптимальным способом получения стали с содержанием азота, не превышающим стандартной

растворимости, является электрошлаковый переплав, а стали со сверхравновесным содержанием - электрошлаковый переплав под давлением

Цель работы. На основании теоретического анализа и экспериментального изучения поведения азота в процессе электрошлакового переплава хромомарганцевых сталей, легированных азотом, разработать комплексную технологию получения крупных слитков ЭШП и основ технологии выплавки сталей со сверхравновесным содержанием азота методом электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД).

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

- изучить растворимость азота в низколегированной стали системы Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-V и в высоколегированных сталях систем Fe-Cr, Fe-Cr-Mn в интервале температур выплавки, разливки и начала кристаллизации;
- определить коэффициент распределения азота между жидкой и твердой фазами для низколегированных сталей в условиях повышенного давления;
- разработать инженерную методику расчета растворимости азота в многокомпонентном расплаве на основе железа.
- разработать комплексную промышленную технологию ЭШП сталей, легированных азотом, на основании использования результатов изучения теплофизических характеристик сталей и шлаков, в том числе для производства крупных слитков;
- разработать основы технологии ЭШПД, включающие метод легирования азотом и определение рабочего давления в камере печи при выплавке сталей со сверхравновесным содержанием азота.

Научная новизна.

1 Впервые получено уравнение температурной зависимости растворимости азота в хромомарганцевой стали, которое может быть

использовано для аустенитных хромомарганцевых сталей с содержанием хрома и марганца 17-21%

2 Для научного обоснования режима переплава определены температурные зависимости теплофизических характеристик (плотности, удельного электросопротивления, теплоемкости, теплопроводности) высоколегированных сталей системы Fe-Cr-Mn-N, Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-Nb-N и низколегированной стали системы Fe-Cr-Mn-Ni-Mo-V, а также получены данные о влиянии содержания азота на температурный интервал кристаллизации

3. Впервые определен коэффициент распределения азота между жидкой и твердой фазами в условиях повышенного давления в низколегированных сталях, первичной фазой при кристаллизации которых является δ -феррит

4. Разработан метод расчета рабочего давления азота при ЭШПД металла с заданным содержанием азота, обеспечивающий подавление образования газовых пузырей в слитке

Практическая ценность работы.

1 Разработана и внедрена на печи ОКБ-1111 технология выплавки крупных слитков ЭШП из стали 12X18AГ18. Изготовлены заготовки бандажей турбогенераторов. Механические свойства металла заготовок бандажей из слитков ЭШП стали 12X18AГ18, выплавленных по разработанной технологии, превосходили требования ТУ по прочностным характеристикам на 15-30%, по пластическим – 20-100%, по ударной вязкости в - 2,5- 3 раза

2 Впервые разработана технология выплавки сталей 12X18AГ18, 05X18A06, 38XНЗМФА со сверхравновесным содержанием азота (в 1,5-3,5 раза выше равновесного) на установке ЭШПД, из опытного металла изготовлены поковки и исследованы их свойства. Легирование стали 12X18AГ18 азотом до 1,01%, позволило на 50% повысить ее прочностные свойства при сохранении пластических характеристик. Легирование азотом стали 05X18A06 до 0,6%,

позволило при одинаковом уровне прочностных характеристик более чем в два раза повысить пластические свойства и коррозионную стойкость. Легирование азотом стали 38ХНЗМФА до 0,11%, позволило повысить ее прочность на 25%, пластичность и ударную вязкость на 40%.

Апробация работы Основные положения и результаты работы были доложены и обсуждены на: Международной конференции «Высокоазотистые стали»-89, Варна, октябрь - 1989; Всесоюзной конференции по высокоазотистым сталям, Киев, апрель - 1990; 6-ой Международной научно-технической конференции «Кристаллизация компьютерные модели, эксперименты, технология», Ижевск, июль -1994; Международной научно-технической конференции «Современные материалы и их использование в технике», С.-Петербург, июнь-2001.

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 2 статьях, 1 статья в печати, получено 4 патента РФ и 2 зарубежных патента. Результаты работы отражены в научно-технических отчетах ЦНИИТМАШ и ИМЕТ РАН.

Структура диссертационной работы Диссертация состоит из введения, 5 глав, общих выводов и списка литературы. Диссертация включает 143 страницы машинописного текста, 48 рисунков, 26 таблиц, библиографического списка из 101 наименования.

Содержание работы. В работе отмечено, что основными термодинамическими факторами, влияющими на растворимость азота в стали, являются ее химический состав, температура и давление, при которых протекает процесс. Для увеличения растворимости азота в стали с образованием раствора внедрения необходимо ввести легирующий элемент R с отрицательным коэффициентом активности f_N^R и малой константой реакции

нитридообразования K_{Rn} . Однако отрицательный коэффициент активности является выражением высокого сродства к азоту и, как правило, это связано с сильной тенденцией к нитридообразованию. Из всего ряда легирующих элементов для роли легирующего, повышающего растворимость азота, подходят только два – марганец и хром. Применение элемента с более низким коэффициентом активности, например, титана, практически бесполезно, так как нитридообразование начинается уже при таких малых содержаниях титана, при которых влияние его на увеличение растворимости азота незначительно.

Приведен анализ способов производства сталей, легированных азотом, в условиях открытой выплавки и при повышенном давлении.

Наиболее распространенный способ получения сталей с содержанием азота, не превышающим предела его растворимости, - выплавка в открытых печах с введением добавок азотированных феррохрома или марганца в завершающий период плавки. Однако качество металла открытой выплавки не всегда удовлетворяет требованиям производителей изделий. Необходим дополнительный рафинирующий переплав, например, ЭШП.

Для производства сталей с содержанием азота выше равновесного, используют методы выплавки при повышенном давлении: индукционную плавку под давлением (ИПД), метод обработки газовым противодавлением (МОМГП), электрошлаковый переплав под давлением (ЭШПД).

Каждый из этих методов обладает своими преимуществами и недостатками, но качество металла ИПД и МОМГП значительно уступает качеству металла ЭШПД. ЭШПД обеспечивает возможность получения металла с содержанием азота выше равновесного, более плотной, без дефектов усадочного характера, менее развитой дендритной структурой (особенно для высоких содержаний азота). При ЭШПД уменьшается угар легирующих элементов и уровень содержания неметаллических включений (особенно оксидных). Для ЭШПД характерна идеальная экология производства.

В качестве объектов исследования выбраны низколегированная перлитная сталь 38ХНЗМФА, высоколегированные стали мартенситно-аустенитная 05Х18А06 со сверхравновесным содержанием азота и аустенитная хромомарганцевая сталь 12Х18АГ18. Химический состав сталей - в табл. 1

Таблица 1

Химический состав сталей 38ХНЗМФА, 05Х18А06, 12 Х18АГ18

Сталь	Содержание элементов, % масс.								
	С	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	S	P
38ХНЗМФА	0,37	0,30	0,40	1,30	3,20	0,38	0,15	0,006	0,18
05Х18А06	0,04	0,40	0,40	18,0	-	-	-	0,005	0,020
12Х18АГ18	0,11	0,32	19,05	18,28	0,24	-	0,03	0,003	0,018

Изучение растворимости азота в стали проводили в ИМЕТ РАН на установке для плавки металла во взвешенном состоянии в атмосфере азота.

Определение плотности стали, интервала кристаллизации и коэффициентов термического расширения в интервале температур 293-1873К изучали методом проникающего γ -излучения на установке «Параболоид».

Определение удельного сопротивления, теплоемкости, теплопроводности и температурной зависимости этих характеристик проводили комплексным методом в Физико-техническом институте при Академии наук Белоруссии.

Выплавку стали для расходоуемых электродов осуществляли на 150-кг индукционной печи, переплав расходоуемых электродов – на печи ЭШП -2ВГ на жидком старте.

Выплавку стали со сверхравновесным содержанием азота проводили на твердом старте на первой в нашей стране установке электрошлакового переплава под давлением «АВТОКЛАВ», созданной в ЦНИИТМАШ, схема которой представлена на рис.1. Для питания установки использовали источник и пульт управления печи ЭШП А-550.

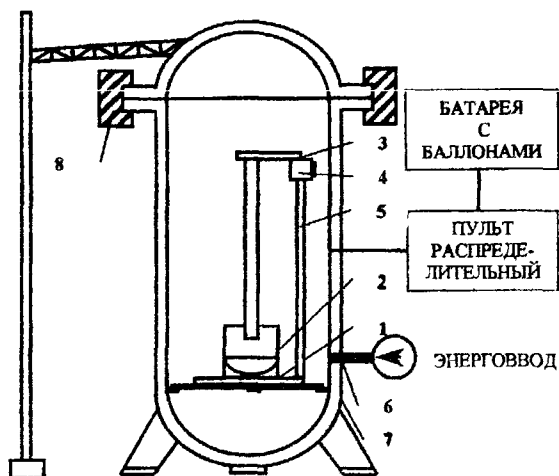


Рис. 1 Схема установки ЭШПД

При подготовке к плавке на открытой площадке производили сборку переносной печи ЭШП: на поддоне 1 устанавливали кристаллизатор 2. В электрододержателе 3, с приводом перемещения 4, размещенном на стойке 5, закрепляли расходный электрод и помещали его в кристаллизатор. На поддон устанавливали заправку, засыпали запальную смесь и флюс. Затем, в собранном виде переносную печь ЭШП краном опускали в автоклав. Через технологическое отверстие 6 в корпусе автоклава 7 подключали питание к электрододержателю и водяное охлаждение к кристаллизатору и поддону. Корпус автоклава закрывали крышкой 8 с байонетным затвором. Давление в автоклаве создавали сжатым азотом подаваемым от батареи с баллонами. Управление давлением в автоклаве осуществляли с распределительного пульта. Максимальное рабочее давление в камере автоклава – 2 МПа, масса слитков – до 20 кг.

Содержание легирующих элементов и вредных примесей в металле определяли по стандартным методикам: содержание азота и кислорода - методом восстановительного плавления в токе инертного газа на приборе ТС-136 фирмы «ЛЕКО»; содержание серы и углерода - на приборе CS-46; все остальные элементы - методом рентгено-флуоресцентного анализа на приборе ARL-2000.

Определение количества неметаллических включений осуществляли металлографическим методом путем просмотра нетравленных шлифов, также их количество и состав определяли методом электролитического растворения. Качественный металлографический анализ включений проводили на световом микроскопе МИМ-8 при увеличении 500, а микрорентгеноспектральное исследование неметаллических включений – на электронно-зондовом микроанализаторе «Камебакс».

Обработку результатов анализа эксперимента осуществляли с помощью компьютерной программы «STATGRAFICS Plus».

Результаты предварительных расчетов растворимости азота в аустенитной стали 12X18AГ18, полученные по известным методикам (Чипмана-Корригана^{*}, Соколова-Ковальчука^{**} и Помарина-Григоренко^{***}) значительно отличались между собой, относительная ошибка составляла 40%. Метод Чипмана-Корригана не учитывает влияния параметров взаимодействия второго порядка на коэффициент активности азота. Результаты расчетов, полученные по методикам Помарина-Григоренко и Соколова-Ковальчука для предельной растворимости азота, оказались значительно ниже значений содержания азота в металле готовых слитков. Кроме того, перечисленные методики применимы при температуре до 1773К.

При повышении давления в сплавах Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Cr-Mn наблюдается отклонение растворимости азота от закона Сивертса, причем чем выше концентрация легирующего компонента, тем при более низких давлениях эти отклонения имеют место. Объясняется это тем, что раствор азота в расплаве перестает быть идеальным. При увеличении концентрации азота, например в расплаве Fe-Cr, увеличивается количество атомов азота, концентрирующихся вокруг атома хрома и атомы азота начинают взаимодействовать друг с другом. Это взаимодействие атомов азота между собой необходимо учитывать при расчетах:

$$\lg f_N = \epsilon_N^{Cr} [Cr_3] + \Gamma_N^{Cr} [Cr_3]^2 + \epsilon_N^{N,Cr} [N] \quad (1),$$

где $\epsilon_N^{N,Cr}$ - параметр, учитывающий взаимодействие атомов азота между собой, численно равный 0,13

Поэтому возникла необходимость уточнить методику расчета и изучить растворимость азота в стали 12X18AГ18 в интервале температур протекания процессов выплавки, разливки и до начала затвердевания металла (1873-1673К) экспериментально

На основании обобщения литературных данных о растворимости азота в бинарных и многокомпонентных расплавах, используя принцип эквивалентных концентраций Шюрмана и Кунце, получили расчетное уравнение:

$$\lg [N]_{(cr)} = - 560/T - 1,06 - (2600/T - 0,39) \{ -0,048 ([Cr]+0,5[Mn]-2,45[C]-0,9[Si]-0,23[Ni]+0,27[Mo]+2,04[V]-0,12[Cu]-0,15[S]-[P]) + 3,5 \times 10^{-4} ([Cr]+0,5[Mn]-2,45[C]- 0,9[Si] - 0,23[Ni]+0,27[Mo]+2,04[V]-0,12[Cu]-0,15[S]-[P])^2 + 0,13[N] \} + (700/T-0,37) + 0,5 \lg P_{N_2} \quad (2),$$

позволяющее учесть влияние на растворимость азота в многокомпонентном расплаве на основе железа температуры, давления и отклонение от закона Сивертса.

Результаты экспериментов, выполненных на установке для плавки металла во взвешенном состоянии, и расчетов растворимости азота по различным методикам приведены в табл 2.

Очевидно, что результаты расчетов растворимости азота по уравнению (2), наилучшим образом согласуются с результатами эксперимента, (средняя относительная ошибка составила 2%).

На основании анализа результатов эксперимента с помощью компьютерной программы «STFTGRAFICS Plus», получено уравнение температурной зависимости растворимости азота в хромомарганцевой стали, которое можно использовать для аустенитных сталей содержащих 17-21% хрома и марганца:

$$\lg [N] = - 1,31 + 2174 / T \quad (3).$$

Доверительная вероятность уравнения составила 97%.

Таблица 2

Экспериментальные данные о растворимости азота в стали 12Х18АГ18 при парциальном давлении азота 0,1 МПа и сопоставление их с результатами расчетов растворимости азота, выполненных по различным методикам

№ образца	Температура, К	Содержание азота в образце, %	Расчетная растворимость азота, %							
			Уравнение 2	Δ , %	Уравнение **	Δ , %	Уравнение ***	Δ , %	Уравнение *	Δ , %
1	1883	0,67	0,66	-1,5	0,46	-31,3	0,52	-22,0	0,72	7,5
2	1883	0,65	0,66	1,5	0,46	-29,2	0,52	-19,5	0,72	10,8
3	1873	0,66	0,67	1,5	0,46	-29,6	0,53	-21,0	0,73	8,8
4	1863	0,66	0,68	3,0	0,47	-28,3	0,54	-18,2	0,75	13,6
5	1763	0,80	0,80	0	0,58	-27,3	0,60	-25,0	0,96	20,0
6	1753	0,83	0,81	1,7						
7	1693	0,84	0,88	4,7						
8	1673	0,89	0,92	3,3						
9	1673	0,90	0,92	2,2						
Средняя погрешность, Δ , %			2,2		29,1		21,1		12,1	

Разработка технологии электрошлакового переплава сталей, легированных азотом, потребовала всесторонней оценки этого процесса. Температурная зависимость растворимости азота в сталях с высоким содержанием хрома, марганца и никеля обуславливает решающую роль температуры протекания процесса в сохранении азота. В свою очередь температура протекания процесса диктует выбор оптимального режима ЭШП, от которого зависит не только сохранение азота в процессе ЭШП, но и получение слитка с хорошей поверхностью, плотной структурой, низким

содержанием вредных примесей и неметаллических включений при высоких энергетических показателях.

Для проведения расчета электрического режима ЭСП необходимо знать теплофизические свойства переплавляемого металла: плотность, теплоемкость, электро- и теплопроводность. температурный интервал кристаллизации, температуру прогрева электрода. Изменение теплофизических свойств, при прочих равных условиях, влияет на изменение активного и индуктивного сопротивления электрода, мощность, выделяемую в шлаковой ванне, скорость плавления металла и, как следствие, на профиль металлической ванны, характер кристаллизации

На рис. 2 - 3 приведены результаты экспериментальных исследований плотности аустенитных сталей 06X18H10Г10АМБ и 12X18АГ18 с различным содержанием азота (от 0,04 до 0,5%) и для сравнения – перлитной стали 10ГН2МФА в интервале температур 293-1873К

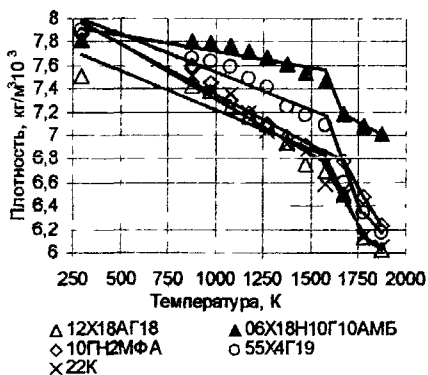


Рис 2. Температурная зависимость плотности сталей 12X18AG18, 06X18H10G10AMB, 10GN2MFA, 55X4G19 и 22K

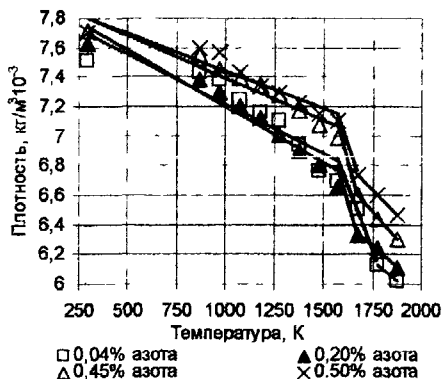


Рис 3. Температурная зависимость плотности стали 12X18AG18 с различным содержанием азота

Для стали, 12X18AG18, содержащей 0,5% азота, интервал кристаллизации составил 1678- 1571К, для 10GN2MFA 1783 – 1718К.

В интервале кристаллизации сталей отмечено резкое изменение плотности, связанное с изменением фазового состояния. В 12X18AG18 с увеличением содержания азота плотность возрастает, а температура плавления при увеличении содержания азота на 0,1% снижается на 7,6°

По политермам плотности были рассчитаны коэффициенты термического расширения в жидком и твердом состоянии. С увеличением содержания азота в стали 12X18AG18 с 0,04 до 0,50 % коэффициент термического расширения уменьшается, а при переходе ее из твердого состояния в жидкое - увеличивается почти в два раза. Коэффициент объемного расширения для стали 12X18AG18 ($[N]=0,5$) в жидком состоянии – $186,7 \cdot 10^{-6}$ в твердом, - $92,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

На рис 4-6 представлены политермы удельного электросопротивления, удельной теплоемкости и теплопроводности в интервале температур 293-1400К. Кривые температурных зависимостей теплоемкости при температурах фазовых превращений в сталях имеют перегибы.

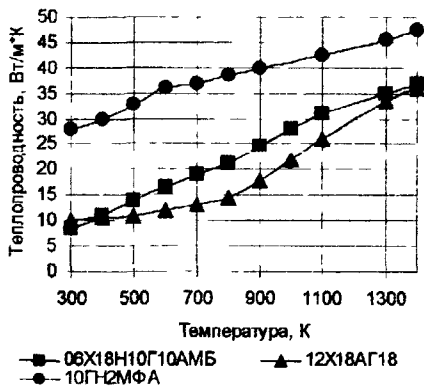


Рис. 4 Температурная зависимость удельного сопротивления сталей 12X18AG18, 06X18N10G10AMБ и 10ГН2МФА

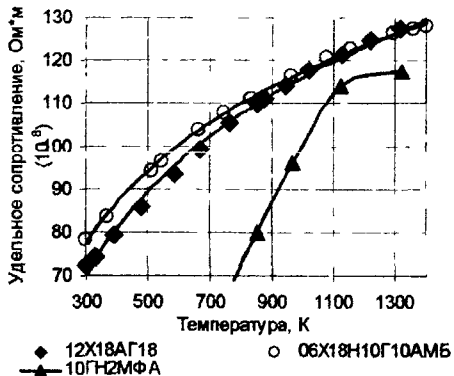


Рис. 5 Температурная зависимость теплопроводности сталей 12X18AG18, 06X18N10G10AMБ и 10ГН2МФА

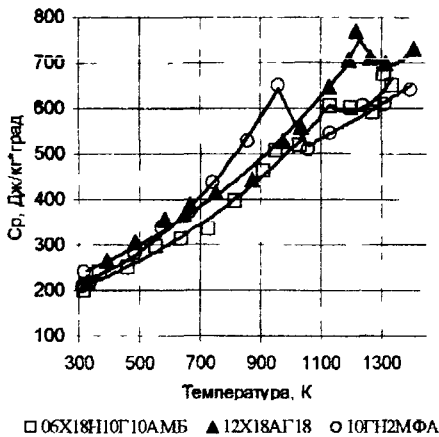


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости сталей 12X18АГ18, 06X18H10Г10АМБ и 10Г12МФА

На основании экспериментального изучения динамики прогрева электродов диаметром 75мм из различных сталей (перлитных, аустенитных, в том числе и 12X18АГ18) в процессе электрошлакового переплава, установлено, что температура поверхности электрода перед погружением в шлаковую ванну составляла ~ 900°С.

При ЭШП сталей, легированных азотом, необходимо использовать флюс с пониженной температурой плавления и тепловым КПД, позволяющий обеспечить заданные скорость

плавки и профиль металлической ванны, сохранить азот в металле слитка

Выбор оптимального режима ЭШП, основанный на подобии электрических полей геометрически подобных шлаковых ванн, позволил по результатам лабораторных плавов с применением нового флюса и флюса с известными свойствами, скорректировать электрический режим промышленной печи применительно к ЭШП с использованием нового флюса. Соотношения.

$$R_{пл,нов} = \frac{R_{пл} \cdot R_{пл,нов}^*}{R_{пл}^*} \quad (3) \quad \text{и} \quad \eta_{нов} = \frac{G}{P_{пл}} = \frac{\eta \cdot \eta_{нов}^*}{\eta^*} \quad (4),$$

дают возможность скорректировать электрический режим в любой момент промышленной плавки.

$R_{пл,нов}$ - сопротивление шлака при выплавке слитка под новым флюсом, $R_{пл}$ - под флюсом АНФ-6; $\eta_{нов}$ - тепловой КПД при выплавке слитка под новым флюсом; η - под флюсом АНФ-6 в промышленных условиях,

$R_{пл,нов}^*$ - сопротивление шлака при выплавке слитка под новым флюсом ;

$R_{\text{ш}}^*$ - сопротивление шлака под флюсом АНФ-6, $\eta_{\text{нов}}^*$ - тепловой кпд при выплавке слитка под новым флюсом; η^* - под флюсом АНФ-6 в лабораторных условиях,

$P_{\text{ш}}$ - мощность, выделяемая в шлаковой ванне; G - скорость наплавления слитка

Экспериментально на лабораторных плавках при оптимальных режимах переплава электродов из стали 12Х18АГ18 определены сопротивления шлаковых ванн и тепловые кпд процесса нового флюса №3, системы $\text{CaF}_2\text{-MgO-SiO}_2$ с температурой плавления $\sim 1100^\circ\text{C}$ и стандартного флюса АНФ-6 системы $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с температурой плавления $\sim 1350^\circ\text{C}$. Изменение сопротивления шлаковой ванны и теплового в процессе плавки представлены на рис. 7-8.

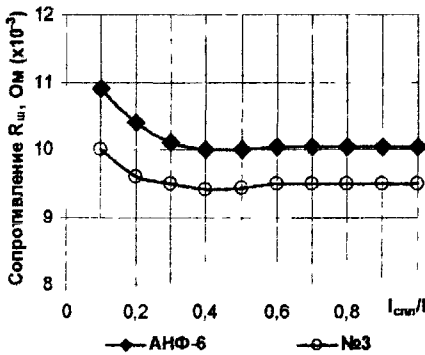


Рис 7. Изменение сопротивления шлаковой ванны в процессе ЭШП электрода из стали 12Х18АГ18 под флюсом АНФ6 и №3

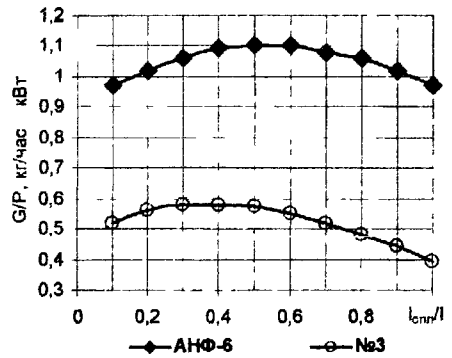


Рис. 8. Изменение теплового кпд в процессе ЭШП электрода из стали 12Х18АГ18 под флюсами АНФ6 и №3

При одних и тех же условиях плавления стали, значения электрических сопротивлений сравниваемых флюсов сопоставимы, что свидетельствует о возможности использования флюса №3 на промышленной печи ОКБ-1111, рассчитанной по своим электротехническим характеристикам на работу с

флюсом АНФ-6. Значения тепловых КПД ($\eta = G / P_{\text{эл}}$), характеризующие протекание тепловых процессов между перегретым шлаком и жидким металлом, на плавках под флюсом №3 почти вдвое меньше значений, полученных при ЭШП стали 12Х18АГ18 под флюсом АНФ-6, что указывает на создание более благоприятных условий при переплаве стали, содержащей азот.

В результате изучения поведения азота в металле в процессе ЭШП литых и кованных электродов с содержанием азота в металле в широком диапазоне концентраций (от 0,50 до 0,74%), установлено, что содержание азота в металле в процессе ЭШП не изменяется. В слитке ЭШП по высоте и сечению азот распределяется равномерно. Изменение диаметра кристаллизатора, количества флюса и вида электродов не оказывают влияния на изменение содержания азота в процессе переплава. В тоже время перегрев шлака приводит к снижению содержания азота.

Особенность раскисления азотированных сталей заключается в активном участии элементов - раскислителей в формировании не только оксидной, но и нитридной фазы. Поэтому неперемное условие при выборе раскислителя - отсутствие образования нитридов в жидкой фазе. При этом режим раскисления должен обеспечить уровень содержания кислорода в металле слитка в пределах 0,0040-0,0020%. В качестве раскислителя применяли алюминий и РЗМ, причем остаточное содержание алюминия в металле не должно было превышать 0,03%, а церия - 0,003%, чтобы избежать образования нитридной фазы и уменьшения содержания азота в твердом растворе. В то же время, при остаточном содержании алюминия в металле менее 0,01%, снижалась технологическая пластичность.

Результаты исследования неметаллических включений в металле лабораторных слитков показали, что в основе это оксиды и оксисульфиды округлой формы, представляющие собой мелкодисперсные алюмо-

марганцевые шпинели, равномерно распределенные по сечению слитков. Нитридных включений при разработанном режиме раскисления в металле ЭШП не обнаружено

Анализ качества металла слитков показал, что содержание азота соответствует заданным значениям и в процессе переплава не меняется и распределяется в металле равномерно по высоте и сечению слитков. Не меняется содержание и других легирующих элементов. Повысилось качество металла: десульфурация стали составила 40-60%, а остаточное содержание серы - 0,002-0,003%, содержание кислорода снизилось более чем в 2 раза и составило 0,002-0,003%; количество неметаллических включений снизилось в 2-3 раза и составило ~ 0,005%. Полученные результаты позволили рекомендовать разработанную технологию к применению в промышленных условиях.

Промышленное освоение технологии ЭШП хромомарганцевой стали 12Х18АГ18 проводили на печи ОКБ-1111 в кристаллизаторе 1100мм, на основании результатов лабораторных исследований. Технология включала подготовку электродов, переплав стали под флюсом с низким тепловым КПД по рассчитанному оптимальному режиму и раскисление по разработанному режиму.

Качество поверхности выплавленных слитков оценили в 4-5 баллов по 5-и бальной системе. Слитки имели плотную структуру с радиально-осевой направленностью без дефектов усадочного характера. Исследование качества промышленных слитков ЭШП показало, что:

- содержание азота в процессе ЭШП не меняется, азот в металле слитков распределяется равномерно;

- в результате электрошлакового переплава существенно повысилось качество металла, что выразилось в уменьшении содержания кислорода до

0,0015-0,0025%, содержания серы - более чем в два раза до 0,003-0,005%, содержания неметаллических включений, представляющих собой в основном мелкодисперсные оксиды и оксисульфиды округлой формы, - почти в 3 раза. Качество металла промышленных плавок соответствовало качеству металла лабораторных слитков.

Из выплавленных промышленных слитков массой 18 т были изготовлены заготовки бандажей турбогенераторов, по результатам проведения сдаточных испытаний которых установлено, что металл всех заготовок характеризовался повышенной степенью чистоты по неметаллическим включениям (сульфидам, оксидам, силикатам, оцененных в основном I баллом) и однородной структурой аустенита. Отсутствовали в металле заготовок внутренние дефекты, что подтверждено результатами ультразвукового контроля. Механические свойства всех заготовок не только полностью удовлетворяли требованиям ТУ по прочностным характеристикам (предел прочности более 1100 против 935 МПа по ТУ; предел текучести более 1020 против 835 МПа по ТУ), но и отличались высоким уровнем пластичности (относительное удлинение - более 24% при требованиях ТУ- 20, относительное сужение - более 68% при требованиях ТУ- 35; ударная вязкость - более $250 \text{ Дж/м}^2 \times 10^4$ при требовании ТУ- 96).

При разработке основных положений технологии ЭШПД в лабораторных условиях выбор флюсов проводили, опираясь на опыт подбора шлаков ЭШП с учетом технологических особенностей протекания плавки. Использовали широко изученный стандартный флюс АНФ-6, флюс №3 и флюс, содержащий 34% CaF_2 33% CaO и 33% Al_2O_3 с температурой плавления $\sim 1350^\circ\text{C}$ и способный растворять до 0,03% азота.

В процессе ЭШПД поступление азота в металл из газовой фазы практически не происходит, т.к. шлак является надежным барьером для поступления азота из газовой фазы в металл. Для достижения заданной

концентрация в металле слитка, азот, с учетом исходного его содержания в расходуемом электроде, непрерывно вводился в шлаковую ванну в виде азотсодержащих добавок.

Подачу добавок осуществляли путем использования дополнительных электродов - спутников. В их качестве использовали трубки из материала, соответствующего основному составу металла. Трубки с лигатурой, проковывали, равномерно распределяли по периметру и жестко крепили к основному электроду. Такой комбинированный электрод устанавливали в электрододержатель и сплавляли как единое целое.

Количество лигатуры, необходимое для достижения заданного содержания азота рассчитывали по формуле:

$$m_{л} = \frac{\{[N](m_{э} + m_{л} + m_{г}) - m_{э}[N]_{э} - m_{г}[N]_{г}\}}{[N]_{л} K_{уN}} \quad (5),$$

где $m_{э}$, $m_{л}$, $m_{г}$ - масса электрода, трубки и лигатуры соответственно; $[N]$, $[N]_{э}$, $[N]_{л}$, $[N]_{г}$ - содержание азота в слитке, в электроде, в лигатуре и в трубке, соответственно, $K_{уN}$ - коэффициент усвоения азота.

На основании эксперимента проведена проверка расчетной величины рабочего давления азота в процессе ЭШПД. В качестве электродов использовали электроды из стали типа 38ХНЗМФА (растворимость азота в ней в стандартных условиях составляет 0,047% и во всем интервале давлений для нее выполнен закон Сивертса). Содержание азота в выплавляемом слитке из 38ХНЗМФА варьировали в достаточно широких пределах в интервале давлений азота до 2,0 МПа. Легирование азотом осуществляли введением азотированного хрома.

Предельную (пороговую) концентрацию азота, при которой образуются газовые пузыри в наплавляемом слитке, определяли на плавках с фиксированным давлением азота в рабочем объеме печи - 1,6 МПа, и с

нарастающим расчетным содержанием азота в металле (до появления пористости). Выплавляли три слитка: два - плотные, без каких либо дефектов усалочного характера, с содержанием азота 0,07и 0,12%, и третий слиток, с содержанием азота 0,145% - пористый во всех горизонтах. Концентрация азота в первых двух слитках ниже его равновесной концентрации в этой стали при заданном давлении. Величину эффективного коэффициента распределения азота $K_{эф}$ оценивали из данных, относящихся к третьей плавке, содержание азота в которой находилось на уровне концентрации равновесной с атмосферой печи:

$$K_{эф} \approx \frac{[N]_{тв}}{[N]_{равн}} = \frac{[N]_{тв}}{K_N \sqrt{P_{N_2}}} = 0,77 \quad (6).$$

Полученный коэффициент распределения азота может быть использован при расчетах для низколегированных сталей, первичной фазой при кристаллизации которых является δ -феррит.

На основании условий, необходимых для подавления образования газовых пузырей в жидком металле: $P_{ат} + P_{ст} + P_{кап} > P_{пуз}$ ($P_{ат}$, $P_{ст}$, $P_{кап}$, $P_{пуз}$ - давление атмосферное, гидростатическое, капиллярное и внутри пузыря),

получено неравенство: $P_{ат} > ([N]_{ж\ гр} / K_N)^2 = ([N]_{тв} / K_N \cdot K_{эф})^2$ (7),

позволяющее по заданной величине содержания азота в металле слитка, оценить предельную концентрацию и рабочее давление в плавильной установке, необходимое для подавления образования пузырей в слитке.

В работе изучали поведение азота при легировании сталей разных классов перлитной 38ХНЗМФА, аустенитно-мартенситной 05Х18А06 и аустенитной 12Х18АГ18 различными азотсодержащими лигатурами в процессе ЭШД. В качестве лигатур применяли нитрид бора, с содержанием азота 56%, нитрид кремния чистый, с содержанием азота 40% и промышленный ~30%[N], азотированный хром ~20%[N], азотированный феррохром 10 и 7%[N].

В результате проведенных исследований установлено, что при увеличении количества вводимого азота уменьшается степень его усвоения. Чем ближе исходное содержание азота к пределу растворимости, тем ниже коэффициент его усвоения независимо от вида лигатуры. Повышение давления азота, при прочих равных условиях, способствует увеличению коэффициента его усвоения. Коэффициенты усвоения азота для всех опробованных лигатур составили в среднем не менее 70%.

Содержание серы в процессе ЭШПД уменьшилось на 50-40% (отн.), содержание кислорода снизилось ~ в 2 раза. Усвоение легирующих элементов (кремния и хрома) при использовании всех лигатур составил ~97%, азот и другие легирующие элементы распределены в металле слитка по высоте и сечению слитка равномерно

Показано, что азот оказывает существенное влияние на структуру и свойства сталей: легирование стали 12X18A118 азотом до 1,01% позволило на 50% повысить ее прочностные свойства при сохранении пластических характеристик;

легирование азотом стали 05X18A06 позволило при одинаковом уровне прочностных характеристик более чем в два раза повысить пластические свойства и коррозионную стойкость в сравнении со свойствами углеродистых сталей того же класса (60X18);

легирование азотом стали 38XНЗМФА привело к получению мелкодисперсной структуры бейнита с мелкодисперсными упрочняющими фазами в виде карбидов M_3C и карбонитридов $V(C,N)$, равномерно распределенными в объеме металла, что позволило повысить ее прочностные характеристики при рабочей температуре на 25%, пластичность и ударную вязкость на 40%.

Стали со сверхравновесным содержанием азота нашли применение в различных областях. Стали аустенитно-мартенситного класса (типа 06X18A06)

используют для изготовления инструмента, а аустенитного класса типа X18A12, X21A13, X24A13, обладающие наряду с высокой прочностью, износостойкостью, немагнитностью и коррозионной стойкостью, уникальным свойством биоинертности, нашли применение для изготовления имплантатов и медицинского инструмента. Перлитные стали, типа 38ХНЗМФА, обладающие высокой прочностью, перспективны для изготовления крепежных изделий, в том числе и для крепежа атомных реакторов.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Экспериментальное изучение поведения азота в легированном расплаве в зависимости от химического состава, температуры и технологических факторов, термодинамический анализ экспериментальных результатов, позволили:

1.1. Установить температурную зависимость растворимости азота для аустенитной хромомарганцевой стали: $\lg [N] = -1,31 + 2174 / T$.

1.2. Получить уравнение, позволяющее рассчитать растворимость азота в многокомпонентном расплаве на основе железа и учесть влияние температуры, давления и отклонение от закона Сивертса:

1.3 Экспериментально определить :

- удельную плотность и коэффициенты термического расширения в интервале температур 293-1873К, удельное электрическое сопротивление, удельную теплоемкость и теплопроводность в интервале 293-1400К для сталей 05X18H10Г10АМБ, 10ГН2МФА, 12X18АГ18;

- электрическое сопротивление шлаковых ванн и тепловые КПД оптимальных режимов переплава стали 12X18АГ18 под шлаками АНФ-6 и №3, который более предпочтителен для переплава стали, легированной азотом, благодаря более низкому тепловому КПД;

- влияние азота на температуру плавления хромомарганцевых сталей: при увеличении содержания азота на 0,1% температура плавления снижается на 7,6°.

2. На базе лабораторных исследований разработана комплексная технология ЭШП хромомарганцевых сталей, легированных азотом, включающая подготовку электродов, переплав стали под флюсом с низким тепловым КПД по рассчитанному оптимальному режиму и раскисление металла и шлака в процессе переплава

3. Разработана для промышленных условий технология выплавки 18-тонных слитков из высокоазотистой стали 12Х18АГ18 на печи ОКБ-1111.

3.1. Исследование качества металла этих слитков показало, что:

- качество поверхности слитков хорошее и соответствует 4-5 баллу, оцененное по 5-и бальной системе;
- структура металла слитков плотная без дефектов усадочного характера;
- содержание азота в процессе ЭШП не меняется, азот по высоте и сечению слитка распределяется равномерно,
- содержание серы и неметаллических включений снижается в 2-3 раза;

3.2. Из слитков ЭШП стали 12Х18АГ18, выплавленных по разработанной технологии, изготовлены заготовки бандажей турбогенераторов, механические свойства металла которых, превышали требования ТУ: по прочностным характеристикам на 15-30%, по пластическим на 20-100%, по ударной вязкости в 2,5- 3 раза.

4 Разработаны основы технологии ЭШПД на первой в нашей стране установке в лабораторных условиях:

4.1. Предложен метод легирования металлов и сплавов азотом в процессе ЭШПД и уравнение для расчета количества легирующих, необходимых для получения заданного содержания азота и определены

коэффициенты усвоения азота при использовании различных азотсодержащих лигатур

4.2. На основании результатов эксперимента определен эффективный коэффициент распределения азота между жидкой и твердой фазами при кристаллизации под давлением стали типа 38ХНЗМФА, равный 0,77, который может быть использован при расчетах и для других низколегированных сталей, первичной фазой при затвердевании которых является δ -феррит

4.3. Разработан метод расчета рабочего давления азота при ЭШПД металла с заданным содержанием азота, обеспечивающий подавление образования газовых пузырей в слитке

4.4. Выплавлены слитки сталей 12Х18АГ18, 05Х18А06, 38ХНЗМФА со сверхравновесным (в 1,5-3,5 раза выше равновесного) содержанием азота. Исследование качества металла ЭШПД показало, что:

- структура слитков плотная, без каких либо дефектов и газовой пористости,

- содержание азота в металле ЭШПД соответствует заданному, по высоте и сечению слитка азот распределяется равномерно.

Легирование азотом стали 12Х18АГ18 с 0,52 до 1,01% позволило повысить прочностные свойства почти в 2 раза, (предел текучести возрос с 1034 до 1600 против 885 МПа по ТУ) при сохранении пластических свойств ($\delta = 34\%$ и $\Psi = 50\%$ прогив 20 и 35% по ТУ, соответственно), получить в стали 38ХНЗМФА мелкодисперсную структуру бейнита с мелкодисперсными упрочняющими фазами в виде карбидов M_3C и карбонитридов $V(C,N)$, равномерно распределенных в объеме металла, и повысить ее прочность на 15-20%, пластичность более чем на 40% и ударную вязкость более чем на 10% при легировании азотом до 0,11%

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Блинов В.М., Банных О А, Костина М.В., Ригина Л.Г., Блинов Е.В. Влияние легирования на предельную растворимость азота в коррозионностойких низкоуглеродистых сплавах Fe-Cr-Mn-Ni-Mo // *Металлы*, 2004, №4. – С.41-49.

2 Ригина Л.Г., Васильев Я.М., Дуб В.С., Колпишон Э.Ю., Афонасьев С.Ю. Легирование стали азотом // *Электromеталлургия*, 2005, №2 – С 14-21.

3. Ригина Л.Г. Васильев Я.М., Дуб В.С., Блинов В.М. Стали, легированные азотом // *Балтийская нержавеющая сталь. Отдана в печать*, 2005.

4 Петропавловская З Н, Рабинович А В, Васильев Я.М., Ригина Л.Г., Дуб В.С., Макарычева Е.В. Сталь. Патент РФ №2057199, 1996.

5 Ефименко С.П., Пановко В.М., Лещинская Е М, Сокол И.Я., Ригина Л.Г., Мишина Е.Г., Гаврилок В Г, Марков Б.П. Коррозионностойкая немагнитная износостойкая сталь. Патент РФ №216374, 1998.

6. Банных О А., Блинов В.М, Костина М.В., Малышевский В А. Рашев Ц В, Калинин Г Ю, Ригина Л Г, Дымов А.В., Устиновщиков Ю И. Высокопрочная коррозионностойкая и износостойкая аустенитная сталь. Патент РФ № 2158319, 2000.

7 Bannych O A, Blinov V M, Kostina M.V, Malyshevsky V A, Rashev T V., Kalinin G.Yu., Rigina L.G., Dymov A.V., Ustinovchikov Yu I. Austenitic steel. European patent №EP1191116B1, 2001.

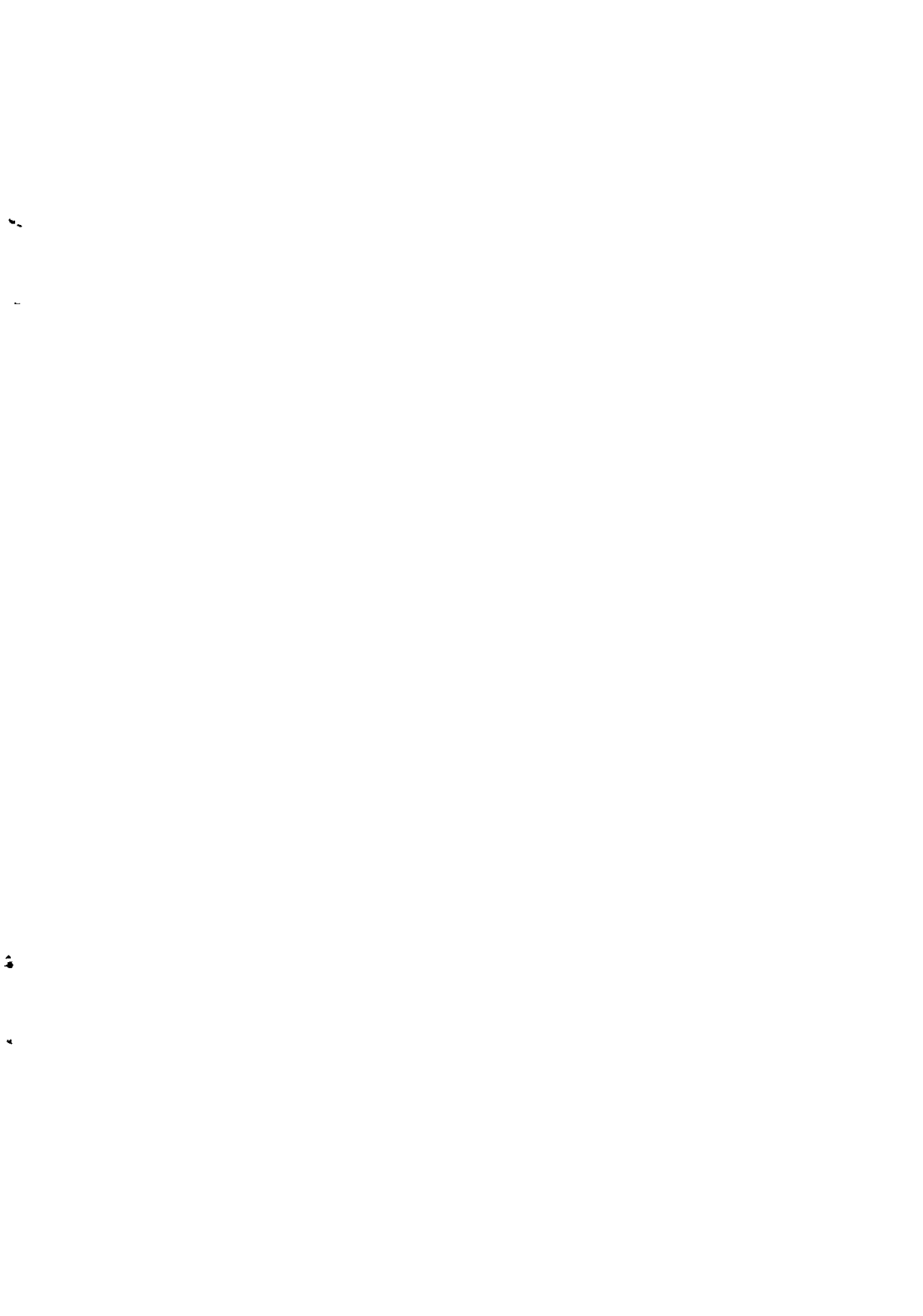
8. Банных О А, Блинов В М., Костина М В . Лякишев Н.П, Ригина Л.Г., Горынин И.В, Рыбин В В, Малышевский В А, Калинин Г Ю, Янпольский В.Д., Буцкий Е В, Рямкович В С, Сидорина Т Н. Высокопрочная немагнитная коррозионностойкая свариваемая сталь. Патент РФ №2205889, 2003.

9 Bannych O A, Blinov V.M, Kostina M V, Malyshevsky V A., Rashev T V, Kalinin G Yu., Rigina L G, Dymov A V, Ustinovchikov Yu I. Austenitic steel. Patent US № 6783727, 2004.

11
12
13

14
15





№ 21150

РНБ Русский фонд

2006-4

22601