

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Центральный научно-исследовательский институт конструкционных
материалов «Прометей» имени И. В. Горынина Национального
исследовательского центра «Курчатовский институт»

ООО «ОМЗ-Спецсталь»

УДК 621.785:621.73.073:669.15'26'24-194

ГРНТИ 53.49.21

На правах рукописи



ЕФИМОВ СЕМЕН ВИКТОРОВИЧ

**Разработка комплексной технологии производства крупных
штамповых плит Cr–Ni–Mo–V композиции легирования
для предотвращения флокеноподобных дефектов и повышения
эффективности термической обработки**

Специальности:

2.6.1. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

2.6.2. Metallurgy черных, цветных и редких металлов

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор В. В. Цуканов

г. Санкт-Петербург

2022

Оглавление

Введение	6
Глава 1. Литературный обзор (состояние вопроса).....	14
1.1. Механизмы образования флокенов	14
1.2. Факторы, влияющие на образование флокенов.....	23
1.2.1. Исходное содержание водорода в слитке	23
1.2.2. Химический состав стали.....	25
1.2.3. Конфигурация слитка	29
1.2.4. Дефекты макроструктуры слитка	30
1.2.5. Загрязненность металла неметаллическими включениями	30
1.2.6. Температурные и временные условия образования флокенов..	39
1.2.7. Возникающие напряжения в стали их влияние на процессы флокенообразования	41
1.3. Методы удаления водорода и предотвращения образования флокенов в стали.....	44
1.3.1. Внепечное вакуумирование стали	44
1.3.2. Разливка в вакууме	48
1.3.3. Термическая обработка	49
1.4. Задачи исследования	57
Глава 2. Материал и методика проведения экспериментальных исследований	59
2.1. Материал для исследований	59
2.2. Определение содержания водорода в жидкой стали	61
2.3. Оценка макроструктуры образцов	62
2.4. Оценка микроструктуры образцов	63

2.5. Методика проведения исследований неметаллических включений в образцах	63
2.6. Методика проведения дилатометрических исследований	65
Выводы к главе	67
Глава 3. Анализ металлографических исследований и установление механизмов образования флокенов	68
3.1. Результаты металлографических исследований	68
3.2. Внутризеренный хрупкий механизм разрушения	72
3.2.1. Внутризеренный механизм при наличии крупных неметаллических включений	72
3.3. Межзеренное разрушение	75
3.3.1. Межзеренный механизм из-за наличия возникающих напряжений и высокого содержания водорода	74
3.3.2. Межзеренное разрушение по сульфиду марганца	75
3.3.3. Межзеренное разрушение из-за наличия карбонитридов ванадия, титана	78
3.3.4. Образование дефектов из-за наличия межкристаллитной трещины с наличием карбонитридов V, Nb, Mo и Ti	83
Выводы к главе	86
Глава 4. Распределение водорода в слитке и поковке. Способы управления изменениями концентраций водорода в диапазоне безопасных значений	87
4.1. Изменение содержания водорода по ходу технологического процесса	87
4.1.1. Содержание водорода в жидкой стали	87
4.1.2. Оценка влияния технологических факторов на удаление водорода в жидкой стали	90
4.1.3. Содержание водорода в слитке	100
4.2. Распределение концентрации водорода при кристаллизации слитка	102

4.3. Предельно допустимые содержания водорода на этапах производства для исключения образования дефектов типа флокены	105
Выводы к главе.....	106
Глава 5. Исследования состава, количества и трансформации неметаллических включений. Разработка способов их снижения	108
5.1. Выбор вариантов раскисления и модифицирования.....	108
5.2. Результаты оценки загрязненности стали неметаллическими включениями.....	109
5.3. Анализ результатов различных вариантов технологии раскисления и модифицирования.....	110
5.3.1. Вариант раскисления карбидом кальция, алюминием и модифицирование кальцием	110
5.3.2. Вариант раскисления алюминием и модифицирование кальцием	118
5.3.3. Вариант раскисления карбидом кальция и алюминием без модифицирования	124
5.3.4. Вариант раскисления алюминием	128
5.3.5. Вариант вакуум-углеродного раскисления и алюминием	132
Выводы к главе.....	136
Глава 6. Разработка усовершенствованных режимов термической обработки штамповых сталей	139
6.1. Необходимость исследования процессов превращений на стадии копежа и ПФО	139
6.2. Определение критических точек превращения для различных скоростей охлаждения с различных температур нагрева в аустенитной области, построение ТКД	145
6.3. Построение термокинетической диаграммы превращения аустенита стали 56NiCrMoV7 при температуре нагрева 1200 °С и 860 °С	149
6.4. Анализ характера превращения аустенита стали 56NiCrMoV7 при моделировании режимов охлаждения с температуры копежа .	166

6.5. Анализ характера превращения аустенита стали 56NiCrMoV7 при моделировании режима изотермического отжига	177
6.6. Моделирование процесса удаления водорода при ПТО. Оценка эффективности предложенного режима	187
6.7. Расчет остаточных концентраций водорода после предварительной термической обработки с учетом роста коэффициента диффузии в процессе фазового превращения	199
6.8. Опробование предложенного режима в производственных условиях	204
Выводы к главе	205
Выводы	207
Список литературы	211
Приложение 1. Акт внедрения	221

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В настоящее время для металлургической промышленности все шире используются крупногабаритные поковки из легированных сталей для изготовления изделий ответственного назначения, в том числе для изготовления штамповых плит, удельный объем которых в кузнечнопрессовом производстве непрерывно растет. Эти плиты применяются в промышленности в качестве молотовых штампов паровоздушных и пневматических молотов с массой падающих частей свыше 3 т, прессовых штампов и штампов машинной скоростной штамповки при горячем деформировании легких цветных сплавов, блоков матриц для вставок горизонтально-ковочных машин.

Проблемам совершенствования технологии производства крупных кузнечных слитков и улучшения их качества всегда придается большое значение в связи с тем, что, как правило, они предназначены для заготовок ответственного машиностроения (энергетического, судостроительного, атомного и др.). Изготовление качественных крупных поковок является до настоящего времени сложной технической задачей, что обусловлено сильным развитием ликвационных процессов, неравномерностью распределения неметаллических включений, образованию флокенов, физической неоднородностью по объему слитка, и другими пороками, присущими процессу затвердевания больших масс металла. При этом увеличение массы слитков приводит к усилению развития дефектов.

Особой актуальностью обладают научные изыскания и технологические разработки, направленные на уменьшение содержания газов в металле. Неоднородное строение и неравномерность свойств металла крупных поковок обусловлено повышенным содержанием газов в расплаве и неблагоприятным распределением неметаллических включений по объему слитка и поковки. Применяемые в настоящее время методы внепечного вакуумирования позволяют существенно снизить остаточное содержание газов в металле до значений, близких к пределу их растворимости в твердом железе. Эффективное очищение стали от вредных примесей

и газов достигается при использовании установок внепечного рафинирования и вакуумирования (УВРВ). В них наводится высокоактивный шлак, применяется вакуумное раскисление углеродом и дегазация. Обработка на УВРВ позволяет существенно уменьшить содержание вредных примесей, газов и неметаллических включений, что благоприятно влияет на уровень механических свойств стали, прежде всего, ее вязкости и пластичности.

Проблема флокенов не потеряла своей актуальности и в наши дни. Хотя многие аспекты этой проблемы уже решены, тем не менее, остались вопросы, по которым у исследователей имеются спорные позиции. По-прежнему нет единого мнения по механизму образования флокенов, критической концентрации водорода для их образования. Продолжается дискуссия о роли природы и состава неметаллической фазы в зарождении флокенов. Отсутствует четкое обоснование инкубационного периода образования флокенов в крупных поковках и закономерностях выделения водорода при низких температурах, что крайне важно для разработки технологических рекомендаций.

Используемые в настоящее время режимы термической противоблоксной обработки на различных металлургических предприятиях имеют ограниченное применение или оказываются даже непригодными в борьбе с флокенами на других заводах, производственный цикл которых имеет существенные отличия, или на тех же предприятиях вследствие изменения технологических параметров или номенклатуры продукции.

В соответствии с этим необходимо обратить особое внимание на вопрос изучения факторов, влияющих на возможность снижения чувствительности сталей различных марок к флокенообразованию.

Для ООО «ОМЗ-Спецсталь», предприятие на базе которого выполнялась данная работа, данный вопрос имеет высокую актуальность, так как на протяжении многих лет периодически часть крупногабаритных заготовок толщиной свыше 600 мм выходят в брак по дефектам ультразвукового контроля. Основным видом дефектов являются флокены. Данная проблематика является комплексной и требует решения на всех ключевых переделах производства данных заготовок, начиная с выплавки (внепечная обработка), разливки в слитки, транспортировки, накоплением и нагревом под ковку,ковки и заканчивая ключевым элементом ПФО (ПТО).

Целью настоящей работы является: совершенствование технологии производства штамповых сталей Cr-Ni-Mo-V композиции для предотвращения образования дефектов типа флокены и повышение эффективности термообработки за счет:

- 1) управления процессом удаления водорода на всех этапах производства в сочетании с измельчением зерна и получением равномерной мелкозернистой феррито-перлитной структуры металла;
- 2) управления процессом $A \rightarrow \Phi + \Pi$ превращения на стадии предварительной термообработки;
- 3) формирования неметаллических включений благоприятной формы в процессе раскисления и легирования и равномерного распределения их при кристаллизации.

Для решения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

- 1) Проведение металлографических исследований и анализ технологии производства штамповых сталей, с определением ключевых условий и параметров, при которых начинается зарождение и развитие дефекта.
- 2) Установление основных механизмов и стадий образования дефектов типа флокены, даже при низком содержании водорода.
- 3) Обоснование выбора, подтвержденного расчетами и исследованиями основных параметров выплавки, внепечной обработки, разливки, условий кристаллизации,ковки и предварительной термической обработки обеспечивающих получение минимального содержания водорода.
- 4) Проведение комплекса исследований по определению оптимальных температурно–кинетических условий превращения аустенита в диффузионной области с проведением анализа структурных превращений, моделирования процесса нагрева, изотермических выдержек и охлаждения на стадии предварительной термической обработки с обеспечением максимальных скоростей выделения водорода и получения мелкозернистой структуры.

- 5) Расчетное моделирование кинетики изменения содержания водорода в поковках при различных вариантах концентрации водорода и температурно – временных параметрах предварительной термической обработки.

Диссертация выполнена в соответствии с планом основных научных работ НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей» и производственных планов ООО «ОМЗ – Спецсталь».

В результате выполнения диссертационной работы определены следующие **положения, выносимые на защиту:**

- 1) Механизмы и факторы, приводящие к образованию дефектов в виде флоконов (в т.ч. и при низких содержаниях водорода – менее 1,5 ppm).
- 2) Способы снижения загрязнённости стали неметаллическими включениями и содержания водорода за счет изменения параметров раскисления, режима внепечной обработки, разливки и конфигурации слитка.
- 3) Температурно–временные параметры диффузионных превращений и структурные изменения в процессе предварительной термической обработки применительно к производственным условиям для режимов накопления и изотермического отжига для сталей Cr-Ni-Mo-V композиции.
- 4) Результаты расчетного моделирования изменения концентрации водорода в сочетании с диффузионными фазовыми превращениями и изменяемыми расчетными коэффициентами диффузии водорода при проведении предварительной термической обработки.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

- 1) Определено и экспериментально доказано, что механизм образования флоконов в крупногабаритных поковках носит многофакторный и комплексный характер. Для решения данной проблемы необходимо учитывать как металлургические, так и материаловедческие аспекты. Установлены факторы, влияющие на появление и развитие флолоконоподобных дефектов:
– наличие крупных неметаллических включений в виде алюминатов, карбонитридов ванадия и титана, сульфидов марганца;

- режим предварительной термической обработки вне оптимального диапазона для полного протекания $A \rightarrow \Phi + \Pi$ превращения;
 - форма слитка, влияющая на кинетику роста столбчатых кристаллов и формирование подсадочных зон слитка;
 - недостаточная степень деформации без полного устранения границ дендритов;
 - высокое содержание водорода более 1,0 ppm (несмотря на представления о том, что при содержании водорода менее 1,5 ppm флокены не возникают).
- 2) Установлен имеющийся резерв по снижению содержания водорода при внепечной обработке (который может составлять до 80% от фактически получаемых значений).
- 3) Определены основные параметры процесса внепечного ковшевого вакуумирования, позволяющие обеспечить минимальные концентрации водорода в стали:
- ограничение добавок извести для наведения шлака с основностью CaO/SiO_2 не более 3,5 (достаточной для десульфурации);
 - вакуумирование металла следует производить при давлении 1 мм. рт. ст не менее 22 мин (для условий веса плавки 100 т);
 - обеспечение максимальной интенсивности перемешивания в процессе вакуумирования путём продувки металла аргоном с расходом не менее 500 л/мин;
 - присадки углеродсодержащих материалов осуществлять до начала вакуумирования;
 - исключение попадания шлака в виде гарнисажа с предыдущих плавов, легированных титаном (как источника TiO_2).
- 4) Установлены режимы раскисления и модифицирования стали, обеспечивающие минимальный уровень загрязненности неметаллическими включениями. Наиболее чистый металл по неметаллическим включениям получается при проведении предварительного раскисления углеродом путем ввода его в виде карбида кальция или при использовании вакуум-углеродного раскисления с последующим полным раскислением алюминием без использования модифицирования в виде Са.

- 5) Установлено, что для обеспечения минимального уровня сульфидных включений необходимо обеспечивать содержание серы в металле не более 0,003%.
- 6) Показано, что полнота и эффективность фазовых превращений, происходящих при накоплении и изотермическом отжиге, влияет на образование дефектов типа флокены. Применение изотермических режимов превращения аустенита в феррито - перлитную структуру, с временем, достаточным для полного прохождения диффузионного превращения, в соответствии с полученными по новой методике диаграммами превращения аустенита в диффузионной области, полностью предотвращает образование бейнитной структуры и позволяет обеспечить удаление водорода за счет выдержки при протекании диффузионного превращения. Применение 2^x- стадийного процесса изотермического превращения аустенита в диффузионной области способствует ликвидации границ первичного аустенитного зерна и остатков дендритов с образованием мелкозернистой структуры без признаков структурной наследственности.
- 7) Расчётами по кинетике удаления водорода впервые показано, что при прохождении диффузионных процессов превращения аустенита в изотермических условиях на стадии накопления и в ходе непосредственно изотермического отжига, с учетом роста коэффициента диффузии водорода в γ - и α -фазах на несколько порядков, существует возможность достижения максимальной полноты удаления водорода.
- 8) Определены оптимальные температурно–временные параметры фазовых превращений на стадии накопления и основных этапах предварительной термической обработки, произведенной по изотермической схеме. Этот диапазон температур изотермических выдержек соответствует $\pm 15^\circ\text{C}$ от средней линии между A_{r3} и A_{r1} , полученных при реальных скоростях охлаждения при режиме предварительной термической обработки.

Степень достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, полученных в работе, обеспечивается использованием современного оборудования и программного обеспечения, результатами механических испыта-

ний, проведенных на этом оборудовании в соответствии с требованиями ГОС-Тов, применением взаимодополняющих методов исследования структуры и неметаллических включений, а также применением модельных исследований фазовых превращений в соответствии с реальными параметрами режимов (скорость охлаждения, нагрева), использование научно обоснованных температурных режимов с учетом фактора времени во взаимосвязи с кинетикой фазовых превращений; применением расчетов диффузии водорода в ходе применяемых режимов на всех стадиях и сопоставление этих расчетных данных с фактическими результатами, полученными в промышленных условиях.

Практическая значимость:

- 1) Усовершенствованы и внедрены в условиях ООО «ОМЗ–Спецсталь» технологические параметры производства штамповых сталей 56NiCrMoV7 и 5ХНМ, в части режимов раскисления, выбора параметров слитков, температурно–деформационных режимов ковки и предварительной термической обработки, позволяющие исключить дефекты в виде флокенов. Брак в производстве по причинам флокенов был снижен с 50% до 1,1%.
- 2) Параметры оптимизации слитка (переход с вакуумного на сифонный) позволяют снизить металлоёмкость производимых заготовок на 10%.
- 3) Сокращена длительность режимов предварительной термической обработки на 20–30%.
- 4) Результаты, продемонстрированные подходы, полученные в работе, могут быть использованы при разработке и оптимизации сквозных технологий производства крупногабаритных поковок среднеуглеродистых, углеродистых, среднелегированных и легированных марок сталей.

Личный вклад автора в получении научных результатов, изложенных в диссертации, заключается в:

- постановке задач исследования; разработке плана проведения экспериментов;
- обработке полученных экспериментальных данных;
- анализе и интерпретации полученных результатов исследования неметаллических включений на различных этапах производства;

- анализе содержания водорода в стали и в разработке модели его поведения, расчетной оценке возможности снижения его содержания до концентрации ниже критической;
- разработке, опробовании и внедрении рекомендаций в технологический процесс для предотвращения образования дефектов типа флокены;
- публикации результатов научных исследований по теме диссертации и подготовке докладов к научно – техническим конференциям.

Апробация работы. Основные положения работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях: Третьей международной научно–технической конференции «Научно–технический прогресс в черной металлургии – 2017, (Череповец 2017 г.); Международной научно–практической конференции "Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME–2018 (Санкт–Петербург 2018); Международной научно–практической конференции "Инновации и перспективы развития горного машиностроения и электромеханики: IPDME–2020 (Санкт–Петербург 2020); I-й Международной конференции «Чистая сталь: от руды до проката» (Москва 2020); XVI-ом Международном конгрессе сталеплавателей и производителей металла ISCON (Первоуральск 2021).

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 13 печатных работах, 9 работ в изданиях, рекомендованных перечнем ВАК, в том числе 5 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных. Всего опубликованы 22 статьи и 11 патентов РФ.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, основных выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 223 страницы текста, включая 166 рисунков и 35 таблиц. Список литературы содержит 120 источников.

Глава 1

Литературный обзор (состояние вопроса)

1.1. Механизмы образования флокенов

Водород в жидкой и твердой стали был и остается одной из основных проблем металлургических предприятий, производящих как листовой прокат, так и поковки. Особенно проблема наличия водорода в металле остро стоит при изготовлении толстолиствого проката или массивных поковок. Наличие остаточного содержания водорода в металле может приводить к образованию дефектов в виде флокенов. Флокены встречаются особенно часто после деформации заготовок большого сечения, с уменьшением поперечного сечения снижается опасность флокенообразования. Флокены почти не наблюдаются в профилях, средних и тонких стальных прутках, а также в катаной проволоке. К флокенообразованию склонны прежде всего легированные стали, а также стали с содержанием более 0,2 % С. Склонность к флокенообразованию снижается с уменьшением степени легирования. Ликвационные трещины, а также, возможно, разрушение по первичным границам зерен или разрушения по раковинам могут быть по внешнему виду аналогичны флокенам, однако флокены отличаются тем, что они не вытянуты в направлении деформации [20]. В одном поперечном сечении может быть от нескольких единиц до нескольких десятков флокенов. Макро- и микростроение зон флокенов и вне их резко различается. Флокены — результат хрупкого надрыва, относительно редкий случай, когда макроскопически хрупкая трещина не распространяется на все сечение заготовки (образца), а имеет локальный характер (что связано с резкой неравномерностью состава и структуры материала). В изломе флокены имеют вид пятен серебристого цвета с гладкой поверхностью, округлой или эллипсоидной формы. Толщина волосных трещин, образующих флокены, составляет 0,001–0,01 мм. В поперечном сечении на макрошлифе или на поверхности стали флокены

обнаруживаются в виде мелких трещин с очень характерным расположением в разных направлениях. Флокены — чрезвычайно опасный дефект легированной стали. Наличие флокенов в изделии может приводить к разрушению узла или механизма в процессе эксплуатации. Их образование происходит за счет водорода, растворившегося в металле при выплавке. Выделяясь в деформированной стали из твердого раствора, он вызывает сильные внутренние напряжения. Как всякие трещины, флокены сильно понижают механические свойства стали. Флокены тем более опасны, чем более высокую прочность имеет сталь.

Поэтому исследования закономерностей образования флокенов и разработка надежных технологических приемов, предотвращающих образование этих дефектов, по-прежнему представляют собой актуальную задачу. Особенно остро эта проблема стоит при производстве крупных поковок, имеющих на внутреннем и внешнем рынке постоянный и устойчивый спрос. В настоящее время существует значительное количество работ посвященных изучению механизмов образования флокенов, но до сих пор появляются новые данные, которые уточняют ранее сделанные открытия или позволяют посмотреть на проблему под другим углом.

Различные исследователи предлагали многочисленные варианты трактовки природы флокенов. Наиболее глубокие исследования о природе флокенов и способах борьбы с ними были проведены советскими учеными и исследователями: А. Л. Бабошиным, Н. Т. Гудцовым, Н. А. Минкевичем, В. Я. Дубовым, М. В. Приданцевым, М. М. Струсельбой, Г. П. Сахаровым и В. О. Бариновым, В. И. Тыжновым, В. С. Емельяновым, А. А. Хабахпашевым, В. М. Заморуевым, А. Ф. Мырцимовым, Д. Я. Бадягиным, А. Н. Жиронкиным и многими другими. Возможно выделить следующие основные гипотезы и теории флокенообразования, которые явились крупными этапами в развитии современного учения о природе флокенов.

В конце двадцатых годов текущего века в нашей стране получила некоторое распространение так называемая шлаковая гипотеза флокенообразования, развитая, в частности, Г. Л. Сахаровым и В. О. Бариновым. По мнению этих авторов, флокены образуются на дефектных участках стали, изобилующих мельчайшими шлаковыми включениями, среди которых преобладают силикаты. Дефектные участки «во время механических испытаний на разрыв обычно разрушаются в первую очередь, с образованием на месте их расположения белых пятен».

Разрушение дефектных зон «нередко происходит» во время горячей обработки давлением за счет развития напряжений «при небрежном нагревании и охлаждении». Производственного подтверждения эта гипотеза на тот момент времени не получила. С учетом более современных данных механизм образования может описан следующим образом: шлаковые включения в данном случае являлись концентраторами напряжений, приводящих к образованию несплошностей, которые в свою очередь становились коллекторами для накопления водорода.

По мере накопления производственных и экспериментальных данных стало также очевидно, что отнесение момента образования флокенов к периоду нагрева стали или к периоду ее механических испытаний ошибочно.

В начале тридцатых годов А. Л. Бабошин и его ученики (А. В. Смирнов, А. И. Норман и др.) на основании фундаментальных исследований предложили иную теорию флокенообразования, сыгравшую большую роль в создании современных представлений о природе флокенов. Они заметили, что флокены чаще всего наблюдаются в легированной стали с резко выраженной дендритной неоднородностью. У такой стали оси дендритов сравнительно бедны примесями и легирующими элементами, в частности марганцем, никелем и хромом, в то время как междуосные промежутки, наоборот, обогащены этими элементами. Известно, что горячая обработка давлением и предшествующий ей нагрев не устраняют дендритной неоднородности стали. Поэтому в процессе охлаждения стали с резко выраженной дендритной неоднородностью после горячей обработки давлением переохлажденный аустенит, в зависимости от его конкретного состава, будет распадаться в разных температурных районах, в результате чего возникнут неодинаковые структурные состояния в осях и междуосных промежутках дендритов. Например, можно представить случай, когда обогащенные легирующими элементами участки в условиях обычного охлаждения на воздухе дадут мартенсит с увеличенным объемом, в то время как в осях дендритов, содержащих меньше примесей и легирующих элементов, при той же скорости охлаждения может получиться перлитная структура, имеющая меньший удельный объем, чем мартенсит. Очевидно, что в результате разновременного течения процессов распада переохлажденного аустенита и возникновения в осях и междуосных промежутках неоднозначных структурных состояний, имеющих неодинаковый удельный объем, в стали будут развиваться напряжения. Если

эти напряжения в локальных объемах превзойдут значение прочности стали, то образуются флокены. В этом и состоит, в основных, чертах, объяснение природы флокенов, предложенное А. Л. Бабошиным и его учениками.

Однако, несмотря на то что теория А. Л. Бабошина и его учеников стройна и ее данные внешне совпадают с отдельными результатами производственных наблюдений, нельзя с помощью нее все же объяснить некоторые закономерности возникновения флокенов.

Так, исходя из указанной теории, следует допустить, что возникновение флокенов может происходить не только при охлаждении стали непосредственно после горячей обработки давлением, но и при охлаждении ее после всех повторных нагревов, если это охлаждение будет вызывать одновременный распад аустенита в осях и междуосных промежутках дендритов с образованием в них структурных составляющих, имеющих неодинаковый удельный объем. Между тем флокеночувствительная медленно охлажденная сталь, выдержанная после горячей обработки длительное время на воздухе, при охлаждении после дополнительных нагревов флокенов, как правило, уже не дает (по крайней мере, в заготовках и листах небольшой толщины).

Далее, хорошо известно, что литая сталь несоизмеримо менее склонна к флокенообразованию, чем ковкая или катаная, между тем в литой стали дендритная ликвация выражена не слабее, чем в ковкой и катаной, а флокены в ней встречаются в редких случаях.

В 1935 г. была опубликована работа Г. Беннека, Х. Шенка и Х. Мюллера. Авторы ее на основе экспериментальных данных показали, что образование в стали флокенов связано с действием водорода. С этой целью продували водород через жидкую хромоникелевую сталь, выплавленную в 50-кг индукционной печи, слитки охлаждали до 1000 °С, затем нагревали до 1080 °С и производили ковку их на штанги, которые затем охлаждали на воздухе. В образцах стали, выплавленной с продувкой водородом и разлитой в металлические изложницы, возникли флокены, а в образцах стали, изготовленной таким же способом, но без продувки водородом, флокены отсутствовали.

Значение действия водорода было показано также и в других работах.

Таким образом, было установлено, что растворенный водород в большой степени способствует флокеночувствительности стали. В 1935 г. был определен

примерный температурный район появления флокенов. Образцы флокеночувствительной шарикоподшипниковой 1 % [C] и 1,5 % [Cr] и хромоникелевой 0,3 % [C], 1 % [Cr] и 3,5 % [Ni] стали послековки медленно охлаждались в печи до 700–100 °С, затем выдавались с интервалами через 100 °С на воздух. Оказалось, что флокены имели только те образцы, которые были выданы из печи при 300 °С и выше; в образцах же, охлажденных в печи до 200 и 100 °С, флокенов обнаружено не было.

Авторы пришли к выводу, что температура образования флокенов лежит между комнатной и температурой 200 °С. Медленное охлаждение до 300 °С недостаточно для образования флокенов. На базе указанных работ в 1935–1936 гг. возникла и получила распространение так называемая «водородная» теория. Согласно этой теории, флокенообразование вызывается исключительно растворенным в стали водородом. При охлаждении после горячей обработки давлением в стали, в связи с уменьшением растворимости водорода, происходит его выделение в атомарном состоянии. Если при этом скорость охлаждения велика, то атомарный водород не успевает продиффундировать к поверхности и удалиться из стали. Концентрируясь в дефектных микрообъемах металла, в микропорах, по границам зерна и т. д., атомарный водород переходит в молекулярный, что затрудняет его диффузию и приводит к развитию огромных внутренних давлений, вызывающих образование трещин — флокенов. Сторонники водородной теории приводят подсчеты, согласно которым при содержании в стали 0,001 % H давление выделяющегося газа уже при 400 °С может превышать прочность стали. Наоборот, в случае медленного охлаждения после горячей обработки водород успевает продиффундировать к поверхности и удалиться из стали; потому флокенов в ней не образуется.

Водородная теория флокенообразования хорошо согласовалась со многими производственными наблюдениями, и с помощью ее можно было объяснить ряд особенностей возникновения флокенов в стали, которые нельзя было понять, исходя из ранее предложенных теорий и гипотез.

Так, согласно водородной теории, кислая мартеновская сталь менее склонна к флокенообразованию, чем основная, потому что в ней ниже концентрация водорода в жидкой стали. В литой стали флокены, как правило, не образуются ввиду того, что выделяющийся водород свободно размещается в огромном количестве имеющихся пор, раковин и т. п. В заготовках и листах небольшой

толщины (30 мм и менее) флокены не возникают потому, что водород успеваает продиффундировать к поверхности и удалиться из стали. Значение медленного охлаждения уже отмечалось.

Однако, несмотря на известную экспериментальную обоснованность водородной теории и соответствие ее данных ряду производственных наблюдений, с ее помощью не удавалось трактовать всех закономерностей возникновения флокенов в стали. Наиболее слабым элементом этой теории была невозможность убедительно объяснить влияние химического состава на восприимчивость стали к флокенообразованию, и, в частности, почти отсутствие флокенов у нелегированной стали, а также у стали карбидного, аустенитного и ферритного классов. На эту сторону вопроса впервые обратил внимание В. В. Кузнецов еще в 1935 г.

Ряд последующих исследований, проведенных В. С. Меськиным и др. [6, 32, 74, 101], доказывает следующий механизм образования дефекта — растворенный в стали водород, выделяясь при низких температурах за счет диффузии, проникает в поры или несплошности, переходит в молекулярную форму и теряет способность диффундировать. Накопление молекулярного водорода приводит к повышению его давления, которое может в результате превзойти предел прочности стали, вследствие чего и образуются флокены. Поэтому ключевыми факторами которые могут приводить к образованию дефектов будут являться наличие водорода и несплошностей внутри поковки.

Фундаментальные исследования проблемы флокенообразования, проведенные В. Я. Дубовым [23], подтверждают данный механизм. Он выделяет три основных механизма образования флокенов.

- 1) Флокены образуются в стали из-за наличия неметаллических включений, которые, скапливаясь в отдельных объемах слитка при его кристаллизации, при горячей деформации вытягиваются и создают хрупкие прослойки.
- 2) Флокены — трещины, образующиеся в результате действия внутренних напряжений, обусловленных разновременностью фазовых превращений в различных объемах, стали в связи с дендритной неоднородностью.
- 3) Флокены — трещины, образующиеся в стали под влиянием высокого давления водорода, выделяющегося при охлаждении вследствие уменьшения растворимости водорода с понижением температуры.

По мнению ряда авторов, одного давления водорода недостаточно для хрупкого разрушения и значительную роль играют напряжения — термические, структурные или деформационные.

Одним из важнейших факторов, по мнению С. С. Штейнберга [75], определяющих причины флокенообразования, является различие растворимости и диффузионной подвижности водорода в аустените и феррите. Так, увеличение подвижности и уменьшение растворимости водорода при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении, с одной стороны ускоряет процесс удаления водорода из металла, а с другой — облегчает скопление водорода в локальных участках. Причем, если $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение происходит при высоких температурах, то преобладает процесс удаления водорода, а в случае если превращение происходит при температурах ниже $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, то преобладает процесс скопления водорода в локальных участках и последующее образование флокенов. Поэтому низкой флокеночувствительностью обладают аустенитные стали, а высокой — стали, в которых аустенит стабилизируется только до $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В подтверждение вышесказанного В. Я. Дубовым было установлено, что в процессе выдержки стали при различных температурах после ее горячей обработки давлением происходит десорбция водорода и его удаление из стали. Однако степень десорбции водорода зависит от температуры и, вероятно, связана со структурным состоянием стали. С другой стороны, появление структурных напряжений в температурном интервале возникновения флокенов при охлаждении стали после горячей обработки и дальнейшем ее пребывании при комнатной температуре может быть исключено, если вызвать в ходе охлаждения стали предварительный распад переохлажденного аустенита выше температур образования флокенов. Так как флокены обычно образуются при температурах ниже $150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, то очевидно, что для исключения возможности появления структурных напряжений в опасном интервале флокенообразования достаточно обеспечить в ходе охлаждения стали после горячей обработки давлением полный диффузионный распад аустенита, применяя для этой цели изотермическую выдержку при температурах выше мартенситной точки.

Понятно, что продолжительность необходимой для диффузионного распада аустенита выдержки будет зависеть от температуры и определяться исключительно диаграммой изотермических превращений переохлажденного аустенита данной стали.

Существенно важно то обстоятельство, что при изотермической выдержке в ходе охлаждения стали после горячей обработки давлением происходит также десорбция водорода. Есть основания полагать, что десорбция водорода ускоряется одновременным течением структурных превращений. Это означает, что в процессе изотермических выдержек ниже точки A_{c1} при охлаждении стали после горячей обработки давлением достигается снижение склонности ее к флокенообразованию одновременно за счет двух факторов: предварительного диффузионного распада аустенита и десорбции водорода. От соотношения скоростей течения указанных процессов и будет зависеть минимально необходимое время изотермической выдержки при каждой конкретной температуре, достаточное для исключения возможности появления флокенов в стали при дальнейшем охлаждении.

При рассмотрении вопросов связанных с проблемой флокенообразования и разработке способов предотвращения следует принимать во внимание ряд исследований связанных с понятием «ловушка водорода». По результатам работ зарубежных исследователей [96, 104, 111, 118] наличие в металлах «ловушек водорода» имеет два основных последствия: во-первых, уменьшается скорость диффузии водорода через сталь, во-вторых, повышается количество водорода, которое способен поглотить металл. Роль ловушек в железе и сталях могут играть любые структурные неоднородности: вакансии, атомы примесей и легирующих элементов, дислокации, границы зерен и фаз, поверхности раздела, микро- и макронесплошности и т. д. С ловушками каждого типа водород имеет разную энергию связи U_b , и чем она выше, тем меньше вероятность выхода водорода из ловушки в кристаллическую решетку при прочих равных условиях (температура, напряженное состояние и т. д.). В связи с этим различают обратимые и необратимые ловушки [120]. Водород, находящийся в обратимых ловушках, может выходить из них сравнительно легко, поэтому его называют диффузионноподвижным. Энергия связи водорода с необратимыми ловушками, столь высока, что вероятность его выхода из них близка к нулю, в связи с этим его считают диффузионнонеподвижным. По данным Б. А. Колачева [35], ловушку называют обратимой, если $U_b < 0,5$ эВ и необратимой если $U_b > 0,7$ эВ. Ловушки с энергией связи 0,5–0,7 эВ обладают промежуточными свойствами. Обобщенные данные применительно к различным структурным неоднородностям приведены в Таблице 1.1.

Ловушки водорода с различными энергиями связи U_b и активации U_a

Тип ловушки	U_b ,		U_a ,		Материал
	кДж/моль	эВ	кДж/моль	эВ	
Обратимые ловушки					
Атомы замещения	7,7–26,1	0,08–0,27	—	—	Железо
Атомы внедрения	2,9–12,5	0,03–0,13	—	—	Железо
Дислокации	19,2–26,5	0,2–0,27	26,8	0,28	Чистое железо
	24,1–29,9	0,25–0,31	—	—	Сталь
	9,6–19,3	0,1–0,2	—	—	Железо
Краевые дислокации	16,4–45,4	0,17–0,47	—	—	ОЦК-металлы
	9,6–19,3	0,1–0,2	—	—	ГЦК-металлы
Ринтовые дислокации	20,3–29,9	0,21–0,31	—	—	Железо
Границы зерен	8,8–9,6	0,09–0,1	16,3–18,2	0,17–0,19	Чистое железо
	26,1	0,27	—	—	Сталь
Границы Феррит/ Fe_3C	9,7	0,1	18,5	0,19	Среднеуглеродистая сталь
Микропоры	27,6–33,4	0,29–0,35	35,2–40,3	0,36–42	Чистое железо
	>21,2	>0,22	—	—	Сталь
	—	—	56,2	0,58	Сталь AISI 4340
<i>Граница оксида железа</i>	<i>14,3</i>	<i>0,15</i>	<i>47</i>	<i>0,49</i>	<i>Железо</i>
Интерметаллиды	38,6	0,4	—	—	Сталь
Выделения Ni на границах	9,6–14,5	0,1–0,15	—	—	Сталь H18K9M5T
В решетке у вершины трещины	25,1–41,5	0,26–0,43	—	—	Все металлы
Ловушки промежуточного типа					
Ядро дислокации	58,9	0,61	—	—	Железо
Высокоугловые границы зерен	53,1–58,9	0,55–0,61	—	—	Сталь
Необратимые ловушки					
Граница Al_2O_3	—	—	79	0,82	Сталь
TiC некогерентные	28,1	0,29	86,9	0,9	Среднеуглеродистая сталь
	77,2–94,6	0,8–0,98	—	—	Сталь
MnS	—	—	72,3	0,75	Малолегированная сталь

Исходя из представленных данных можно сделать вывод, что загрязненность стали неметаллическими включениями Al_2O_3 , MnS и TiC оказывает отрицательное влияние на условия удаления водорода из металла.

1.2. Факторы, влияющие на образование флокенов

Исходя из вышеизложенного можно сделать вывод, что на образование дефектов типа флокены оказывает влияние достаточно большое количество факторов. Это и объясняет большое количество гипотез и теорий. Вместе с тем возможно выделить ключевые: это исходное содержание водорода, параметры слитка, производства приводящие к различного рода несплошностям в поковке, возникающие напряжения и температурные режимыковки и предварительной термообработки способствующие удалению или накоплению водорода, температуры фазовых превращений.

Обобщая накопленный опыт и проведенные исследования остановимся на рассмотрении следующих факторов:

- исходное содержание водорода в слитке;
- химический состав стали;
- конфигурация слитка;
- наличие дефектов макроструктуры в слитке;
- загрязненность металла неметаллическими включениями;
- температурно-деформационный режимковки слитка и температурный режим предварительной термической обработки заготовки;
- температурный режим на межстадийных процессах;
- возникающие различного рода напряжения начиная от стадии кристаллизации слитка и заканчивая предварительной термической обработкой заготовки.

1.2.1. Исходное содержание водорода в слитке

Считается, что флокены возникают при локальном содержании водорода в изделии от $2,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, хотя практически даже при концентрациях водорода

менее $1,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ возникновение флокенов возможно. Это связано с тем, что процесс кристаллизации слитка протекает не мгновенно, и в соответствии с кинетикой кристаллизации вследствие уменьшения растворимости водорода в донной и боковых частях слитка по причине снижения температуры он диффундирует в зоны с более высокой температурой (под прибыльную часть).

В процессе кристаллизации, кроме выделения водорода из жидкой стали, происходят процессы термодиффузии и ликвации. При термодиффузии водород в жидкой стали из участков с пониженной температурой перемещается в более горячие объемы жидкого металла. При ликвации же водород, выделяющийся из затвердевающего металла, обогащает соседние слои жидкого металла. После окончания кристаллизации в охлаждающемся слитке, вследствие процесса термодиффузии, центральная зона слитка, особенно его верхняя часть, имеющая наиболее высокую температуру, обогащается, а поверхностная зона обедняется водородом. Так, например, по данным Ш. Ш. Бектурсунова, В. И. Явойского и др. [4], вследствие выделения водорода из жидкой стали при ее кристаллизации среднее содержание водорода с $4,98$ в жидкой стали снижается до $3,8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ в твердом слитке, причем в центральной подприбыльной зоне содержание водорода равняется $6 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, а в поверхностной зоне $2\text{--}3 \text{ см}^3/100 \text{ г}$.

По другим данным [91], среднее содержание водорода в слитке примерно равно половине его исходного содержания в жидкой стали, причем в центре содержание водорода значительно выше, чем в поверхностной зоне. Так, Например, при содержании водорода в центральной зоне слитка в пределах $3,5\text{--}4,5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ в поверхностной зоне его содержание примерно в четыре раза меньше — около $1,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Распределение содержания водорода в слитке весом 2 т и отливках сечением $120\text{--}200 \text{ мм}$ хромоникельмолибденовой стали [37, 53] и в слитке углеродистой стали весом 6 т [65] приведено в Таблице 1.2.

Повышенное содержание водорода в поверхностной зоне низа слитка по сравнению со средней частью поверхности объясняется быстрым затвердеванием низа слитка. После завершения кристаллизации на распределение содержания водорода по объему слитка оказывает большое влияние термодиффузия, т. е. диффузия водорода в твердой стали с пониженной температурой к участкам, имеющим более высокую температуру [54, 97].

Таблица 1.2

Распределение содержания водорода по объему слитка и отливок (см³/100 г)

Место взятия пробы по высоте	Г. И. Чуфаров и С. С. Носырева [53]		Амари [91]		К. Т. Курочкин и др. [37]	
	Центр слитка	Поверхность слитка	Центр слитка	Поверхность слитка	Центр слитка	Поверхность слитка
Верх	7,4	—	5,3	—	5–6	2–3
Середина	6,4	1,7	5,2	1,9	—	—
Низ	3,7	2,6	4,2	3,0	3–4	1,0–1,5

Изначальное содержание водорода определяется способом выплавки, наличием установок вакуумирования стали при внепечной обработки и способом разлива (при котором может происходить как повышение концентрации водорода, так и его понижение). На существующем этапе развития технологии вакуумирования содержание водорода в жидкой стали может обеспечиваться на уровне, не превышающем 0,5–0,8 ppm. Для обеспечения более низких концентраций водорода, с целью исключения зон повышенного содержания при разливе в слиток, требуется проведение дополнительных мероприятий по технологии применительно к конкретным производственным условиям.

1.2.2. Химический состав стали

Влияние химического состава стали (элементов как легирующих, так и примесных) на флокеночувствительность стали в общем случае может быть результатом их суммарного действия в нескольких направлениях, главным образом влияния на растворимость водорода в стали при различных температурах, условия удаления водорода из твердой стали, определяемые его диффузионной способностью при разных температурах и в разных фазовых и структурных состояниях стали, на возможность связывания водорода в гидридах, на анизотропность свойств стали, на образование недеформируемых неметаллических включений, на характер продуктов превращения переохлажденного аустенита и его устойчивость, на склонность стали к хрупкому разрушению.

Как было показано в [18, 93], легирующие элементы мало влияют на растворимость водорода при высоких температурах. Поэтому влияние химического

состава стали необходимо рассматривать через призму влияния на параметры, определяющие подвижность водорода, а именно коэффициент диффузии водорода. Так, например, на основании имеющихся данных о гидридообразовании [33, 79] можно выделить элементы, которые через наличие сил межатомных связей с водородом уменьшают скорость диффузии водорода, к ним относятся: кремний, алюминий, хром, ванадий, титан, ниобий, тантал, цирконий, и элементы, которые не оказывают влияние: никель, кобальт, вольфрам, молибден.

Следует отметить, что при небольшом содержании элементов первой группы (конструкционные, низколегированные и легированные стали) их влияние практически не сказывается на удалении водорода. При значительных концентрация элементов первой группы и малых концентрациях водорода может наблюдаться и положительное влияние, через образование в итоге твердого раствора гидроксида. К данному типу можно отнести нержавеющие стали с 12 % [Cr], в которых такие дефекты как флокены не наблюдаются.

Основным фактором, определяющим влияние легирующих элементов, можно считать степень понижения температуры превращения аустенита. Понижение температуры превращения аустенита приводит к тому, что диффузия водорода протекает с малой скоростью в большом интервале температур в γ -фазе, что затрудняет его удаление.

Все легирующие элементы по влиянию на устойчивость α - и γ -фазы делятся на 2 группы. Расширяющие γ -область в двойных диаграммах (повышающие устойчивость γ) Ni, Mn, C, N, Cu. Сужающие (замыкающие) γ -область Si, Cr, Al, Mo, W, Ti, V, P, B, Zn повышают, увеличивают устойчивость α . Таким образом, повышение концентрации элементов первой группы будет ухудшать условия удаления водорода, и на оборот повышение концентрации элементов второй группы будет положительно сказываться на удалении водорода.

Подтверждением этого положения служат данные, полученные в [93] и представленные в Таблице 1.3.

Из представленных данных видно, что наибольшей флокеночувствительностью обладают стали хром-никель-молибденовой композиции.

Результаты обобщения данных по влиянию легирующих элементов на флокеночувствительность представлены в Таблице 1.4.

Таблица 1.3

Связь между температурным гистерезисом стали и ее флокеночувствительностью

Номер стали	Химический состав, %							Ac ₃ , °C	Ar ₃ , °C	Ac ₃ -Ar ₃ *, °C
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V			
1	0,10–0,20	0,15–0,30	0,70–1,00	—	—	—	—	853	853	18
2	0,60–0,75	0,15–0,30	0,90–1,20	—	—	—	—	748	719	29
3	0,40–0,50	0,15–0,30	0,60–0,90	—	0,80–1,10	—	0,15	787	744	43
4	0,95–1,10	0,15–0,30	0,20–1,90	—	1,20–1,50	—	—	768	711	57
5	0,40–0,50	0,15–0,30	0,60–0,90	—	—	—	—	765	704	61
6	0,55–0,60	1,80–2,20	0,60–0,90	—	—	—	—	815	748	67
7	0,35–0,45	0,15–0,30	0,60–0,90	3,25–3,75	—	—	—	737	637	100
8	0,30–0,40	0,15–0,30	0,30–0,60	2,75–3,25	0,60–0,95	—	—	748	648	100
9	0,40–0,50	0,15–0,30	0,50–0,80	1,50–2,00	0,60–0,90	0,15–0,25	—	768	468	300

* По данным, приведенным в работе [93], флокеночувствительность возрастает от стали 1 к стали 9.

Влияние примесных элементов, в частности серы, согласно накопленным исследованиям носит неоднозначный характер.

Авторы [96, 104], например, считают, что зародышами флокенов являются частицы сульфидов Mn. Это обусловлено двумя особенностями сульфидов Mn: во-первых, при кристаллизации стали они выделяются последними и оказываются в области усадки; во-вторых, их коэффициент термического расширения много больше чем у железа. Поэтому, при охлаждении слитка сульфиды Mn сжимаются в большей степени, чем окружающий металл. И все это приводит к образованию несплошностей между сульфидом Mn и металлом. Предположительно эти несплошности и являются центром зарождения флокенов.

Ряд авторов считает, что если [9] в стали резко снизить содержание серы и тем самым уменьшить количество частиц MnS, то в случае неизменной длительности противоблокенной обработки образование флокенов происходит чрезвычайно интенсивно. Брак в такой ситуации, по данным [8, 9, 76], может достигать более 20%. Объяснение этого заключается в том, что в силу малого количества сульфидов Mn, на одно включение приходится больший объем сплава, в котором растворен водород. И это стимулирует образование флокенов [13]. Н. И. Воробьев и сотрудники [9] изучили влияние серы и неметаллических

Влияние элементов на флокеночувствительность стали

Элемент	Влияние (+) — флокеночувствительность повышается с увеличением концентрации элемента; (-) — флокеночувствительность снижается	Механизм влияния
Углерод	+	Расширяет γ -область
Кремний	+/-	Уменьшает подвижность водорода, затрудняет удаление, но сужает γ -область. Определяется диапазоном концентраций
Алюминий	+	Уменьшает подвижность водорода, затрудняет удаление, является источником образования включений Al_2O_3 — необратимая ловушка
Хром	+/-	Уменьшает подвижность водорода, но сужает γ -область. Определяется диапазоном концентраций
Ванадий	+/-	Уменьшает подвижность водорода, но сужает γ -область. Определяется диапазоном концентраций
Титан	+	Уменьшает подвижность водорода, затрудняет удаление, является источником образования карбидов TiC — необратимая ловушка
Никель	+	Расширяет γ -область
Марганец	+	Расширяет γ -область
Молибден	-	Сужает γ -область
Азот	+	Расширяет γ -область

включений на флокенообразование в крупных поковках. Результаты опытных плавов флокеночувствительных сталей (40XГН2М, 38X2Н2МА и др.) показали, что при содержании серы в исходном металле 0,005 % и менее, почти четвертая часть всех поковок была поражена флокенами. При содержании в стали 0,006–0,010 % серы брак составил 6,1 %. Дальнейшее увеличение содержания серы в металле в исследованных пределах (0,011–0,035 %) мало влияет на величину брака по флокенам, который составил несколько более 4 %. Такое влияние серы обусловлено, вероятно, тем, что образующиеся при кристаллизации стали сульфиды обладают свойствами «водородных ловушек», связывая водород при низких (менее 200 °С) температурах. В связи с тем, что чистые стали с особо

низким содержанием серы имеют небольшое количество сульфидных включений, концентрация водорода, аккумулируемого каждым включением, возрастает. Это увеличивает парциальное давление водорода и повышает вероятность образования и развития трещины. Поэтому при содержании водорода более 1,5 ppm в стали, содержащей серу, вероятность образования водородных трещин возрастает с уменьшением содержания серы в металле.

При этом повышенное содержание серы в металле негативно влияет на комплекс механических свойств, в особенности на ударную вязкость, — в настоящее время целевое значение при изготовлении высококачественной продукции на металлургических предприятиях находится на уровне не выше 0,005 %.

В связи с этим одной из целей работы является уточнение механизма влияния серы и сульфидов марганца на флокенообразование и определение параметров, предотвращающих образование сульфидов марганца.

1.2.3. Конфигурация слитка

Основным критерием, определяющим конфигурацию слитка для крупных ответственных поковок [43, 51, 66], является стремление добиться здоровой структуры, однородности и минимального развития физико-химической неоднородности, отвечающих предназначенным для таких слитков техническим требованиям. Форма слитков и технологические процессы их производства должны гарантировать высокие качественные параметры изделий и заготовок. Выполнение многих из требований, предъявляемых технологами к слитку, в значительной степени достигаются удачной конструкцией слитка, которая определяется его параметрами [51]. Обычно требования, предъявляемые к слитку технологами, заключаются в минимальном развитии определенных видов дефектов и обеспечении плотной и однородной осевой зоны слитка, что очень важно при производстве поковок, особенно из легированных и высоколегированных качественных сталей [51]. Важнейшими параметрами крупного кузнечного слитка являются конусность и отношение высоты тела слитка к его среднему диаметру (H/D). Мировая практика [97] и отечественные исследователи [50] показали, что с увеличением массы слитка целесообразно соблюдать отношение H/D , близким к единице.

1.2.4. Дефекты макроструктуры слитка

Дефекты макроструктуры в слитке, такие как центральная пористость, усадочная раковина, пузыри, подкорковые пузыри и другие несплошности, могут выступать центрами зарождения флокенов при недостаточных степенях деформации и нагрева слитка при проведении операции ковки [18].

1.2.5. Загрязненность металла неметаллическими включениями

Повышенное содержание неметаллических включений (особенно продолговатых строчечных и пленочных оксисульфидов) в слитке и, как следствие, в заготовке является своего рода линзами-барьерами (ловушками) на пути диффузии атомарного водорода, концентраторами напряжений и накопителями молекулярного водорода, давление в которых может достигать 200–400 МПа. В этих участках создаются условия для водородного охрупчивания металла, которое при наличии внутренних напряжений завершается образованием флокенов.

Проведенные и представленные исследования промышленной поковки из стали 40ХГМ в диссертационной работе Е. А. Фоминых [76] показали, что в центре флокена содержатся неметаллические включения. В подавляющем большинстве случаев они представляют собой сульфиды марганца. В центре флокена наблюдается большое количество трещин, видимо, расположенных по границам зерна. Вместе с тем, в работе были обнаружены флокены, в центре которых состав неметаллической фазы состоял из нитрида титана и корунда. Однако при большом увеличении, в расположенной в центре флокена плите нитрида титана наблюдали параллельно расположенные трещинки с вкраплениями сульфидов марганца, которых много и по краям пластины. Можно полагать, что они окаймляют нитрид. В центре другого флокена также обнаружено большое скопление неметаллических включений, состав которых на основании спектрального анализа можно трактовать как оксиды алюминия.

По данным, представленным Г. Н. Касаткиным [31], содержание водорода непосредственно в сульфидных включениях на порядок выше, чем в чистых зонах металла (Таблица 1.5).

Среднее содержание водорода в различных участках стальных образцов

Номер образца	Среднее содержание водорода в металле без включений C_m , $\text{см}^3/100 \text{ г}$	Среднее содержание водорода в сульфидных включениях, $\text{см}^3/100 \text{ г}$
1	1,0	1100
2	1,7	900
3	1,4	700

Исходя из этого, задача по обеспечению чистоты стали по неметаллическим включениям (НВ) является одной из важнейших в вопросах минимизации рисков получения таких дефектов как флокены. Помимо этого, негативное влияние НВ на свойства стали хорошо известно, в связи с чем, большое количество авторов уделяли внимание теоретическим вопросам образования включений в жидкой и затвердевающей стали, а также разработке технологических решений, направленных на минимизацию количества включений, либо на оптимизации НВ по составу и морфологии [7, 16, 17].

По источникам образования неметаллические включения делятся на экзогенные и эндогенные. Эндогенные — неметаллические включения, образующиеся в жидкой стали в результате сложных физико-химических реакций, как правило, они небольших размеров и равномерно распределены в объеме металла.

Экзогенные — включения, попадающие в расплав извне (огнеупоры печи, частички покровного или рафинировочного шлаков), достаточно крупные (до нескольких миллиметров), их состав отличается от состава равновесных для текущих условий НВ. Основной мерой, направленной на снижение количества экзогенных неметаллических включений, является соблюдение регламента обслуживания футеровки сталеплавильных агрегатов, повышение общей культуры производства. Управление количеством и типом эндогенных НВ возможно за счет оптимизации схемы раскисления стали и режимов рафинирования жидкой стали [49], что также показано в работах [21, 27, 62, 85] с моим участием. Такие включения располагаются либо на поверхности, либо в подкорковых слоях. В последнем случае их выявляют при механической обработке.

Экзогенные включения обычно имеют большие размеры, а их содержание составляет 15–25 % от общего содержания включений в стали [2]. Основным

источником образования экзогенных включений являются огнеупоры: кирпич, огнеупорная масса, подмазки, шлак сталковша и промежуточного ковша, теплоизоляционные смеси.

Большая часть экзогенных включений всплывает на поверхность металла в ковше, но часть все же попадает в слиток, способствуя образованию грубой корочки на зеркале металла в изложнице.

К эндогенным включениям относятся оксиды, сульфиды, нитриды. Вторичное окисление стали кислородом окружающей атмосферы, происходящее с момента выпуска ее из сталеплавильного агрегата, а также в процессе разливки, является весьма важной причиной образования в ней дополнительного количества неметаллических включений. Химический состав образующихся включений при раскислении стали зависит от состава присаживаемого ферросплава (лигатуры), его количества и соотношения присутствующих в нем компонентов, а так же состава шлака и окисленности металла.

Эндогенные НВ традиционно классифицируют по их термовременной природе:

- докристаллизационные: первичные, вторичные;
- кристаллизационные: третичные;
- послекристаллизационные: четвертичные — образуются в твердой стали (Рисунок 1.1) [89].

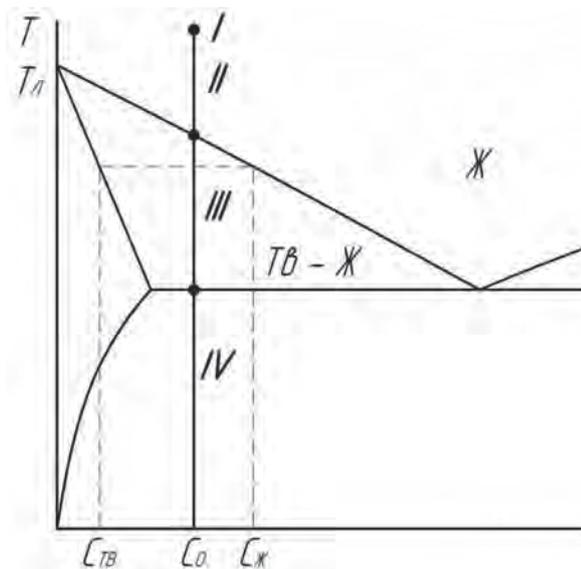


Рисунок 1.1. Схема, иллюстрирующая термовременную природу неметаллических включений по Явойскому [42]

Первичные неметаллические включения образуются в жидкой стали в результате взаимодействия растворенного кислорода, серы, азота с элементами-раскислителями (Ca, Al, Ti, Si, Mn) за счет возникающего пересыщения концентраций реагентов в расплаве при введении ферросплавов.

Вторичные неметаллические включения образуются в результате снижения температуры металла вплоть до момента кристаллизации и уменьшения при этом растворимости кислорода. Данные НВ зачастую представляют собой сложные комплексные НВ, состоящие из Al, Ca, Mg, Mn, S, и являются продуктами взаимодействия большого количества компонентов в жидкой стали. Раскрытие природы, а, следовательно, управление процессом формирования таких включений является трудной задачей, несмотря на огромное количество работ, посвященных данному вопросу.

Третичные включения образуются в интервале температур ликвидус-солидус стали, когда происходит распад жидкого расплава вследствие избирательной кристаллизации и обогащения остающейся жидкости ликвирующими элементами, в первую очередь кислородом и серой. Образование третичных включений протекает одновременно с образованием дендритной структуры (ДС) стали и зависит от условий кристаллизации.

Одним из классов эндогенных неметаллических включений являются **оксидные включения**. К ним относятся оксиды железа и легирующих элементов FeO, MnO, а также оксиды Fe₂O₃, Fe₃O₄, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ и т. д.

Содержание оксидных включений колеблется в пределах 0,006–0,040 %. Оксидные включения редко образуются в виде свободных оксидов, чаще всего они представляют собой сложные химические соединения на основе кремнезема (силикаты) или оксида алюминия (алюминаты).

Наибольшее количество оксидных неметаллических включений, как правило, обнаруживается в донной части слитка, а меньшее — в верхних его горизонтах. Зону с повышенным содержанием оксидных неметаллических включений, локализованную в донной части слитка, принято называть конусом осаждения. Неметаллические включения в зоне конуса осаждения представлены, главным образом, частицами корунда, силикатами марганца, алюмосиликатами и т. п. При этом силикатные включения в пробах, отобранных из жидкой фазы

слитка, имеют характерную округлую форму и линейный размер 10–15 мкм, а в конусе осаждения их размер увеличивается до 80–150 мкм.

Другим классом неметаллических включений являются сульфиды, которые формируются преимущественно в процессе затвердевания слитка (сульфиды железа и марганца). В соответствии с классификацией К. Симса различают три типа сульфидных включений:

- крупные глобулярные включения (первый тип);
- включения, располагающиеся в виде строчек, сеток и эвтектических образований (второй тип);
- включения многогранной формы, беспорядочно расположенные по телу образца (третий тип).

Сульфидные включения первого типа наблюдаются, как правило, в периферийных зонах слитков, что объясняется высокой скоростью наращивания твердой корочки и наличием оксидных фаз с высокой растворимостью серы. При этом, в зависимости от химического состава оксисульфида, сначала выделяются, как правило, оксидные фазы, на которых осаждаются сульфидные фазы. Вследствие наличия кислорода в сульфидной фазе она остается жидкой до низких температур и приобретает глобулярную форму.

Большие скопления сульфидных включений второго типа наблюдаются в осевой зоне верхних горизонтов слитка. Однако эти включения обнаруживаются практически во всех зонах крупных слитков. Характерно, например, что этот вид включений имеет развитую ветвистую форму в промежуточной зоне слитка. Включения этой группы приобретают вид грубых утолщенных дендритов (но также тонких в сечении) при переходе к осевой зоне, и наоборот, характеризуются слаборазвитой ветвистой формой в периферийных слоях слитка, формируясь здесь в виде тонких палочек, обрывков дендритных осей и пр. Протяженность таких включений может быть от 3–5 микрон до нескольких сотен микрон. При этом такие неметаллические включения склонны располагаться цепочками, что многократно повышает вероятность разрушения металла по этим цепочкам в процессековки.

Сульфидные включения третьего типа в большом количестве наблюдаются в промежуточной зоне слитка. Формирование кристаллических окончаний ветвей

и образование правильных многоугольников, по-видимому, имеет место на тех участках дендритных каналов, где отсутствует температурный градиент, и рост сульфидного кристалла происходит равномерно со всех сторон в результате диффузионных процессов.

Максимальное содержание сульфидов обычно приходится на верхний и средний горизонты слитков, что соответствует месту наибольшей ликвации серы. В корковой зоне слитков имеются в большом количестве мелкие точечные сульфиды глобулярной формы диаметром 0,75–1,50 мкм, расположенные произвольно или по контуру зерна. Наряду с мелкими глобулярными сульфидами здесь присутствуют также отдельные включения овальной и вытянутой формы размером 2–13 мкм, которые расположены беспорядочно или небольшими скоплениями. По мере удаления от поверхности слитка сульфидные включения укрупняются, а число их на единице поверхности шлифа уменьшается.

Типичным типом включения, который образуется почти в каждой марке стали, является сульфид марганца (MnS). Данный тип включений приводит к анизотропии стальной матрицы и действует как возможная отправная точка для образования флокенов, трещин или коррозии [112]. Известно, что помимо этих негативных эффектов в области «оксидной металлургии» [108, 109, 117] MnS, как однофазное включение, так и вместе с оксидами титана, выступает в качестве потенциального зародышеобразователя для образования игольчатого феррита [95, 109, 113]. Кроме того, образование MnS предотвращает появление внутренних трещин, возникающих в результате появления FeS, и снижает сегрегацию с горячим отрывом [90].

Ввод в жидкую сталь раскислителей и легирующих элементов изменяет условия образования сульфидов. Например, тугоплавкие сульфиды кальция, магния, церия и лантана могут зародиться в жидкой стали и удаляться из нее путем ассимиляции шлаковой фазой.

Авторы работы [28] пришли к выводу, что формирование свойств литого металла во многом зависит от оптимального соотношения между содержанием в металле оксидов, сульфидов и оксисульфидов. Особенно это актуально для вакуумированных и хорошо раскисленных сталей, так как снижение количества оксидов в этом случае приводит к уменьшению оксисульфидов и, соответственно, формированию сульфидной фазы в чистом виде. Управление

соотношением оксидных, сульфидных и оксисульфидных включений в вакуумированных и раскисленных сталях возможно либо путем снижения содержания сульфидных включений за счет глубокой десульфурации, либо увеличения доли оксидов-«подложек» за счет модифицирования стали щелочно-земельными или редкоземельными элементами.

Еще одной разновидностью включений в стали являются нитриды. Известно, что азот в стали образует химические соединения с рядом раскислителей и легирующих элементов. Расчеты показывают, что в жидкой низколегированной стали могут существовать лишь нитриды титана, алюминия и циркония. Нитриды титана в стали представляют собой непрозрачные (золотисто-розовые) правильной квадратной и призматической формы частицы мелких и средних размеров, а нитриды алюминия — тонкие включения светло-серого цвета игольчатой формы, длина которых колеблется от 0,05 до 3 мкм. Флотация и удаление нитридов при обработке в ковше затруднены вследствие их высокой плотности и малых размеров.

С целью обеспечения минимального уровня загрязненности металла неметаллическими включениями необходимо в процессе внепечной обработки провести наиболее полное раскисление стали (снижение концентрации растворенного в ней кислорода) и создать условия для наиболее полного удаления образующихся продуктов раскисления из жидкой стали, а также формирование благоприятной морфологии неметаллических включений, остающихся в готовом металле.

Раскисление стали алюминием обеспечивает ее удовлетворительное качество, но не является оптимальным. Образующиеся в стали остроугольные включения оксисульфидов, корунда и шпинелей служат концентраторами напряжений, способствуют образованию микротрещин, охрупчивающих металлическую матрицу, и снижают свойства отливок [114]. Дендритные включения глинозема образуются в среде с высоким содержанием кислорода и часто образуют кластеры, как показано на Рисунке 1.2 (*а, б*) [102, 115].

Наиболее желательные формы включений — округлые или глобулярные, которые гасят возникающие микротрещины. Поэтому в процессе производства стальных отливок стремятся получать глобулярные включения.

На основании ряда исследований, проведенных на различных металлургических комбинатах [38], было установлено, что модифицирование силикокальцием

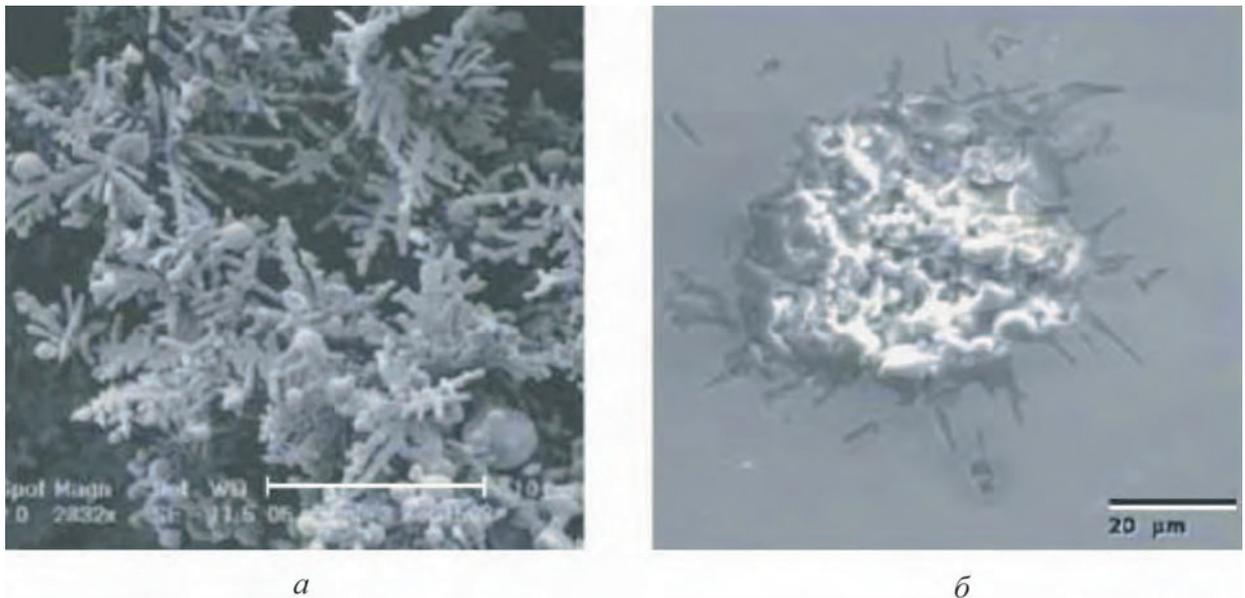


Рисунок 1.2. Морфология включений глинозема, образующегося при раскислении низкоуглеродистых сталей: *а)* дендритный глинозем; *б)* кластер оксида алюминия [55]

или феррокальцием позволяет перевести остроугольные НВ в благоприятную глобулярную форму. Процесс модифицирования различных НВ представлен на Рисунке 1.3. Сульфиды превращаются во включения в виде CaS, включения в виде Al_2O_3 модифицируются в глобулы, содержащие алюминат кальция. Остроугольные кристаллические включения корунда и шпинелей находятся внутри округлых сульфидных оболочек. Механические и эксплуатационные показатели отливок значительно улучшаются [38].

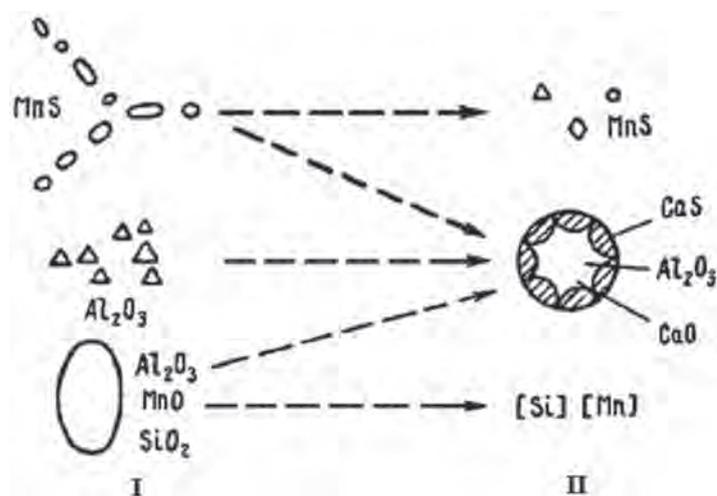


Рисунок 1.3. Модифицирования неметаллических включений обработкой силикокальцием: I — без обработки; II — с обработкой силикокальцием [56]

Разработанная технология обработки металла силикокальцием обеспечивала модифицирование алюминатных НВ, способствовала их удалению при определенном составе и повышала жидкотекучесть стали. В то же время возросла вероятность образования крупных НВ, содержащих CaO и Al₂O₃. Для уменьшения общей загрязненности стали НВ авторами работы была разработана технология безалюминиевого раскисления. Раскисление предложено было осуществлять за счет ввода кремний- и марганецсодержащих ферросплавов. При этом концентрация [Al] в готовой стали $\leq 0,005\%$, а [Ca] составляла 0,001–0,002 %. В ходе проведения УЗК было установлено, что при плавках, проведенных без применения алюминия, отбраковка составила 1,39 % против 3,66 % при процессах с раскислением алюминием, при этом изменений механических свойств изделий не произошло [38].

Авторы работы [115] использовали кальций для модифицирования алюминатных НВ. Добавление кальция способствует частичному уменьшению включений Al₂O₃, приводя к образованию жидких алюминатов кальция с низкой температурой плавления и сферической морфологией, которые могут легко всплывать. Большинство из этих жидких включений легко отделяются от расплава, а те, которые не удаляются, менее вредны для механических свойств конечного стального продукта.

В исследовании [116, 121, 122] для моделирования образования сульфида марганца в процессе охлаждения стали авторами работы была разработана комплексная модель. Эта модель связывает кинетику формирования сульфида марганца с моделью микросегрегации, связанной с термодинамическими базами данных. Объединив расчетные и экспериментальные результаты, было обнаружено, что при уменьшающейся скорости охлаждения увеличивается размер включений, а общее число включений уменьшается. Также размер включения увеличивается с увеличением содержания серы, однако общее количество включений остается относительно постоянным.

Для определения наиболее эффективных способов снижения загрязненности стали неметаллическими включениями, в диссертационной работе, будут представлены исследования эволюции неметаллических включений через прямой эксперимент с отбором проб по ходу технологического процесса и их анализом

для выбора наилучшего варианта технологии раскисления, модифицирования и разливки с учетом параметров и конфигурации слитка.

1.2.6. Температурные и временные условия образования флокенов

Температура образования флокенов наряду с механизмом их образования является предметом внимательного изучения. Зная температурный интервал и особенности образования флокенов можно эффективно предупреждать их появление. Так, в [18] Э. А. Гудремон, охлаждая по различным режимам образцы шарикоподшипниковой стали, установил, что флокены возникают в интервале температур от 300 до 20 °С. В. Я. Дубовой [23], считает, что флокены образуются не сразу, а постепенно в процессе вылеживания стали при комнатной температуре или в период изотермических выдержек в интервале температур 50–150 °С. В. Я. Дубовым уточнено, что момент образования флокенов зависит от химического состава стали и скорости охлаждения. Например, в хромоникельмолибденовых сталях типа 18ХНМА, 25ХНМА, 30ХНМА флокены не образуются при 150 °С и выше; в шарикоподшипниковой стали ШХ15 — при 250 °С и выше; в углеродистой типа У10 при 200 °С и выше. П. В. Склюев [65], как и В. Я. Дубовой, делает вывод, что температура начала появления флокенов не является постоянной и зависит, помимо содержания водорода, от состава стали и скорости охлаждения. Однако отмечает, что чем выше скорость охлаждения, тем выше температура образования флокенов. В. Я. Дубовой [23] также указывает, что при сравнительно высоких скоростях охлаждения флокены в хромоникельмолибденовых сталях мартенситного класса, обладающих высокими пластическими свойствами, не успевают возникнуть в процессе охлаждения, а возникают при последующем вылеживании на воздухе.

В хромистых и углеродистых сталях, обладающих пониженными пластическими свойствами, в зависимости от степени флокеночувствительности, флокены могут образовываться и в процессе быстрого охлаждения. Важное замечание делает А. Н. Морозов [48]: «более корректно было бы считать, что возникновение и рост флокенов происходит уже при комнатной температуре, так как флокены образуются не мгновенно, а через некоторый инкубационный период». Наличие инкубационного периода, по мнению А. Н. Морозова, свидетельствует о том, что данный процесс протекает по диффузионному механизму. Также А. Н. Морозов

приводит свои данные по инкубационному периоду для сталей различных классов. Так, в сталях перлитного класса инкубационный период составляет 10–25 ч. В сталях перлитно-мартенситного — 2–3 недели, а мартенситного — 3–6 месяцев. Д. Я. Поволоцкий [60] считает, что инкубационный период характерен для сталей мартенситного класса, в которых распад аустенита продолжается длительное время. Водород выделяется из распадающегося аустенита (так как растворимость водорода в аустените гораздо больше) и переходит в молекулярное состояние в микропустотах [30] или в микротрещины, обычно присутствующие в мартенсите. Продолжительность инкубационного периода изучалась и экспериментально.

Как отмечается в [15], В. А. Гольцов с соавторами производили различную выдержку образцов стали марки 30ХГСА, насыщенных водородом, до проведения высокого отпуска. Флокены обнаруживали в образцах после вылеживания до отпуска в течение 2 ч. Через 4 ч количество флоконов существенно возрастало. Через 24 ч их количество не изменялось, но размеры каждого флокона увеличивались. Эти данные хорошо согласуются с результатами М. А. Штремеля [86, 87], регистрировавшего рост флоконов в стали 20ХН3А при помощи акустической эмиссии. М. А. Штремель с сотрудниками также исследовал температуру образования и кинетику роста флоконов в стали 35ХН3МФА [86, 87]. Было установлено, что образование флоконов в образцах, охлажденных в воде и масле, закончилось в основном за сутки. При наблюдении за образцами в течение от 2 до 42 сут. не было зафиксировано значимого различия их средних размеров.

Г. Н. Касаткин [30], как и М. А. Штремель, регистрировал рост флоконов с помощью акустической эмиссии на образцах из Ni–Cu–Mo–V стали после мартеновской и электродуговой выплавки, а также после электрошлакового переплава. Отмечено, что образование зародышей флоконов происходит с первых минут после закалки образца, однако наиболее интенсивно этот процесс происходит в первые 4 ч. Далее сигналы затухают и возобновляются только через 15 ч, что, по его мнению, связано с натеканием водорода из более удаленных источников его поступления. Таким образом, Г. Н. Касаткин делает вывод, что инкубационного периода образования флоконов не существует. Зародыши флоконов начинают образовываться практически сразу после закалки образца. Полученные данные хорошо согласуются с результатами В. И. Гольцова, наблюдавшего за зарождением флоконов в стали 35ХГСА [15]. Х. Форверк

контролировал возникновение флокенов в поковках ультразвуковым способом в сталях типа 55Г2. В статье указывается, что первые флокены возникли спустя сутки после охлаждения поковок на воздухе, а полностью процесс флокенообразования завершился только спустя 5 сут.

Исследователи Ли и Хьян [106] с соавторами отмечают, что в образцах рельсовой стали типа 70Г им не удалось точно установить инкубационный период зарождения флокенов. В их экспериментах он колебался от мгновенного образования до 46 ч. Зависимость инкубационного периода от содержания водорода в исходном металле не была установлена. Е. А. Фоминых [77] на основании произведенных экспериментов по кинетике выделения водорода при комнатной температуре из цилиндрических образцов, используя элементы теории подобия, определил инкубационный период роста флокенов в промышленных поковках диаметром 500–600 мм, который по расчетам составил от 11 до 22 сут. Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что температура образования флокенов лежит ниже 200 °С, но может изменяться, как и инкубационный период, при изменении скорости охлаждения, химического состава, размера изделия и множества других факторов.

Необходимо отметить, что в соответствии с устоявшимся технологическим процессом производства крупных поковок непосредственно послековки проводят операцию противфлокеновой термообработки с целью снижения содержания водорода до того минимального содержания, когда флокены уже образоваться не могут. Но литература обычно рассматривают процессы выделения водорода на стадии закалки, тогда как проблемы водородных дефектов значительно ослабевают. Можно лишь полагать, что это возможно лишь в случае неправильно проведенной ПФО, когда удаление водорода было проведено недостаточно. Поэтому в данной работе сосредоточено внимание на проблемах водорода на более ранних стадиях металлургических процессов — выплавки, внепечной обработки, разливки,ковки и предварительной термообработки.

1.2.7. Возникающие напряжения в сталях их влияние на процессы флокенообразования

Воздействие внутренних напряжений способно вызвать локальное увеличение концентрации водорода, что в свою очередь приведет к возникновению

дефекта. К внутренним напряжениям относятся термические, структурные и деформационные напряжения. Термические напряжения вызваны неравномерностью нагрева и охлаждения по сечению изделия. Чем больше скорость нагрева или охлаждения, тем большая разность температур возникает на поверхности и в центре изделия и тем больше напряжения. Также чем больше степень легирования стали, тем ниже ее теплопроводность и тем большие возникают термические напряжения. Влияние термических напряжений на образование флокенов несомненно. С возрастанием термических напряжений флокеночувствительность увеличивается, однако, как отмечает В. Я. Дубовой [23], данный факт является не главным, а второстепенным, поскольку образование флокенов может происходить и после замедленного охлаждения стали в печи или колодцах, когда термические напряжения практически отсутствуют.

С. С. Штейнберг, рассмотрев результаты анкетирования по флокенам [75], исключает термические напряжения из факторов вызывающих флокены. Штейнберг аргументировал это тем, что для устранения флокеночувствительности необходимо замедленно охладить поковку до комнатной температуры. При повторном нагреве и охлаждении на воздухе термические напряжения остаются в силе, однако они уже не вызывают флокенов. Здесь следует отметить, что производственники, заполнявшие анкеты, не учитывали возможность выделения водорода в процессе замедленного охлаждения металла, а данное обстоятельство может объяснить, почему при повторном нагреве и быстром охлаждении флокены не обнаруживаются. Также С. С. Штейнберг отмечал [75], что «термические напряжения при охлаждении должны вызывать наиболее сильные разрывающие напряжения в поверхностных слоях поковки, эти напряжения должны ослабевать в более глубоких слоях и на некоторой глубине должны менять знак, т. е. переходить в напряжения сжатия».

Между тем, флокены не обнаруживаются близко к поверхности поковки. Они встречаются на некотором расстоянии от поверхности, как с боковых сторон, так и с торца поковки. Заметим, что при анализе С. С. Штейнбергом не был учтен эффект релаксации напряжений, что, в свою очередь, может повлиять на их знак. Однако есть случаи, когда термические напряжения являются одним из главных факторов наравне с водородом, определяющим возникновение флокенов. Так, Э. А. Гудремон [18] получил флокены в трансформаторном железе,

не имеющем фазовых превращений. Поэтому влияние термических напряжений исключать полностью нельзя и требуется более тщательное изучение данного фактора. Структурные или фазовые напряжения вызваны неравномерностью протекания фазовых превращений по сечению изделия, либо в осях и межосных объемах дендритов. Это обусловлено различным удельным объемом структурных составляющих в связи с разновременностью фазовых превращений в них. Данные напряжения распределены в различных объемах стали неравномерно и различны по величине и знаку. Э. А. Гудремон с соавторами получил флокены в предварительно наводороженной при $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ углеродистой стали после закалки в воде. В параллельном опыте наводороженную сталь охлаждали на воздухе — флокены обнаружены не были. В данном случае, отмечает В. Я. Дубовой [23] флокены образовались под влиянием трех факторов: водорода, структурных и термических напряжений. Аналогичный эксперимент, с целью получения в лабораторных условиях флокенов и изучения их строения, провел Е. А. Фоминых [77]. Предварительно наводороженные при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ образцы стали 40ХГМ закаливались в воде, на всех образцах были получены флокены. Деформационные напряжения образуются в изделиях, подвергнутых горячей механической обработке, при этом они возрастают с увеличением содержания легирующих элементов, увеличением степени и скорости обжатия за один вынос, а также с понижением температуры окончания горячей деформации. Однако данные напряжения практически полностью исчезают после нагрева стали выше A_{c1} или A_{c3} .

В. Я. Дубовой [23] приходит к выводу, что напряжения деформации влияют на образование флокенов и чем они больше, тем значительнее их влияние на флокеночувствительность стали. Но также автор отмечает, что флокены могут образоваться в стали и при полном отсутствии напряжений деформации, так что последние, как и термические напряжения, по мнению Дубового, следует отнести не к главным, а второстепенным факторам. Как видно, влияние каждого из напряжений неоднозначно и зависит от химического и фазового состава стали, скорости охлаждения, размеров изделия и режимов термообработки, а так же множества других факторов.

Однако, как отмечается в [3, 36, 59, 67], только растягивающие напряжения при совместном действии с водородом могут вызывать образование флокенов.

Сжимающие напряжения уменьшают опасность флокенообразования. В [3] это объясняется обогащением зон растягивающих напряжений водородом, который, собираясь возле дислокаций и других зародышей трещин, способствует зарождению и распространению трещин, особенно на межфазных границах. Однако, с другой стороны, наличие на поверхности сжимающих напряжений может препятствовать диффузионному удалению водорода с поверхности и, как следствие, увеличить вероятность образования флокенов. Таким образом, выяснение характера напряженного состояния является важной задачей при разработке методов предотвращения флокенообразования.

1.3. Методы удаления водорода и предотвращения образования флокенов в стали

1.3.1. Внепечное вакуумирование стали

В настоящее время на металлургических предприятиях работают сотни установок вакуумирования стали. На данный момент накоплено достаточно теоретических и практических знаний, позволяющих обеспечивать минимальные значения водорода в стали [34]. При этом для конкретных условий: тип вакуумирования, марка стали, масса плавки, агрегат выплавки, конструктивные особенности установки и т. д., требуется определение конкретных параметров обработки для обеспечения целевых значений водорода.

Наиболее широкое распространение получили следующие процессы внепечного вакуумирования стали:

- ковшевое вакуумирование;
- циркуляционное;
- порционное.

Порционные (РН) и циркуляционные (РН) вакууматоры характеризуются обработкой относительно небольшой части металла, циркулирующего через вакуумную камеру. Это позволяет существенно повысить интенсивность вакуумирования без ограничений массы обрабатываемой плавки. Известны следующие виды вакуумирования:

- пульсационное — интенсивное перемешивание путем периодического всасывания порции металла в вакуум-камеру и слива в ковш за счет периодического изменения давления (используется редко);
- порционное — порции металла поступают в вакуум-камеру и сливаются обратно за счет возвратно-поступательных вертикальных перемещений вакуум-камеры;
- циркуляционное — металл непрерывно циркулирует через вакуум-камеру за счет подачи инертного газа во всасывающий патрубок.

По технической сущности и достигаемым результатам, они длительное время конкурировали между собой, однако по мере улучшения качества огнеупоров и повышения стойкости футеровки предпочтение все чаще отдается циркуляционному вакуумированию. Во многих случаях с учетом технологического и конструктивного подобия порционные вакууматоры за рубежом были переоборудованы в циркуляционные.

Ковшовые вакууматоры основаны на одновременной обработке в вакууме всей массы металла, находящегося в ковше. При этом для эффективной вакуумной дегазации необходимо интенсивное перемешивание металла, осуществляемое, как правило, вдуванием инертного газа через донные или боковые фурмы. Вакуумная дегазация в ковше (процесс VD) может сочетаться с электродуговым нагревом (VAD — вакуумно-дуговая дегазация) или с продувкой металла кислородом (VOD — вакуум-кислородная дегазация, или окислительное вакуумирование).

Если вакуумно-дуговая дегазация в новейших агрегатах, внедряемых на металлургических заводах, не применяется из-за сложной конструкции и низкой производительности оборудования, то комбинированные агрегаты VD/VOD в последние годы все чаще находят применение при обработке особо низкоуглеродистых сталей.

В случае непосредственно накрывания ковша вакуум-плотной крышкой фланец вакуумного ковша и вакуумное уплотнение из-за близкого размещения к расплаву должны быть защищены от брызг, пыли, теплового излучения различными методами, среди которых увеличение свободного борта, применение теплового экрана, контролируемое снижение давления, применение ручных

операций и другие. Так как при ковшовом вакуумировании обработке подвергается вся плавка, необходимо интенсивное перемешивание металла аргоном, который подводится через огнеупорные пробки, расположенные в нижней части ковша.

Применение того или иного технологического варианта вакуумирования определяется, прежде всего, сортаментом выплавляемой стали, химического состава жидкого полупродукта и возможности выполнения ряда других технологических операций по маршруту внепечной обработки (раскисление, прецизионное легирование, десульфурация, доводка по температуре и гомогенизация).

Применение циркуляционного вакууматора требует более производительную (в 2 раза), вакуумную станцию, что и определяет повышенное по сравнению с VD установкой потребление рабочего пара. Также из-за технологических особенностей RH процесс потребляет в 100 раз большее количество транспортирующего газа — аргона, чем требуется для эффективного перемешивания металла в ковше. При эксплуатации пароэжекторного насоса средняя оценочная стоимость вакуумирования тонны металла на циркуляционном вакууматоре в 2 раза выше, чем на вакууматоре VD.

Сравнение вакуумных установок RH и VD/VOD показывает:

- 1) На установке RH обработка металла осуществляется без участия шлака, на установке VD/VOD — с активным рафинированием шлаком. Данное отличие играет определяющую роль при выборе «свободного борта» ковша (величина от верхнего края до жидкой ванны).
- 2) Рафинирование стали на установке RH сопровождается значительным снижением температуры металла (до 8 °С/мин), а на установке VD/VOD падение температуры ниже и зависит от вместимости сталеразливочного ковша (от 2,0–2,5 °С/мин для 200-т до 4,5 °С/мин для 20-т ковша).
- 3) Скорость обработки стали на единицу времени выше на установке RH, чем на VD/VOD, примерно на 50 %. Однако годовая производительность установок ограничивается коэффициентом готовности вакуумной камеры. Для RH установки такой коэффициент составляет 80–85 % от общего рабочего фонда комплекса вакуумирования, в то время как камера VD/VOD обеспечивает 95–98 % готовность в течении цикла эксплуатации.

- 4) Величина стартовых капиталовложений в RH вакуумкамеру превосходит стоимость камеры VD в два раза. При этом стоимость годового обслуживания камеры VD типа ниже в десятки раз.
- 5) При производстве стали с особо низким содержанием углерода (типа IF) предпочтительнее использовать вакуумные установки RH, а для производства стали смешанного сортамента целесообразнее применять установки VD с неперменной донной продувкой металла в ковше аргоном.

В рамках выполняемой работы объектом исследования была установка ковшевого вакуумирования стали VD/VOD на ООО «ОМЗ-Спецсталь».

Удаление растворенных в стали газов при обработке вакуумом обусловлено уменьшением их парциального давления в атмосфере с понижением общего давления над металлом. Растворимость водорода в жидком железе в соответствии с законом Сивертса [41] пропорциональна корню квадратному из парциального давления:

$$\frac{1}{2}H_{2(g)} = [H], \quad K_H = \frac{[H]}{\sqrt{p_{H_2}}}.$$

Необходимо, однако, учитывать, что такое соотношение соблюдается лишь в том случае, когда двухатомный газ находится в растворе в виде простых частиц — атомов, ионов, поэтому отношения, описываемые этим законом, в практике сталеплавильного производства справедливы лишь для водорода. Если рассматривать процесс ковшевого вакуумирования, можно выделить следующие положительные и отрицательные факторы влияющие на процесс дегазации.

При выпуске стали, предназначенной для вакуумирования в ковше, необходимо принимать меры, предотвращающие попадание шлака в ковш. Увеличение толщины слоя шлака в ковше вызывает повышение его гидростатического давления на металл и уменьшает эффект вакуумирования. Для вакуумирования стали, ковш с металлом, выпущенным из печи вместе со шлаком, устанавливают в вакуумной камере, которую герметически закрывают крышкой. С понижением давления в камере происходит дегазация стали, вызывающая перемешивание металла и шлака выделяющимися пузырьками газа. При вакуумировании нераскисленной стали происходит удаление кислорода из металла вследствие взаимодействия его с углеродом с образованием CO. Это оказывает влияние на эффективность дегазации, так как всплывающие пузырьки CO приводят

к возникновению эффекта кипения, которое усиливает массоперенос в слое металла, где происходит окисление углерода, и на некоторой глубине ниже этого слоя. Кроме того, пузырьки СО экстрагируют из металла водород, интенсифицируя его удаление.

Эффективность вакуумирования в ковше уменьшается с увеличением массы стали вследствие значительного увеличения ферростатического давления и развития процессов дегазации и раскисления углерода лишь в верхнем слое металла. Улучшить результаты вакуумной обработки стали в ковше и обеспечить возможность эффективного вакуумирования больших масс стали можно, применяя принудительное перемешивание металла с использованием продувки аргоном через продувочные пробки или путем электромагнитного перемешивания. При вакуумной обработке в ковше с перемешиванием наиболее интенсивно удаляется из металла водород. При остаточном давлении 13–130 Па удаляется 55–75 % всего водорода, причем больше водорода удаляется при большем исходном содержании его в металле и при обработке нераскисленной стали. В результате вакуумирования по данным [41] содержание водорода может быть понижено до 1,5 ppm. Тем не менее при совокупной реализации параметров и процессов положительно влияющих на удаление водорода на мой взгляд возможно более значительное снижение содержание водорода.

1.3.2. Разливка в вакууме

Получение крупных изделий высокого качества из высоколегированных сталей представляет собой серьезную проблему для металлургов, поскольку в условиях разливки таких сталей в крупные слитки при атмосферном давлении металл оказывается недостаточно пластичным. При ультразвуковом контроле деталей из таких слитков обнаруживаются местные скопления неметаллических включений и несплошности структуры, что, видимо, следует объяснять вторичным окислением стали, происходящим в процессе перелива металла из ковша в изложницу. В связи с этим слитки из высококачественных сталей разливаются либо в вакуумной камере, либо в специальной защитной атмосфере. Отливка крупных слитков в вакууме дает возможность существенно повысить качество металла поковок и значительно упростить технологиюковки и терми-

ческой обработки. Существенное преимущество разливки слитков в вакууме — частичное отсутствие в них флокенов, что объясняется низким содержанием водорода в слитках. По разным данным при разливке в вакууме удаляется 60–70 % водорода по сравнению с содержанием его в металле промежуточного ковша. Содержание неметаллических включений в крупных слитках, разлитых в вакуумных камерах, уменьшается, как правило, в 2,5–5,5 раза и более и составляет 0,003–0,0035 %. В целом же разливка стальных слитков в вакууме требует существенных дополнительных затрат. Помимо больших капитальных затрат на установку и специальное оборудование для разливки слитков в вакууме, возникают и другие расходы, связанные с этим процессом. Этим способом следует разливать стали, склонные к флокенообразованию и к пониженной пластичности вследствие водородной хрупкости, и так же слитки больших размеров, в частности, по типовой документации, более 21 т.

1.3.3. Термическая обработка

Несмотря на то, что современные технологии выплавки и внепечной обработки позволяют обеспечивать сверхнизкие концентрации водорода в жидкой стали, это полностью не снимает проблемы образования флокенов. При изготовлении крупных поковок, из-за наличия ликвации водорода в слитках имеются зоны с содержанием водорода, в разы превышающим его содержание в жидкой стали. В связи с этим одним из ключевых этапов, влияющих на предотвращение образования флокенов, является термическая обработка, а именно предварительная термическая обработка (противофлокеновая).

Скорость выделения водорода из твердого металла определяется величиной коэффициента диффузии и растворимостью водорода в металле, которые понижаются с температурой. Растворимость водорода в аустените больше, а коэффициент диффузии меньше, чем в продуктах распада аустенита. Исходя из этого основной принцип определения режима термообработки — это установление точной температуры начала аустенитного превращения и определение достаточной продолжительности выдержки для максимального удаления водорода.

При этом для более точного понижения описываемых процессов необходимо разделить этапы превращения аустенита на следующие:

- Этап диффузионного превращения аустенита в ферритно-перлитную смесь (как вариант — в перлитную структуру, перлитно-карбидную). Получение этих структур достигается в сталях различной степени легирования и условий охлаждения в сочетании с изотермическими выдержками в оптимальном диапазоне температур, в противном случае (т. е. при невыполнении указанных рекомендаций) это приводит к резкому снижению эффективности удаления водорода.
- Этап превращения аустенита в области бейнитного превращения. Если по условиям охлаждения (которое задано по режиму ПФО) диффузионное превращение не достигается, то при более низких температурах возможно прохождение бейнитного превращения аустенита. Типовой температурный диапазон бейнитного превращения расположен обычно в пределах 550–300. Это превращение возможно и при более высоких температурах в зависимости от степени легирования стали и условий охлаждения. Охлаждение в нижнебейнитной области обычно не прерывается и плавно переходит в мартенситное превращение (конечно, при условии наличия не превратившегося аустенита, определяемого назначаемым режимом охлаждения).

Таким образом, превращение аустенита возможно как в диффузионной области, так и в области более низкотемпературного бейнитно-мартенситного превращения. Эти вероятные условия превращения и определяют возможность дегазации по водороду и, к сожалению, в большинстве случаев не учитывались при назначении режимов ПФО в крупных заготовках (поковках), из легированных сталей в особенности (увеличение легирования назначает дополнительные особенности и сложности в оценке характера превращения аустенита). К тому же, приборная база того времени (время осознанного периода борьбы с флокенами) не была достаточно точная, а теоретические взгляды того времени не были еще в достаточной мере совершенными.

В соответствии с указанными моментами можно полагать, что в 1920–1940-е гг. назначаемые режимы ПФО были скорее основаны на интуиции в связи с неточно определенными фазовыми превращениями. Первым методом предупреждения образования флокенов, примененным уже в 1925 г. [22], было замедленное охлаждение заготовок после горячей деформации. Вскоре было установлено, что в ряде случаев заготовки оказывались пораженными флокенами

и после медленного охлаждения. В 1936 г. И. П. Липилин установил, что изотермический отжиг уменьшает, а в ряде случаев и устраняет брак по флокенам [40]. И. Д. Пичахчи [58] в 1939 г. на основе результатов производственного исследования разработал режим так называемого изотермического охлаждения поковок из легированных марок стали, являющейся основным прототипом современных режимов антифлокенной термической обработки.

Из приведенного выше следует, что эффективный режим антифлокенной термической обработки должен состоять из следующих операций:

- операции превращения аустенита в однородную перлитную для углеродистых и низколегированных сталей или в ферритно-карбидную (бейнитную) структуру для легированных сталей, обладающих высокой степенью устойчивости переохлажденного аустенита;
- операции изотермической выдержки при субкритических температурах, температурах максимальной скорости диффузии водорода и повышенной пластичности стали.

Первая операция — переохлаждение — для поковок из углеродистых и низколегированных сталей может проводиться при повышенных температурах (400–600 °С), обеспечивающих превращение аустенита в перлит. Что же касается высоколегированных сталей, то исследованиями Е. С. Товпенца [69–71] доказано, что для них единственным методом, обеспечивающим полноту превращения аустенита в ферритно-карбидную смесь и высокие механические свойства, является переохлаждение аустенита поковок (даже неоднократное) до температур около 250 °С, т. е. в ряде случаев ниже начала мартенситной точки (Мн) [72]. Переохлаждение поковок, как следует из данных Е. С. Товпенца, является непременным условием для предотвращения появления флокенов.

Как указывалось выше, длительная выдержка поковок при температурах ниже 200 °С, особенно при высоком содержании водорода, может вызвать появление флокенов. По данным [72], оптимальным интервалом температур переохлаждения для высоколегированных сталей (типа 34ХН1М и 34ХН3М) является 250–320 °С. В этом интервале температур превращается в бейнит наибольшее количество аустенита. Охлаждение до более низких температур заметно не увеличивает объем превращения аустенита. Переохлаждение же до температур

выше 400 °С не вызывает сколько-нибудь значительного превращения аустенита. При дальнейшем нагреве до температуры изотермической выдержки и при изотермической выдержке при 600–680 °С не происходит заметного превращения аустенита. В этом случае непревращенный аустенит превращается в бейнит и мартенсит (вторичный) при охлаждении, причем опасность появления флокенов при образовании такой структуры сильно возрастает. Однако режим ПФО по такой схеме носит характер широкого применения (Рисунок 1.6 б).

Вторая операция — изотермическая выдержка — должна проводиться при максимальной температуре существования альфа-фазы, что обеспечивает наибольшую скорость диффузии водорода. В заводских условиях температура изотермической выдержки колеблется обычно в пределах 600–660 °С. Выдержка при субкритической температуре обеспечивает частичное удаление водорода из поверхностных зон и уменьшает его содержание в ликвационных участках в результате диффузии в участки с меньшим содержанием водорода. Эта выдержка способствует также диффузии водорода в несплошности металла, переходу его в них из активной атомарной формы в молекулярную, неактивную в отношении образования флокенов форму. В результате этих процессов несколько снижается среднее содержание водорода, увеличивается равномерность его распределения, уменьшается содержание активного водорода. Все эти процессы снижают флокеночувствительность стали. Напряжения, вызываемые в несплошностях молекулярным водородом, благодаря высокой пластичности и пониженной прочности металла при температурах изотермической выдержки релаксируются, и флокены при этих условиях не возникают.

Флокены могут быть предотвращены и путем изотермической выдержки при температурах бейнитного превращения (250–320 °С). Но в этом случае вследствие пониженной скорости диффузии при 250–320 °С (более чем в 2–3 раза меньше, чем при 650 °С), изотермическая выдержка должна быть гораздо длительней, чем при 620–660 °С. Так, например, из исследований Гарра и Трояно [99] видно, что в отношении снижения флокеночувствительности выдержка при 620 °С гораздо эффективнее, чем при 315 °С.

Термическую обработку заготовок флокеночувствительной стали без замедления охлаждения в 1940-х гг. применили на заводах Рипаблик Стил Корпорейшн [103] и Фолленсби Стил Корпорейшн (США) [92].

При выборе режимов термической обработки, принятых на этих заводах, исходили из положений, развитых Кингсли. Суть этих положений сводится к тому, что снятие структурных напряжений и остаточных напряжений деформации обеспечивает отсутствие флокенов в стальных изделиях. Для ускорения структурных превращений изделие нужно предварительно охлаждать много ниже точки A_{r1} (но не ниже $260\text{ }^{\circ}\text{C}$). Возникающие структурные напряжения, а также остаточные напряжения деформации нужно снимать отжигом.

На заводе в Фолленсби в то время был принят следующий режим термической обработки. Послековки заготовки охлаждали на воздухе с любой скоростью до температуры ниже A_{r1} (до $350\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$, в зависимости от состава стали) и выдерживали при этой температуре. Затем для получения по возможности более мягкой структуры немного ниже точки A_{c1} . После выдержки при этой температуре металл охлаждали на воздухе.

Продолжительность выдержки при температуре охлаждения ниже A_{r1} и температуре нагрева ниже A_{c1} изменяли в зависимости от сечения заготовок; так, например, для заготовок сечением 150×150 мм выдержка составляла соответственно 6 и 6 часов, а для заготовок сечением 300×300 мм — 9 и 11 часов. Цикл обработки флокеночувствительных сталей при этом сократился до 30–70 вместо 96–170 часов при замедленном охлаждении. Значительные исследования в это же время были проведены В. Я. Дубовым. При разработке режимов термической обработки он исходил из следующего.

В сталях перлитного класса полное перлитное превращение может быть легко достигнуто при температуре на $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже точки A_{c1} . В сталях мартенситного класса фазовые превращения более плотно протекают при низких температурах ($350\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$), причем с понижением температуры количество распавшегося аустенита увеличивается. Следовательно, для более полного превращения остаточного аустенита эту сталь необходимо переохладить до возможно более низкой температуры, но не ниже температуры образования флокенов, которая, по мнению В. Я. Дубового [22], лежит ниже $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Количество распавшегося аустенита увеличивается с увеличением скорости охлаждения. Поэтому после прокатки иликовки металл необходимо охлаждать с максимально допустимой (с точки зрения образования трещин) скоростью. Удаление водорода из металла, имеющего решетку α -железа, ускоряется с повышением

температуры. Поэтому для выделения водорода сталь нужно выдерживать при температуре несколько ниже точки A_{c1} .

На основании этих положений В. Я. Дубовой рекомендует три варианта термической обработки флокеночувствительных сталей.

- 1) Сталь перлитного класса после горячей пластической деформации охлаждают на воздухе до температуры на $50\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже A_{c1} , загружают в печь, нагретую до этой температуры, и выдерживают до выравнивания температуры по сечению и завершения перлитного превращения. Затем температуру поднимают на $20\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже A_{c1} , и металл выдерживают в течение времени, необходимого для предупреждения образования флокенов (Рисунок 1.4).

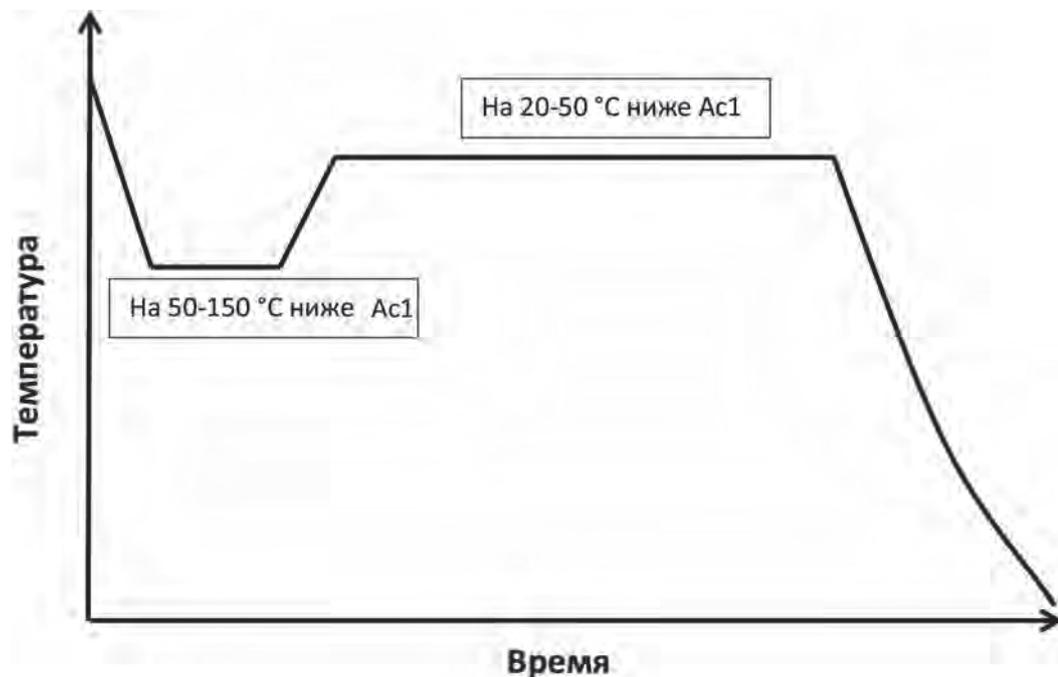


Рисунок 1.4. Схема противфлокеновой обработки по варианту 1

- 2) В случае необходимости применения изотермического отжига с перекристаллизацией его проводят после переохлаждения на $50\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже A_{c1} . После отжига доэвтектоидных сталей на $20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше A_{c3} и заэвтектоидных сталей на $20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше A_{c1} металл охлаждают до температуры на $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже A_{c1} , выдерживают при этой температуре и охлаждают на воздухе (Рисунок 1.5). При этом необходимо отметить, что с увеличением сечения и степени легирования поковки (заготовки в виде сорта) проблема флокеночувствительности при данной схеме ПФО существенно усугубляется.

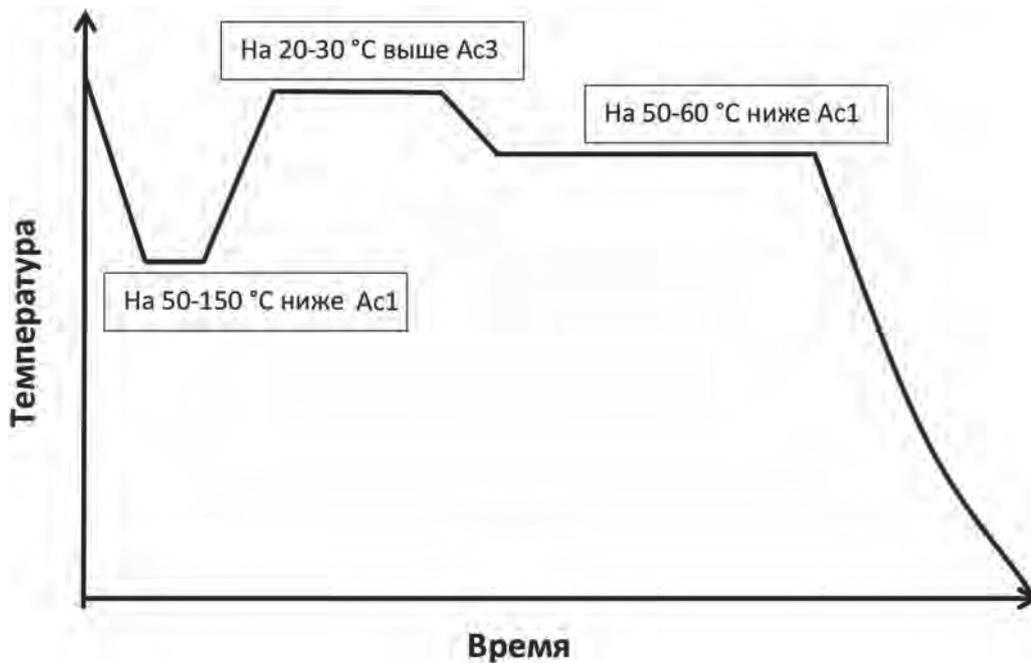


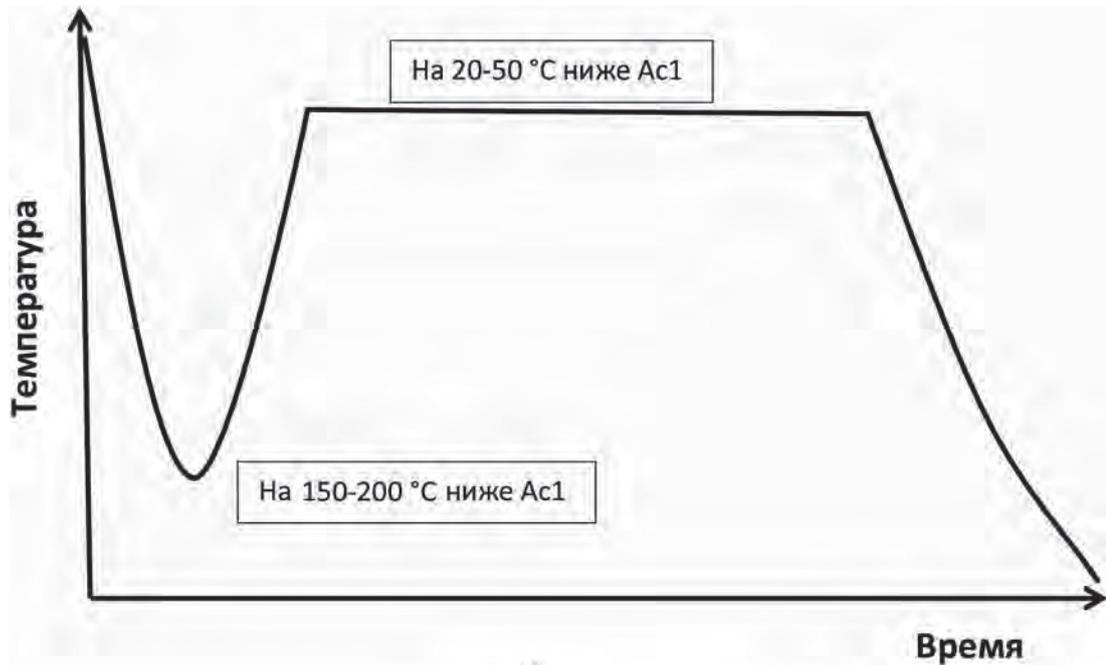
Рисунок 1.5. Схема противоблокенной обработки по варианту 2

Это вызвано температурно-временными параметрами предложенной схемы ПФО, а также торможением процессов диффузионного превращения аустенита на стадии переохлаждения при температуре ниже A_{c1} на $50\text{--}150\text{ }^{\circ}\text{C}$, изотермической выдержки при температуре на $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже A_{c1} . Также охлаждение на воздухе (Рисунок 1.5) достаточно быстрое, по сравнению с охлаждением в печи, что не способствует дегазации по водороду.

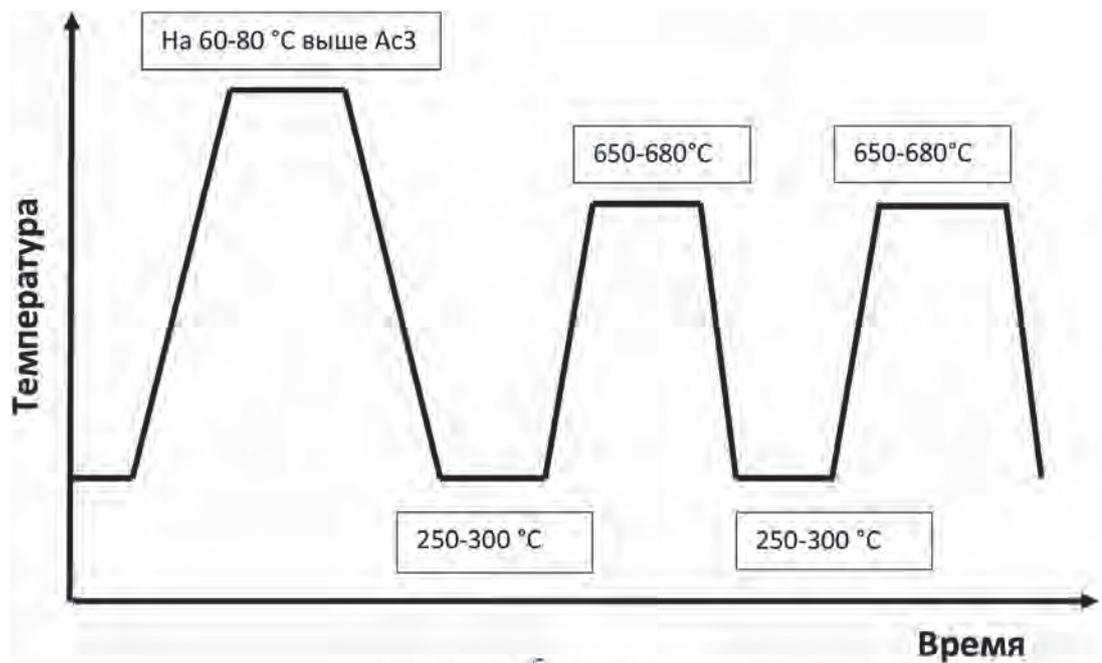
- 3) Заготовки сталей мартенситного класса и других легированных сталей, в которых аустенит сравнительно устойчив в области температур $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, после прокатки иликовки охлаждают на воздухе или даже в масле до $150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, немедленно нагревают до температуры на $20\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже точки A_{c1} , выдерживают при этой температуре и охлаждают на воздухе (Рисунок 1.6 а).

Анализ графика ПФО на Рисунке 1.6 а приводит к мысли о весьма нераациональной, с точки зрения дегазации по водороду, предложенной схеме по следующим причинам: неравномерность охлаждения на воздухе или в масле до температуры $150\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура металла может быть существенно занижена (особенно по поверхности) с получением мартенситной и бейнитной структуры, что дополнительно усиливает вероятность образования флокенов уже на этой стадии.

Поэтому выдержка при температуре на $20\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ниже A_{c1} уже может быть неэффективна и бесполезна, особенно в значительных сечениях.



а



б

Рисунок 1.6. Схема противфлокеной обработки по варианту 3 (а) и схема широко применяемого в настоящее время режима ПФО среднелегированных марок стали (б)

Дальнейшее развитие режимов ПФО привело к предложению режима на Рисунке 1.6 б, описываемого в общеизвестной литературе [36].

Продолжительность изотермических выдержек для этих вариантов термической обработки зависит от чувствительности стали к образованию флокенов, сечения заготовок и определяется экспериментально.

По данному графику и были в основном термообработаны поковки из штамповых сталей 56NiCrMoV7 и 5XHM на ООО «ОМЗ-Спецсталь» во время до начала проведения данной диссертационной работы. Наличие флокенов наблюдалось достаточно часто.

Анализ характера превращений аустенита стали типа 56NiCrMoV7 и 5XHM на этих этапах охлаждения показал достаточно большую долю превращений в бейнитной области и малую долю превращений в диффузионной области. Логическим завершением этого, в сочетании с другими металлургическими факторами, было повышенное содержание водорода в стали и, как итог, повышенная флокеночувствительность.

Следовательно, в ходе работы необходимо обратить внимание в том числе на совершенствование режимов ПФО для обеспечения снижения водорода в стали рассматриваемого состава при оптимальном временном параметре режима с точки зрения экономической эффективности.

1.4. Задачи исследования

Анализ литературных данных показывает, что существует достаточно большое количество теорий по механизмам и стадиям образования флокенов. Поэтому для эффективной борьбы с предотвращением данного вида дефектов необходим комплексный подход с рассмотрением всех ключевых этапов производства.

Для решения этой цели были поставлены следующие задачи данной работы:

- на основе металлографических исследований дефектных заготовок по ультразвуковому контролю из-за наличия флокенов, провести анализ и установить механизмы и факторы определяющие их образования в стали. Определить безопасные концентрации водорода в поковках;
- выполнить анализ существующей технологии производства штамповых сталей и определить ключевые условия и параметры при которых начинается зарождение и развитие дефекта;
- разработать модель по оценке изменения содержания водорода по ходу технологического процесса, в слитках после кристаллизации, нагрева под ковку,ковки, перед и после ПФО;

- рассмотреть влияние формы и состава включений на их участие как коллектора, место зародыша возникновения флокенов, а также разработать технологические приемы, позволяющие минимизировать или исключить их влияние;
- обосновать принципиальные положения по выбору рациональной схемы выплавки, разливки,ковки и ПФО;
- изучить возможности усиления влияния фазовых превращений, происходящих при предварительной термической обработки на удаление и выход водорода из металла;
- провести комплекс исследований по обоснованию температурно-кинетических условий превращения аустенита в диффузионной области;
- провести анализ структурных превращений в ходе диффузионных превращений при моделировании процессов нагрева и охлаждения на различных этапах термической обработки на стадии ПФО;
- выполнить комплексное моделирование режима ПФО и исследование микроструктуры;
- выполнить расчетное моделирование содержания водорода в поковках при различных вариантах концентрации водорода, особенностей кинетики диффузии водорода при оптимальных температурно-временных параметрах ПФО на основных этапах;
- разработать сквозную ресурсосберегающую технологию гарантирующую отсутствие дефектов в виде флокенов в стали.

Глава 2

Материал и методика проведения экспериментальных исследований

2.1. Материал для исследований

Работа выполнялась для заготовок, производимых на ООО «ОМЗ-Спецсталь» и предназначенных для штамповой оснастки при изготовлении элементов шассийной группы самолетов Boeing и Airbus на АО «ВСМПО-АВИСМА». Основные этапы технологических процессов и оборудования, применяемых на ООО «ОМЗ-Спецсталь», отражены мною в [25, 68].

Для данных заготовок установлены достаточно жесткие требования по металлургическому качеству. Химический состав сталей и требования по неметаллическим включениям и ультразвуковому контролю представлены в Таблицах 2.1–2.4.

Минимально допустимый уровень включений определенный по методу А ASTM E45 (мм при 100х) должен составлять не более 2. Исследуется образец площадью 160 мм² (поле 0,5 мм² — образец квадрат со стороной 0,71 мм).

При ультразвуковом контроле заготовка должна соответствовать классу качества не ниже 3. Данные требования аналогичны требованиям к заготовкам для изготовления роторов для турбинных установок.

Таблица 2.1

Химический состав стали 1.2714/56NiCrMoV7 по Din 17350–1980 (EN4957–2001)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V
0,5–0,6	0,1–0,4	0,6–0,9	0,03	0,03	0,8–1,2	1,6–1,8	0,35–0,55	0,05–0,015

Таблица 2.2

Химический состав стали 5ХНМ по ГОСТ 5950-2000

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V
0,5–0,6	0,1–0,4	0,5–0,8	0,03	0,03	0,5–0,8	1,4–1,8	0,15–0,30	0,05–0,015

Таблица 2.3

Требования по неметаллическим включениям по методу А по ASTM E45

Балл/Тип	A	B	C	D
0,5	3,7	1,7	1,8	1
1,0	12,7	7,7	7,6	4
1,5	26,1	18,4	17,6	9
2,0	43,6	34,3	32	16
5,0	223	247	216	100

Таблица 2.4

Требования к ультразвуковому контролю по EN 10228–3

Класс качества	1	2	3	4
Фиксируемый диаметр, мм ²	—	> 5	> 3	> 2
Допустимый диаметр, мм ²	—	≤ 8	≤ 5	≤ 3
Допустимое количество несплошностей	—	≤ 5	≤ 3	≤ 2

На Рисунке 2.1 представлена термокинетическая диаграмма (ТКД) для стали 56CrNiMoV7 [39].

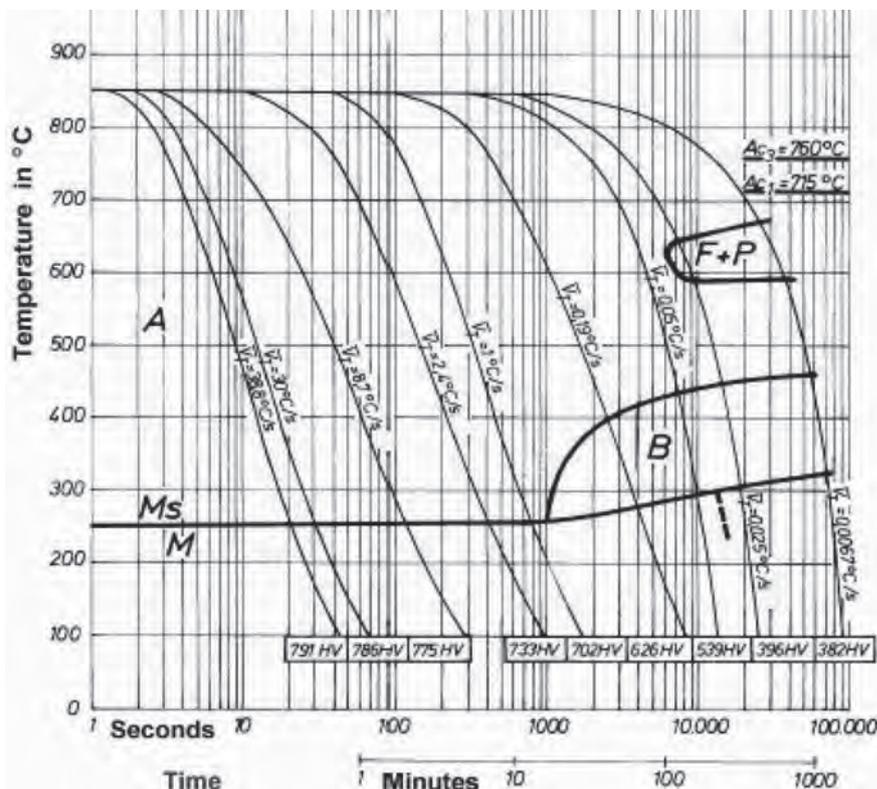


Рисунок 2.1. ТКД 56NiCrMoV7

Из представленных данных видно, что в зависимости от условий охлаждения аустенита в исследуемом материале можно получить ферритно-перлитное, бейнитное, а также мартенситное превращения. Это может приводить к получению неоднородной структуры, неравномерности свойств и напряжениям в заготовке. Поэтому одной из целевых задач данного исследования является определение оптимального режима термической обработки, позволяющего обеспечивать ферритно-перлитную мелкозернистую структуру на стадии предварительной термической обработки.

2.2. Определение содержания водорода в жидкой стали

С целью определения изменения содержания водорода в жидкой стали по ходу технологического процесса внепечной обработки и разлива стали использовали анализаторы растворенного в жидких металлах водорода Hydris фирмы Heraeus Electro-Nite. Принцип действия анализатора основан на определении содержания в газе-носителе водорода, находящегося в равновесии с водородом, растворенным в расплавленном металле. Для этого газ-носитель азот многократно пропускают через жидкий анализируемый металл до достижения равновесного содержания водорода. Содержание водорода в газе-носителе измеряют детектором по теплопроводности. Критерием достижения равновесия является постоянство содержания водорода в газе-носителе. Массовую долю водорода в расплаве рассчитывают по закону Сиверта.

В состав анализаторов входят процессорный и пневматический блоки, соединенные кабелем интерфейса, пневматический жезл для ввода зондов «Hydris» в жидкий металл и пневматический кабель, соединяющий пневматический блок с пневматическим жезлом. Пневматический блок состоит из наноса с системой клапанов, обеспечивающих циркуляцию газа-носителя через анализируемый жидкий металл, детектора по теплопроводности, датчиков давления и вспомогательных систем, обеспечивающих нормальное функционирование пневматического блока и контроль за его работой. Процессорный блок предназначен для управления пневматическим блоком, приема и обработки первичных сигналов, поступающих с детектора по теплопроводности, вывода на экран и на последовательный интерфейс полной информации о выполненном измере-

нии. Пневматический блок предназначен для ввода зондов «HydriS» в жидкий металл и обеспечивает подачу газа-носителя через зонд «HydriS» в ванну, улавливание прошедшего через нее газа-носителя и подачу его обратно в пневматический блок для анализа и затем в расплав. Анализаторы комплектуются баллонами с газом-носителем и с градуировочной смесью водорода в азоте. Общее время измерения составляет 40–60 с в зависимости от содержания водорода в стали. На Рисунке 2.2 представлена принципиальная схема анализатора.

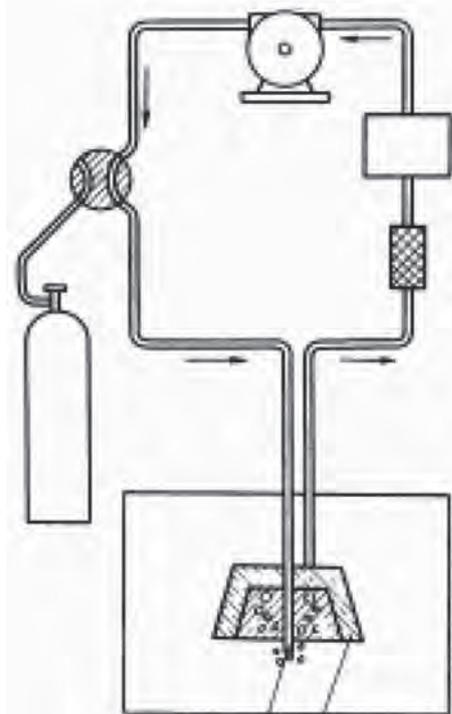


Рисунок 2.2. Принципиальная схема анализатора содержания водорода HydriS

Результаты измерения хранятся в памяти микропроцессора и могут быть выведены по требованию на принтер или переданы в ЭВМ более высокого уровня.

Так как теплопроводность водорода намного больше, чем других присутствующих в жидкой стали газов, измерения отличаются повышенной точностью.

2.3. Оценка макроструктуры образцов

Изучение макроструктуры металла осуществлялось на макрошлифах, вырезанных механическим путем через все сечение пробы и изготовленных в плоскости, пересекающей дефектную зону в поперечном и продольном направлении относительно продольной оси поковки. Для исследования характера

распределения сульфидных включений в металле с нетравленной поверхности поперечного макрошлифа снимался серный отпечаток по методу Баумана. Изучение серного отпечатка позволяет определить равномерность распределения сульфидов и наличие больших скоплений сульфидов.

Макроструктура металла выявлялась путем травления макрошлифов в 15 % водном растворе надсернистого аммония. Оценку развития дефекта макроструктуры проводили по шкале № 1А ГОСТ 10243-75.

2.4. Оценка микроструктуры образцов

Микроструктурный анализ исследуемого металла выполняли с помощью микроскопа «Olympus». Изучению подвергалась поверхность микрошлифов, вырезанных и изготовленных из дефектных мест. Микроструктура металла выявлялась химическим травлением шлифов в 4 % спиртовом растворе азотной кислоты. Величина зерна оценивалась по ГОСТ 5639-82. Фрактографические исследования изломов проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа «VEGA II LMU» фирмы «TESCAN».

2.5. Методика проведения исследований неметаллических включений в образцах

Перед проведением металлографических исследований образцы проходили несколько этапов шлифоподготовки, которые выбираются в соответствии с особенностями материала образцов. Этапы шлифоподготовки включали в себя:

- 1) вырезку образцов на отрезном станке BUEHLER Delta Abrasimet Cutter с помощью абразивного круга типа НН для металлических материалов и сталей твердостью 50–60 HRC при постоянном водном охлаждении;
- 2) горячую запрессовку в фенольной смоле в автоматическом прессе BUEHLER SimpliMet 1000;
- 3) шлифовку и полировку на станке BUEHLER Phoenix 4000 с использованием следующих расходных материалов: шлифовальных бумаг Buehler PlanarMet, Buehler CarbiMet № 240 и 600; полировальных тканей с алмазными пастами Metadi с размером частиц 6 мкм и 3 мкм и суспензией MasterPrep 0,05 мкм.

Комбинированием тканей, скоростей вращения полировального круга, давлений на образцы и длительностей этапов полировки достигалось оптимальное качество шлифа, которое заключалось в отсутствии царапин, рельефа поверхности, выкрошившихся включений, налипшей на включения полировальной суспензии.

В ходе работы оценивали на нетравленных шлифах содержание оксидных и сульфидных неметаллических включений в соответствии со стандартом ASTM E 1245, а также сульфидные, оксидные неметаллические включения и оксикарбонитриды титана в соответствии со стандартом ГОСТ 1778-70 (Ш6).

Для выявления зеренной структуры проводили травление 4 % спиртовым раствором азотной кислоты, а также реактивом Маршалла. Оценку проводили методом секущих концентрических окружностей, в соответствии со стандартом ГОСТ 5639, а также назначали балл, сравнивая с эталонными шкалами по ГОСТ 8233 (шкала 3).

Количественный анализ микроструктуры проводился с использованием моторизованного оптического микроскопа Zeiss Axiovert 200 MAT оснащенным анализатором изображений Thixomet. Pro, который разработали сотрудники кафедры «Металлургические технологии» СПбГПУ.

Возможность наблюдения сколь угодно большой площади изучаемой поверхности образца с высоким разрешением при панорамных исследованиях является одним из основных преимуществ анализатора изображения Thixomet. Pro. Панорама формируется склеиванием «на лету» смежных полей зрения: пока предметный столик микроскопа перемещается на очередное смежное поле зрения, предыдущее поле «пиксель в пиксель» прецизионно стыкуется к полю, захваченному накануне.

Микрорентгеноспектральные исследования химического состава неметаллических включений проводили на растровом электронном микроскопе ZEISS SUPRA 55VP, а также с использованием электронного микроскопа с автоматическим анализом частиц Aspex MQA/AFA. Электронный микроскоп Aspex MQA/AFA построен на базе РЭМ FEI-Aspex Explorer с термоионным вольфрамовым катодом и безазотного (SDD) спектрометра SGX. Автоматический анализ частиц дает важную информацию о химическом составе, количестве, размере и характере распределения неметаллических включений в стали. По сравнению с единичными измерениями отдельных включений, сделанными «вручную»,

автоматический анализ частиц позволяет исследовать массивы данных, содержащих эти количественные характеристики для сотен или тысяч включений для каждого образца.

Растровый электронный микроскоп ZEISS SUPRA 55VP снабжен системой компьютерного контроля сканирования электронным пучком и цифровой регистрацией сигналов и изображения, рентгеноспектральный микроанализатор INCA WAVE и INCA X-MAX. Получение изображения поверхности в режиме растровой электронной микроскопии (во вторичных и обратноотраженных электронах). Технические характеристики микроскопа следующие: ускоряющее напряжение составляет до 40 кВ; токи пучка находятся в диапазоне 10^{-6} – 10^{-12} А; диаметр электронного зонда — 3 нм; диапазон увеличения до 1 000 000 крат.

Возможностью используемого метода рентгеноспектрального микроанализатор INCA WAVE (Oxford Instrument, Англия) являются качественный и количественный анализ состава материала в микрообъеме порядка 1–3 мкм на все элементы таблицы Менделеева, начиная с бора; предел обнаружения для элементов, начиная с натрия, составляет порядка 0,01 масс. %, для легких элементов порядка процента; определение состава тонких пленок с толщиной от 50 нм; получение распределения элементов по поверхности неоднородных по составу образцов. Технические характеристики INCA WAVE следующие: диаметр первичного электронного пучка — 0,1–0,5 мкм; энергия электронов от 1,5 до 50 кэВ; локальность метода — 1–3 мкм³, в зависимости от материала и энергии электронного пучка; прибор снабжен спектрометрами с волновой дисперсией (4 кристалла) и энергодисперсией.

2.6. Методика проведения дилатометрических исследований

Дилатометрический метод основан на изменении удлинения испытываемого образца в зависимости от температуры с учетом нелинейных изменений этих характеристик при прохождении фазовых (полиморфных) превращений, свойственных стали. В качестве характеристики теплового расширения принят коэффициент теплового расширения, выражающий относительное изменение линейных размеров или объема тела при изменении температуры на один градус температурной шкалы.

В работе для исследования превращений использовались дилатометры DIL 402C (Netsch) и DIL 805A/D (TA Instruments). За счет высокой чувствительности приборов при записи диаграммы «Т— Δl » наглядно видны все превращения при нагреве и охлаждении. Специальный высокоскоростной дилатометр DIL 805A/D обеспечивает исследование в широком диапазоне температур от минус 150 до 1500 °С, обладает гибкой возможностью точной регулировки скорости нагрева и охлаждения, при этом максимальная скорость нагрева составляет 4000 °С/с, а охлаждения 2500 °С/с. Для нагрева образцов в атмосфере инертного газа, воздушной среде и вакууме используется высокочастотная печь. На основе серии исследований могут быть построены термокинетические и изотермические диаграммы превращения аустенита исследуемых сталей.

Для исследований использовали цилиндрические образцы длиной 10 мм и диаметром 5 мм.

В настоящее время не существует единой методики определения по дилатограммам температур фазовых превращений. Графическое определение температуры фазовых превращений предполагает выполнение трех операций:

- установления на кривой теплового расширения точек начала и конца превращения;
- проецирования этих точек на температурную шкалу;
- установления величины температуры.

Наиболее важной является операция установления на кривой расширения точек, характеризующих начало и конец превращения. Температуру начала фазового перехода феррита в аустенит A_{c1} определяют следующим образом:

- если предшествующая началу превращения часть кривой прямолинейна, то за A_{c1} принимают точку, соответствующую началу отклонения кривой от прямолинейного хода;
- если прямолинейного участка не существует или же радиус закругления вблизи точки A_{c1} велик, то за A_{c1} принимают точку касания дилатометрической кривой и прямой, проведенной под определенным углом к прямой, характеризующей в данных координатах расширения феррита.

За температуру окончания перехода феррита в аустенит принимают следующие точки:

- выхода кривой расширения на прямолинейный участок после окончания— превращения;
- касания кривой расширения и горизонтальной прямой, если только последняя не пересекает кривую;
- пересечения касательных к кривой до и после закругления;
- пересечения дилатометрической кривой с биссектрисой угла, образованного двумя касательными;
- максимума и минимума функции, представленной экспериментальной кривой в косоугольной системе координат, образованной линией расширения эталона и образца.

Таким образом, основными задачами дилатометрии является:

- исследование параметров, характеризующих тепловое расширение материалов при различных температурах;
- исследование превращений в материалах в процессе их нагрева, охлаждения и при изотермических выдержках.

Выводы к главе

1. Работа выполнена с использованием современного исследовательского оборудования, программных средств и постановки как лабораторных, так и промышленных экспериментов.

2. Использование современного исследовательского оборудования, такого как микроскоп Olympus, электронный микроскоп VEGA II LMU фирмы «TESCAN», анализатор изображения Thixomet.Pro, микроскоп ZEISS SUPRA 55VP, электронный микроскоп с автоматическим анализом частиц ASPEX MQA/AFA и дилатометры DIL 402C (Netsch) и DIL 805A/D (TA Instruments), позволило провести достаточно разносторонние и глубокие исследования изучаемой проблемы.

Глава 3

Анализ металлографических исследований и установление механизмов образования флокенов

3.1. Результаты металлографических исследований

С целью определения механизмов образования флокенов в стали был проведен анализ причин их образования на базе металлографических исследований дефектных заготовок полученных при производстве валов и плит из сталей 5ХНМ и 56NiCrMoV7. Всего с 2008 по 2017 год было проведено 15 исследований забракованных заготовок. Забракованные заготовки изготавливались из слитков от 21 до 87 т разливка которых производилась как в сифонные, так и в вакуумные слитки. Характерное расположение дефектов представлено на Рисунке 3.1 и Таблице 3.1.

Следует отметить, что исходное содержание водорода в жидкой стали и в исследуемых образцах не превышало 1,5 ppm, что является достаточно низким уровнем (Рисунок 3.2), и по мнению ряда авторов [5, 47, 55–57, 84, 98] такие концентрации водорода не могут приводить к образованию дефектов в стали.

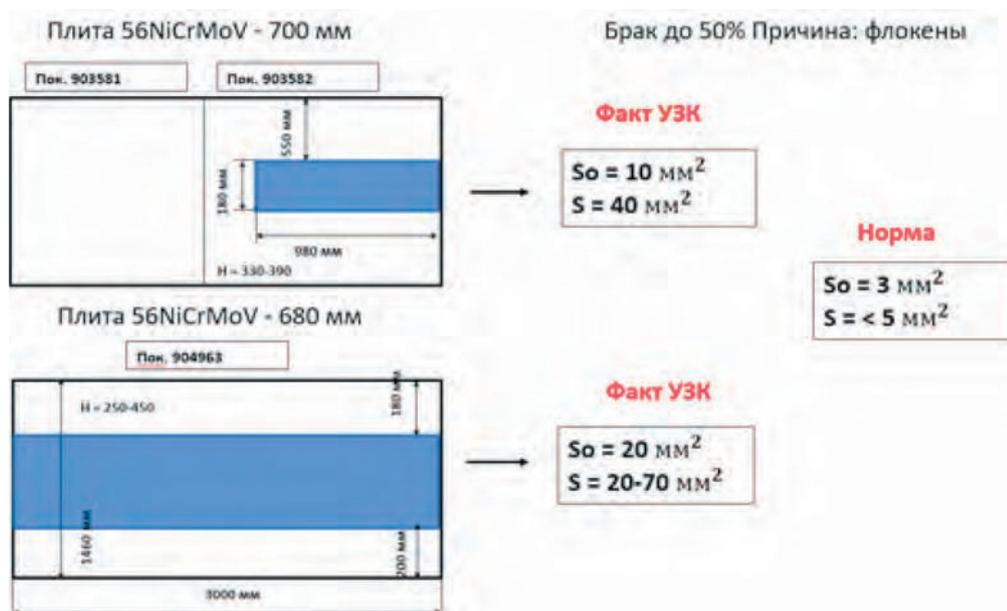
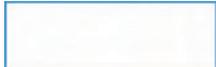
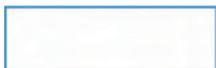
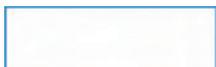
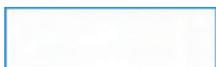
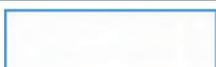
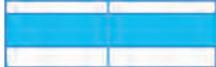


Рисунок 3.1. Характерное расположение дефектов в виде флокенов

Расположение дефектов ультразвукового контроля (УЗК)
и содержание водорода в жидкой стали на стали 56NiCrMoV7

№ плавки № поковки	Масса слитка, т	Содержание водорода в жидкой стали, ppm	Время передачи послековки в печь, мин	Расположение дефектной области при УЗК 
187945-1, 903468	78,0 (сифонный)	0,5	55	
187951-1, 903471	78,0 (сифонный)	0,9	50	
187961-1, 903479	63,0 (сифонный)	1,1	35	
187948-1, 903470	105,7 (верховой вакуумный)	0,5	33	
187952-1, 903472	114,9 (верховой вакуумный)	0,6	115	
100177-1, 903476	87,6 (верховой вакуумный)	1,4	45	
197554-1, 903531	80,6 (верховой вакуумный)	0,5	20	
197552-1, 903530	87,6 (верховой вакуумный)	0,6	25	
100244-1, 903532	63,7 (верховой вакуумный)	0,8	27	
100239-1, 903533	114,9 (верховой вакуумный)	0,7	20	
188047-1, 903581, 903582	80,6 (верховой вакуумный)	0,6	35	
197634-1, 903601, 903602	87,6 (верховой вакуумный)	0,6	30	
197635-1, 903603, 903604	87,6 (верховой вакуумный)	0,8	10	

Определение содержания водорода в жидкой стали производили прибором Hidrys перед разливкой металла в слитки. Содержание водорода в исследуемых заготовках определялось на стандартных образцах диаметром 6 мм, вырезанных из дефектной зоны. Определение содержания водорода проводилось на анализаторе «RH-402» фирмы «LECO».



Рисунок 3.2. Содержание водорода в жидкой стали и в поковке в зоне дефекта: ряд 1 — содержание водорода в жидкой стали; ряд 2 — содержание водорода в зоне дефекта

Весогабаритные размеры и марки стали исследованных заготовок представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2

Весогабаритные размеры и марки стали исследованных заготовок

№ Плавки	№ Поковки	Тип заготовки	Габаритные размеры заготовки	Сталь
193385-2	112104	Вал	диаметр 400 мм, длина 5450 мм	56NiCrMoV7
193385-2-4	112100	Вал	диаметр 400 мм, длина 5450 мм	56NiCrMoV7
184229-1	114521	Вал	диаметр 745 мм, длина 4550 мм	56NiCrMoV7
184229-2	114520	Вал	диаметр 745 мм, длина 4550 мм	56NiCrMoV7
194179-1	802836	Вал	диаметр 1051 мм, длина 3329 мм	56NiCrMoV7
184766-2	803155	Вал	диаметр 852 мм	56NiCrMoV7
184849-2	116544	Вал	диаметр 800 мм, длина 4350 мм	56NiCrMoV7
100144-1-1,	903747	Плита	толщина 700 мм	56NiCrMoV7
197635-1-2	903604	Плита	толщина 745 мм	56NiCrMoV7
180047-1-2	903582	Плита	толщина 700 мм	56NiCrMoV7
101693	904963	Плита	толщина 680 × 1460 × 3000 мм	56NiCrMoV7
102327-3	805900	Плита	толщина 580 мм	5XHM
189353	805908	Плита	толщина 580 мм	5XHM
102580-1-1	905694	Плита	толщина 855 мм	5XHM
102806-1-1	905843	Плита	толщина 610 мм	56NiCrMoV7

Результаты проведенных исследований с выделением механизмов и факторов, приводящих к дефектам, представлены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3

Механизмы и факторы, приводящие к дефектам типа флокены

№ плавки № поковки	Размер зерна	Наличие включений (тип) / Размер	Механизм образования	Стадия образования	Причина образования
1	2	3	4	5	6
193385-2, 112104	G3, G4	CaO · 6Al ₂ O ₃ , MgO · Al ₂ O ₃ , CaO · 2Al ₂ O ₃ , MnO, SiO ₂ / 50 мкм	Хрупкое разрушение по внутризеренному механизму	В процессе деформации (ковки)	Наличие крупных неметаллических включений, которые в качестве концентраторов напряжений привели к образованию внутренних трещин
193385-2-4, 112100	G8, G5	CaO · 6Al ₂ O ₃ , MgO · Al ₂ O ₃ , CaO · 2Al ₂ O ₃ , MnO, SiO ₂ / 5–25 мкм	Хрупкое разрушение по внутризеренному механизму	После высоко- температурного нагрева на ПФО	Наличие крупных неметаллических включений, которые в качестве концентраторов напряжений привели к образованию внутренних трещин. Так же внутренние трещины могли образоваться из-за подстуживания до 570–580 °С послековки из-за наличия структурной и химической неоднородности
184229-1, 114521	G3	Нет крупных включений	Хрупкое разрушение по внутризеренному механизму	До высокотемпературного нагрева, до ПФО	Структурные превращения. 3 часа «копежа» перед ПФО
184229-2, 114520	G3	Нет крупных включений	Хрупкое разрушение по внутризеренному механизму	До высокотемпературного нагрева, до ПФО	Структурные превращения. 3 часа копежа перед ПФО
194179-1, 802836	G8, G5	MnS	Разрушение по дефекту макроструктуры — осевая пористость	После ПФО	Недостаточная степень проработки внутренней структуры
184849-2, 116544	G7, G9	NbC, VC, MoC, TiC / 50 мкм	Слияние микрофлокенов по внутризеренному механизму в процессе деформации. Разрушение из-за наличия межкристаллитных несплошностей	В процессе деформации (ковки)	Наличие коллекторов для водорода в виде межкристаллитных несплошностей. Замечания по ковке: нахождение на воздухе в течение 1 часа перед ПФО. Наличие примеси Sn — 0,0063 %. Недостаточный уков на отдельных на растяжение (выносах 1,4–1,9)
197635-1-2, 903604	G7, G5	MnS	Слияние микрофлокенов с образованием трещины. Коллектором послужили сульфиды марганца. Межзеренный механизм разрушения	После ПФО	Неоптимальный режим ПФО

1	2	3	4	5	6
188047-1-2, 903582	G7, G5	MnS	Слияние микрофлокенов с образованием трещины. Коллектором послужили сульфиды марганца. Межзеренный механизм разрушения	После ПФО	Неоптимальный режим ПФО
101693, 904963	G6, G7, G8	NbC, VC, MoC, TiC	Коллектором послужили несплошности вызванные межкристаллитным разрушением и трещинами с присутствием карбидов	После ПФО	Неоптимальный режим ПФО. Неполные процессы ПФО — структура зернистый, пластинчатый перлит, участок с бейнитом
102580-1-1., 905694	G6	TiS, TiN, TiC	Коллектором послужили сульфиды титана. Межзеренный механизм разрушения	После ПФО	Наличие крупных карбидов и сульфидов
102806-1-1., 905843	G6	MnS, TiC, TiN, VC, VN, MgO · Al ₂ O ₃ , CaO · 6Al ₂ O ₃	Коллектором послужили сульфиды и карбонитриды. Межзеренный механизм разрушения	После ПФО	Отмечена значительная скорость охлаждения после ПФО. В первый час до 396 °С. Присутствует бейнитная структура

На основании полученных данных можно выделить следующие механизмы образования микронесплошностей, коллекторов для водорода с последующим формированием в них флокенов, приводящих к дефектам ультразвукового контроля в поковках сталей 56NiCrMoV7 и 5XHM:

- внутризеренное хрупкое разрушение;
- межзеренное разрушение;
- разрушение по границам наследственной структуры слитка дендритов.

3.2. Внутризеренный хрупкий механизм разрушения

3.2.1. Внутризеренный механизм при наличии крупных неметаллических включений

Анализ металлографических исследований показал, что данный вид разрушения, приводящий в итоге к образованию флокенов наблюдается при следующих обстоятельствах.

При наличии крупных неметаллических включений (размером до 50 мкм) состава CaO · 6Al₂O₃, MgO · Al₂O₃, CaO · 2Al₂O₃, MnO, SiO₂, и крупным размером

зерна от 3 до 5 балла. Как правило, возникновение данного типа дефекта происходит в процессе горячей деформации (ковки). Так, при исследовании дефектного образца плавки 193385-2 (поковка) было выявлено, что разрушение развивалось по хрупкому внутризеренному механизму. Размер фасеток скола составляет 50–200 мкм (Рисунок 3.3 *а, б*). Следует отметить большое количество вторичных трещин размером до 100 мкм.

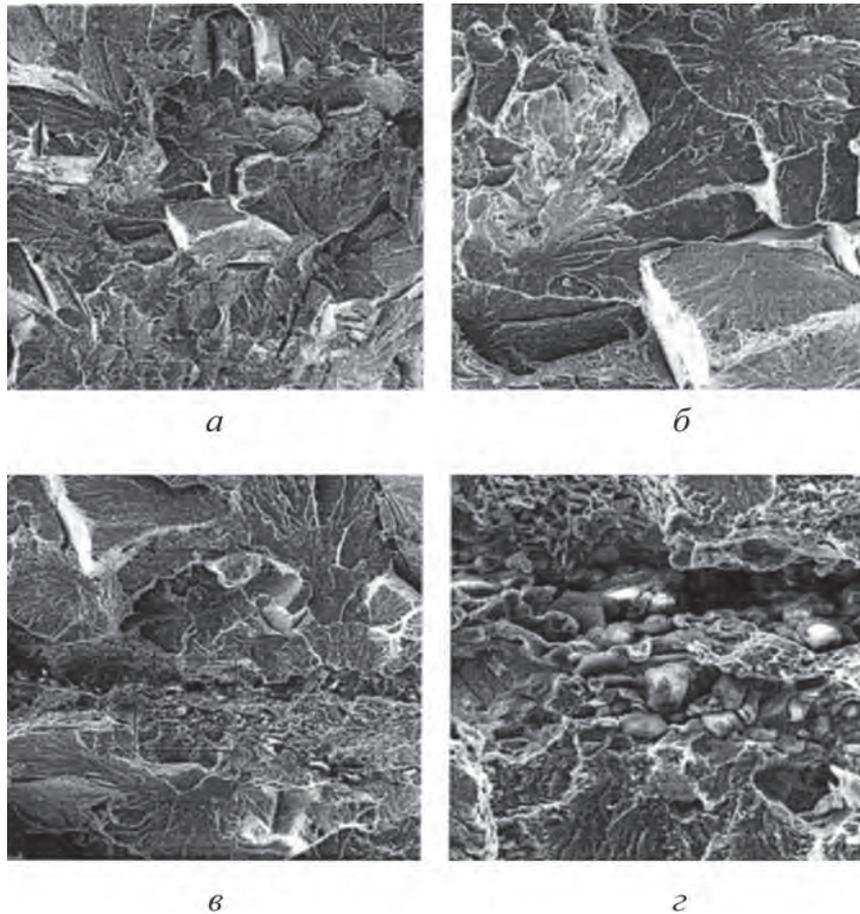


Рисунок 3.3. Микрофрактограммы разрывного образца: *а), б)* хрупкое внутризеренное разрушение; *в), г)* скопление оксидов (алюминатов) внутри внутризеренного разрушения

На поверхности излома выявлено протяженное скопление оксидов (алюминатов) длиной 600 мкм с размером включений 10 мкм (Рисунок 3.3 *в, г*).

В данном случае развивается следующий механизм: при горячей деформации из-за наличия крупных неметаллических включений происходит разрушение зерен с образованием зародышей трещин, с последующим накоплением водорода в образовавшихся коллекторах и далее идет развитие дефекта.

Для исключения образования данного типа дефектов необходим комплекс мероприятий по снижению загрязненности металла неметаллическими включениями на основе алюминатов.

Это может быть достигнуто за счет управления процессами легирования, раскисления, модифицирования. В связи с этим в Главе 5 будут представлены результаты исследований по формированию включений в зависимости от варианта раскисления и модифицирования и выбрана на их базе наиболее оптимальная схема.

3.3. Межзеренное разрушение

Исследования следующей группы заготовок выявили возможность межзеренного механизма формирования дефектов. В местах возникновения и развития дефектов в основном были обнаружены чистые сульфиды марганца, карбонитриды ванадия, титана и карбиды молибдена и ниобия.

3.3.1. Межзеренный механизм из-за наличия возникающих напряжений и высокого содержания водорода

Исследования показали, что при отсутствии крупных неметаллических включений, но при наличии крупного зерна и относительно высокого содержания

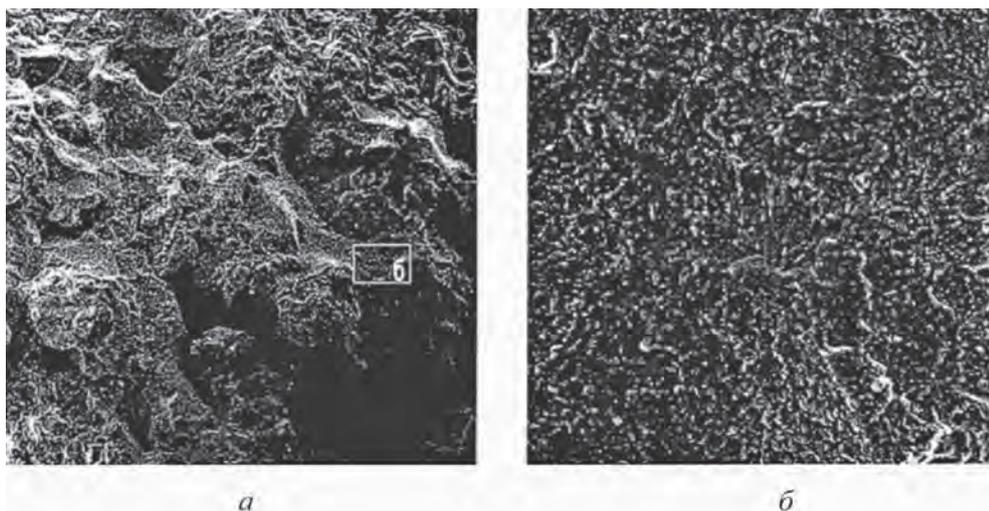


Рисунок 3.4. Образец с межзеренным разрушением при отсутствии загрязненности металла неметаллическими включениями: *а*) трещина-несплошность, образовавшаяся по хрупкому межзеренному разрушению; *б*) грань зерна со сглаженной поверхностью и сеткой границ зерен

водорода, напряженного состояния металла, вызванного температурно-деформационными воздействиями и структурными превращениями, могут создаваться благоприятные условия для формирования дефектов типа флокены. В образце плавки 184229 (поковка 114520) при отсутствии крупных неметаллических включений наблюдался также межзеренный механизм разрушения (Рисунок 3.4 *а, б*).

Особенностью данного металла является содержание водорода в жидкой стали 1,3 ppm и выдержкой поковки на воздухе перед ПФО в течение 3 часов с понижением температуры перед ПФО до 550 °С. Как будет показано в Главе 4, при концентрации водорода в жидкой стали на уровне 1,3 ppm имеются участки (в частности верх слитка), где концентрация водорода может быть в 2–2,5 раза выше. Поэтому необходимо обеспечивать содержание водорода перед разливкой в слитке не более чем 0,5 ppm.

3.3.2. Межзеренное разрушение по сульфиду марганца

Характерным представителем данного вида дефекта является образец, отобранный от поковки 903582 плавки 188047. При достаточно низком содержании водорода в жидком металле 0,8 ppm и зерне балла 5–7 на микрошлифах подтверждено наличие тонких извилистых трещин, которые классифицированы как флокены (Рисунок 3.5 *а, б* и Рисунок 3.6 *а–в*).

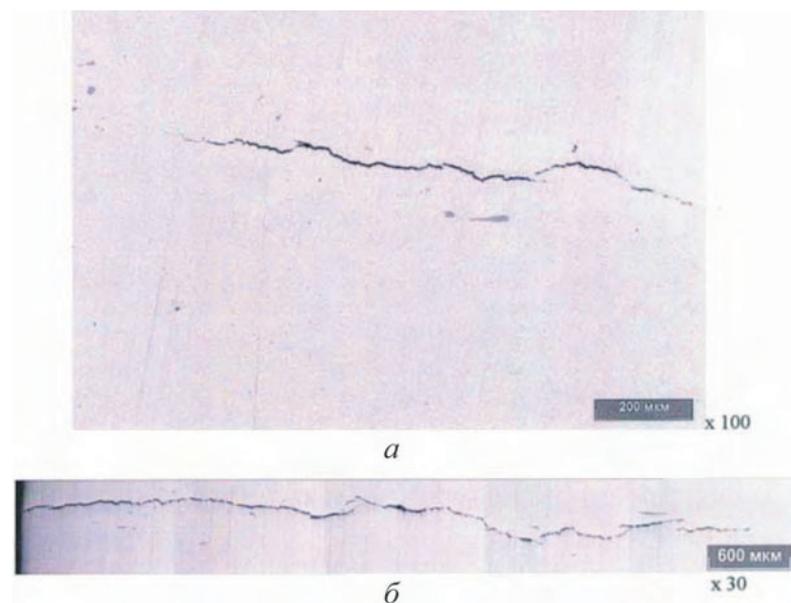


Рисунок 3.5. Дефект в виде извилистых трещин, классифицированных как флокены: *а*) поперечное направление; *б*) продольное направление

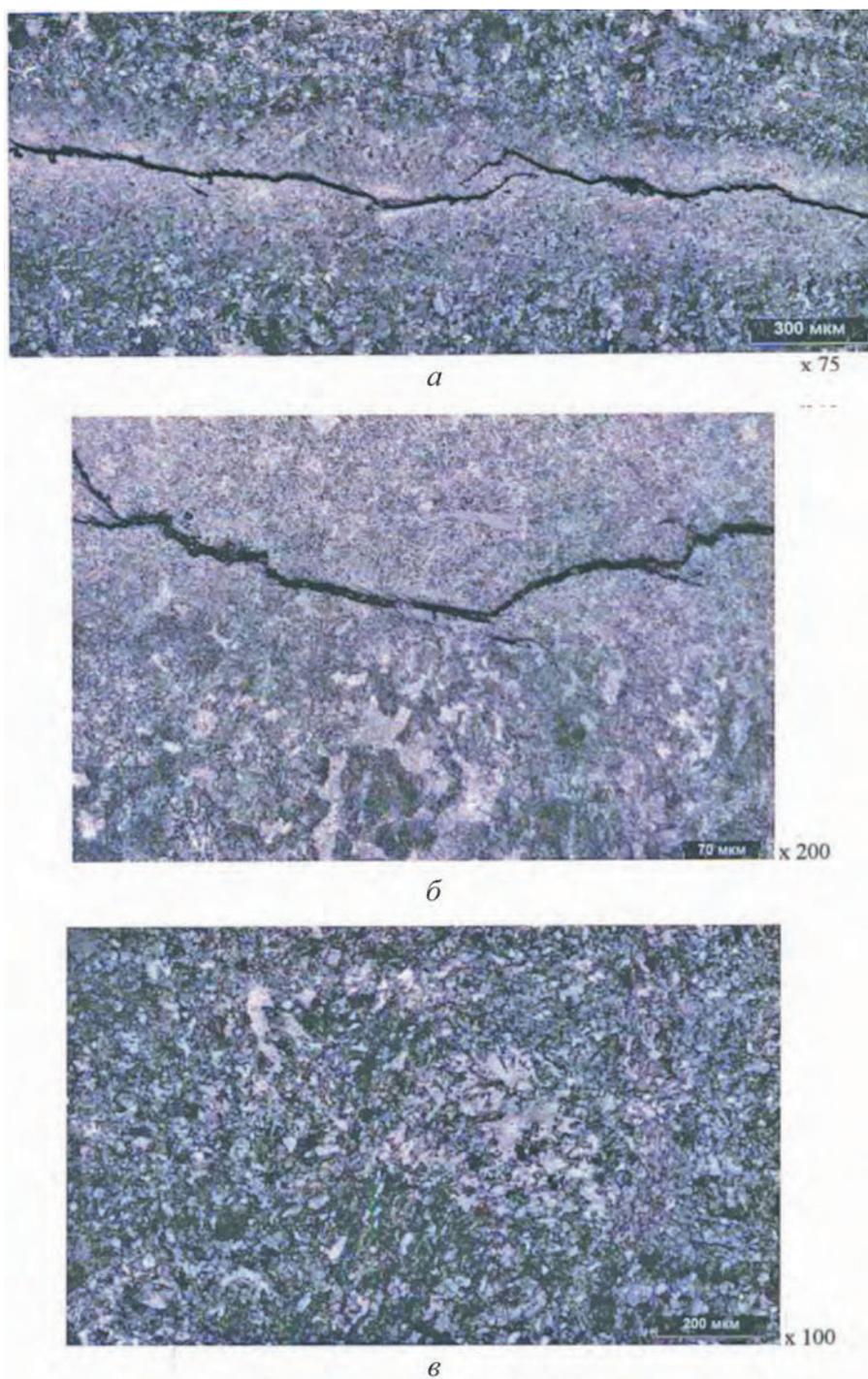


Рисунок 3.6. Микроструктура дефектного металла: а), б) микроструктура металла в зоне трещины; в) вне зоны дефекта

Протяженность трещин на поперечном микрошлифе до 5 мм, на продольном до 14 мм. В зоне распространения трещин, выявлены многочисленные сульфиды, которые расположены как в трещинах, так и вблизи них (Рисунок 3.6).

Анализ микроструктуры показывает, что на данной поковке помимо ферритно-перлитной смеси, присутствует бейнит, что говорит о не оптимальности режима предварительной термической обработки и возможных фазовых напряжениях.

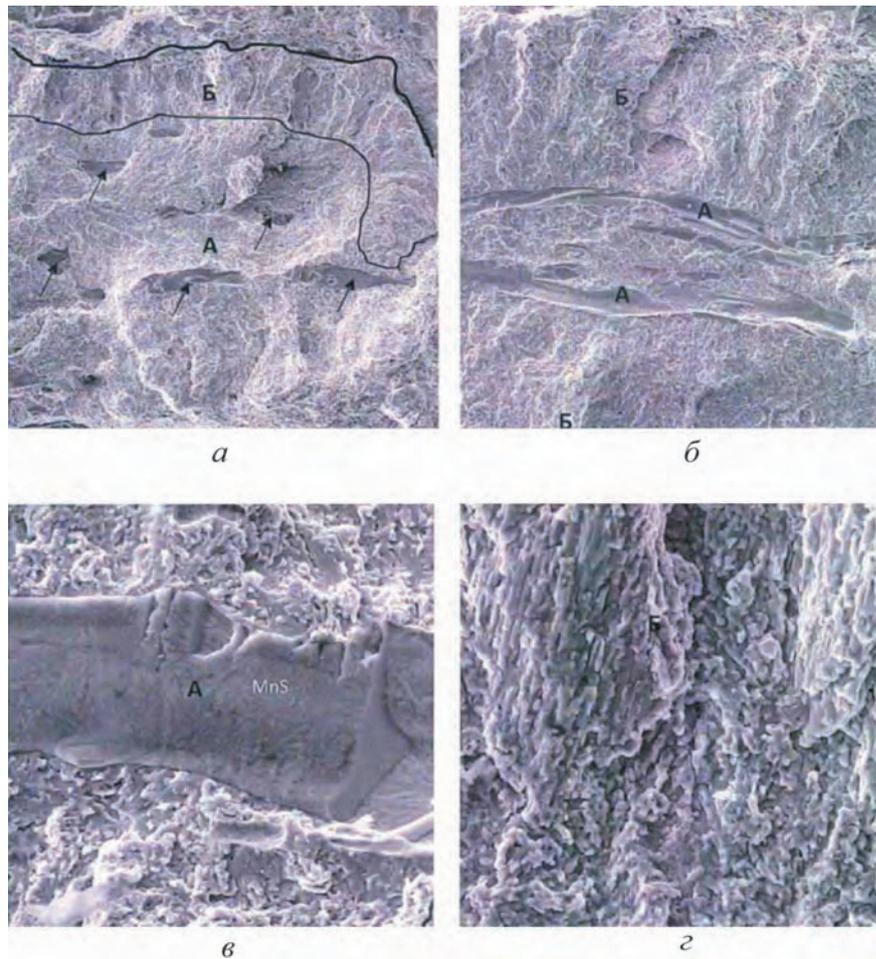


Рисунок 3.7. Фрактограммы поверхности разрушения излома (А — коллектор водорода — сульфиды марганца, Б — хрупкая радиально направленная трещина): а) фрагмент дефекта — трещины из слившихся микрофлокенов, стрелками показаны сульфиды марганца; б) фрагмент микрофлокена; в) коллектор водорода — сульфид марганца; г) хрупкая радиально-направленная трещина

Таким образом, при наличии крупных сульфидов марганца в металле (несмотря на низкое содержание водорода — 0,8 ppm, серы 0,007 %) возможно образование дефектов по межзеренному механизму (Рисунок 3.7). Ввиду того, что дефекты образовались после ПФО по стандартному режиму, можно сделать вывод, что режим не обеспечил удаление водорода из металла меньше критичного, а несплошности, образовавшиеся из-за наличия крупных сульфидов марганца, явились коллекторами для водорода. Кроме того, сформировалась не присущая для данной стали структура, состоящая из смеси бейнита и феррито-перлита.

В данном случае наиболее действенным способом по предотвращению образования дефектов будет являться разработка режимов ПФО, обеспечивающих максимально быстрое удаление водорода с образованием мелкодисперсной

ферритно-перлитной структуры. Направление уменьшения содержания серы с целью снижения сульфидов марганца может дать и отрицательный эффект, так как из-за наличия сверхчистых поверхностей контакта зерен будут отсутствовать «каналы» для выхода водорода, что подтверждается многочисленными случаями.

3.3.3. Межзеренное разрушение из-за наличия карбонитридов ванадия, титана

Исследование образцов дефектной заготовки с плавки 102806 (поковка 905843) стали 56NiCrMoV7 выявило дополнительный фактор, влияющий на образование флокенов. В данном случае повторяется ситуации, когда при достаточно низком содержание водорода в жидкой стали 0,8 ppm и достаточно небольшом размере зерен (6 балл) заготовка имеет брак УЗК по причине наличия флокенов. При исследовании микрошлифов после травления выявлена микроструктура отпущенного бейнита с примесью перлита. Величина зерна соответствует номеру G6 ГОСТ 5639-82, т. е. структура мелкозернистая (Рисунок 3.8). В целом микроструктура металла пробы характерна для стали марки 56NiCrMoV7 в состоянии после ПТО по стандартному режиму.

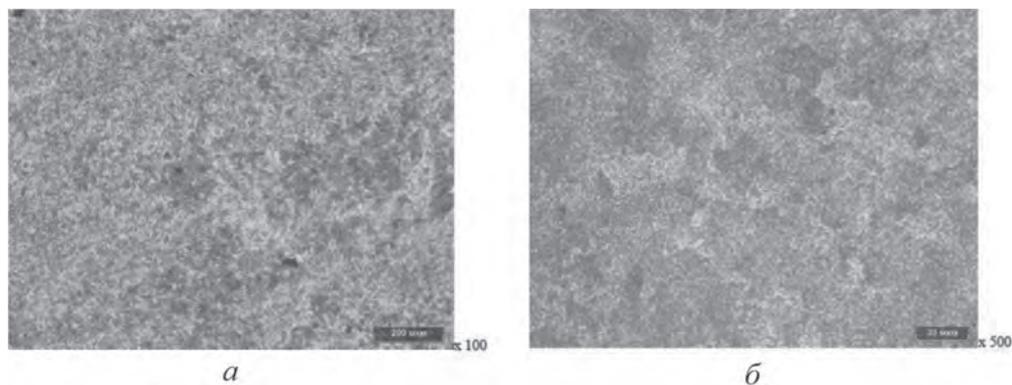


Рисунок 3.8. Микроструктура поковки металла при различном увеличении

При визуальном осмотре изломов, полученных раскрытием трещины, выявленной на макрошлифе (далее дефекта), установлено, что поверхность дефекта имеет размеры 12×4 мм, а сам дефект состоит из двух крупных слившихся флокенов (Рисунок 3.9). В дефекте видны рубцы хрупкого разрушения, расходящиеся от коллекторов, находящихся за линией реза. Большая часть поверхности дефекта покрыта продуктами коррозии, образовавшимися при травлении. При

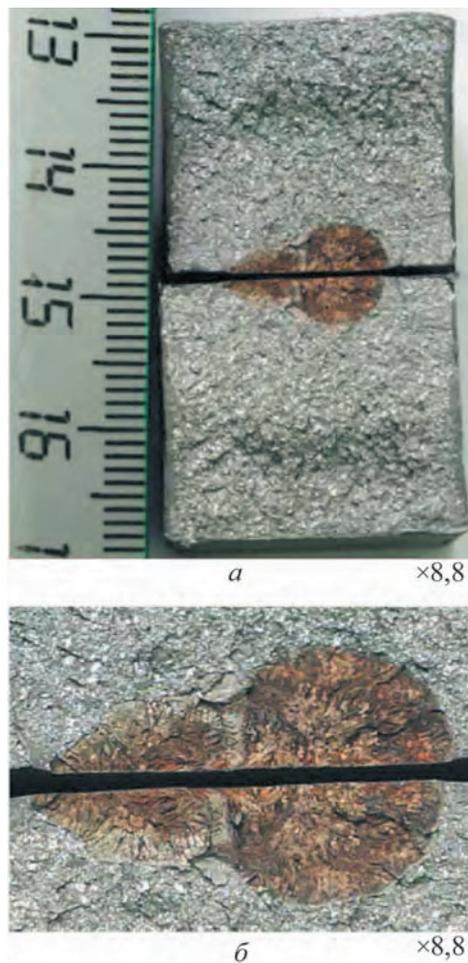


Рисунок 3.9. Фотографии сопряженных изломов, полученных раскрытием дефекта-трещины: *а*) общий вид; видны два слившихся флокена; *б*) тот же кадр при большем увеличении; видны рубцы, расходящиеся от коллекторов флокенов, находящихся за линией реза

микрофрактографическом анализе подтверждено, что дефект представляет собой трещину, состоящую из слившихся флокенов/микрофлокенов (Рисунки 3.10, 3.11). Большую часть дефекта занимает трещина в виде оторочки с рельефом хрупкого внутризеренного разрушения (Рисунки 3.10 б–г, 3.11 б–г), острый рельеф которой свидетельствует о том, что трещина образовалась после последнего высокотемпературного нагрева, т. е. после ПТО по стандартному режиму. Коллектором водорода послужили скопления сульфидов марганца (MnS) и карбонитридов титана и ванадия ($Ti, V)(C, N)$, содержащих 50–70 % Ti и 35–20 % V (Рисунки 3.11 б–г, 3.12).

РМА неметаллических включений, классифицированных при металлографическом исследовании как силикаты хрупкие и также выявленных в изломах (Рисунок 3.13), показал, что они состоят из:

- шпинели ($MgO \cdot Al_2O_3$), содержащей 15–24 % MgO , 75–83 % Al_2O_3 и до 3 % CaO ;

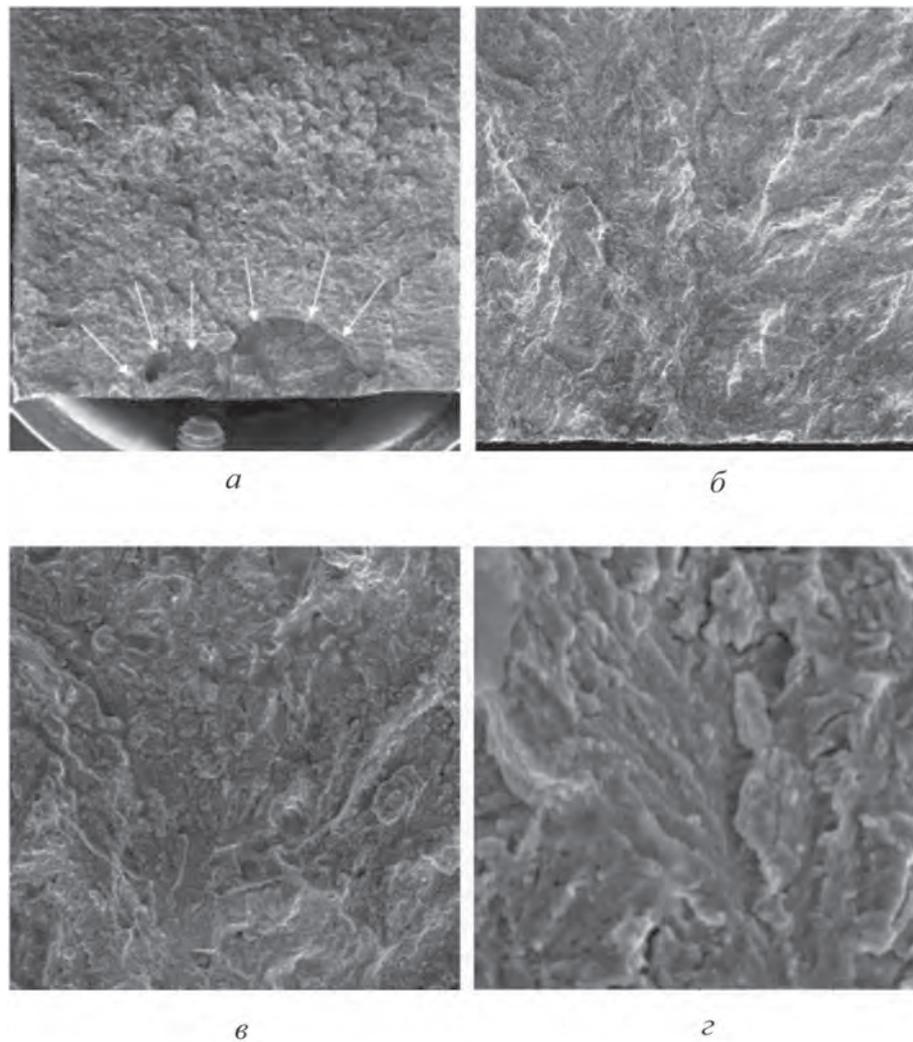


Рисунок 3.10. Фрактограммы изломов, полученных раскрытием дефекта: *а)* общий вид; стрелками показаны границы дефекта — трещины, состоящей из слившихся флокенов/микрофлокенов; *б)* рубцы хрупкого разрушения, расходящиеся от коллектора, находящегося за линией реза; *в)*, *г)* хрупкое внутризеренное разрушение с острым рельефом при разных увеличениях

- гексаалюмината кальция ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), содержащего 5–9 % CaO, 87–92 % Al_2O_3 и до 8 % MgO;
- небольшой доли сульфидов $(\text{Ca}, \text{Mn}) \cdot \text{S}$.

Таким образом, исследуемый дефект представляет собой трещину из слившихся флокенов/микрофлокенов, которые образовались после ПТО. Коллектором водорода послужили скопления сульфидов марганца и карбонитридов титана.

Появление титана в данном металле (при отсутствии легирования данным элементом) связано с попаданием металла, оставшегося в ковше в виде гарнисажа с предыдущей плавки, предположительно нержавеющей стали 08X18H10T.

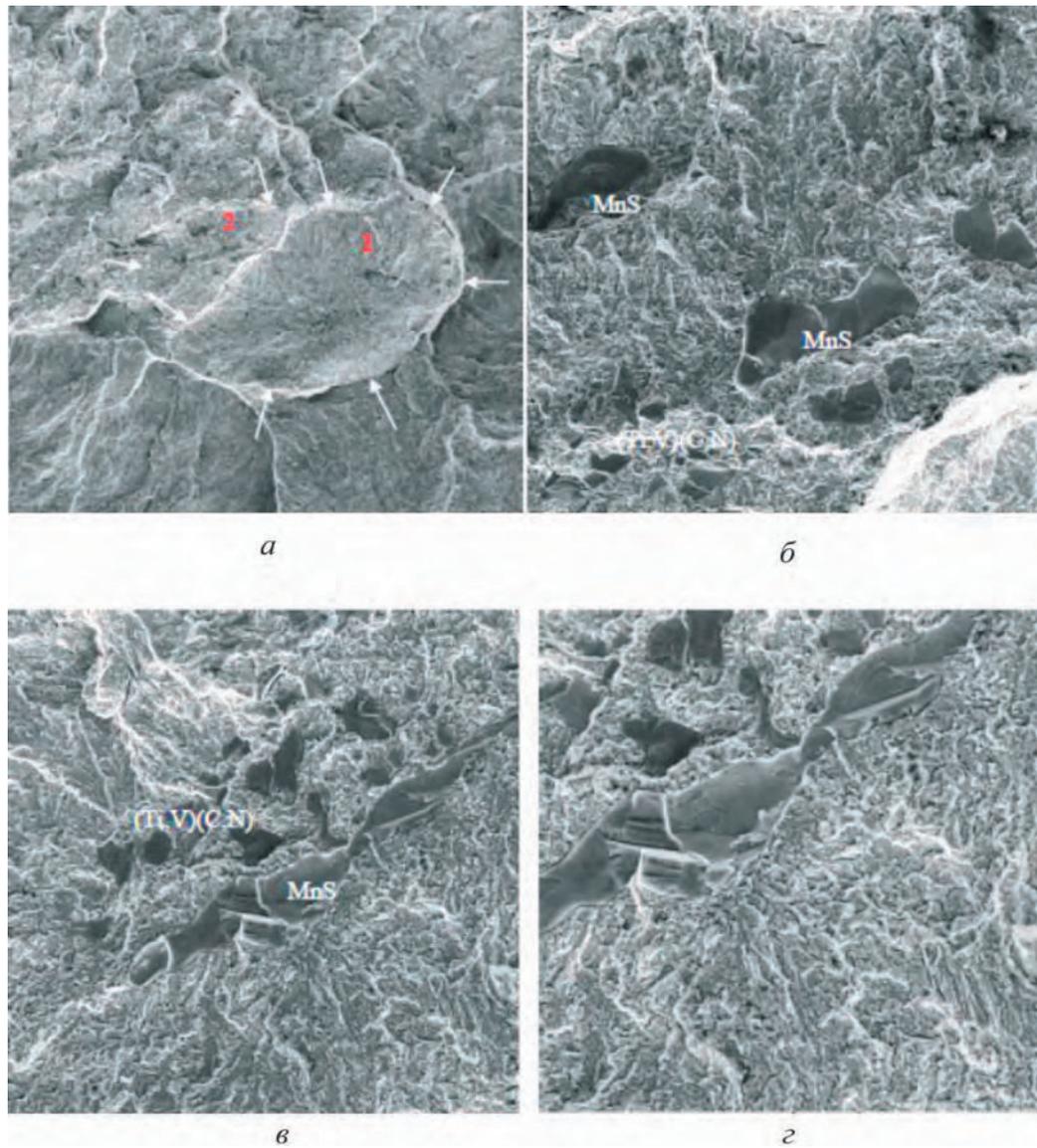


Рисунок 3.11. Фрактограммы флокена (1) и микрофлокена (2): *а*) общий вид; границы флокенов показаны стрелками; *б*), *в*) радиально направленная трещина в виде оторочки с острым рельефом хрупкого внутризеренного разрушения рядом с коллекторами в микрофлокене (*б*) и флокене (*в*); коллекторами являются скопления сульфидов марганца (MnS) и карбонитридов титана и ванадия ((Ti, V)(C, N)); *з*) коллектор при большем увеличении

Следует отметить, что при проведении ПТО данной поковки наблюдалась значительная скорость охлаждения. Обработка проводилась в печи с безынерционной футеровкой и скорость охлаждения после ПТО составляла 200–300 °С в час. Температура в печи в первый час снизилась на 325 °С с 810 °С, что могло привести к градиенту температур и внутренним напряжениям в теле поковки, это способствовало локализации водорода в вышеупомянутых коллекторах при практически полном отсутствии диффузионного превращения.

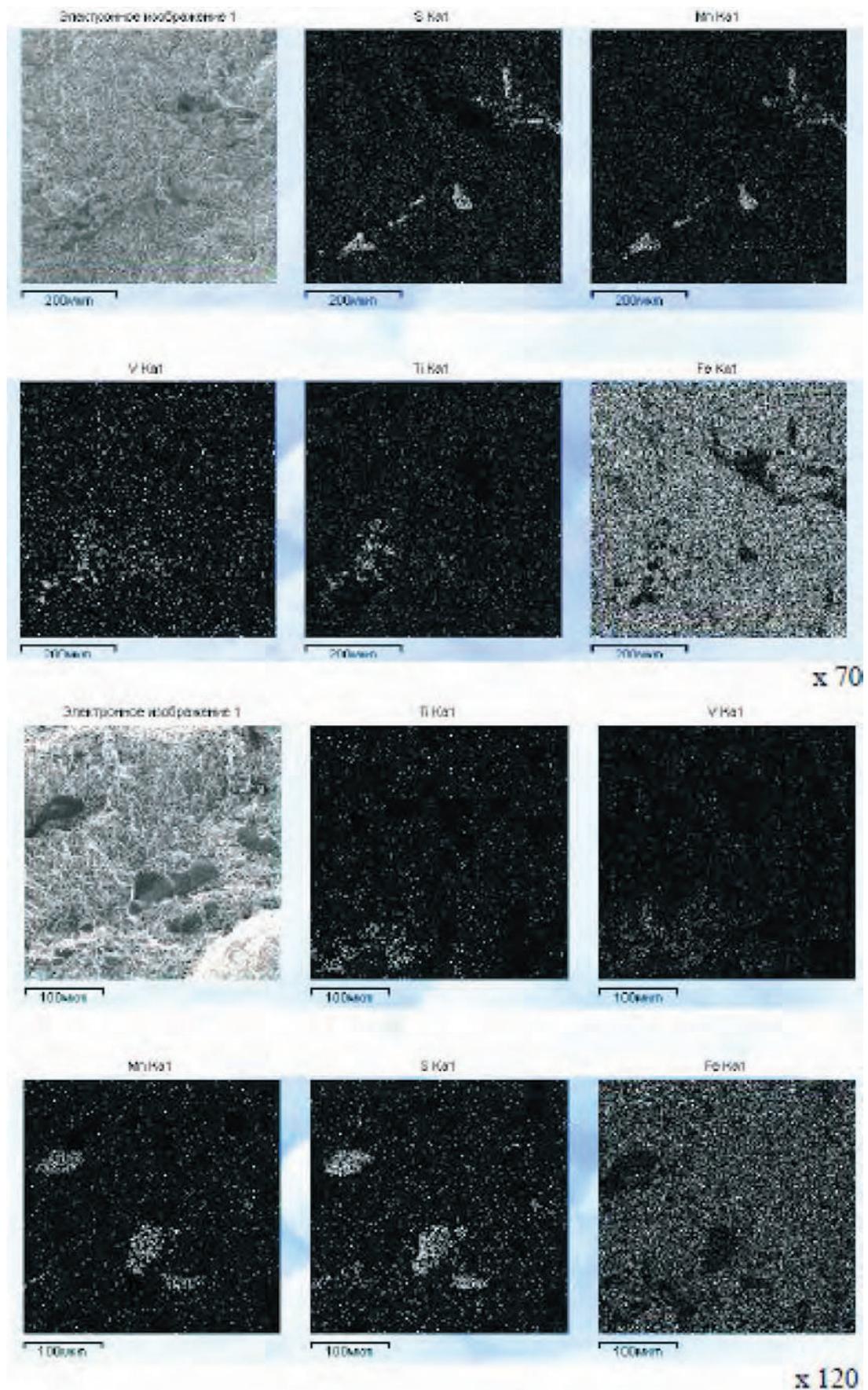


Рисунок 3.12. Распределение элементов в скоплениях сульфидов и карбонитридов, находящихся в зоне коллекторов флокена и микрофлокена, показанных на Рисунке 3.11

3.3.4. Образование дефектов из-за наличия межкристаллитной трещины с наличием карбонитридов V, Nb, Mo и Ti

При исследовании микро- и макрошлифов образцов металла плавки 101693 (поковка 904963) стали 56NiCrMoV7 было установлено, что развитие дефектов может происходить и по причине наличия недостаточной степени укова (2,16 на протяжке) в процессе горячей деформации, при наличии в исходном слитке макродефектов и концентраторов напряжений.

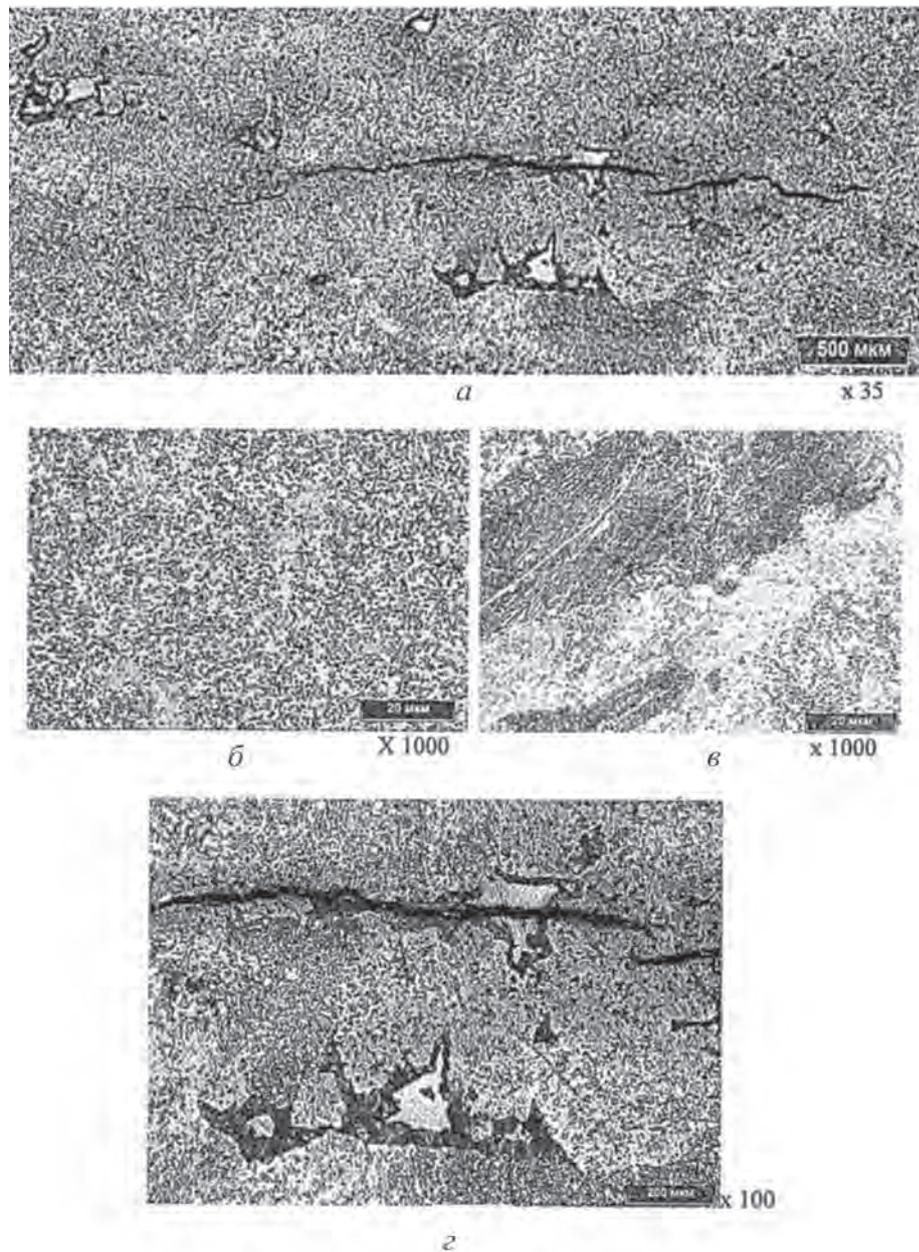


Рисунок 3.13. Неоднородная микроструктура металла поковки: а) общий вид; б) участок с зернистым перлитом; в) участок с пластинчатым перлитом; г) светло-травящиеся участки в окантовке темно-травящейся структуры

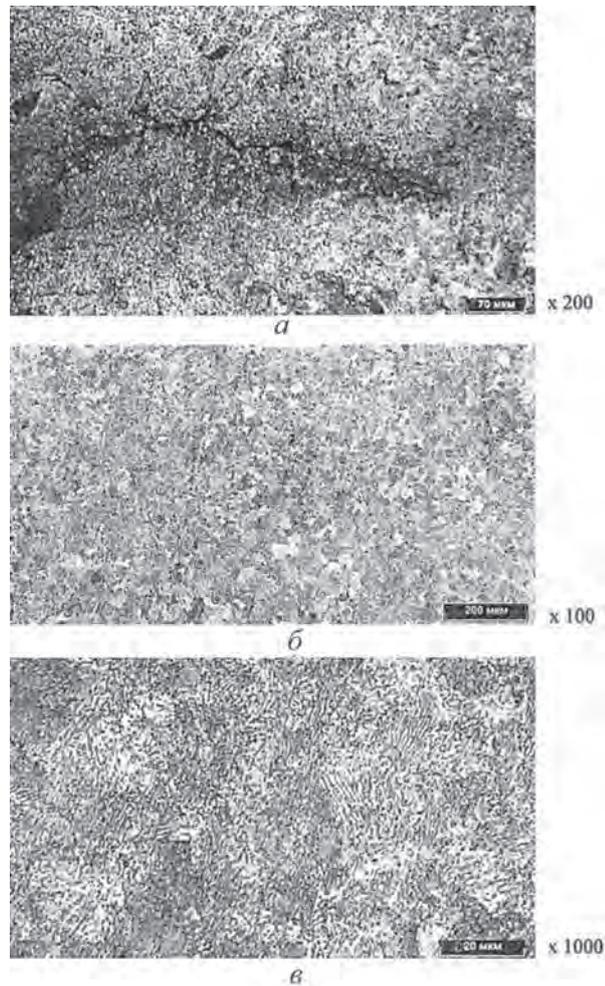


Рисунок 3.14. Микроструктура металла: *а*) вблизи трещины; *б*) на удалении от трещины; *в*) участок структуры с зернистым и пластинчатым перлитом, отпущенным бейнитом

Особенностью дефектных зон на данной заготовке являются:

- на макрошлифах выявлена структура с сохранившимся дендритным рисунком;
- после травления выявлена неоднородная микроструктура, состоящая из зернистого и пластинчатого перлита в разных соотношениях и участков отпущенного бейнита (Рисунки 3.13, 3.14);
- крупные карбиды V, Mo, Nb и Ti с твердостью $600 \text{ HV}_{0,01}$ при микротвердости основного металла $300\text{--}330 \text{ HV}_{0,01}$;
- размер зерна от 6 до 8 балла;
- стадия образования после ПТО;
- коллектором водорода для флокенов послужила трещина из слившихся микрофлокенов и межкристаллитные трещины в зонах, содержащих карбиды (Рисунки 3.15, 3.16).

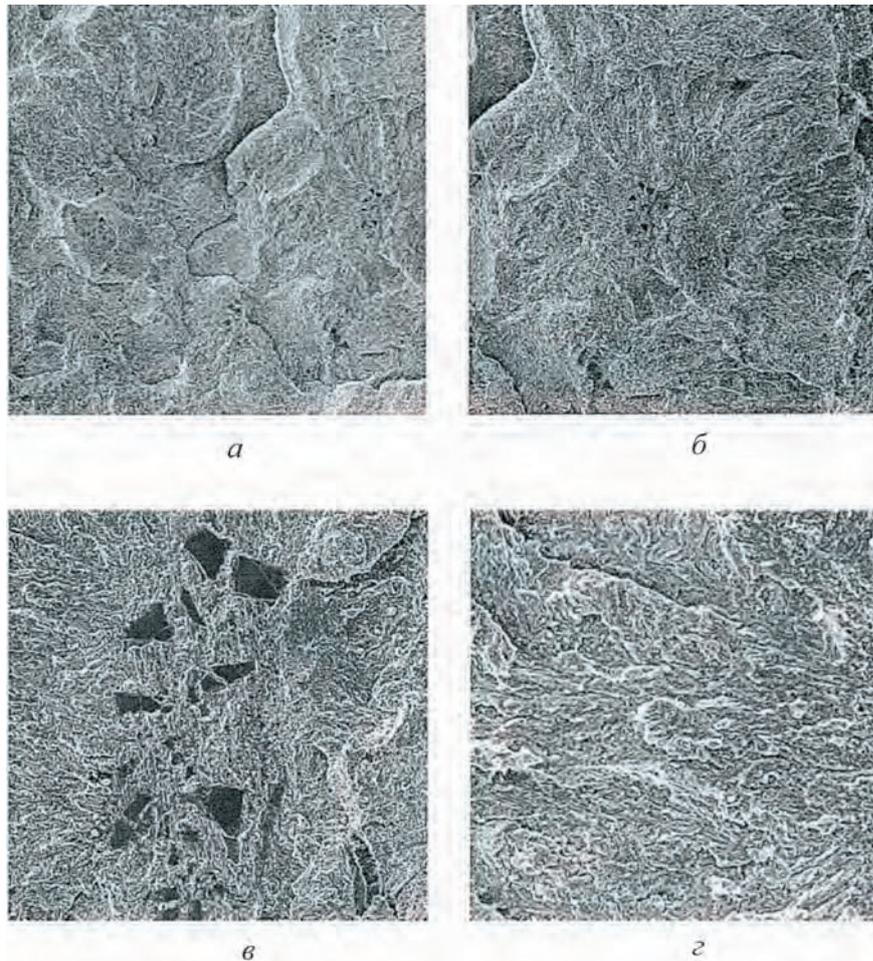


Рисунок 3.15. Фрактограммы поверхности дефектов: *а*) коллектор водорода: межкристаллитная трещина и трещина из слившихся микрофлокенов; *б*) микрофлокен; *в*) коллектор водорода микрофлокена — скопление крупных карбидов; *г*) хрупкая радиально направленная трещина вблизи коллектора

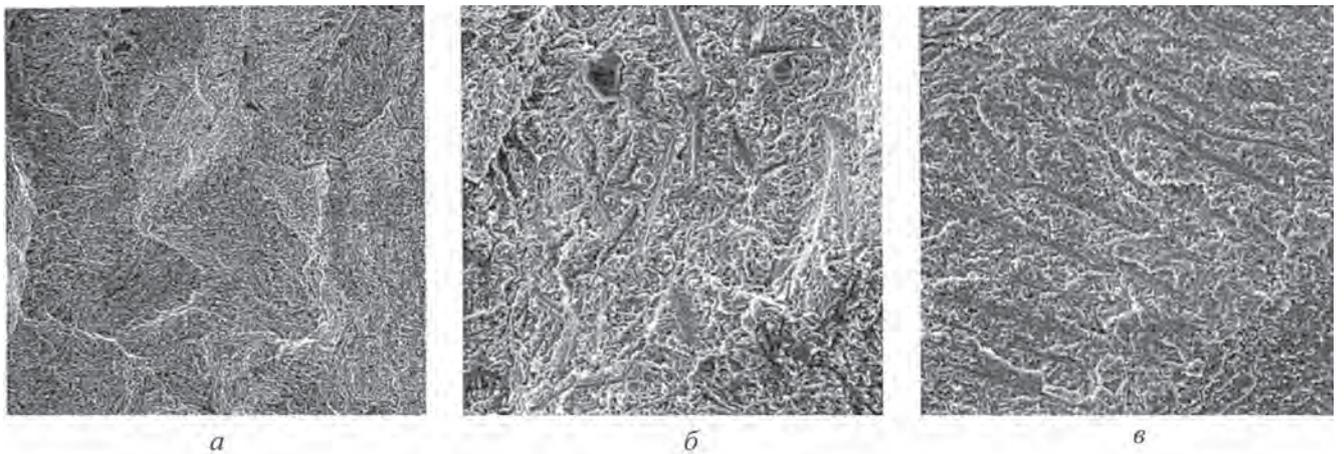


Рисунок 3.16. Фрактограмма поверхности дефекта — флокена: *а*) фрагмент межкристаллитной трещины; *б*), *в*) поверхность граней кристаллитов, зерен с разрушением по хрупкой структурной составляющей с ориентированными иглами, в которых расположены карбиды молибдена

В данном случае можно выделить следующий механизм образования дефектов: в силу неоптимальных параметров кристаллизации, сформировалась литая структура слитка с крупной дендритной структурой (что могло привести к последующему образованию межкристаллитных трещин). В процессековки из-за небольших степеней деформации на протяжке (суммарный уков 2,16) не произошло полной проработки структуры. При этом наличие крупных карбонитридов способствовало развитию трещины и образованию коллектора для водорода.

Выводы к главе

Проведенные исследования выявили следующие механизмы образования микро-несплошностей, коллекторов для водорода, на базе которых формируются и развиваются дефекты типа флокены:

- внутризеренное хрупкое разрушение;
- межзеренное разрушение или межкристаллитное разрушение (из-за сохранения наследственной дендритной структуры).

Определены основные факторы, приводящие к возникновению внутренних разрушений и в последствие к дефектам:

- наличие неметаллических включений в виде алюминатов;
- наличие неметаллических включений в виде карбонитридов ванадия и титана;
- наличие неметаллических включений в виде крупных сульфидов марганца
- высокое содержание водорода;
- получение нехарактерной микроструктуры (присутствие бейнита);
- режим предварительной термической обработки.

На основании полученных данных в последующих главах будут рассмотрены теоретические и технологические аспекты, позволяющие исключить влияние данных факторов и минимизировать вероятность образования дефектов.

Глава 4

**Распределение водорода в слитке и поковке.
Способы управления изменениями концентраций водорода
в диапазоне безопасных значений**

4.1. Изменение содержания водорода по ходу технологического процесса

4.1.1. Содержание водорода в жидкой стали

Ключевой задачей для предотвращения образования таких дефектов как флокены является получение содержания водорода на минимально возможном уровне на каждой стадии технологического процесса.

Исследования поведения водорода и разработка способов его снижения в жидкой стали проводились на ООО «ОМЗ-Спецсталь» в электросталеплавильном цехе при выплавке сталей 56NiCrMoV7 и 5XHM.

Фактический химический состав анализируемых плавок представлен в Таблицах 4.1 и 4.2.

Выплавка стали осуществлялась в 120 т электродуговой печи, с последующим выпуском металла в основной сталеразливочный ковш. Перед проведением операции вакуумирования, на установке «печь—ковш» производилось легирование на заданный химический состав, присадка извести для наведения

Таблица 4.1

Химический состав стали 5XHM

Элементы	C	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Si	Cu	V	W	Ti	Al	N
Среднее значение, %	0,56	0,57	0,006	0,004	0,60	1,51	0,18	0,25	0,13	0,1	0,03	0,004	0,006	0,007
Максимальное значение, %	0,58	0,66	0,010	0,008	0,80	1,59	0,23	0,38	0,2	0,1	0,03	0,012	0,010	0,008
Минимальное значение, %	0,55	0,51	0,004	0,002	0,54	1,42	0,15	0,19	0,1	0,1	0,03	0,003	0,003	0,006

Химический состав стали 56NiCrMoV7

Элементы	C	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Si	Cu	V	W	Ti	Al	N
Среднее значение, %	0,55	0,70	0,006	0,004	1,10	1,70	0,48	0,09	0,16	0,09	0,034	0,005	0,006	0,008
Максимальное значение, %	0,58	0,80	0,008	0,007	1,15	1,80	0,51	0,26	0,21	0,11	0,050	0,008	0,020	0,009
Минимальное значение, %	0,53	0,64	0,004	0,002	1,01	1,57	0,45	0,02	0,10	0,07	0,030	0,003	0,003	0,007

Таблица 4.3

Основные технологические параметры выпечной обработки (числитель — минимальное и максимальное значение, знаменатель — среднее значение)

Параметр	5ХНМ	56NiCrMoV7
Вес металла перед обработкой, т	(50–136)/105	(46–121)/97
Количество Al на раскисление металла и шлака, кг	(0–340)/102	(0–315)/82
Количество CaC ₂ на раскисление, кг	(0–150)/13	(0–210)/55
Суммарное количество ферросплавов на легирование, кг	(920–3697)/2107	(1110–5785)/3598
Количество извести на наведение шлака, кг	(200–1500)/709	(300–2200)/945
Порошковая проволока FeCa, кг/т	(0–9,6)/3,5	(0–9,2)/3,16
Температура до начала выпечной обработки, град.	(1507–1634)/1559	(1524–1609)/1566
Температура перед вакуумированием, град.	(1598–1631)/1612	(1590–1621)/1603
Температура после вакуумирования, град.	(1550–1573)/1561	(1518–1570)/1547
Время вакуумирования при давлении менее 1 мм рт. ст., мин	(15–28)/22	(15–30)/24
Остаточное давление, мм рт. ст.	(0,35–1,07)/0,81	(0,43–0,99)/0,72
Активность кислорода перед разливкой, ppm	(3–10)/6	(2,5–13)/6,5
Состав шлака после вакуумирования:		
Al ₂ O ₃ , %	(11–29)/17	(14,5–30)/19,6
MgO, %	(5–32)/12	(3,1–24)/11
SiO ₂ , %	(10–26)/16	(7,5–19,7)/13
CaO, %	(39–57)/50	(45–68)/53
MnO, %	(0,1–0,8)/0,2	(0,1–0,4)/0,18
FeO, %	(0,2–3,6)/1,9	(0,2–1,4)/0,65
TiO ₂ , %	(0,1–1,6)/0,36	(0,1–2)/0,34
Содержание водорода перед разливкой, ppm	(0,5–1,5)/0,85	(0,5–1,0)/0,65

рафинировочного шлака и десульфурации, раскисление металла алюминием и нагрев до температуры позволяющей произвести вакуумирование с целью удаления водорода. Типовой график вакуумирования представлен на Рисунке 4.1, основные технологические параметры внепечной обработки по 51 плавке представлены в Таблице 4.3. Время вакуумирования металла в среднем составляло не менее 20 минут при давлении менее 1 мм рт. ст. (Рисунок 4.1). Проведенные измерения содержания водорода в жидкой стали прибором Hidrys перед началом вакуумирования показали (Таблица 4.4), что его содержание колеблется от 2,9

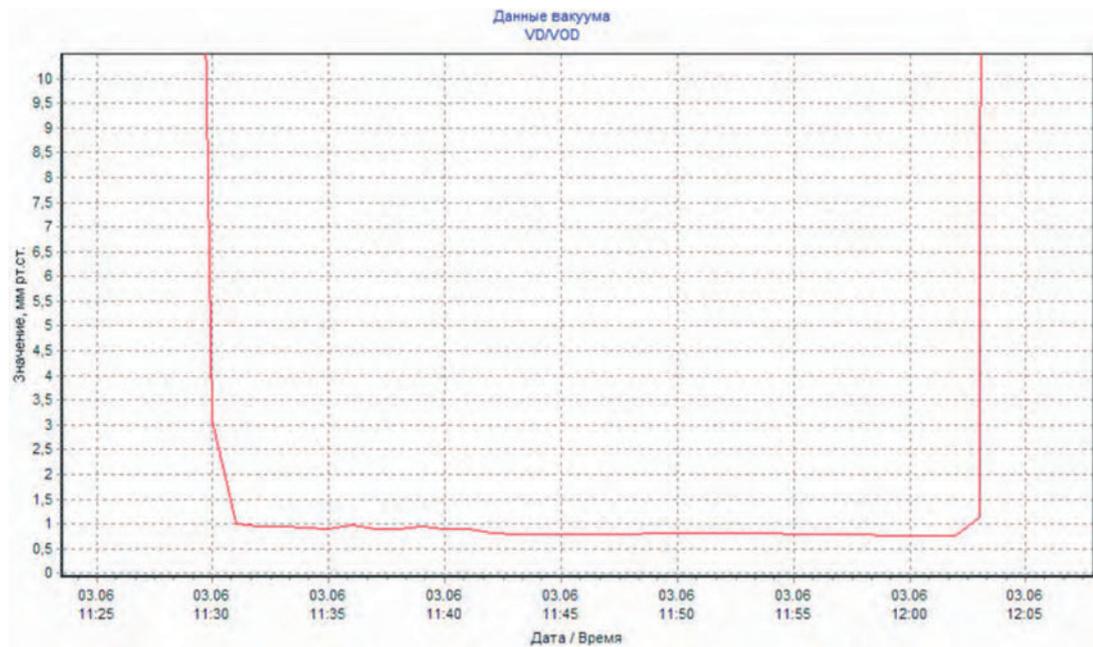


Рисунок 4.1. Типовой график вакуумирования 5ХНМ, 56NiCrMoV7

Таблица 4.4

Измерения содержания водорода до и после вакуумирования при производстве сталей 5ХНМ

№ плавки	Содержание водорода до вакуумирования, ppm	Содержание водорода после вакуумирования, ppm
102610	4,2	0,5
102615	5	0,5
102629	2,9	0,9
189507	3	1,8
103392	6,3	1,49
Среднее значение	4,28	1,04

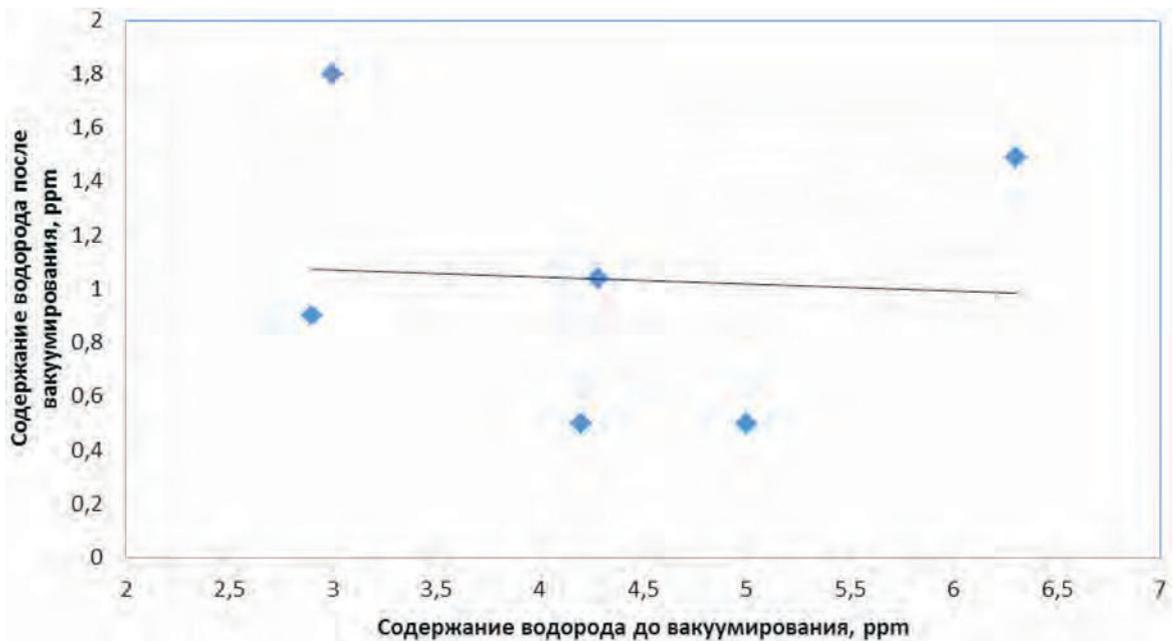


Рисунок 4.2. Влияние исходного содержания водорода на содержание водорода после вакуумирования

до 6,3 ppm и прямым образом в рамках существующего технологического процесса не определяет его конечное содержание (Рисунок 4.2).

4.1.2. Оценка влияния технологических факторов на удаление водорода в жидкой стали

Основной этап на котором возможно обеспечить значительное удаление водорода — это внепечная обработка стали, а именно вакуумирование металла.

С целью определения параметров фактически влияющих на содержание водорода по ходу внепечной обработки, была подготовлена база данных по 51 плавке сталей 5XHM и 56NiCrMoV7, выплавленных в 2014–2018 гг. на ООО «ОМЗ-Спецсталь». Анализ данных проводился по 97 параметрам.

Удаление водорода из жидкого металла может происходить в результате следующих процессов [41]:

- 1) выделение пузырьков водорода, зарождающихся в ванне жидкого металла, в случае высокого содержания газов в металле, при котором создаются условия, необходимые для преодоления сил поверхностного натяжения и ферростатического давления для образования зародышевых пузырьков на поверхности футеровки или на неметаллических включениях;

- 2) удаление водорода с пузырьками CO, образующимися, как правило, на поверхности футеровки при достижении соответствующего физического вакуума и критического радиуса пузырей;
- 3) удаление водорода всплывающими пузырями аргона при продувке металла инертным газом;
- 4) всплывание гидридных неметаллических включений, если существуют условия образования таких фаз в жидком металле;
- 5) десорбция газа с открытой поверхности ванны, к которой атомы газа подаются диффузионным или конвективным путем.

Удаление газов из металла в вакууме подчиняется закону Генри или его частному случаю — закону Сивертса. По закону Сивертса (закону квадратного корня) [41]:

$$[H] = K_H \sqrt{p_{H_2}}, \quad (1)$$

где K_H — растворимость водорода; p_{H_2} — парциальное давление водорода.

Выполненный расчет с использованием методики [41] показывает, что для условий анализируемых плавок, равновесное содержание водорода в жидкой стали в конце процесса вакуумирования составляет 0,10–0,19 ppm при фактической концентрации водорода от 0,5 до 1,5 ppm (Рисунок 4.3, Таблица 4.5).

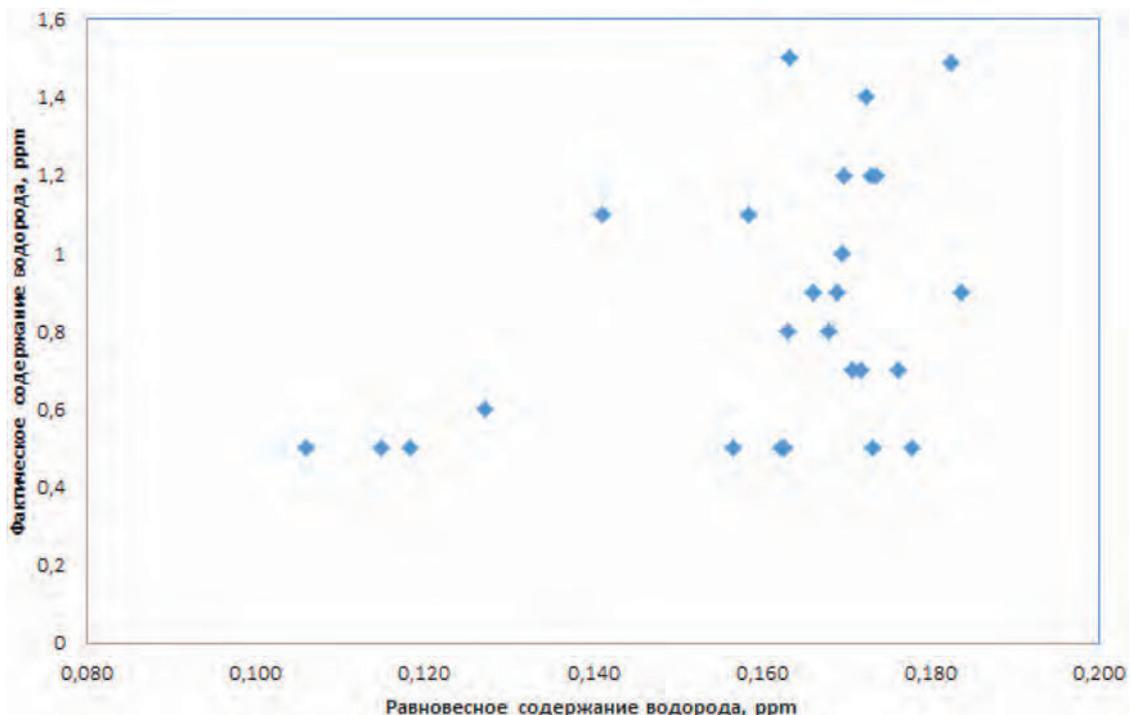


Рисунок 4.3. Равновесное и фактическое содержание водорода в конце процесса вакуумирования

Результаты расчета равновесного содержания водорода в металле
для условий окончания процесса вакуумирования

№ плавки	$T_{\text{к вак}}, ^\circ\text{C}$	Рост, мм рт. ст.	K_{H}	[H] равн., ppm	[H] факт., ppm
103300	1554	0,9	0,00255	0,171	0,7
103315	1572	0,92	0,00260	0,176	0,7
103340	1563	0,8	0,00257	0,163	0,5
103382	1567	0,42	0,00258	0,118	0,5
103383	1566	0,8	0,00258	0,163	1,5
103392	1566	1	0,00258	0,183	1,49
103398	1563	0,4	0,00257	0,115	0,5
103403	1554	0,89	0,00255	0,170	1,2
103404	1566	0,95	0,00258	0,178	0,5
103431	1553	0,89	0,00254	0,170	1
103435	1557	0,92	0,00256	0,173	0,5
103438	1561	0,8	0,00257	0,162	0,5
103443	1559	0,9	0,00256	0,172	0,7
103457	1551	0,35	0,00254	0,106	0,5
103469	1554	0,5	0,00255	0,127	0,6
103471	1555	0,85	0,00255	0,166	0,9
103474	1565	0,8	0,00258	0,163	0,8
103477	1564	0,6	0,00258	0,141	1,1
103503	1556	0,92	0,00255	0,173	1,2
103565	1550	1,05	0,00253	0,184	0,9
189689	1563	0,76	0,00257	0,159	1,1
189695	1568	0,9	0,00259	0,174	1,2
189706	1565	0,86	0,00258	0,169	0,9
198517	1562	0,9	0,00257	0,172	1,4
198518	1552	0,76	0,00254	0,157	0,5
198519	1564	0,85	0,00258	0,168	0,8
Среднее	1560	0,80	0,00257	0,160	0,853
Максимальное	1572	1,05	0,00260	0,184	1,5
Минимальное	1550	0,35	0,00253	0,106	0,5
$T_{\text{к вак}}$ — температура конца вакуумирования, $^\circ\text{C}$; рост — остаточное давление, мм рт. ст.;					
K_{H} — константа равновесия					

Это свидетельствует о том, что система не достигает равновесия, и имеются резервы по снижению содержания водорода. Значительную эффективность данного процесса можно увеличить за счет кинетических факторов. Таких как: образование пузырьков газа, их рост, всплывание, выделение газа в пузырьки при их подъеме, всплывание включений, подвод газа к поверхности, газовыделение. В зависимости от природы расплава и условий плавки, время достижения равновесных состояний может оказаться достаточно большим и для конкретных условий не достижимым.

Кинетические закономерности процесса удаления водорода можно описать следующими стадиями [34].

- 1) Массоперенос растворенных атомов водорода из объема металла посредством конвективной диффузии к поверхности раздела металл—газ (безразлично к зеркалу ванны или к пузырькам газа, возникающим в объеме металла; пузырьки могут быть азотными, водородными, из окиси углерода, аргона).
- 2) Диффузионный перенос (молекулярная диффузия) атомов газа через тонкий пограничный диффузионный слой, в котором отсутствует гидродинамическое перемешивание и в котором концентрация газа линейно изменяется от концентрации в объеме металла.
- 3) Адсорбция атомов газа в поверхностном адсорбционном слое.
- 4) Химическая реакция молизации адсорбированных атомов водорода $2[H] = \{H_2\}$.
- 5) Десорбция образовавшихся молекул в газовую фазу.
- 6) Отвод молекул газа в газовой фазе от поверхности раздела. Эта ступень может осуществляться также и путем образования и всплывания пузырьков газа.

Исходя из описанных выше механизмов, была сделана обработка данных с целью выявления критических параметров, которые оказывают непосредственное влияние на достижение минимальных концентраций водорода в стали.

По результатам анализа фактических плавок были установлены следующие факторы, определяющие содержание водорода в конце обработки:

- продолжительность вакуумирования и достигаемое остаточное давление;
- химический состав шлака;

- интенсивность перемешивания металла;
- раскрытие зеркала металла;
- ввод углерод-содержащих материалов;
- легирование тугоплавкими элементами.

С использованием полученных зависимостей (Рисунки 4.4–4.7) было получено следующее уравнение регрессии с дальнейшим практическим его использованием по ходу ведения плавки для определения требуемого времени вакуумирования с целью обеспечения необходимой концентрации водорода:

$$[H] = 0,742 + 0,466 \cdot P_{\text{ост}} - 0,0173 \cdot \tau_{\text{вак}},$$

где $P_{\text{ост}}$ — остаточное давление в вакуумкамере, мм рт. ст.; $\tau_{\text{вак}}$ — время вакуумирования при остаточном давлении, мин.

Как показали полученные результаты, одним из факторов, влияющих на степень удаления водорода, является состав шлака. Негативное влияние основности шлака перед вакуумированием (Рисунок 4.8) обусловлено необходимостью ввода извести — источника влаги, и как следствие водорода. В связи с этим сле-

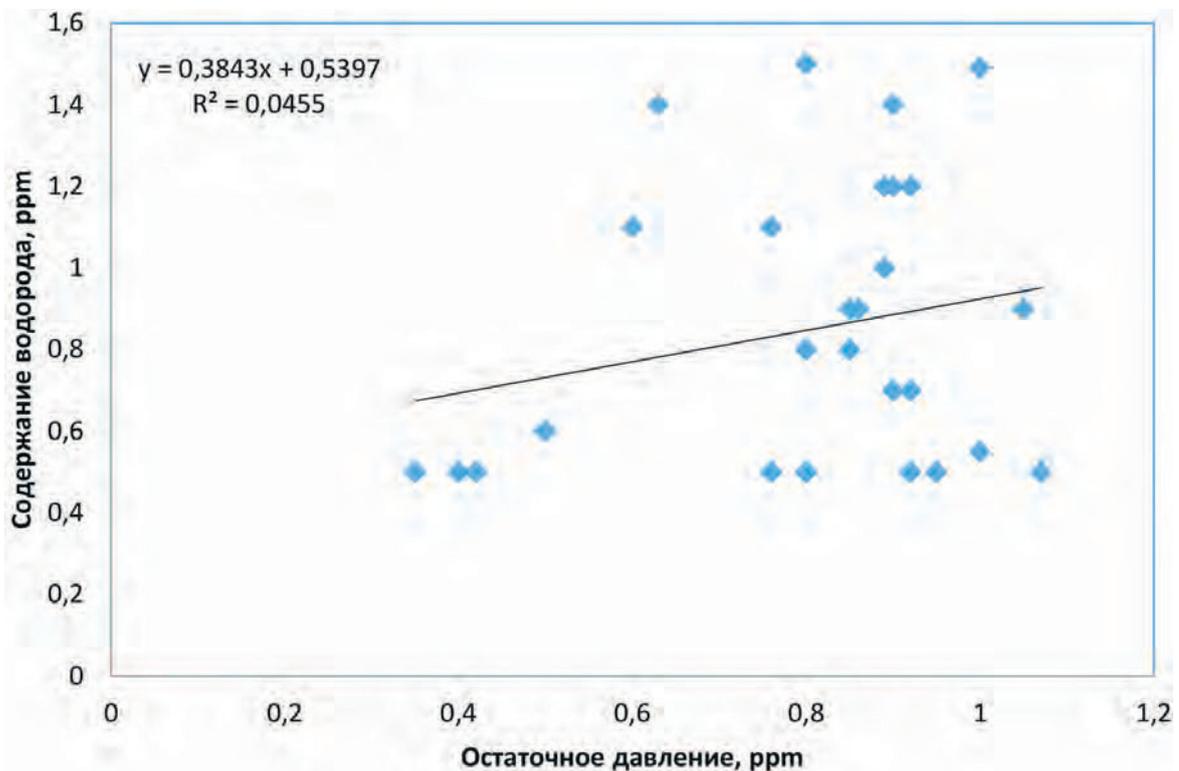


Рисунок 4.4. Влияние остаточного давления в вакуумкамере на содержание водорода после вакуумирования при производстве стали 5ХНМ

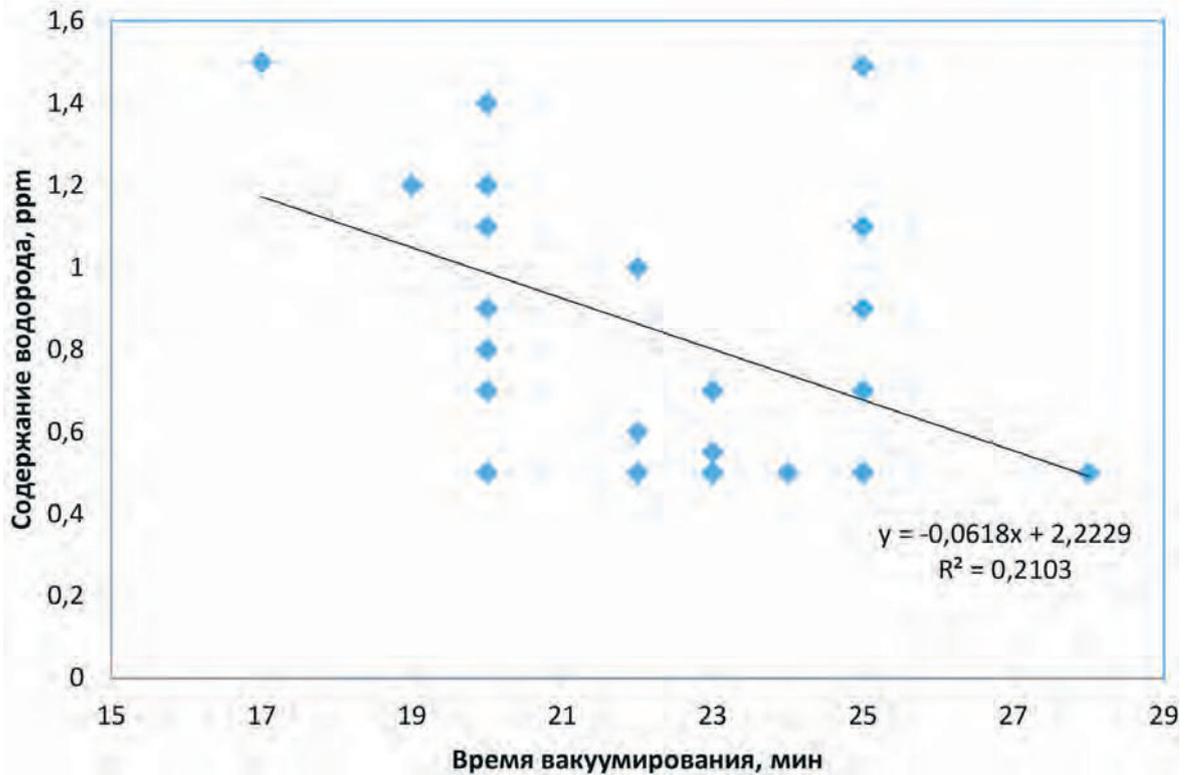


Рисунок 4.5. Влияние времени продолжительности вакуумирования на остаточное содержание водорода при производстве 5XNM

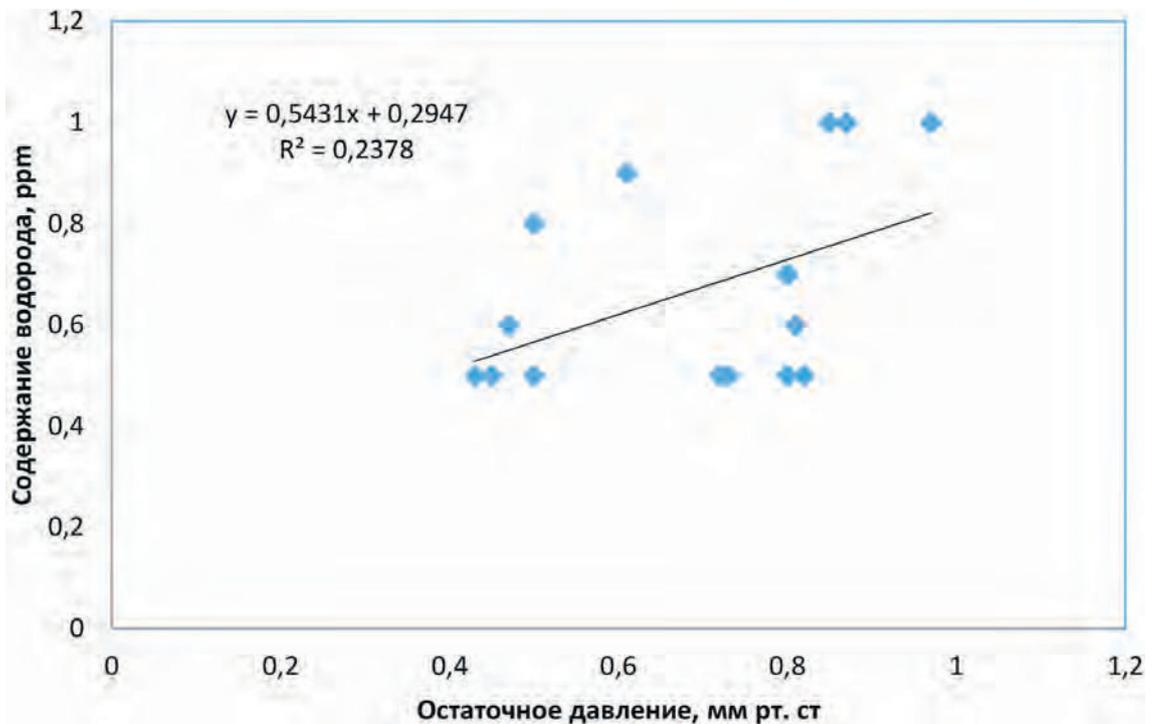


Рисунок 4.6. Влияние остаточного давления в вакуум-камере на содержание водорода после вакуумирования при производстве стали 56NiCrMoV7

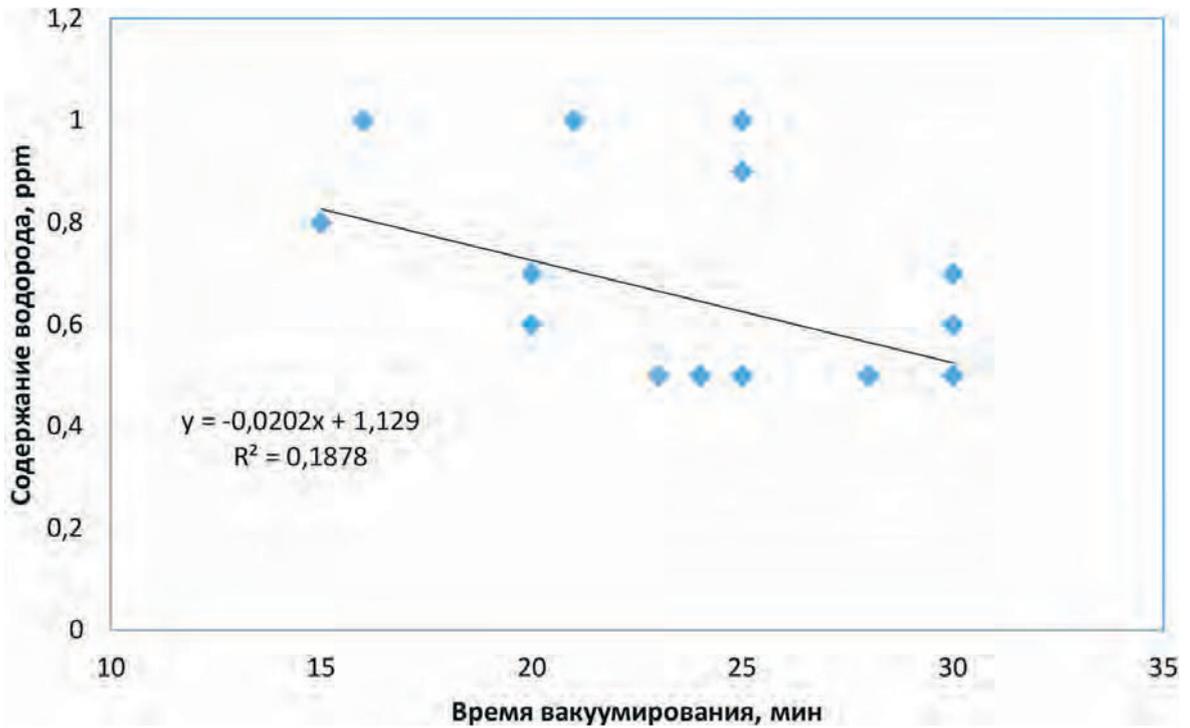


Рисунок 4.7. Влияние времени продолжительности вакуумирования на остаточное содержание водорода при производстве 56NiCrMoV7 при остаточном давлении менее 1 мм рт. ст.

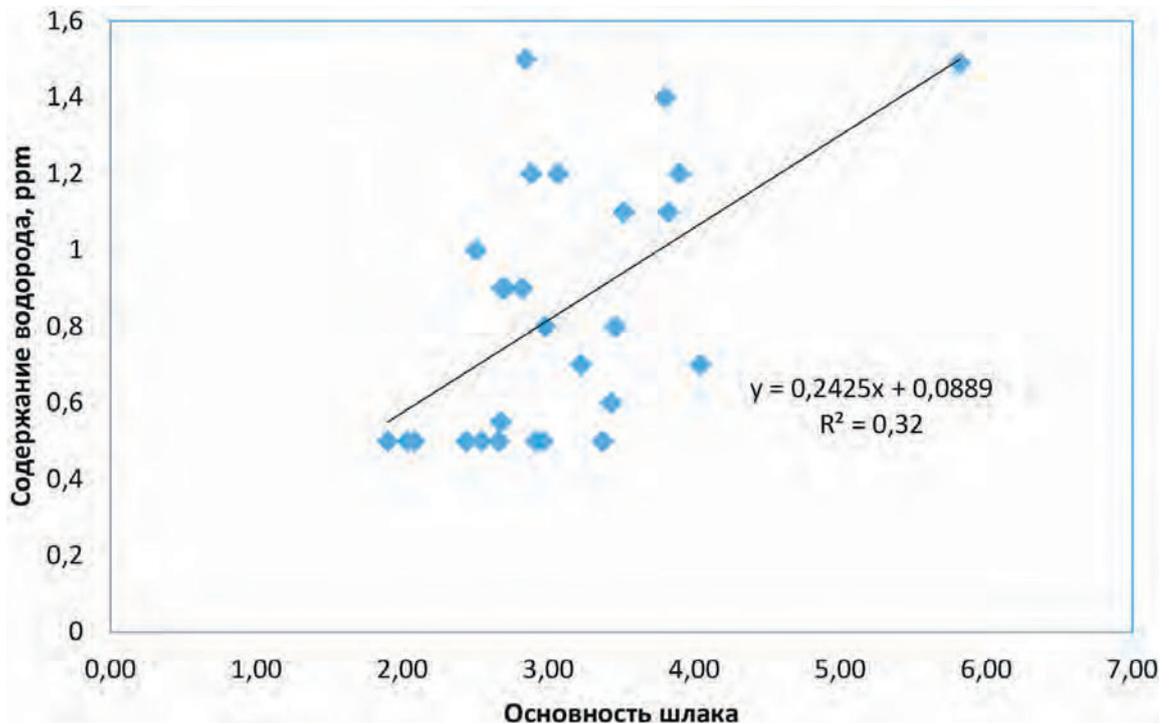


Рисунок 4.8. Влияние основности шлака до (CaO/SiO_2) вакуумирования на остаточное содержание водорода при производстве стали 5ХНМ

дует контролировать процесс шлакообразования исходя из ввода минимального количества извести, достаточного для проведения процесса десульфурации.

Положительное влияние оксида марганца (Рисунок 4.9) и отрицательное влияние оксида титана (Рисунок 4.10) в шлаке на конечное содержание водорода обусловлено их влиянием на вязкость шлака и создание условий оголения зеркала металла для беспрепятственного удаления водорода.

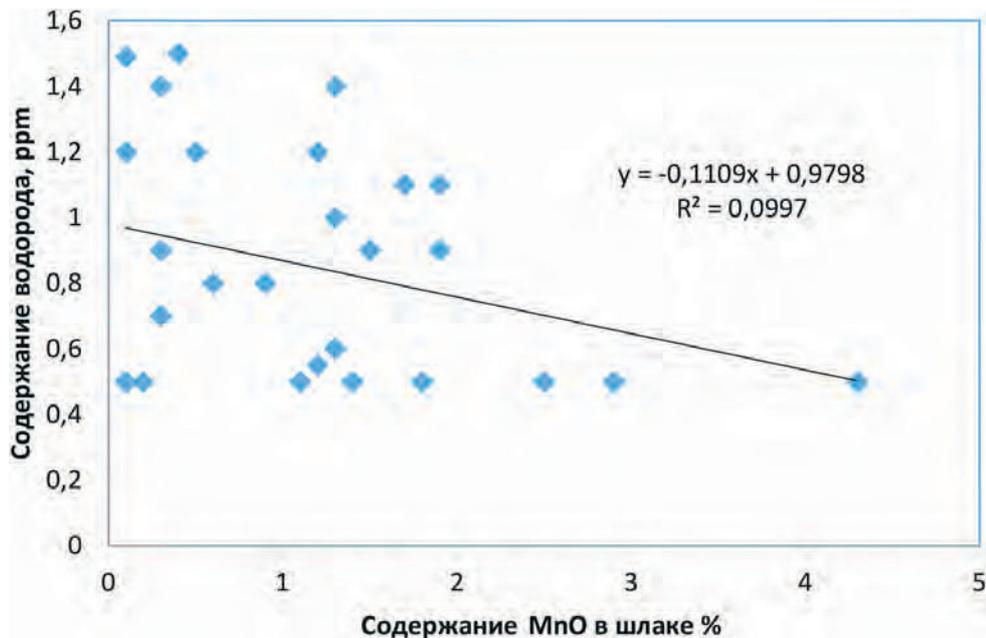


Рисунок 4.9. Влияние оксида марганца в шлаке после вакуумирования на остаточное содержание водорода при производстве стали 5ХНМ

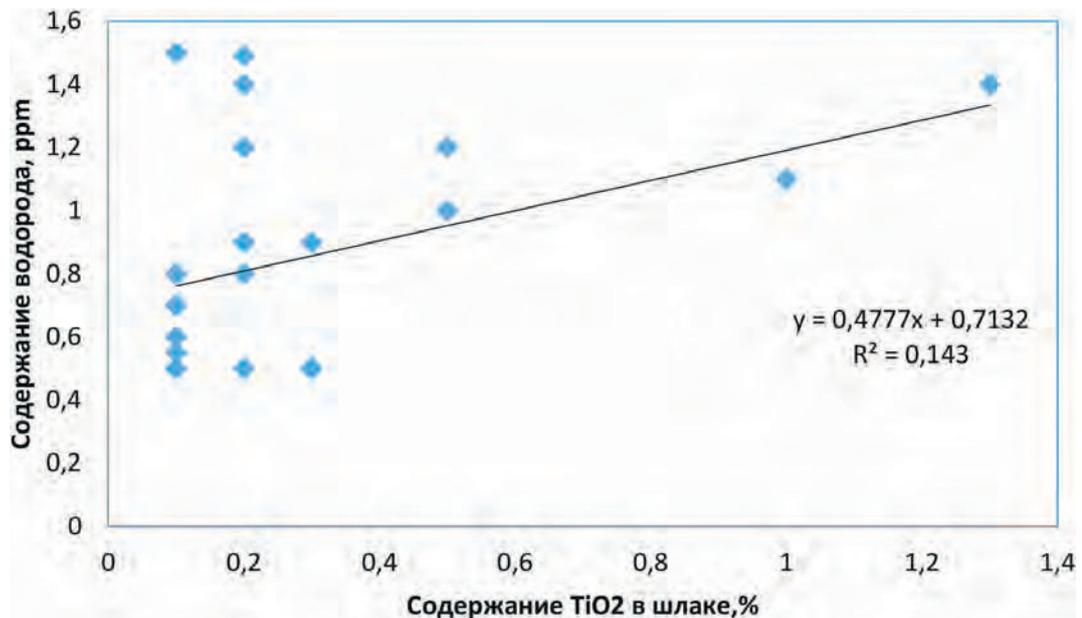


Рисунок 4.10. Влияние оксида титана в шлаке после вакуумирования на остаточное содержание водорода при производстве стали 5ХНМ

Комплексными (в т. ч. косвенными) параметрами, которые могут характеризовать достигается ли эффективный массоперенос растворенных атомов водорода из объема металла к поверхности раздела металл—газ, могут быть фактические показатели степени десульфурации и деазотации, так как при отсутствии интенсивного перемешивания данные процессы не протекают. Влияние данных величин на конечное содержание водорода представлено на Рисунках 4.11–4.12.

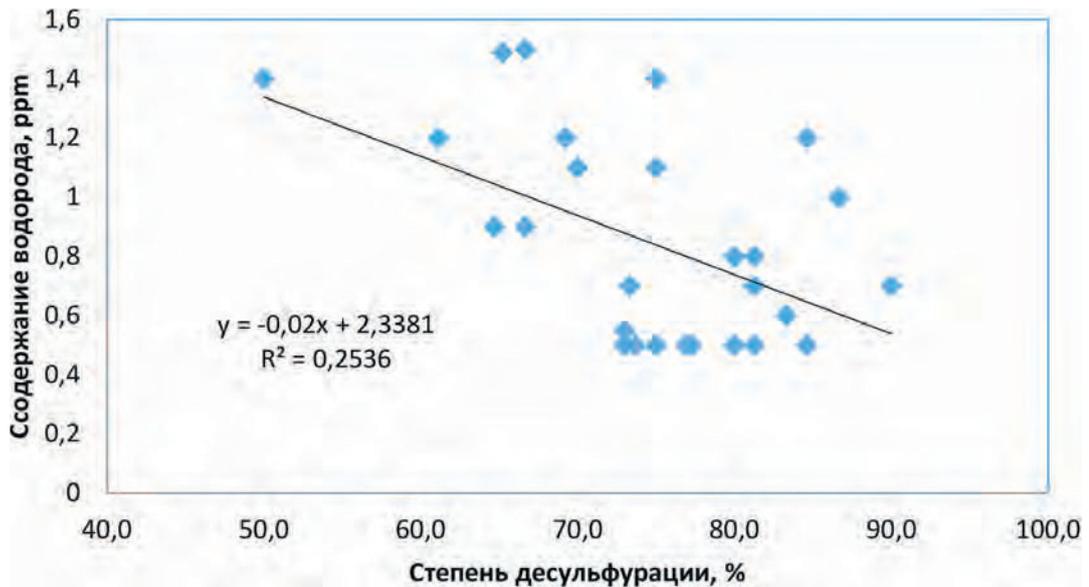


Рисунок 4.11. Влияние фактической степени десульфурации на конечное содержание водорода в металле

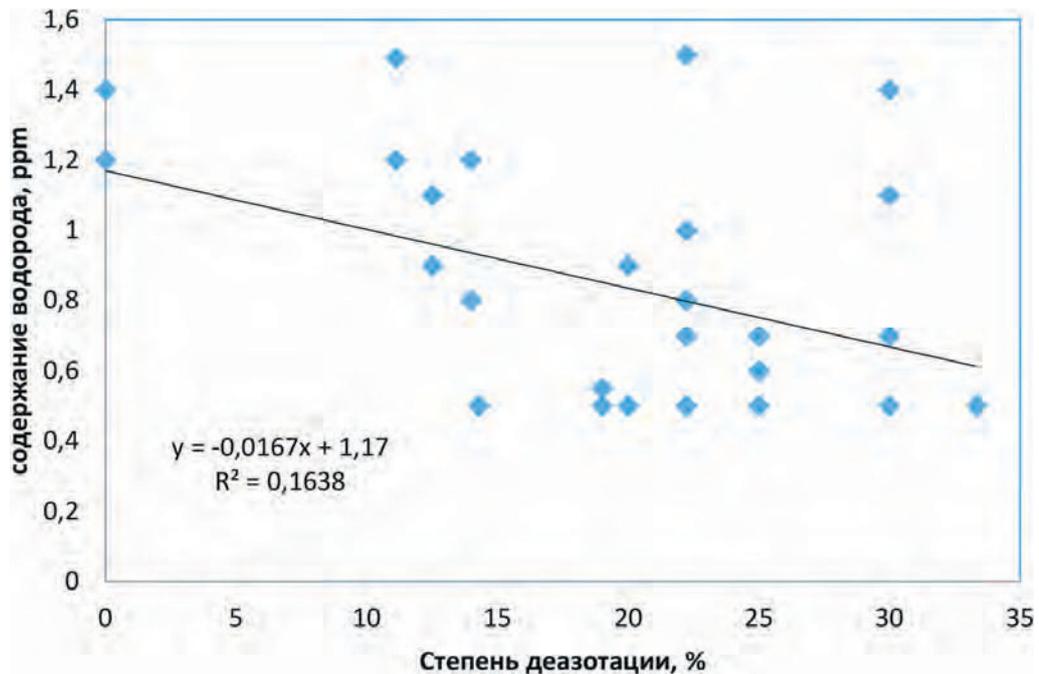


Рисунок 4.12. Влияние фактической степени деазотации на конечное содержание водорода в металле

Несмотря на высокое исходное содержание углерода в металле перед началом процесса внепечной обработки, ввод углеродсодержащих ферросплавов перед вакуумированием, так же положительно влияет на процесс удаления водорода, за счет развития условий протекания процесса удаления водорода с пузырьками СО (Рисунок 4.13).

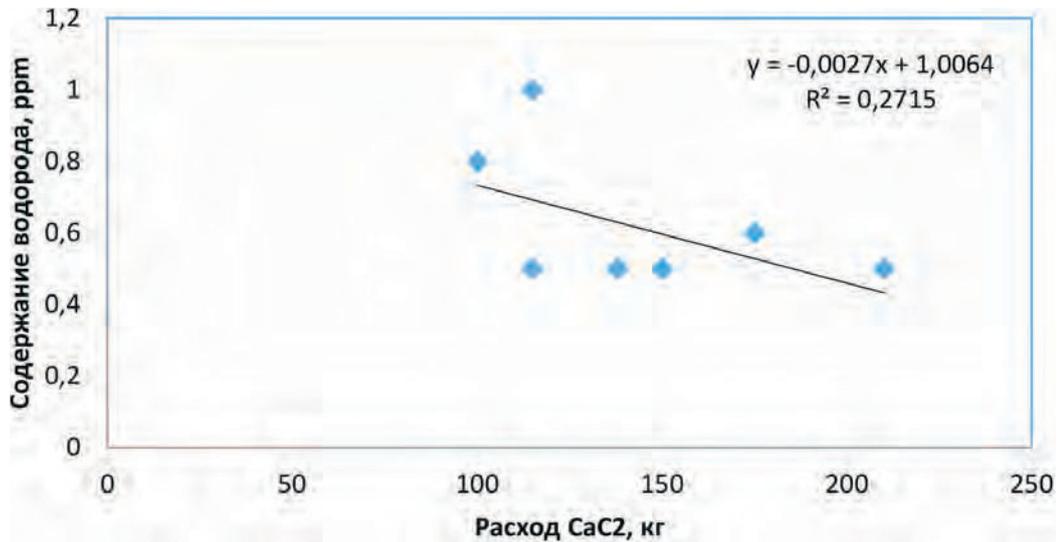


Рисунок 4.13. Влияние введенного карбида кальция перед вакуумированием на конечное содержание водорода в металле

При этом ввод углеродистой проволоки после завершения процесса вакуумирования приводит к росту содержания водорода, так как она так же является источником влаги (Рисунок 4.14).

Обработка данных позволила получить следующее уравнение регрессии, позволяющее с достаточно высокой точностью прогнозировать конечное содержание водорода:

$$\begin{aligned}
 [H] = & 2,326 - 0,0156 \cdot dS + 0,319 \cdot dNi - 0,0085 \cdot dN + 0,198 \cdot P_{\text{ост}} - \\
 & - 0,0537 \cdot \tau_{\text{вак}} + 0,178 \cdot TiO_2 + 0,0512 \cdot MnO + 0,206 \cdot (CaO/SiO_2), \\
 R^2 = & 0,82,
 \end{aligned}$$

где dS , dN — степень десульфурации и деазотации (характеризуют интенсивность перемешивания и оголение зеркала металла); dNi — прирост содержания никеля (влияет на величину последующего нагрева и переход водорода из атмосферы после окончания вакуумирования в районе дуги); TiO_2 , MnO — содержание

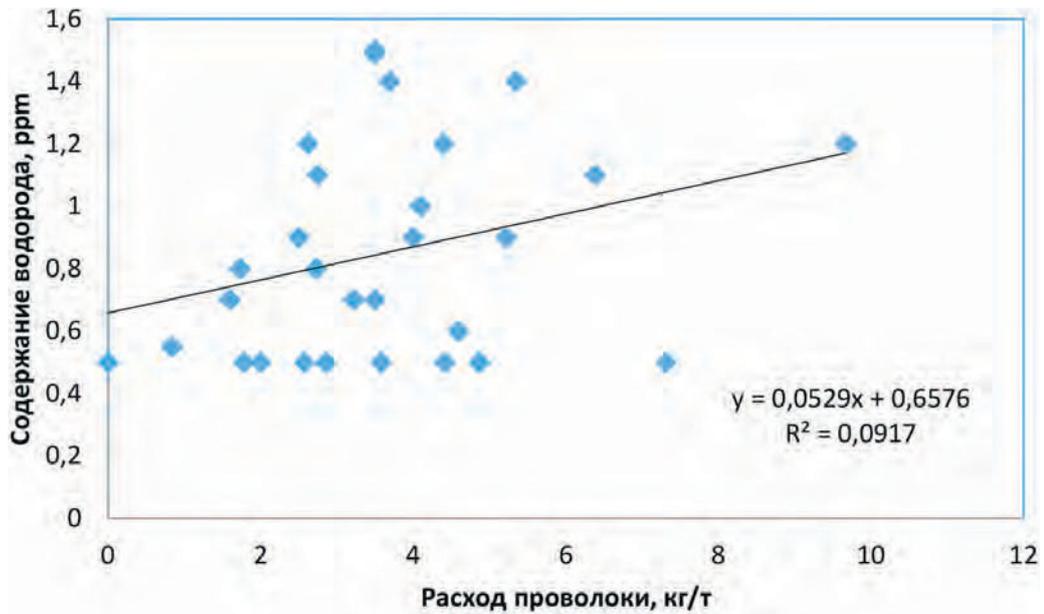


Рисунок 4.14. Влияние расхода углеродистой проволоки на корректировку химического состава на конечное содержание водорода в металле плавки стали 56NiCrMoV7

оксидов в шлаке после вакуумирования, влияют на вязкость и раскрытие зеркала металла под вакуумом, %; $P_{\text{ост}}$ — остаточное давление при вакуумировании, мм рт. ст.; $\tau_{\text{вак}}$ — время вакуумирования при остаточном давлении, мин; $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ — основность шлака перед вакуумированием.

4.1.3. Содержание водорода в слитке

Информация о распределении водорода в слитке спокойного металла имеет большое практическое значение и дает возможность управлять процессом его удаления из металла на последующих этапах ковки и ПТО. Эти знания дают сведения о том, какие участки слитка наиболее богаты водородом и, следовательно, наиболее опасны в отношении флокенообразования. Для практического использования результатов исследований распределения водорода необходимо изучение характера этого распределения не только в слитках, но также в заготовках и поковках. В настоящее время данные в этой области еще далеко недостаточны.

Сложность задачи изучения характера распределения водорода в стальном слитке связана с высокой скоростью диффузии этого элемента в стали. Зафиксировать создающееся в конце кристаллизации слитка распределение водорода

практически невозможно, так как за время разрезания слитка и вырезки образцов происходит сглаживание первоначально существовавшей неравномерности распределения водорода. Между тем распределение водорода в металле во время его кристаллизации является причиной таких пороков, как общая и центральная пористость, усы и т. п. Даже для слитков аустенитных сталей, в которых диффузия водорода протекает относительно медленно, первоначальный характер распределения установить трудно, так как время на механическую обработку этих сталей, на разрезание слитков и вырезку образцов оказывается весьма значительным.

Для решения данной задачи были проведены экспериментальные плавки с отбором проб и определение содержания водорода на различных этапах разливки слитка, соответствующие определенным зонам.

Для определения распределения водорода по сечению слитка была организована следующая схема отбора проб:

- из струи металла в процессе разливки (характеризует распределение водорода в объеме металла);
- из прибыльной части слитка после разливки металла до утепления (характеризует ликвацию водорода в верхней части слитка).

Анализ содержания водорода проводился на анализаторе ELTRA OH900. Полученные результаты эксперимента представлены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6

Результаты определения содержания водорода в стали 5ХНМ

№ плавки	102610	102729	102629
Содержание водорода в пробе из-под струи, ppm	2,1	1,4	0,9
Содержание водорода в прибыльной части слитки, ppm	2,3	2,8	1,9

Полученные результаты эксперимента показывают, что концентрация водорода по слитку от основного объема тела до прибыльной части может увеличиваться в 2 раза.

Аналогичная ситуация по распределению водорода была зафиксирована С. С. Носыревой [52, 88]. Ею был исследован слиток основной мартеновской стали состава 0,33 % С; 0,56 % Mn; 1,45 % Cr; 1,60 % Ni; 0,24 % Mo. Слиток имел вес 2 т и отлит сифоном. Результаты исследования приведены в Таблице 4.7.

Распределение концентрации водорода по сечению 2-тонного слитка хромоникельмолибденовой стали, по исследованиям С. С. Носыревой [52]

№ пробы	Горизонты по высоте слитка	Точка по сечению на каждом горизонте	Содержание водорода	
			%	см ³ /100 г
1	Верхний	На оси слитка	0,00067	7,4
2	Средний на середине высоты слитка	На оси слитка	0,00057	6,4
3		Между центром слитка и его поверхностью	0,00024	2,7
4		У поверхности слитка	0,00015	1,7
5	Нижний на расстоянии 10 % от высоты слитка, считая снизу	На оси слитка	0,00033	3,7
6		Между центром слитка и его поверхностью	0,00030	3,4
7		У поверхности слитка	0,00023	2,0

Результаты приведенных исследований показали, что в зонах ликвации слитка концентрация водорода может увеличиваться в 2 раза. Необходимо при этом понимать, что представленные экспериментальные данные получены в период производства стали, когда содержание водорода в жидкой стали составляло 4–7 см³/100 г металла и было повсеместно нормой. В настоящее время содержание водорода в стали существенно снижено, а применение слитков большего развеса, ранее считавшихся уникальными, стало широко использоваться. Однако, опубликованных данных по распределению водорода в слитках и поковках большого развеса, практически нет, ни у нас в стране, ни за рубежом. Поэтому полученные данные в дальнейшем будут применены в качестве исходных для подтверждения результатов расчетной модели по распределению водорода в слитке.

4.2. Распределение концентрации водорода при кристаллизации слитка

Решение задачи, по оценке распределения содержания водорода при кристаллизации слитка, возможно при наличии некоторых допущений, связанных с оценкой соотношения первоначального содержания водорода в жидкой стали (и оцениваемого по стандартной ковшовой пробе) и его количеством в металле застывшего слитка, а так же определением температурного поля слитка в процессе кристаллизации.

В качестве исходных данных для решения вышеуказанной задачи были взяты параметры сифонной разливки стального кузнечного слитка массой 59,5 тн (Рисунок 4.15) используемого на ООО «ОМЗ-Спецсталь».

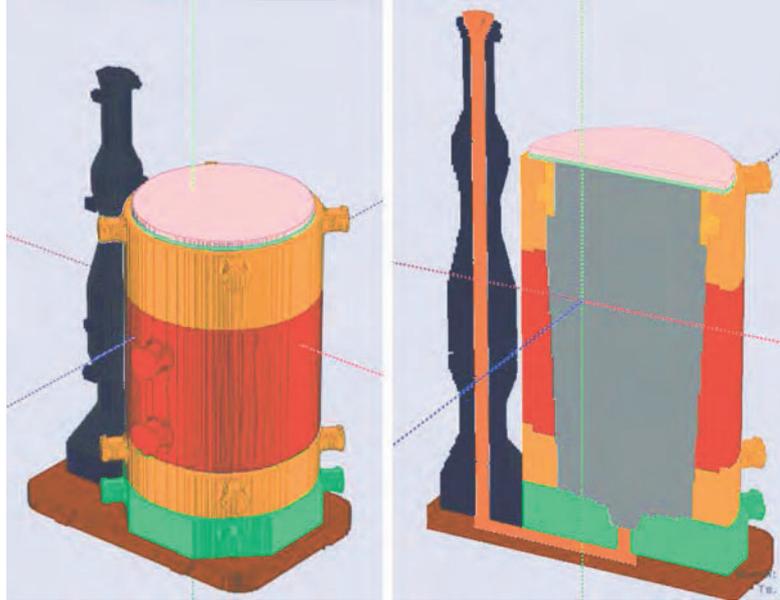


Рисунок 4.15. Литейная оснастка для изготовления слитка

Кристаллизация слитка, в связи с неравномерностью теплоотдачи к стенкам изложницы, тепловыми потоками жидкого металла в ходе кристаллизации слитка, повышенной тепловой защиты прибыльной надставки и множеством других факторов, происходит неравномерно с тенденцией к кристаллизации снизу и с боков к центру и к верху.

Термические кривые затвердевания (1–3) представлены на Рисунке 4.16.

Под названием «термический центр слитка (прибыли)» необходимо понимать наиболее теплоинерционную точку (зону) слитка в ходе кристаллизации слитка.

Кинетика затвердевания жидкой фазы в изложнице хорошо представлена в серии расчетных положений соотношения жидкой и твердой фаз во времени (Рисунок 4.17)¹.

По анализу схемы кристаллизации можно заключить следующее.

- 1) Кристаллизация идет по фронту от низа и от стенок изложницы к центру (оси), и при дальнейшем развитии этого процесса кристаллизация от центра

¹ Расчет и моделирование температурных полей были выполнены совместно с профессором В. Н. Голодом с использованием программы компьютерного моделирования литейных процессов «Полигон-Софт» версии 2019.5.

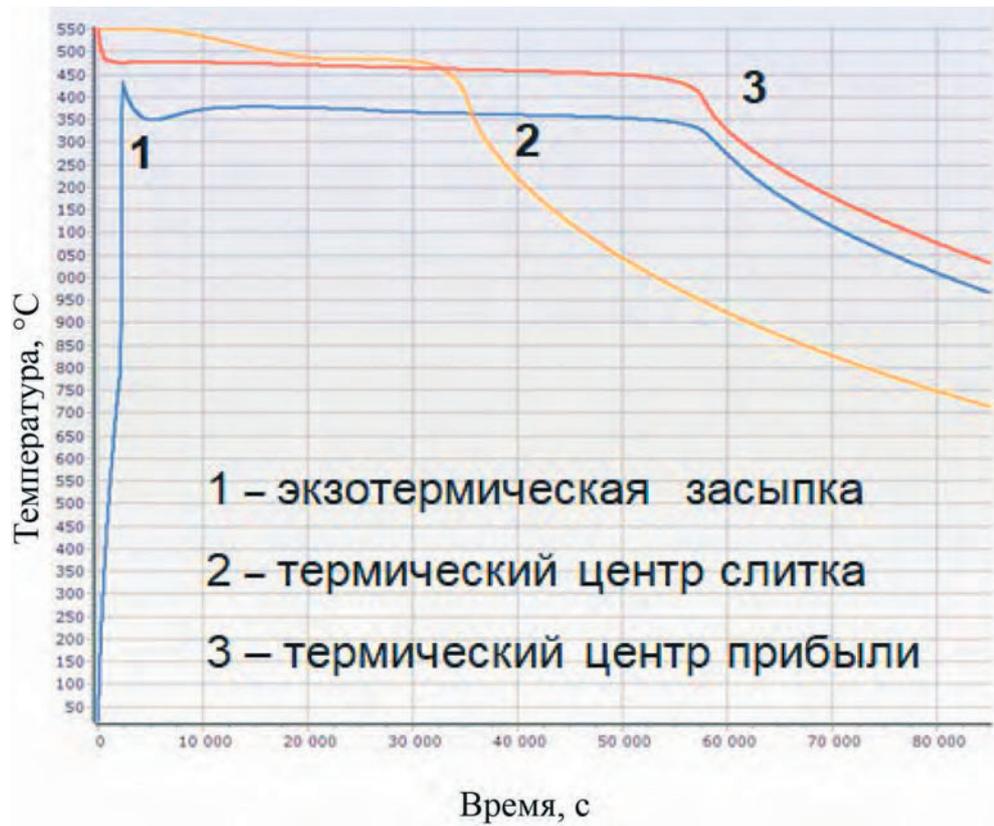


Рисунок 4.16. Термические кривые затвердевания слитка массой 59,5 тн

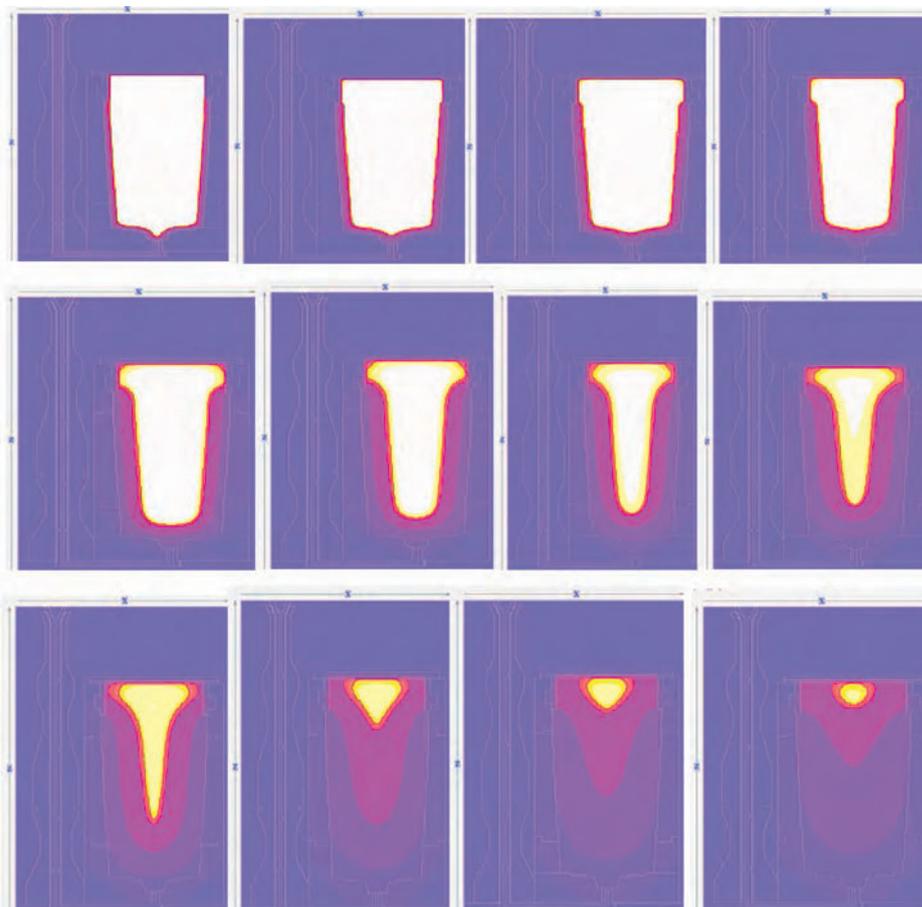


Рисунок 4.17. Температурные параметры кристаллизации слитка

смещается вверх и завершается в зоне прибыли, где показана наименьшая скорость кристаллизации.

- 2) В соответствии со схемой кристаллизации (водород) в жидкой стали, частично растворяясь и в твердой фазе, оттесняется в жидкую, постепенно увеличивая в ней свою концентрацию.

На основании этой схемы кристаллизации и оттеснения водорода, следует ожидать сосредоточения основной массы водорода по общему объему и концентрации в прибыльной и подприбыльной частях слитка, что было подтверждено экспериментальными измерениями.

На основании полученных данных, далее при расчете изменения концентрации водорода в процессековки, накопления и ПФО, мы будем брать, исходную концентрацию водорода равной двухкратному превышению значений получаемых по ковшевой пробе.

С использованием примененного подхода и экспериментальных данных, распределение водорода в слитке для условий ООО «ОМЗ-Спецсталь» исходя из фактической концентрации водорода в жидкой стали можно представить в виде значений Таблицы 4.8.

Таблица 4.8

Распределение содержания водорода в слитке после кристаллизации для различных содержаний водорода в жидкой стали

Содержание водорода в жидкой стали перед разливкой, ppm	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5
Прибыльная часть, ppm	1	1,6	2	2,4	3
Подприбыльная часть, ppm	0,85	1,36	1,7	2,04	2,55
Среднее содержание по объему по оси, ppm	0,55	0,88	1,1	1,32	1,65
Нижняя часть слитка, ppm	0,31	0,5	0,63	0,75	0,94

4.3. Предельно допустимые содержания водорода на этапах производства для исключения образования дефектов типа флокены

Анализируя дефектные заготовки (Глава 3), было установлено, что минимально зафиксированное содержание водорода, при котором образовывались дефекты после проведения ПТО — 0,6 ppm. Таким образом, при обеспечении

содержания водорода 0,5 ppm после ПФО и ниже можно предположить, что риск образования дефектов будет сведен к нулю.

Исходя из полученных данных содержание водорода в жидкой стали не более 0,4–0,5 ppm позволяет избежать проблемы флокенообразования при выполнении без отклонений стандартного или оптимизированного режима ПТО.

Выводы к главе

1. По результатам анализа представительного массива данных получены закономерности и определены факторы, определяющие содержание водорода в жидкой стали после внепечной обработки с использованием ковшевого вакуумирования стали, к которым относятся:

- продолжительность вакуумирования и достигаемое остаточное давление;
- химический состав и жидкоподвижность шлака;
- интенсивность перемешивания металла;
- раскрытие зеркала металла;
- ввод углеродсодержащих материалов;
- легирование тугоплавкими элементами.

2. Получены уравнения регрессии, позволяющие прогнозировать содержание водорода после внепечной обработки стали.

3. Проведенные эксперименты и выполненные расчеты подтвердили неравномерное распределение водорода в слитке и превышение в 3 раза его содержания в прибыльной относительно донной части слитка и в 2 раза относительного среднего содержания.

4. С использованием данных, полученных путем линейного и регрессионного анализа, можно сделать следующие технологические рекомендации для обеспечения безопасных концентраций водорода при внепечной обработке жидкой стали с использованием ковшевого вакууматора для сталей 56NiCrMoV7 и 5XHM:

- ограничить добавки извести для наведения шлака с основностью CaO/SiO_2 не более 3,5 (достаточной для десульфурации);

- вакуумирование металла производить при давлении 1 мм рт. ст. не менее 22 мин, при снижении остаточного давления в вакуум-камере время вакуумирования возможно уменьшать;
- присадки углеродсодержащих материалов осуществлять до начала вакуумирования;
- обеспечить максимальную интенсивность перемешивания в процессе вакуумирования путем продувки металла аргоном с расходом не менее 500 л/мин;
- исключить попадание шлака в виде гарнисажа с предыдущих плавов, легированных титаном (как источника TiO_2).

Глава 5

Исследования состава, количества и трансформации неметаллических включений. Разработка способов их снижения

5.1. Выбор вариантов раскисления и модифицирования

В Главе 3 показано, что одной из причин образования флокенов является наличие крупных неметаллических включений. Повышенное содержание неметаллических включений (особенно продолговатых строчечных и пленочных оксисульфидов) в слитке и, как следствие, в заготовке является своего рода линзой-барьером на пути диффузии атомарного водорода, концентратором напряжений и накопителем молекулярного водорода. В этих участках давление достигает 200–400 МПа, тем самым создаются условия для водородного охрупчивания металла, накопления водорода и далее, при наличии внутренних напряжений, образования флокенов.

Как было установлено, основными включениями, обнаруженными в зоне дефектов, являются алюминаты кальция и магния, силикаты и сульфиды марганца: $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, MnS .

В Таблице 5.1 представлены варианты, разработанные и опробованные в качестве альтернативы стандартному режиму, применяемому на ООО «ОМЗ-Спецсталь» при производстве сталей 56NiCrMoV7, а также отраженные в [44].

С целью выбора оптимального типа слитка разливку осуществляли в сифонные и вакуумные слитки. Для проведения комплекса исследований было выплавлено 7 плавов сталей 56NiCrMoV и 5XHM с отбором дополнительных проб металла:

- перед вводом FeCa, CaC_2 ;
- до начала вакуумирования;
- после вакуумирования;
- перед разливкой;
- на разливке из-под струи металла;
- от прибыльной и донной части поковки.

**Варианты технологии внепечной обработки для опробования
и выбора оптимальной схемы раскисления**

Вариант	Обозначение	Описание варианта
Вариант 1 (стандартный)	$\text{CaC}_2 + \text{Al} + \text{Ca}$	Раскисление металла осуществляется до проведения операции вакуумирования за счет ввода CaC_2 и Al. За счет ввода CaC_2 осуществляется снятие перекисленности металла и шлака после выпуска из сталеплавильного агрегата. За счет алюминия происходит полное раскисление металла. Модифицирование металла, а именно S — до вакуумирования осуществляется за счет ввода FeCa. Данный вариант предполагает, что в процессе вакуумирования должна произойти ассимиляция шлаком всех образовавшихся включений.
Вариант 2	$\text{Al} + \text{Ca}$	Раскисление металла и шлака осуществляется до вакуумирования Al. Задача по предотвращению образования сульфидов решается за счет модифицирования FeCa до вакуумирования.
Вариант 3	$\text{CaC}_2 + \text{Al}$	Раскисление металла осуществляется до вакуумирования Al, шлака CaC_2 . Задача по предотвращению образования сульфидов марганца решается за счет десульфурации и обеспечения минимальной концентрации серы.
Вариант 4	Al	Алюминий вводится на стадии выпуска (или в начале обработки) с расчетом, его достаточности на весь процесс внепечной обработки.
Вариант 5	ВУР + Al	Для предварительного раскисления используется технология вакуум-углеродного раскисления. Дораскисление проводится алюминием перед вторым вакуумированием на удаление водорода.

5.2. Результаты оценки загрязненности стали неметаллическими включениями

Анализ загрязненности образцов литого металла и поковок неметаллическими включениями проводился в соответствии со стандартом ASTM E1245, также поковки анализировались по стандарту ГОСТ 1778-70 метод Ш6. В Таблицах 5.2–5.4 представлены результаты оценки загрязненности исследованных образцов металла.

Сводная таблица с результатами оценки загрязненности
образцов поковок, ГОСТ 1778-70

№ плавки	№ образца	Оценка в баллах					
		ОС	ОТ	СХ	СП	СН	сульфиды
189476	905719 д-1 1_2	—	0,0	0,5	0,0	5,0	3,5
	905719 п-1 1_2	—	1	—	—	—	5,0
189507	905786 п-1 1_2	—	1,0	—	—	2,5	0,0
	905786 д-1 1_2	—	0,5	—	—	4,0	3
102576	806088 с-1 1_2	0,5	1	—	—	—	1,5
	806089 п-1 1_2	2	1	—	0,0	1,5	0,5
102593	905721 д-1 1_2	—	0,5	—	—	0,5	2,0
	905721 п-1 1_2	0,5	0,0	—	—	0,5	—

Примечание: ОС — оксиды строчечные, ОТ — оксиды точечные, СХ — силикаты хрупкие, СП — силикаты пластинчатые, СН — силикаты недеформирующиеся.

5.3. Анализ результатов различных вариантов технологии раскисления и модифицирования

5.3.1. Вариант раскисления карбидом кальция, алюминием и модифицирование кальцием

Данный вариант предусматривает следующую схему обработки: после выпуска металла в сталеразливочный ковш в начале внепечной обработки на установке ковш—печь (УПК) осуществляется ввод CaC_2 для снятия окисленности металла и шлака в количестве 1–1,5 кг/т жидкой стали. При этом часть кислорода, связываясь с углеродом, образует газообразные продукты раскисления и удаляется из металла. Далее после наведения рафинировочного шлака и замера активности кислорода осуществляется ввод алюминия из расчета окончательного раскисления металла. В зависимости от содержания серы вводится FeS в количестве до 2 кг/т для модифицирования сульфидов. После этого проводится вакуумирование металла, в процессе которого происходит ассимиляция шлаком включений.

Описанный вариант был опробован на плавке № 189476 с разливкой стали под вакуумом в слиток 106 т.

Таблица 5.3
Сводная таблица с результатами оценки загрязненности образцов литого металла, ASTM E1245

Образец	Доля O, % об.	Доля S, % об.	$N_{O,}$ $мм^{-2}$	$N_{S,}$ $мм^{-2}$	Сред. $D_{O,}$ мкм	Сред. $D_{S,}$ мкм	Макс. $D_{O,}$ мкм	Макс. $D_{S,}$ мкм	Макс. поле загрязнения O, %	Макс. поле загрязнения S, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
102576 № 1	0,004	0,003	7	16	2,60	1,66	3,06	1,96	0,007	0,003
189476 № 1	0,026	0,005	34	34	2,79	1,51	3,20	1,75	0,075	0,006
189476 № 2	0,007	0,008	12	48	2,55	1,58	3,07	1,79	0,012	0,012
189476 № 3	0,003	0,007	5	28	2,69	1,83	3,13	2,10	0,005	0,014
189476 № 4	0,007	0,006	9	26	3,13	1,96	3,75	2,29	0,010	0,012
189507 № 2	0,006	0,003	9	10	2,98	1,96	3,44	2,24	0,008	0,003
189507 № 3	0,018	0,005	25	21	3,01	1,87	3,55	2,22	0,024	0,006
189507 № 4	0,008	0,002	11	8	2,94	1,98	3,49	2,33	0,010	0,002
102593 № 5	0,004	0,003	6	17	2,84	1,60	3,29	1,89	0,005	0,004
102593 № 1 перед Ca	0,024	0,007	30	36	2,87	1,76	3,34	2,09	0,043	0,008
102593 № 3	0,005	0,001	6	6	2,81	1,77	3,27	2,13	0,008	0,002
102593 № 4	0,010	0,002	16	9	3,03	1,72	3,49	2,01	0,020	0,003
102685 № 5	0,006	0,003	10	17	2,62	1,76	3,12	2,11	0,006	0,004
102685 № 4 перед 2-м вакуумированием	0,016	0,002	23	14	2,85	1,58	3,21	1,83	0,021	0,002
102685 № 5 перед разливкой	0,007	0,002	9	9	3,11	1,81	3,64	2,14	0,010	0,002
102593 № 5	0,0096		43,72		1,74		2,02		0,110	
102593 № 1	0,0282		132,60		1,88		2,32		0,110	

Окончание Таблицы 5.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
102593 № 2	0,0086		48,34		1,53		1,72		0,073	
102593 № 3	0,0025		7,22		1,88		2,22		0,070	
102593 № 4	0,0057		6,28		3,21		3,68		0,084	
102610 № 5	0,0049		27,47		1,63		1,94		0,075	
102610 № 1	0,0074		52,11		1,51		1,83		0,039	
102610 № 2	0,0135		55,65		1,91		2,36		0,093	
102610 № 3	0,0033		25,90		1,46		1,77		0,037	
102610 № 4	0,0279		96,99		2,09		2,56		0,200	
102685 № 5	0,0044		29,82		1,53		1,76		0,025	
102685 № 4	0,0519		15,80		2,03		2,44		0,230	
102685 № 5	0,0063		20,56		2,01		2,36		0,067	
102737 № 3 перед наведением шлака	0,0360		37,53		3,56		4,35		0,098	
102737 № 3–1 перед вакуумированием	0,0271		28,57		3,65		4,46		0,070	
102737 № 4 после вакуумирования	0,0209		15,63		4,41		5,41		0,063	
102737 № 4–1 перед разливкой	0,0165		15,83		3,73		4,58		0,068	

Примечание: доля О — доля оксидных включений, доля S — доля сульфидных включений, N_O — количество оксидных включений; N_S — количество сульфидных включений, сред. D_O — средний диаметр оксидных включений, сред. D_S — средний диаметр сульфидных включений, макс. D_O — максимальный диаметр оксидных включений, макс. D_S — максимальный диаметр сульфидных включений; проба № 1 — перед вводом Са (или перед началом обработки), проба № 2 — перед вакуумированием, проба № 3 — после вакуумирования, проба № 4 — перед разливкой, проба № 5 — на разливке из-под сталеразливочного стакана сталь-ковша.

Таблица 5.4

Сводная таблица с результатами оценки загрязненности образцов поковок, ASTM E1245

№ образца	№ плавки	Доля O, % об.	Доля S, % об.	N_{O_2} , $мм^{-2}$	N_{S_2} , $мм^{-2}$	Сред. D_{O_2} , мкм	Сред. D_{S_2} , мкм	Макс. D_{O_2} , мкм	Макс. D_{S_2} , мкм	Макс. поле загрязнения O, %	Макс. поле загрязнения S, %
189476	905719 д-1 1_2	0,002	0,006	1	10	4,58	2,75	5,56	3,32	0,046	0,039
	905719 п-1 1_2	0,010	0,031	14	31	3,13	3,63	3,79	4,38	0,080	0,100
102576	806088 с-1 1_2	0,004	0,006	3	10	3,5	2,89	4,12	3,46	0,130	0,120
	806089 п-1 1_2	0,001	0,003	1	5	3,41	2,55	4,08	3,04	0,015	0,038
189507	905786 д-1 1_2	0,038	0,026	15	31	6,05	3,58	7,04	4,29	0,190	0,160
	905786 п-1 1_2	0,013	0,048	4	42	5,20	3,36	5,89	4,26	0,28	0,37
102593	905721 д-1 1_2	0,001	0,008	2	8	2,83	2,74	3,48	3,29	0,049	0,340
	905721 п-1 1_2	0,004	0,006	2	14	3,79	2,44	4,55	2,89	0,140	0,060

Примечание: д — проба поковки с донной части слитка, с — проба поковки со средней части слитка, п — проба поковки с подприбыльной части слитка.

Для проведения исследований неметаллических включений были отобраны пробы по ходу технологического процесса:

- перед вводом Ca (после ввода CaC_2 и Al);
- перед вакуумированием (после ввода FeCa);
- после вакуумирования;
- перед разливкой;
- от донной части поковки;
- от прибыльной части поковки.

Результаты оценки неметаллических включений представлены в Таблице 5.5 и на Рисунках 5.1–5.3.

Таблица 5.5

Результаты оценки неметаллических включений на плавке № 189476

Место отбора	Доля O, % об.	Доля S, % об.	N_O , мм^{-2}	N_S , мм^{-2}	Сред. D_O , мкм	Сред. D_S , мкм
Перед разливкой	0,007	0,006	9	26	3,13	1,96
Поковка дно	0,02	0,006	1	10	4,58	2,75
Поковка прибыль	0,01	0,031	14	31	3,13	3,63

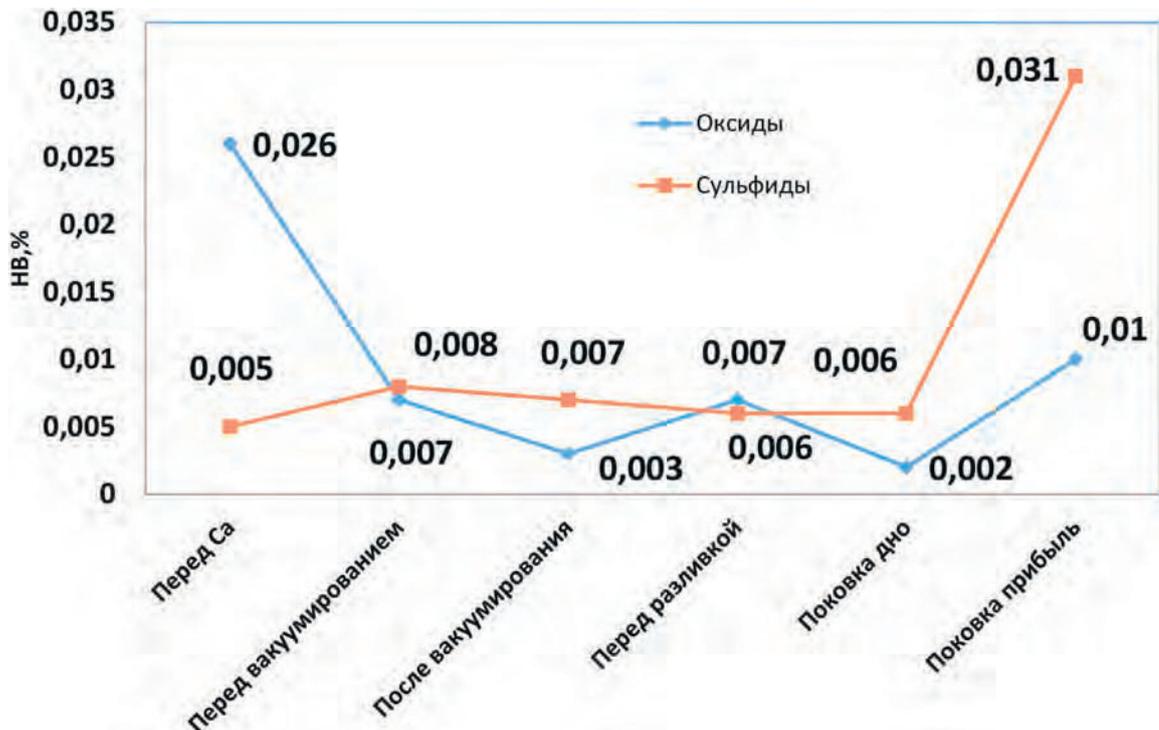


Рисунок 5.1. Загрязненность неметаллическими включениями оксидными и сульфидными на плавке 189476 по ходу технологического процесса

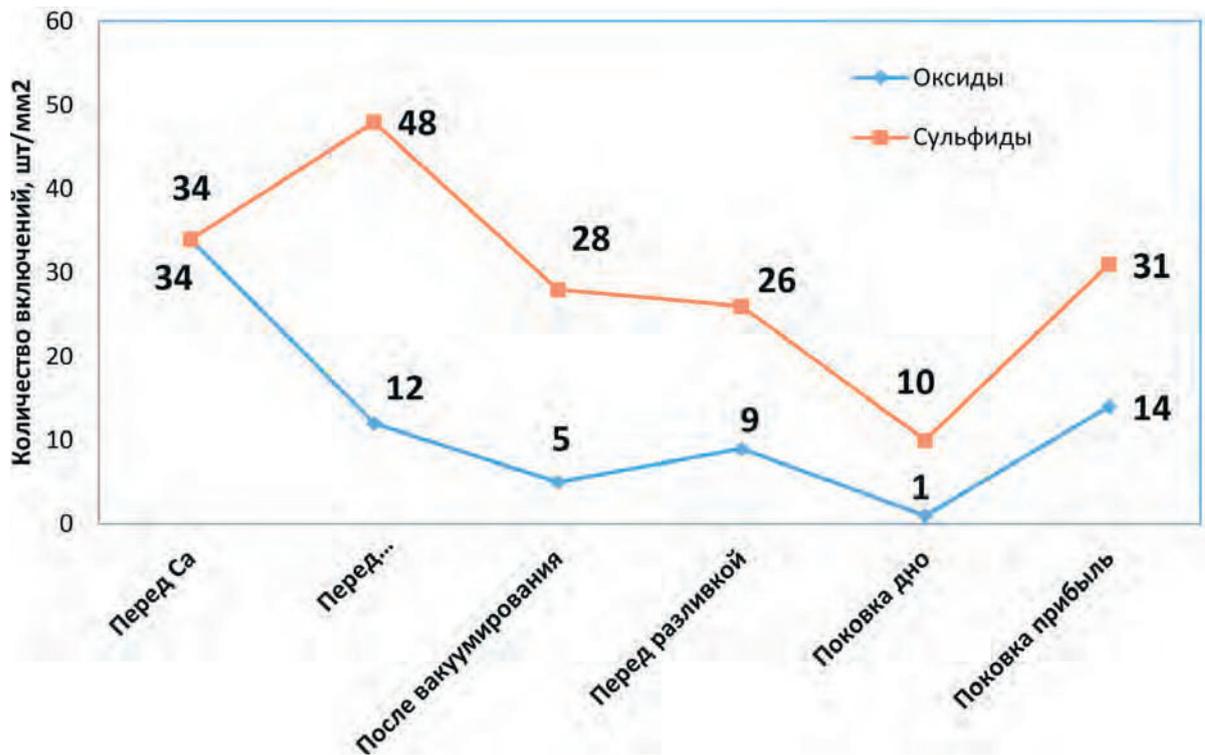


Рисунок 5.2. Количество оксидных и сульфидных неметаллических включений на плавке 189476 по ходу технологического процесса

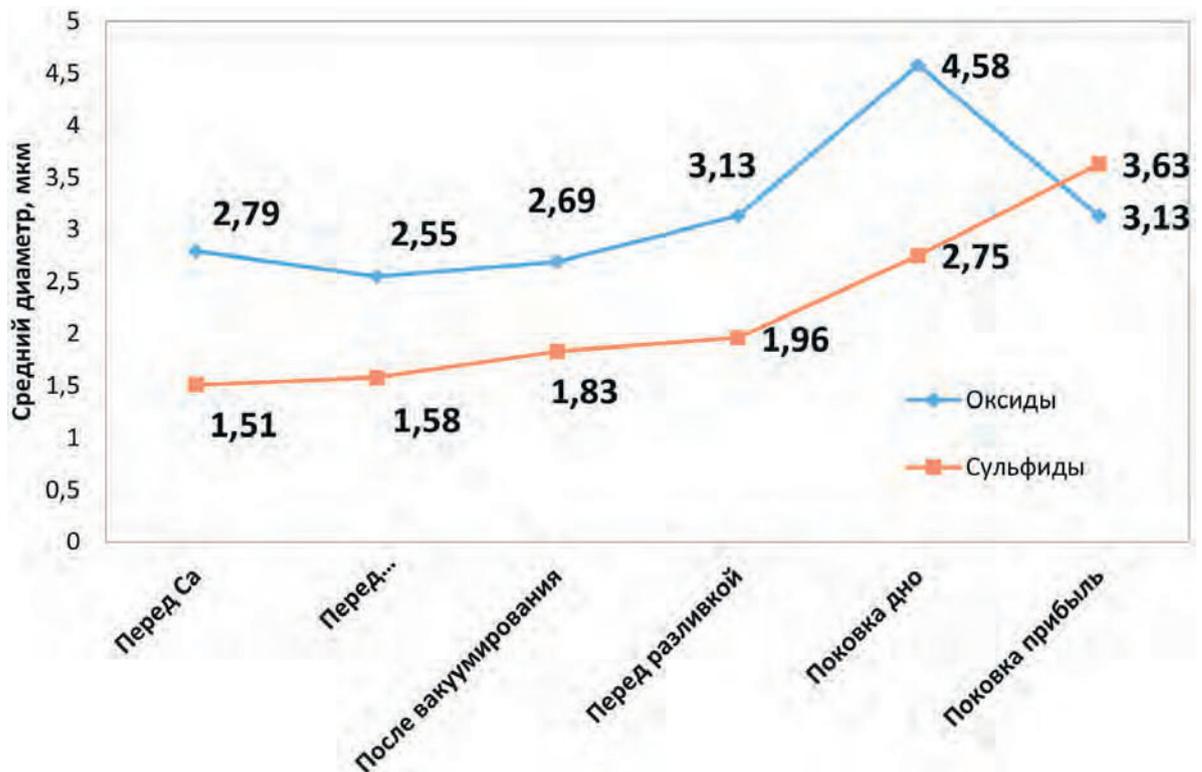


Рисунок 5.3. Средний диаметр оксидных и сульфидных неметаллических включений на плавке 189476 по ходу технологического процесса

На Рисунке 5.4 представлено изменение содержания серы по ходу технологического процесса.

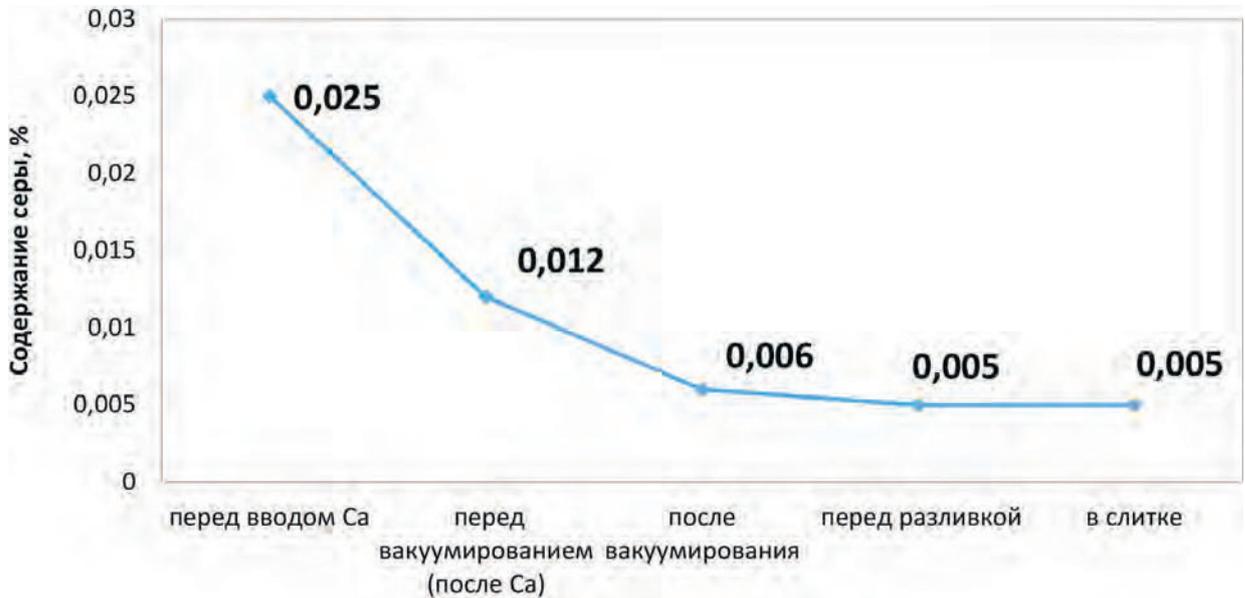


Рисунок 5.4. Изменение содержания серы по ходу технологического процесса на плавке 102593

Из полученных данных видно: после ввода кальция, оксидные включения на основе алюминия резко снижаются при росте уровня загрязненности сульфидными включениями. После вакуумирования получаем наименьший уровень загрязненности по обоим типам включений. Далее идет уменьшение по количеству, но с ростом загрязненности и размера — работают процессы вторичного окисления. После разливки, в донной части слитка уровень загрязненности сохраняется на достигнутом уровне, при этом в районе прибыли получаем практически исходный уровень включений до начала внепечной обработки, как по оксидным так и по сульфидным включениям. Рост сульфидных включений обусловлен ликвацией серы. То есть достигнутого содержания серы перед разливкой 0,005 % недостаточно для предотвращения образования значительного количества сульфидов. Значительная загрязненность оксидными включениями в прибыльной части обусловлена неэффективной защитой металла от вторичного окисления при разливке в вакуумный слиток на участке стальнойковш-промежуточный ковш, попаданием в изложницу с жидким металлом и их всплыванием по ходу кристаллизации слитка в верх прибыльной зоны.

Металлографические исследования литой пробы металла показали наличие следующих включений: включение системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ (Рисунок 5.5), $\text{MnS} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (Рисунки 5.6–5.7).

Основным типом неметаллических включений в образце, отобранном на выезде на разливку (пл. № 189476) являются мелкие (2–4 мкм) оксисульфидные включения системы $\text{MnS} + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Также обнаружено крупное шлаковое включение системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ (42 мкм) экзогенного происхождения.



Рисунок 5.5. Включение системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ (пл. № 189476)



Рисунок 5.6. Включения системы $\text{MnS} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (пл. № 189476)

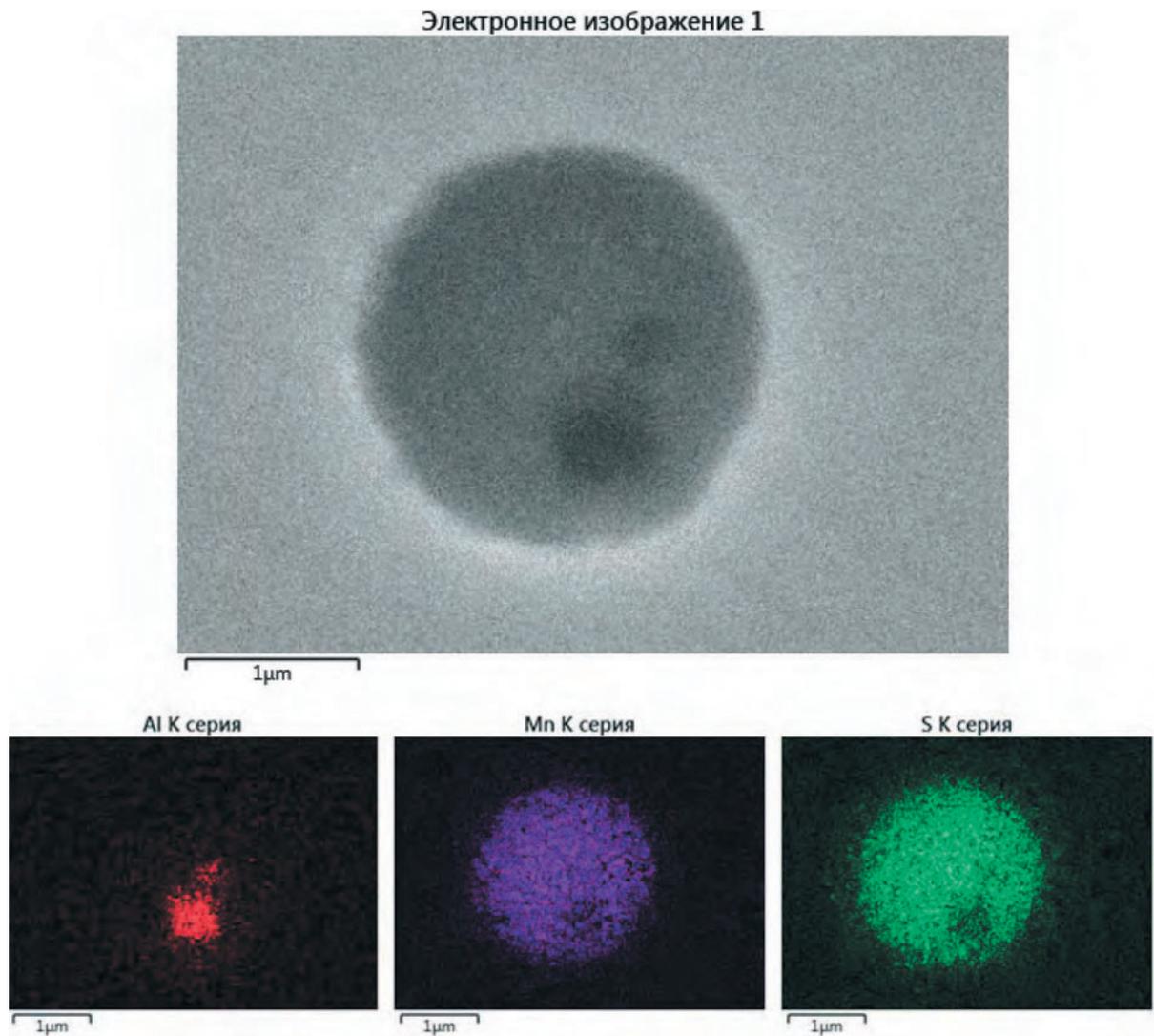


Рисунок 5.7. Включение системы $MnS + Al_2O_3$ (пл. № 189476)

На основании полученных данных можно сделать вывод, что стандартный вариант технологии может обеспечивать низкий уровень загрязненности неметаллическими включениями при снижении содержания серы до более низких концентраций, организации защиты металла от вторичного окисления и при максимально возможном удалении подприбыльной части слитка в процессековки (что не всегда является экономически целесообразным).

5.3.2. Вариант раскисления алюминием и модифицирование кальцием

Рассматриваемый вариант предусматривает следующую схему внепечной обработки: после выпуска металла в сталеразливочный ковш, в начале внепечной обработки на УПК после измерения окисленности металла осуществляется

ввод Al для полного раскисления металла и шлака. Далее после наведения рафинировочного шлака вводится FeCa в количестве до 2 кг/т для связывания серы. После этого проводится вакуумирование металла в процессе которого происходит ассимиляция шлаком включений.

Описанный вариант был опробован на плавке № 102593 с разливкой стали в сифонный слиток емкостью 41 т.

Для проведения исследований неметаллических включений были отобраны пробы по ходу технологического процесса:

- перед вводом Ca (после ввода и Al);
- перед вакуумированием (после ввода FeCa);
- после вакуумирования;
- перед разливкой;
- на разливке;
- от донной части поковки;
- от прибыльной части поковки.

Результаты оценки неметаллических включений представлены в Таблице 5.6 и на Рисунках 5.8–5.10. Динамика изменения содержания серы по ходу технологического процесса представлена на Рисунке 5.11.

Металлографические исследования литой пробы металла после отдачи кальция перед вакуумированием представлены на Рисунках 5.12–5.13.

Основным типом неметаллических включений в образце после отдачи кальция перед вакуумом (плавка № 102593) являются мелкие (2–4 мкм) оксисуль-

Таблица 5.6

Результаты оценки неметаллических включений на плавке № 102593

Место отбора	Доля O, % об.	Доля S, % об.	N_O , мм ⁻²	N_S , мм ⁻²	Сред. D_O , мкм	Сред. D_S , мкм
Перед Ca	0,024	0,007	30	36	2,87	1,76
После вакуумирования	0,005	0,001	6	6	2,81	1,77
Перед разливкой	0,01	0,002	16	9	3,03	1,72
Разливка	0,004	0,003	6	17	2,84	1,6
Поковка дно	0,001	0,008	2	8	2,83	2,74
Поковка прибыль	0,004	0,006	2	14	3,79	2,44

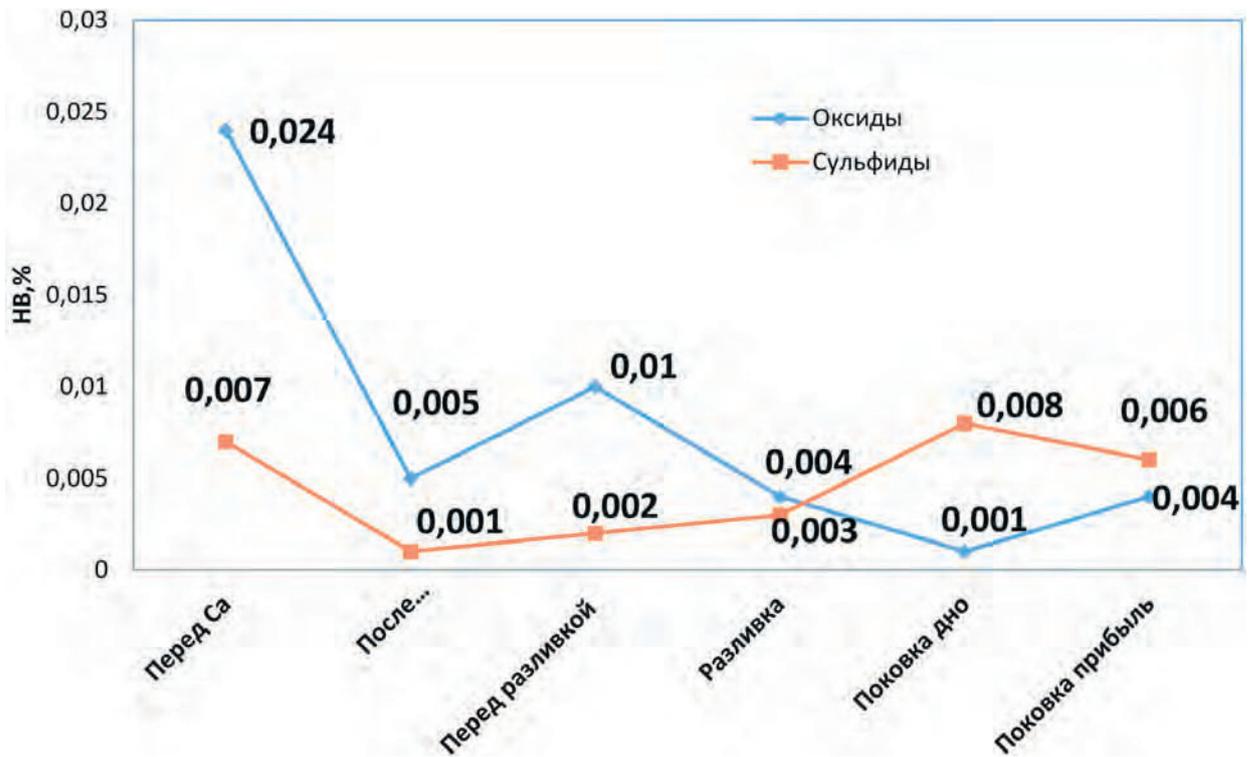


Рисунок 5.8. Загрязненность неметаллическими включениями оксидными и сульфидными на плавке 102593 по ходу технологического процесса

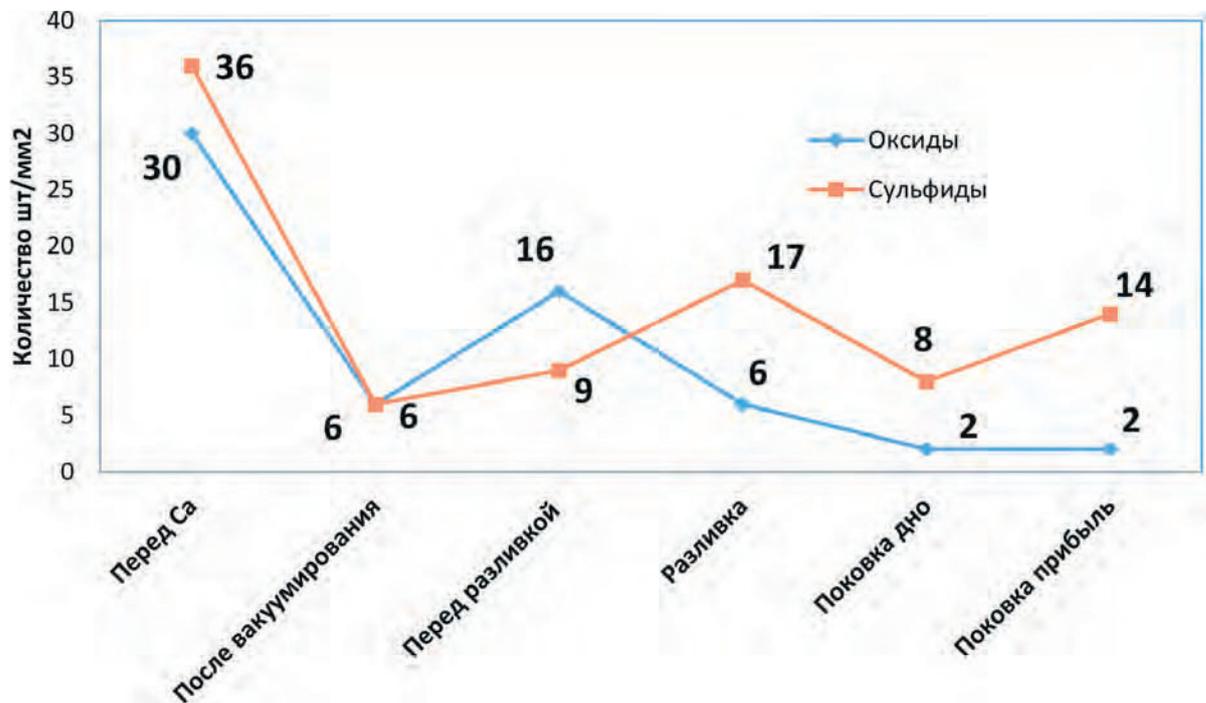


Рисунок 5.9. Количество оксидных и сульфидных неметаллических включений на плавке 102593 по ходу технологического процесса

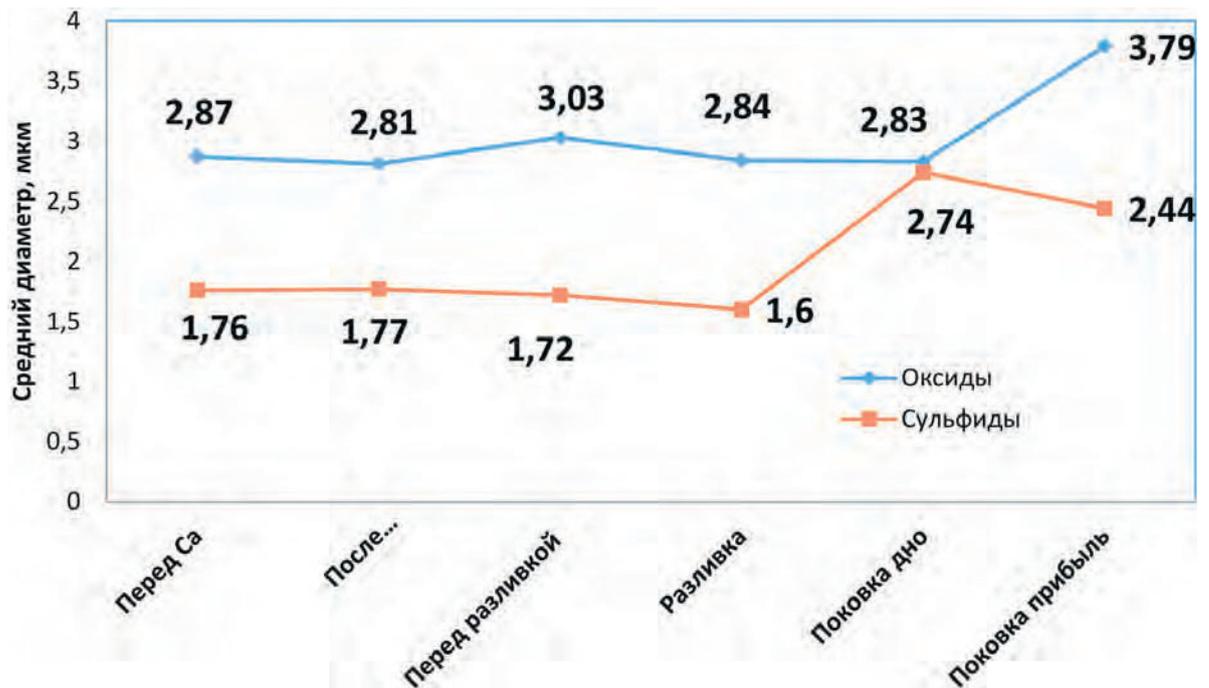


Рисунок 5.10. Средний диаметр оксидных и сульфидных неметаллических включений на плавке 102593 по ходу технологического процесса

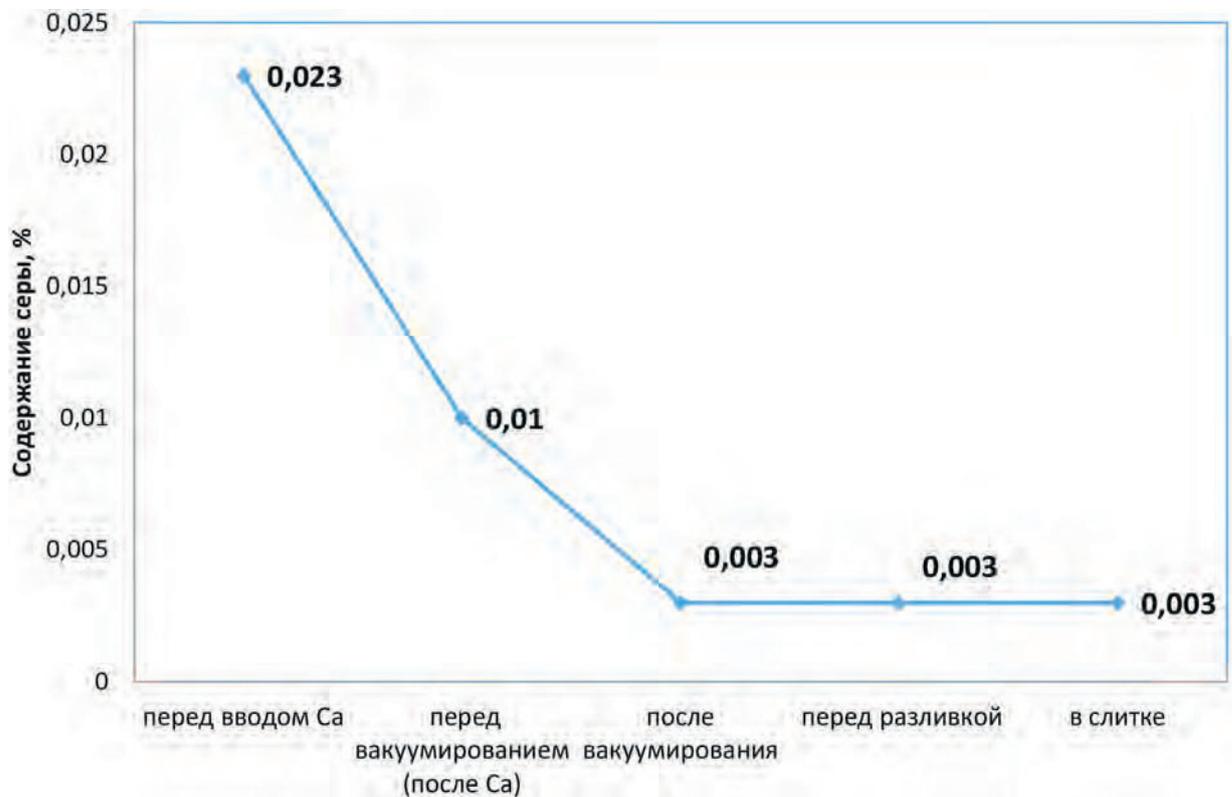


Рисунок 5.11. Изменение содержания серы по ходу технологического процесса на плавке 102593

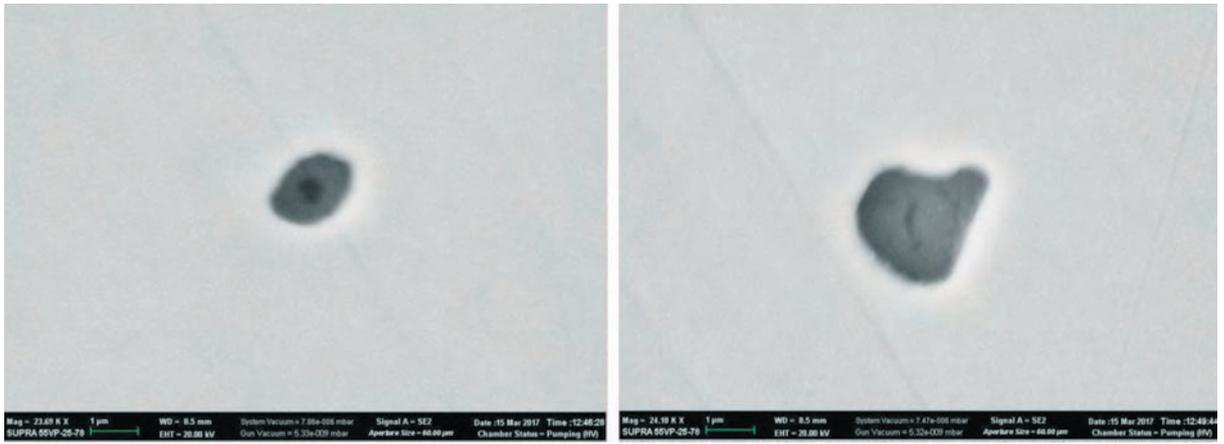


Рисунок 5.12. Включения системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaO--MnS}$ на плавке 102593

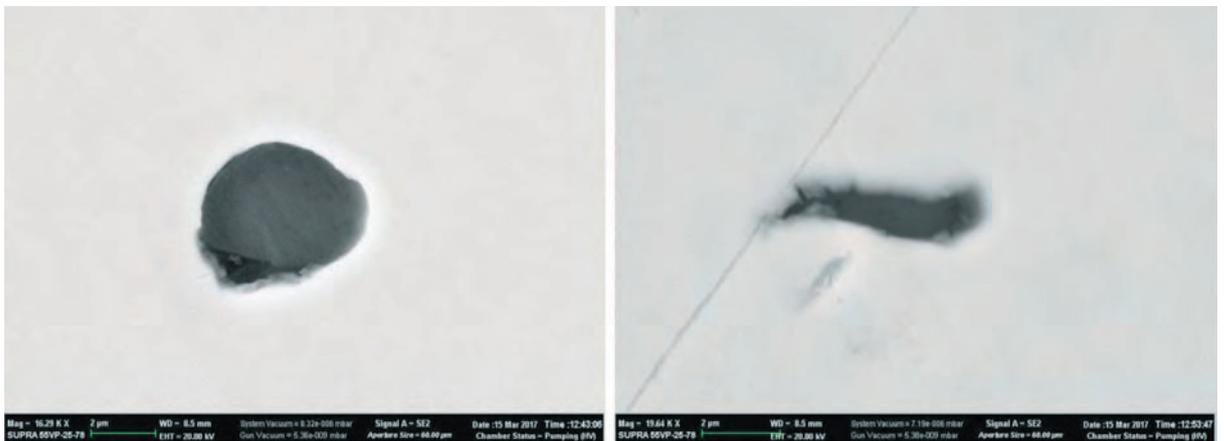


Рисунок 5.13. Включения MgO на плавке № 102593

Таблица 5.7

Состав включения $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaO--MnS}$, масс. %

O	Mg	Al	S	Ca	Mn
17,59	4,10	10,67	22,89	3,60	37,11

фидные включения системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaO--MnS}$ (Таблица 5.7), с содержанием кальция 4–5 % (Рисунок 5.12). Сера преимущественно связывается в сульфиды марганца MnS , сульфиды кальция CaS встречаются достаточно редко.

Также в структуре металла были обнаружены частицы MgO (Рисунок 5.13) (56 % Mg — 38 % O — 1 % Al — 0,4 % S — 1 % Ca).

В структуре металла (образец с разливки, пл.№ 102593) обнаружены неметаллические включения основных двух типов:

- оксиды системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--MnO}$, часто содержащие в своем составе до 2 % SiO_2 , TiO_2 или CaO (Рисунок 5.14);

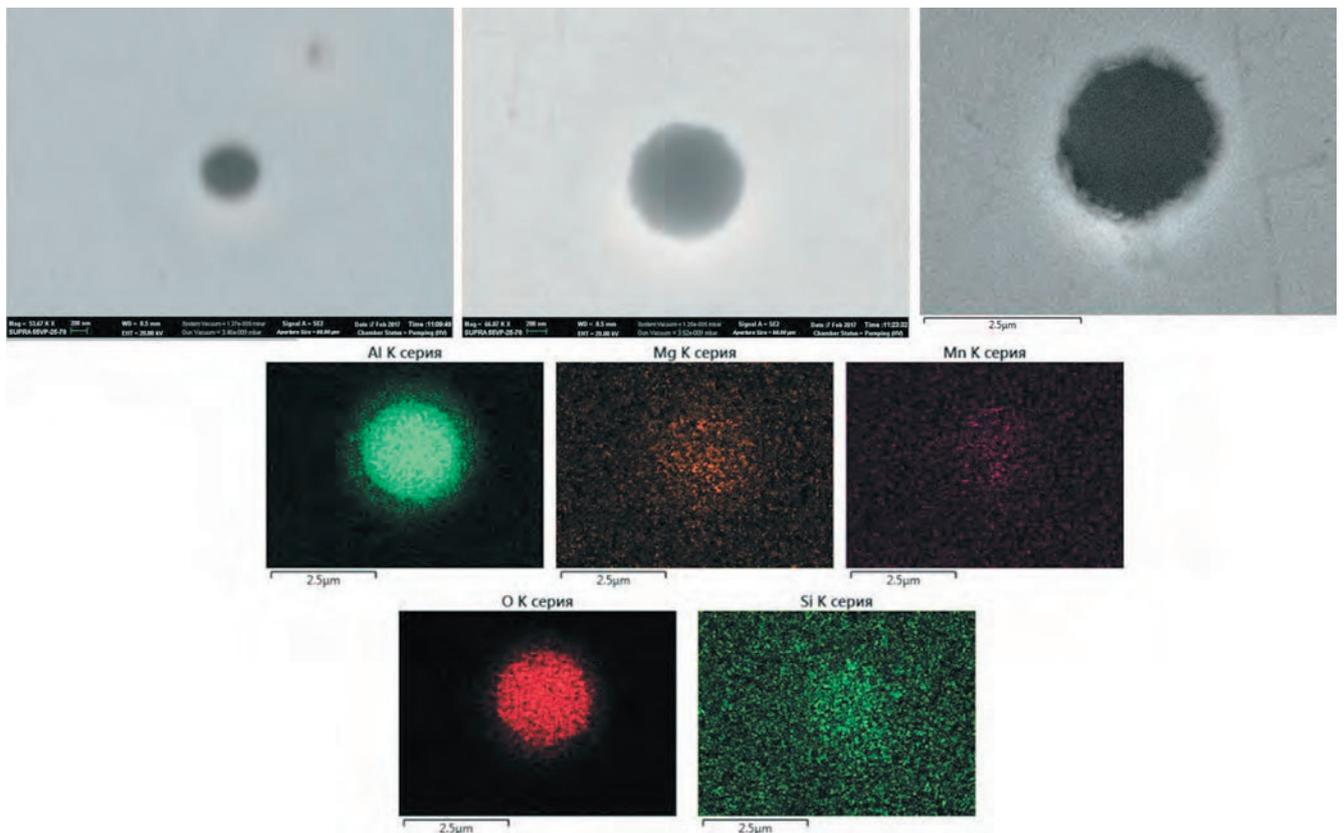


Рисунок 5.14. Оксиды системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--MnO}$ в образце с разливки на плавке № 102593



Рисунок 5.15. Оксисульфиды системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO} + \text{MnS}$ в образце с разливки на плавке № 102593

— оксисульфиды вытянутой формы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO} + \text{MnS}$ (Рисунок 5.15).

Также встречаются одиночные остроугольные включения Al_2O_3 (Рисунок 5.16).

Все обнаруженные частицы имеют небольшой размер до 5 мкм.

Исходя из результатов анализа можно сделать следующие выводы. Кальций не является основным компонентом включений в образце после отдачи кальция,



Рисунок 5.16. Остроугольные включения Al_2O_3 в образце с разливки на плавке № 102593

поэтому используется не как модификатор, а скорее как шлакообразующий (за счет окисления) и частично десульфурирующий компонент. Судя по наличию частиц MgO в стали и результатам анализа пробы с разливки (где преобладают соединения системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$), магний каким-то образом попадает в сталь в значительных количествах, что отражается на составе включений. Он может попадать вместе с вторичным алюминием, возможно с кальцием, а также при разрушении футеровки. Основные способы предотвращения разрушения футеровки сталеразливочных ковшей были рассмотрены мною в работах [1, 46].

В целом данный вариант технологии демонстрирует неплохой результат: после ввода алюминия на раскисление происходит резкий рост загрязненности и количества включений, но уже после модифицирования кальцием и вакуумирования достигается высокая чистота металла как по загрязненности 0,005 % (оксиды) и 0,001 % (сульфиды), так и по количеству оксидных и сульфидных включений. Использование сифонного слитка, где технологически обеспечивается защита металла от вторичного окисления в процессе разливки, предотвращает рост загрязненности. Достигнутый уровень содержания серы 0,003 % не приводит к значительному образованию сульфидов в зонах ликвации. Данный вариант может быть рекомендован к внедрению.

5.3.3. Вариант раскисления карбидом кальция и алюминием без модифицирования

В данном варианте опробовали следующую схему обработки: после выпуска металла в сталеразливочный ковш, в начале внепечной обработки на УПК осуществляется ввод CaC_2 для снятия окисленности металла и шлака

в количестве 1–1,5 кг/т жидкой стали. При этом часть кислорода связываясь с углеродом образует газообразные продукты раскисления, которые удаляются из металла в газовую фазу. Далее после наведения рафинировочного шлака и замера активности кислорода осуществляется ввод алюминия из расчета окончательного раскисления металла. Модифицирование кальцием в данном варианте не проводили.

Описанный вариант был опробован на плавке № 189507 с разливкой стали под вакуумом в слиток емкостью 76,3 т.

Для проведения исследований неметаллических включений были отобраны пробы по ходу технологического процесса:

- перед вакуумированием;
- после вакуумирования;
- перед разливкой;
- от донной части поковки;
- от прибыльной части поковки.

Результаты оценки неметаллических включений представлены в Таблице 5.8 и на Рисунках 5.17–5.19. Динамика изменения содержания серы по ходу технологического процесса представлена на Рисунке 5.20.

Таблица 5.8

Результаты оценки неметаллических включений на плавке № 189507

Место отбора	Доля O, % об.	Доля S, % об.	N_O , мм ⁻²	N_S , мм ⁻²	Сред. D_O , мкм	Сред. D_S , мкм
После вакуумирования	0,018	0,005	25	21	3,01	1,87
Перед разливкой	0,008	0,002	11	8	2,94	1,98
Поковка дно	0,038	0,026	15	31	6,05	3,58
Поковка прибыль	0,013	0,048	4	42	5,2	3,36

Металлографические исследования литой пробы металла после отдачи кальция перед вакуумированием представлены на Рисунках 5.21–5.22.

Основными типами включений, обнаруженными в образце с выезда на разливку пл. 189507, являются соединения системы $Al_2O_3-CaO-SiO_2-MgO$ (Рисунок 5.21) и сульфиды марганца MnS (Рисунок 5.22) размером 1–3 мкм.

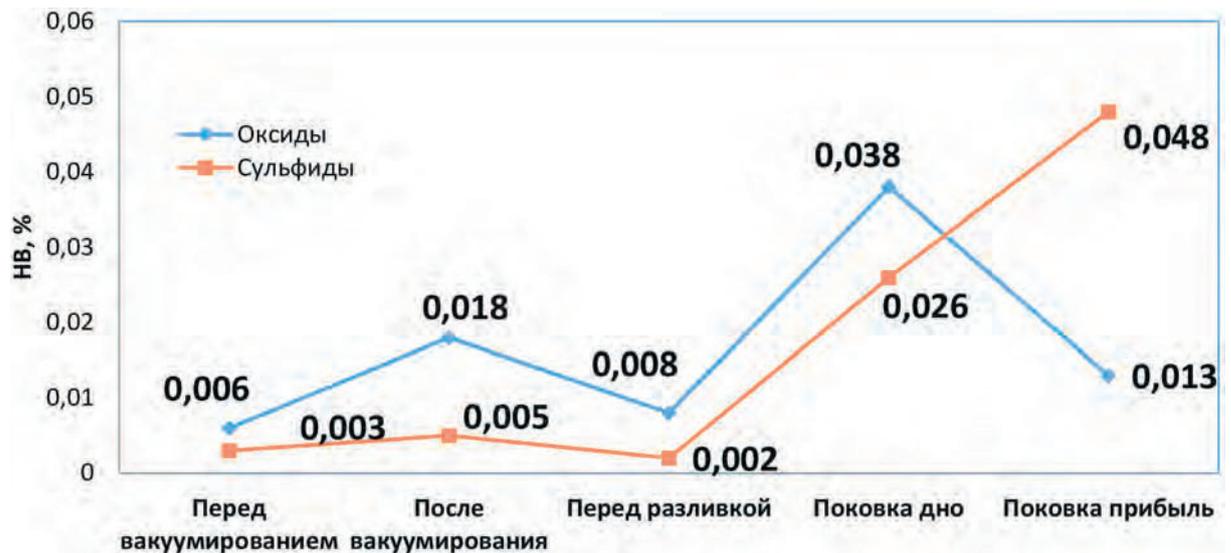


Рисунок 5.17. Загрязненность неметаллическими включениями оксидными и сульфидными на плавке 189507 по ходу технологического процесса

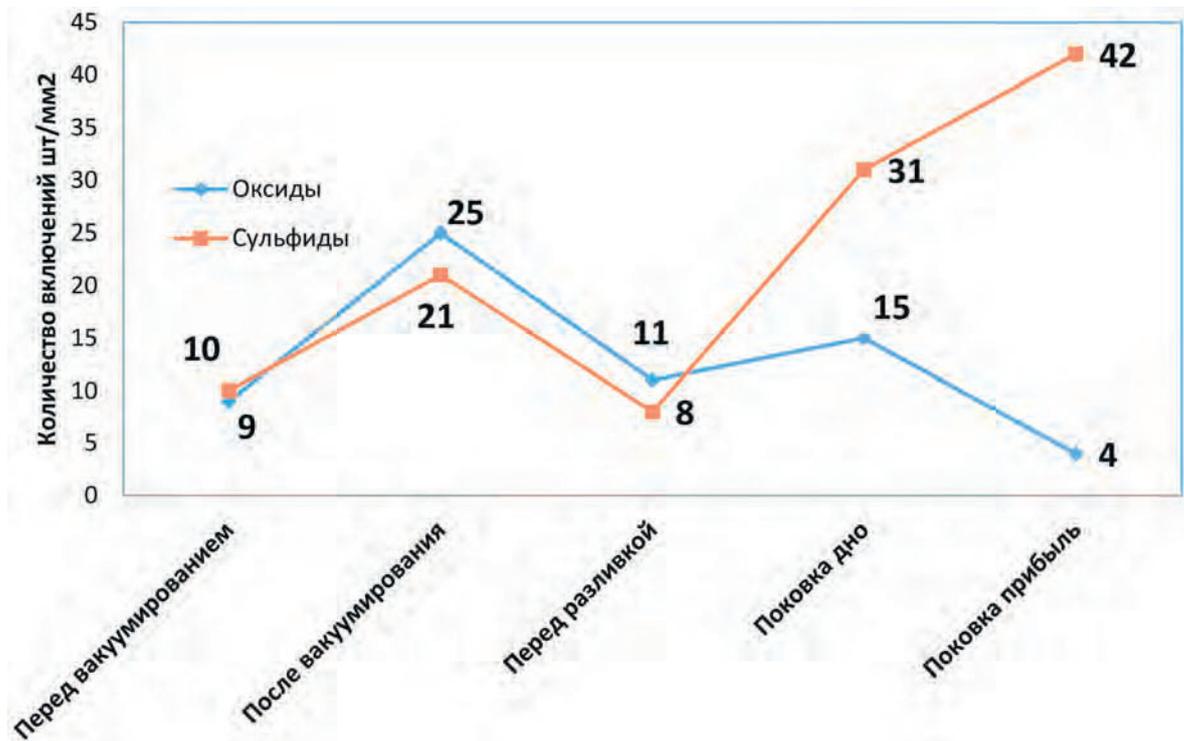


Рисунок 5.18. Количество оксидных и сульфидных неметаллических включений на плавке 189507 по ходу технологического процесса

Предварительное раскисление карбидом кальция позволяет обеспечить низкий уровень загрязненности по оксидам 0,006 % и сульфидам 0,003 %, но приводит к образованию трудноудаляемых комплексных включений. Наличие высокого содержания серы в металле — 0,01 % приводит в конечном итоге к образованию значительного количества сульфидов — уровень загрязненности

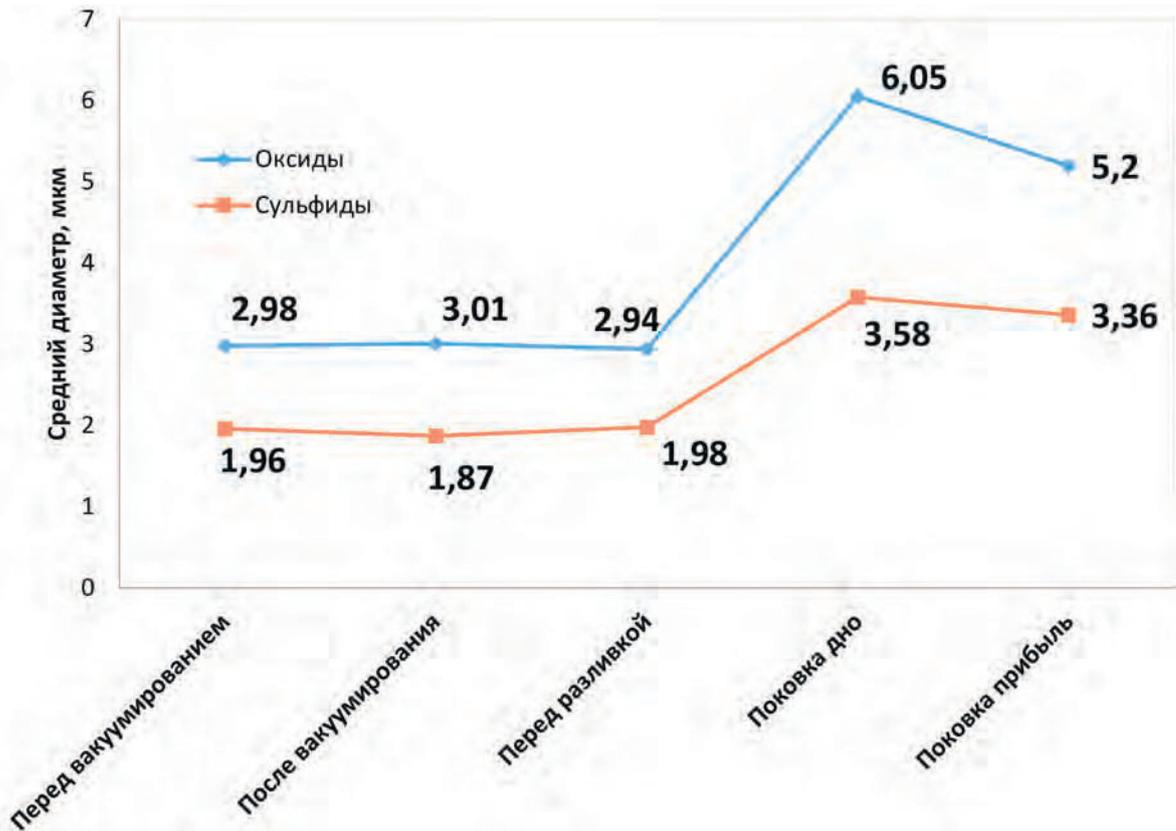


Рисунок 5.19. Средний диаметр оксидных и сульфидных неметаллических включений на плавке 189507 по ходу технологического процесса

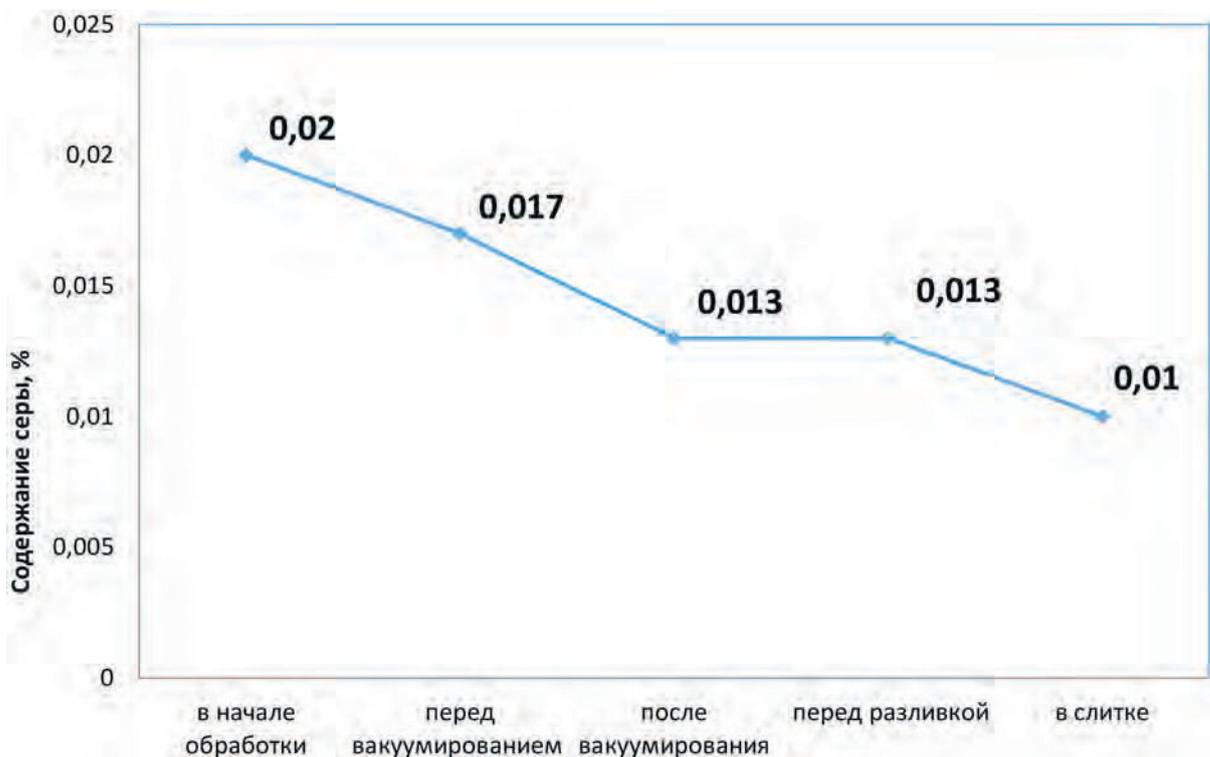


Рисунок 5.20. Изменение содержания серы по ходу технологического процесса на плавке 189507



Рисунок 5.21. Включения системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2\text{--MgO}$ на плавке 189507



Рисунок 5.22. Соединения сульфида марганца MnS на плавке 189507

по сульфидам составил 0,026 % в донной части с увеличением до 0,048 % в прибыльной части при увеличении их количества с 8 до 42 штук на мм^2 .

5.3.4. Вариант раскисления алюминием

В данном варианте опробовали схему раскисления только алюминием без модифицирования на плавке № 102576 с разливкой стали в сифонный слиток емкостью 40,5 т. Отбор проб осуществлялся на разливке, от прибыльной и донных частей слитка.

Результаты оценки неметаллических включений представлены в Таблице 5.9 и на Рисунках 5.23–5.25. Динамика изменения содержания серы по ходу технологического процесса представлена на Рисунке 5.26.

Результаты оценки неметаллических включений на плавке № 102476

Место отбора	Доля O, % об.	Доля S, % об.	$N_{O},$ мм ⁻²	$N_{S},$ мм ⁻²	Сред. $D_{O},$ мкм	Сред. $D_{S},$ мкм
Разливка	0,004	0,003	7	16	2,6	1,66
Поковка середина	0,004	0,006	3	10	3,5	2,89
Поковка прибыль	0,01	0,003	1	5	3,41	2,55

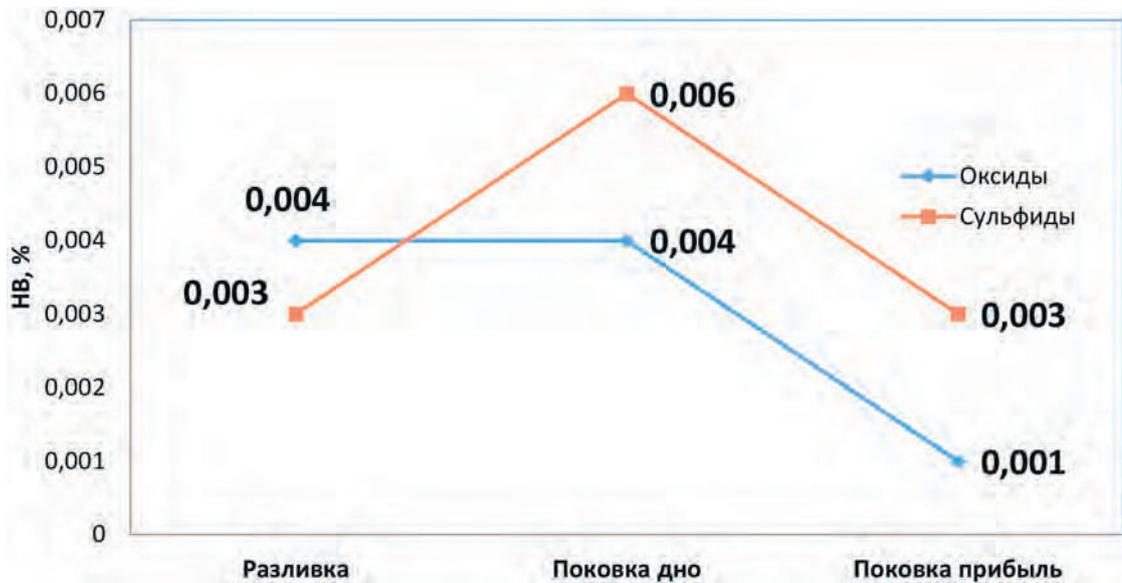


Рисунок 5.23. Загрязненность неметаллическими включениями оксидными и сульфидными на плавке 102576 по ходу технологического процесса



Рисунок 5.24. Количество оксидных и сульфидных неметаллических включений на плавке 102576 по ходу технологического процесса

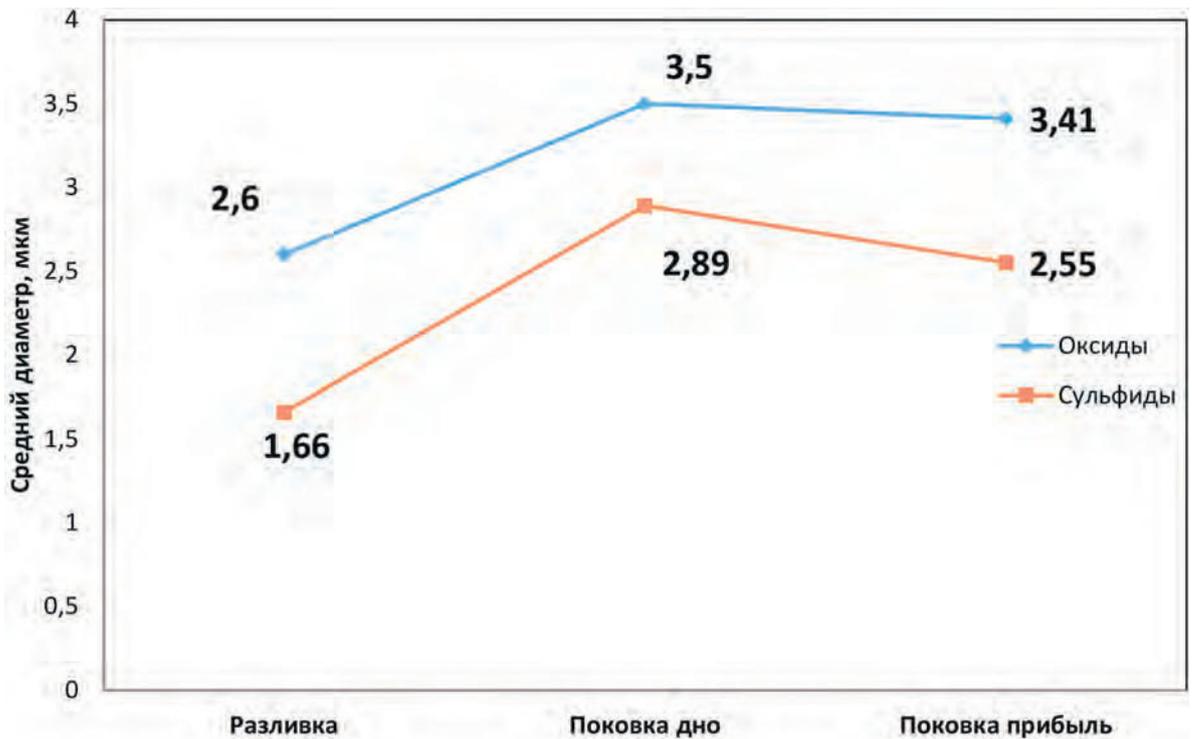


Рисунок 5.25. Средний диаметр оксидных и сульфидных неметаллических включений на плавке 102576 по ходу технологического процесса

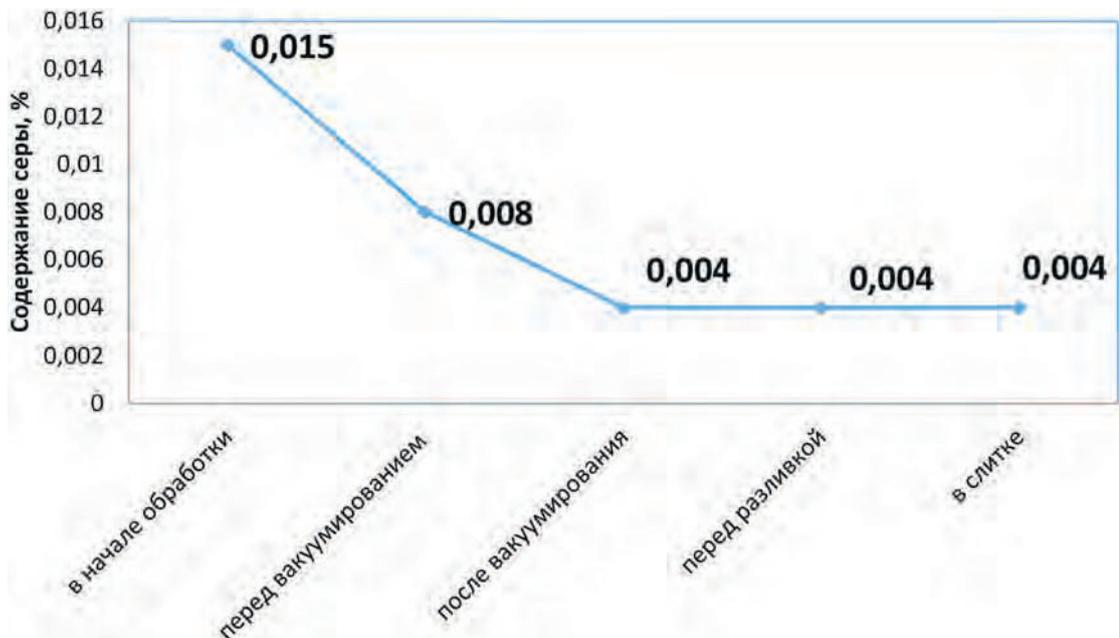


Рисунок 5.26. Изменение содержания серы по ходу технологического процесса на плавке 102576

Металлографические исследования литой пробы металла с разливки представлены на Рисунках 5.27–5.29.

Основными типами включений, обнаруженными в образце с разливки плавки № 102576, являются соединения системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2\text{--MgO}$ с со-

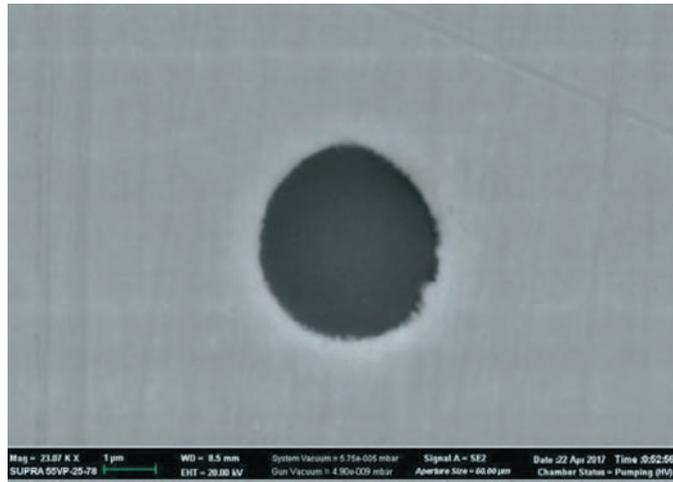


Рисунок 5.27. Неметаллическое включение системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2\text{--MgO}$ на плавке 102576

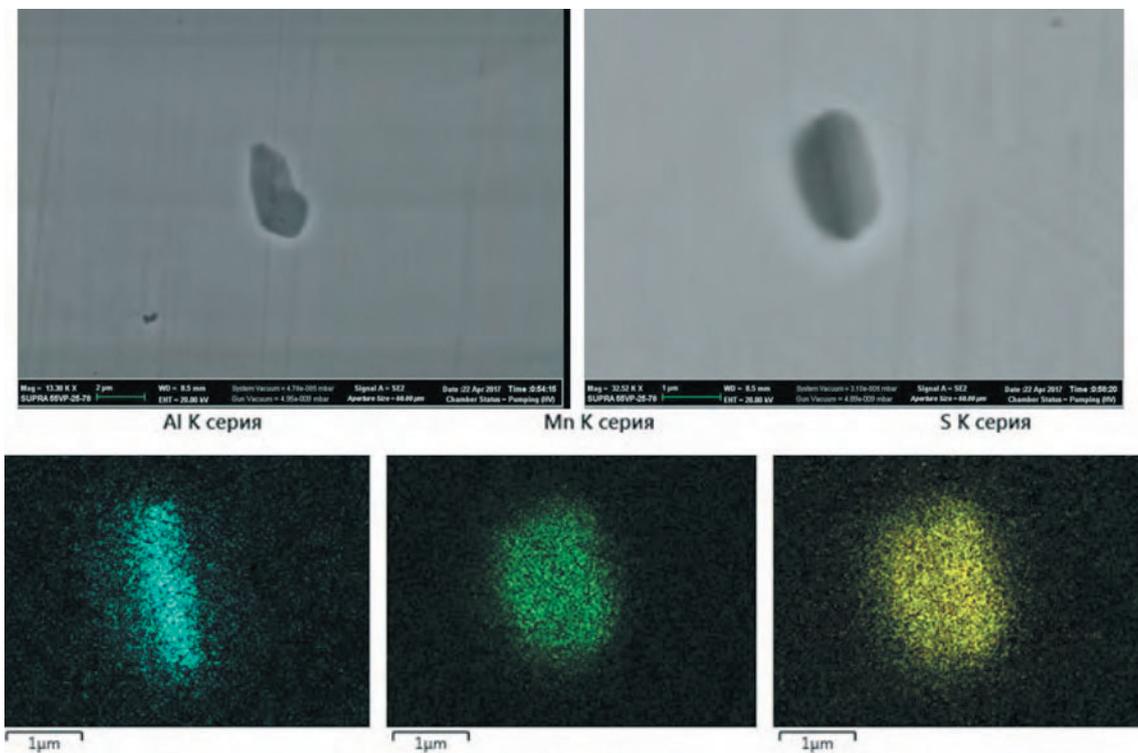


Рисунок 5.28. Неметаллическое включение системы $\text{MnS} + \text{Al}_2\text{O}_3$ на плавке 102576

держанием Al_2O_3 до 80 % (Рисунок 5.27) и окисульфидные включения типа $\text{MnS} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (Рисунок 5.28). Также встречаются мелкие (до 2 мкм) соединения магнезиальной шпинели (Рисунок 5.29).

Обеспечение низкого содержания серы и использование сифонного слитка позволили получить достаточно низкий уровень загрязненности по оксидам — 0,001 % и сульфидам — 0,003 %. Для уменьшения сульфидных включений

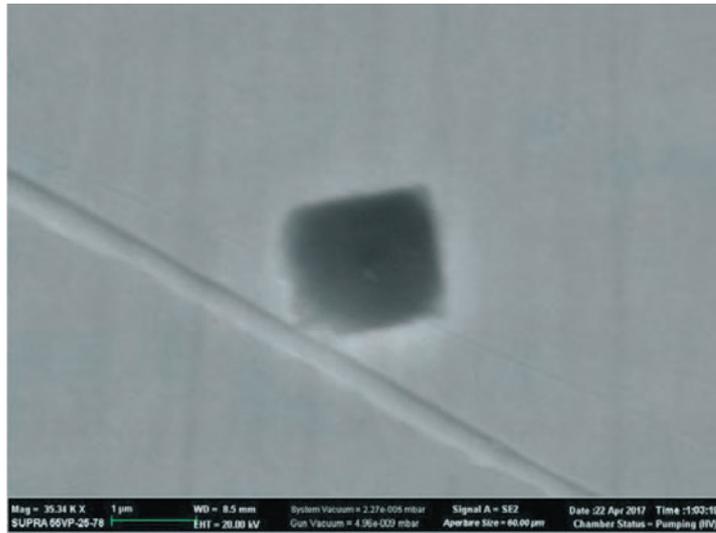


Рисунок 5.29. Включение магнезиальной шпинели $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ на плавке 102576

возможно применить модифицирование кальцием, а для уменьшения включений на основе алюминия можно опробовать предварительное вакуум-углеродное раскисление. Данный вариант может быть рекомендован для внедрения.

5.3.5. Вариант вакуум-углеродного раскисления и алюминием

Данный вариант предусматривает следующую схему с двумя вакуумированиями: при первом вакуумировании проводится вакуумирование не раскисленного металла. Раскисление происходит углеродом под вакуумом с образованием газообразных продуктов. Далее после наведения рафинировочного шлака и замера активности кислорода осуществляется ввод алюминия из расчета окончательного раскисления металла и проводится второе, основное вакуумирование на удаление водорода и десульфурацию металла. Вариант опробован на плавке 102685 с разливкой стали в сифонный слиток 63 т.

Таблица 5.10

Результаты оценки неметаллических включений на плавке № 102685

Место отбора	Доля O, % об.	Доля S, % об.	$N_{\text{O}},$ мм^{-2}	$N_{\text{S}},$ мм^{-2}	Сред. $D_{\text{O}},$ мкм	Сред. $D_{\text{S}},$ мкм
Перед ВУР	0,016	0,002	23	14	2,85	1,58
Перед разливкой	0,007	0,002	9	9	3,11	1,81
Разливка	0,06	0,03	10	17	2,62	1,76

Результаты оценки неметаллических включений представлены в Таблице 5.10 и на Рисунках 5.30–5.32. Динамика изменения содержания серы по ходу технологического процесса представлена на Рисунке 5.33.

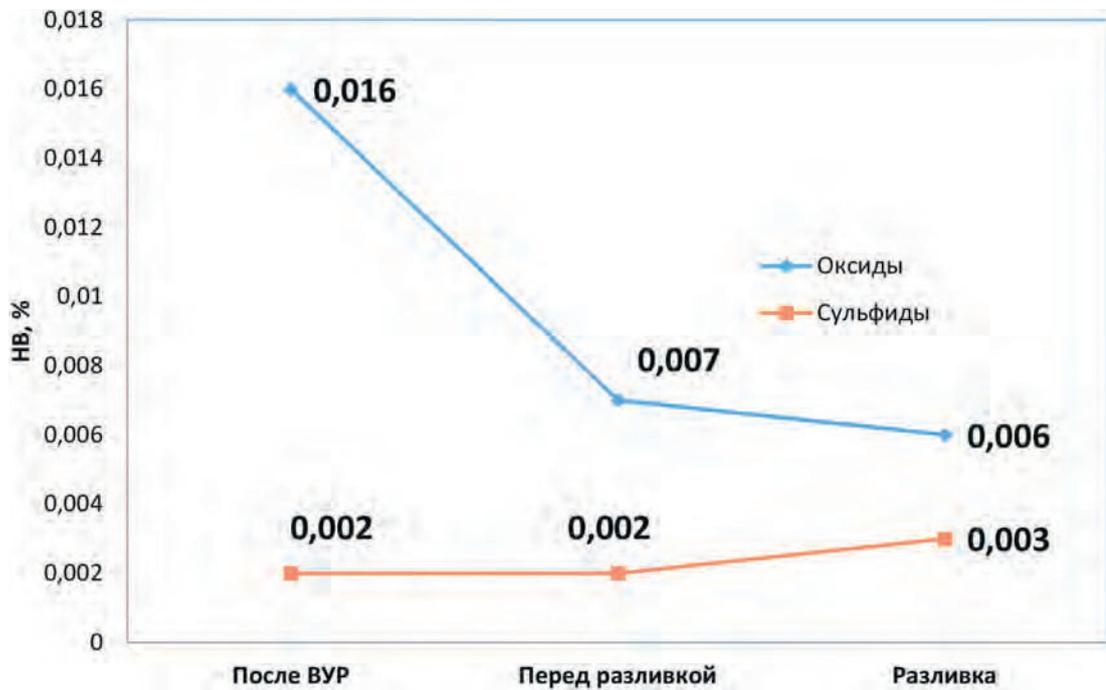


Рисунок 5.30. Загрязненность неметаллическими включениями оксидными и сульфидными на плавке 102685 по ходу технологического процесса

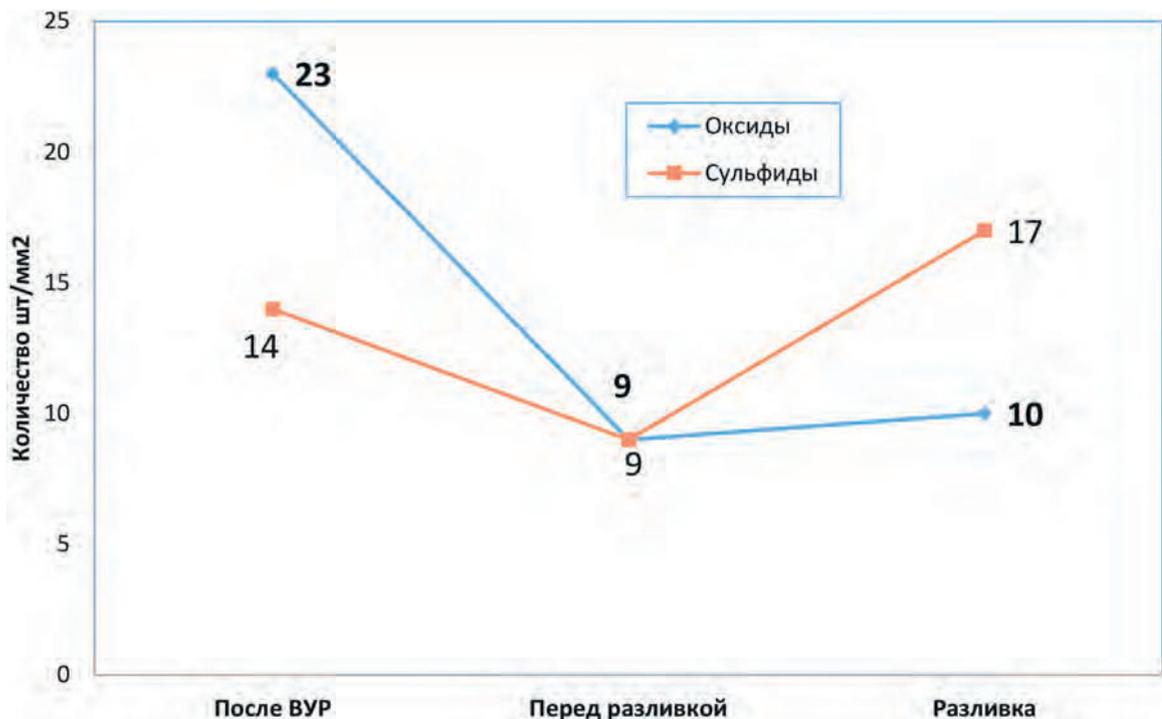


Рисунок 5.31. Количество оксидных и сульфидных неметаллических включений на плавке 102685 по ходу технологического процесса

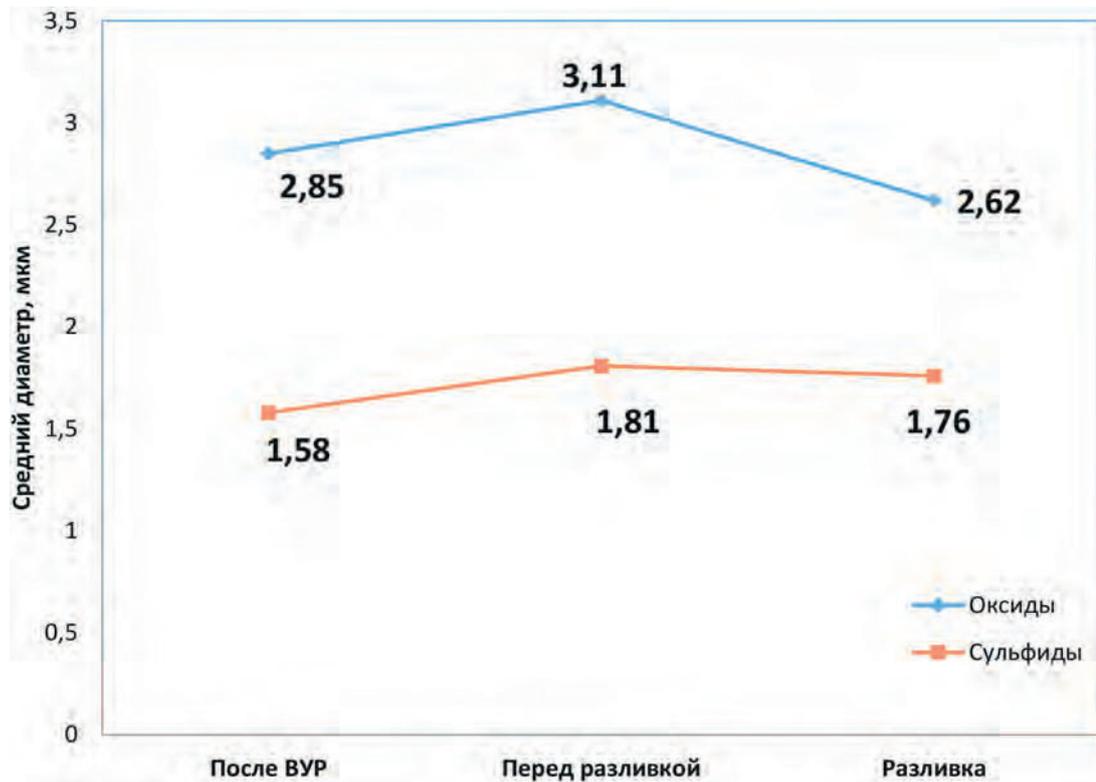


Рисунок 5.32. Средний диаметр оксидных и сульфидных неметаллических включений на плавке 102685 по ходу технологического процесса

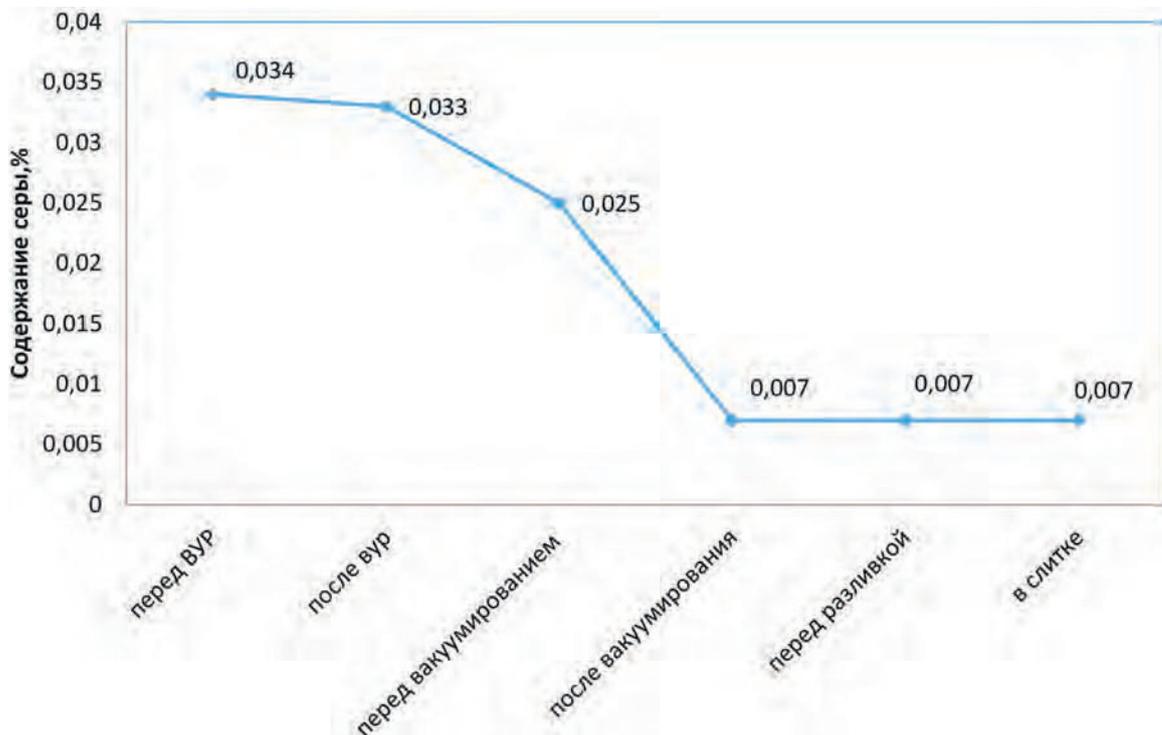


Рисунок 5.33. Изменение содержания серы по ходу технологического процесса на плавке 102685

Металлографические исследования литой пробы металла с разливки представлены на Рисунках 5.34–5.36.

По химическому составу эндогенные неметаллические включения в образце с разливки от плавки № 102685 можно разделить на две группы:

- мелкие оксиды (1–2 мкм) системы $Al_2O_3-SiO_2-MnO$ в состав которых также может входить до 10 % CaO и TiO_2 (Рисунок 5.34);
- сульфиды марганца размером до 4 мкм MnS (Рисунок 5.35).

Также в структуре металла обнаружены многофазные включения типа $Al_2O_3-TiO_2 + MnS$, в состав которых входят соединения нескольких групп

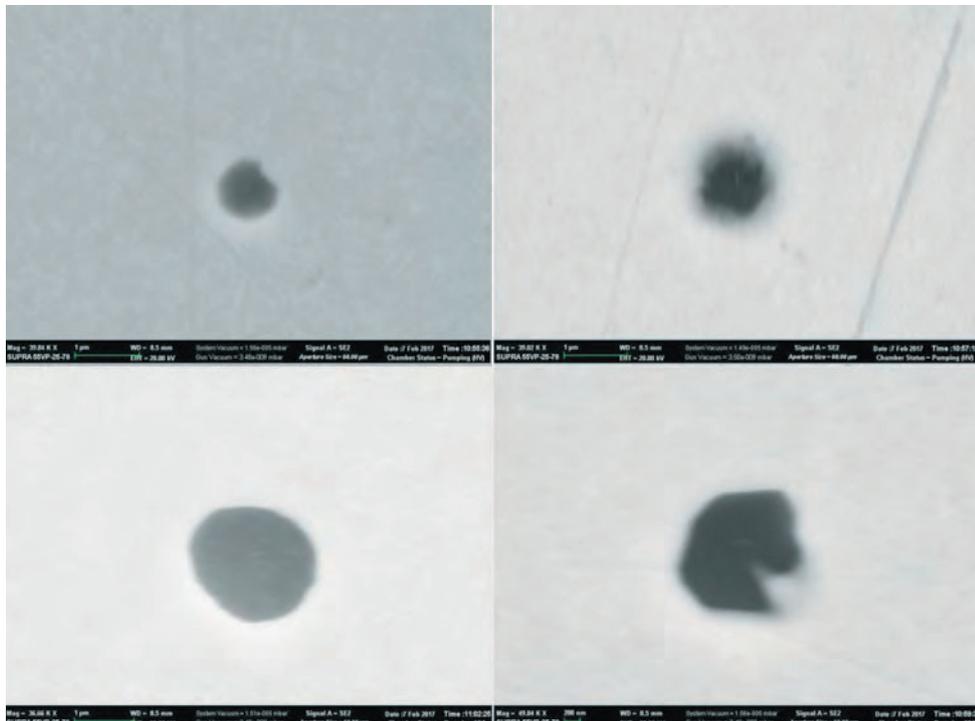


Рисунок 5.34. Оксиды системы $Al_2O_3-SiO_2-MnO$ в образце с разливки на плавке 102685



Рисунок 5.35. Сульфиды марганца MnS в образце с разливки на плавке 102685

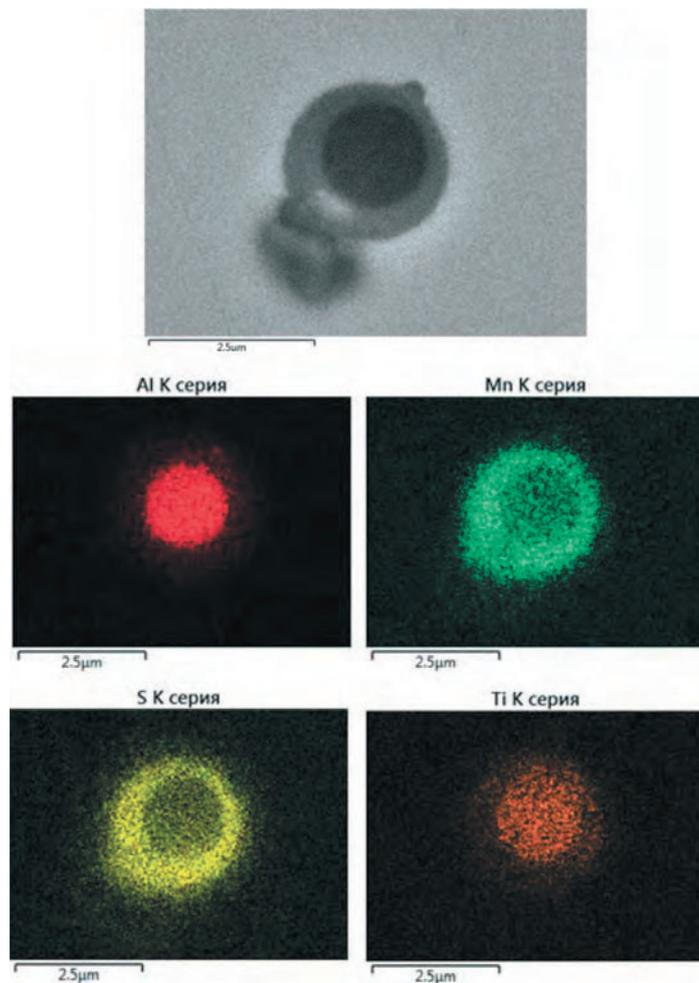


Рисунок 5.36. Многофазные оксисульфиды системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2 + \text{MnS}$ в образце с разливки (плавка 102685)

(Рисунок 5.36). Наличие включений титана обусловлено попаданием гарнисажа стальковша с предыдущей плавки нержавеющей стали. Это было подтверждено исследованиями проведенными ранее [45].

Применение данного варианта позволяет получить чистый металл как по оксидным так и по сульфидным включениям.

Выводы к главе

1. Решена важная задача металловедения о взаимосвязи влияния металлургической технологии при производстве крупногабаритных слитков и поковок из штамповых сталей 56NiCrMoV7 и 5XHM на чистоту металла по неметаллическим включениям и, соответственно, резкому повышению его качества с обеспечением работоспособности.

Таблица 5.11

Сводный анализ суммарной загрязненности стали 56NiCrMoV7 в зависимости от варианта технологии и типа слитка

№ плавки	Вариант технологии	Тип слитка	Содержание серы, %	Загрязненность металла на разливке, об. %	Средний размер включений, мкм	Основные типы включений	CaO во включениях, масс. %
102685	ВУР + Al	Сифонный	0,007	0,0044	1,44	$Al_2O_3-SiO_2-MnO(+CaO, TiO_2)$; MnS	до 10 % (единичные нв)
102610	$CaC_2 + Al$	Сифонный	0,008	0,0049	1,56	$Al_2O_3(+MgO, TiO_2)$; MnS; MnO-SiO ₂	≈ 42 % (экзотенное)
102593	Al + Ca	Сифонный	0,003	0,0096	1,65	Al_2O_3-MgO ; MnS	< 2 % (единичные нв)
189476	$CaC_2 + Al + Ca$	Вакуумный	0,005	0,0122	2,545	Al_2O_3 ; MnS; $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO$	≈ 40 % (экзотенное)
102576	Al	Сифонный	0,004	0,0063	2,735	$Al_2O_3(+CaO, SiO_2)$; MnS	до 10 % (единичные нв)
189507	$CaC_2 + Al$	Вакуумный	0,01	0,0096	2,46	$Al_2O_3-CaO(+SiO_2)$; MnS	≈ 30 % (основной тип)
102737	$CaC_2 + Al + Ca$	Сифонный	0,007	0,0165	3,73	$Al_2O_3-SiO_2(+CaO + MgO)$; MnS	до 20 % (единичное нв)

2. Показано (Таблица 5.11), что наиболее чистый металл по неметаллическим включениям получается при использовании предварительного раскисления углеродом путем ввода его в виде карбида кальция или при использовании вакуум-углеродного раскисления (за счет удаления кислорода через газообразные продукты раскисления) с последующим полным раскислением алюминием (плавки 102685 и 102610).

3. Показано, что для обеспечения минимального уровня сульфидных включений необходимо обеспечивать содержание серы в металле не более 0,003 %.

4. При содержании серы в металле выше 0,003 % необходимо использовать модификатор на основе кальция.

5. Установлено, что за счет вторичного окисления металла при разливке без защиты струи рост загрязненности и количество неметаллических включений могут достигать по размеру пятого балла. Для условий ООО «ОМЗ-Спецсталь» наиболее оптимальным является разливка в слиток сифонным способом, так как для данного варианта имеются технические возможности уменьшить процессы вторичного окисления металла.

Глава 6

Разработка усовершенствованных режимов термической обработки штамповых сталей

6.1. Необходимость исследования процессов превращений на стадии копежа и ПФО

Предварительная термическая обработка (ПТО) проводится непосредственно послековки, стадии накопления и переохлаждения. Часто, в зависимости от основной цели термообработки (например, снижение содержания водорода стали ниже критического с точки зрения недопустимости флокенов), может называться противоблокенная термическая обработка (ПФО) или отжиг.

Первая стадия этого комплекса действий — операция накопления. Послековки поковки собирают в накопительной печи при температуре (по базовой документации) 600–700 °С и выдерживают определенное время до набора нужного количества (по весу или габаритам) поволоков из стали близкого состава. При этом оговаривается суммарное время накопления не более 5 суток, а последней по закладке поковки — не менее 5–10 часов в зависимости от сечения и марки стали. Далее следует переохлаждение до температур 250–300 °С. При этом выдержка при накоплении не регламентируется в зависимости от марки стали и лежит в довольно широком диапазоне температур 600–700 °С. При таком подходе к операции накопления совершенно не учитываются процессы фазовых и структурных превращений, происходящие на стадии копежа, в то время как их целенаправленное применение могло бы дать значительную эффективность в борьбе с устранением неизбежной при ковке разнотекстурности, повышенной склонности к структурной наследственности, с флокенообразованием, а также в повышении эффективности последующих термических обработок.

На стадии копежа послековки крупногабаритных заготовок и при проведении режима ПФО (противофлоккенная термическая обработка) необходимо рассматривать (как обязательные) следующие задачи для выполнения:

- 1) Снижение послековочных напряжений (физических и фазовых);
- 2) Снижение содержания водорода в металле поковок до уровня, при котором, отсутствует возможность образования флокенов;
- 3) Подготовка структуры под окончательную термическую обработку, под которой мы понимаем проведение эффективного отжига с целью получения ферритно-перлитной структуры с различным соотношением образующихся фаз в зависимости от легирования, в том числе и от количества углерода.

Концепции термических режимов указанных операций накопления и ПФО могут быть следующими (приведены основные базовые):

- на Рисунке 6.1 приведена схема возможных фазовых превращений стали типа 5ХНМ (56NiCrMoV7) и других рассматриваемого класса;
- на Рисунке 6.2 — режим накопления с переохлаждением (2);
- на Рисунках 6.3–6.5 — режимы ПФО.

Рассмотрим основные элементы термического воздействия при проведении копежа и предварительной термической обработки в условиях ООО «ОМЗ-

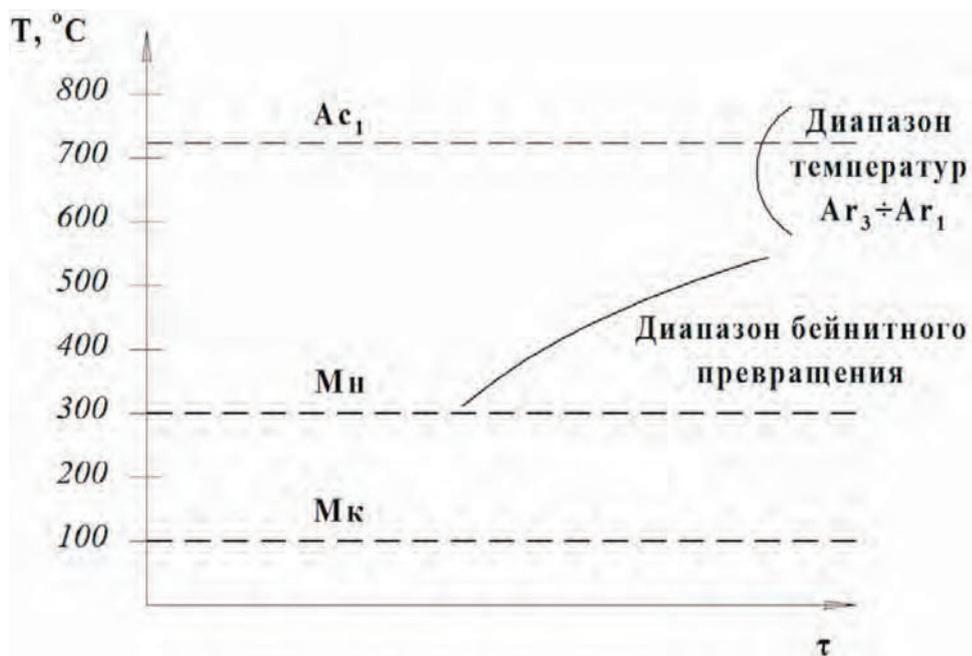


Рисунок 6.1. Схемы расположения диапазонов возможных фазовых превращений при охлаждении стали типа 5ХНМ (56NiCrMoV7)

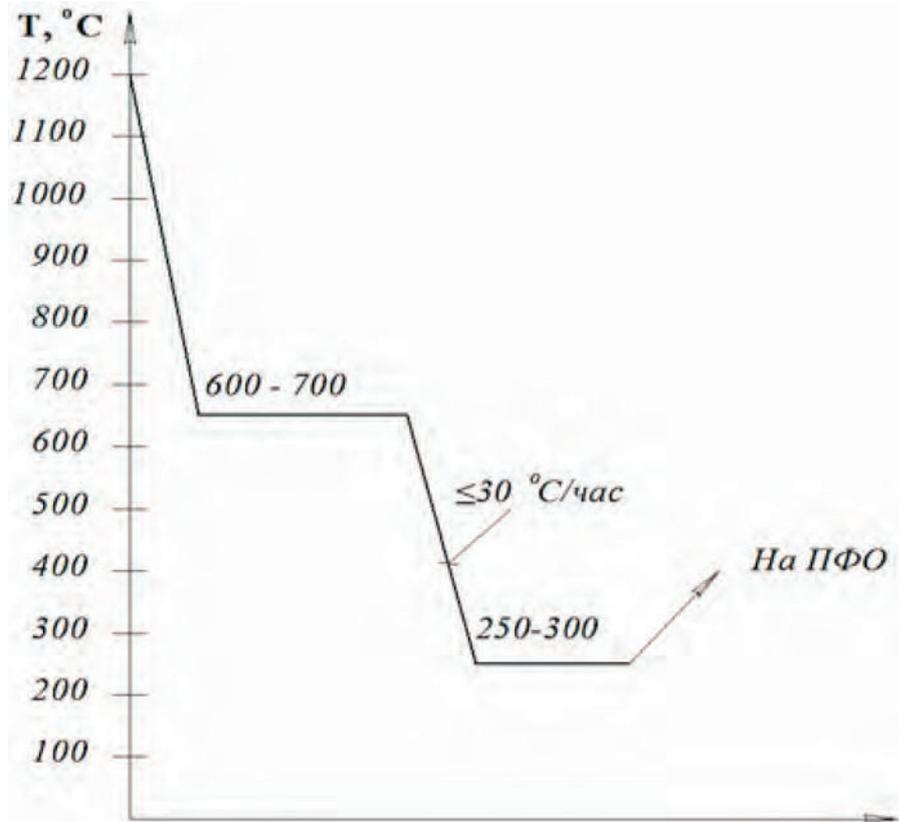


Рисунок 6.2. Типовой режим накопления поковок послековки

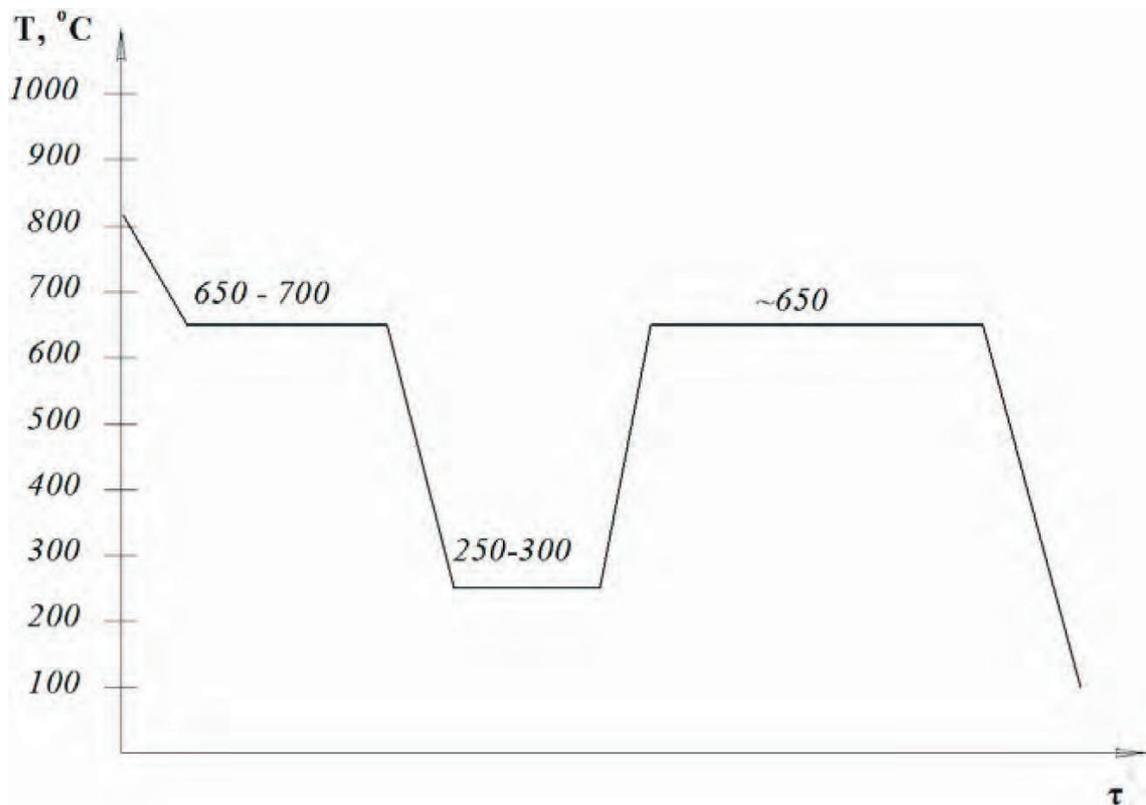


Рисунок 6.3. Типовой режим накопления и фазы отжига без фазовой перекристаллизации низколегированной стали

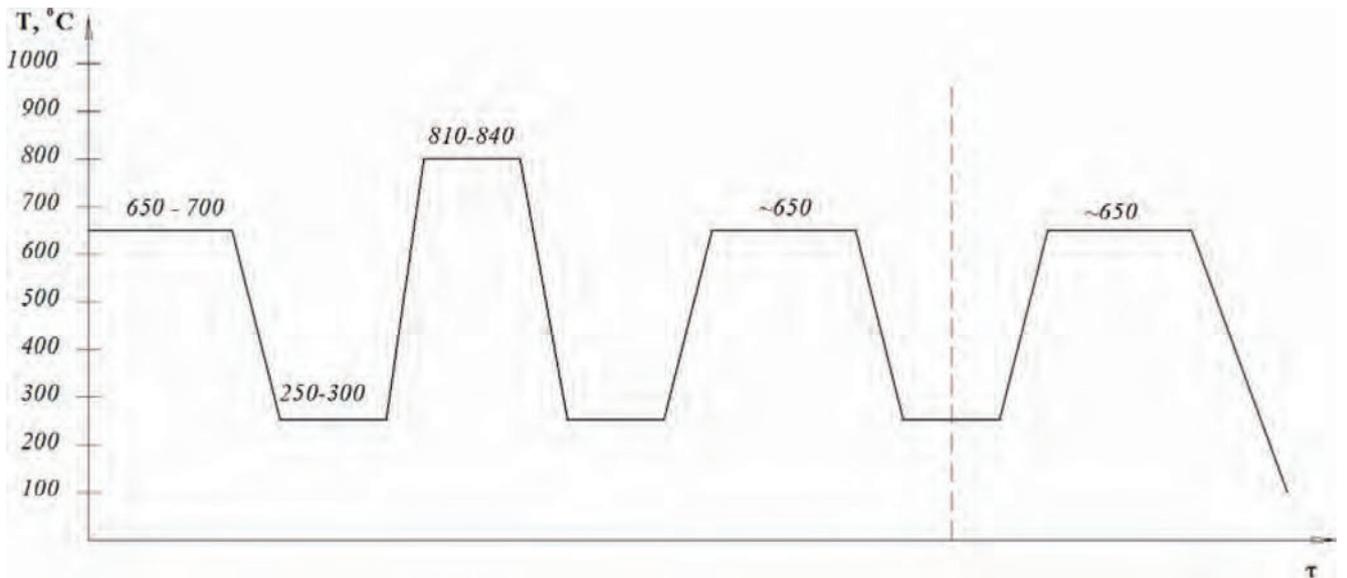


Рисунок 6.4. Схема возможных режимов ПФО с одним и двумя отпусками

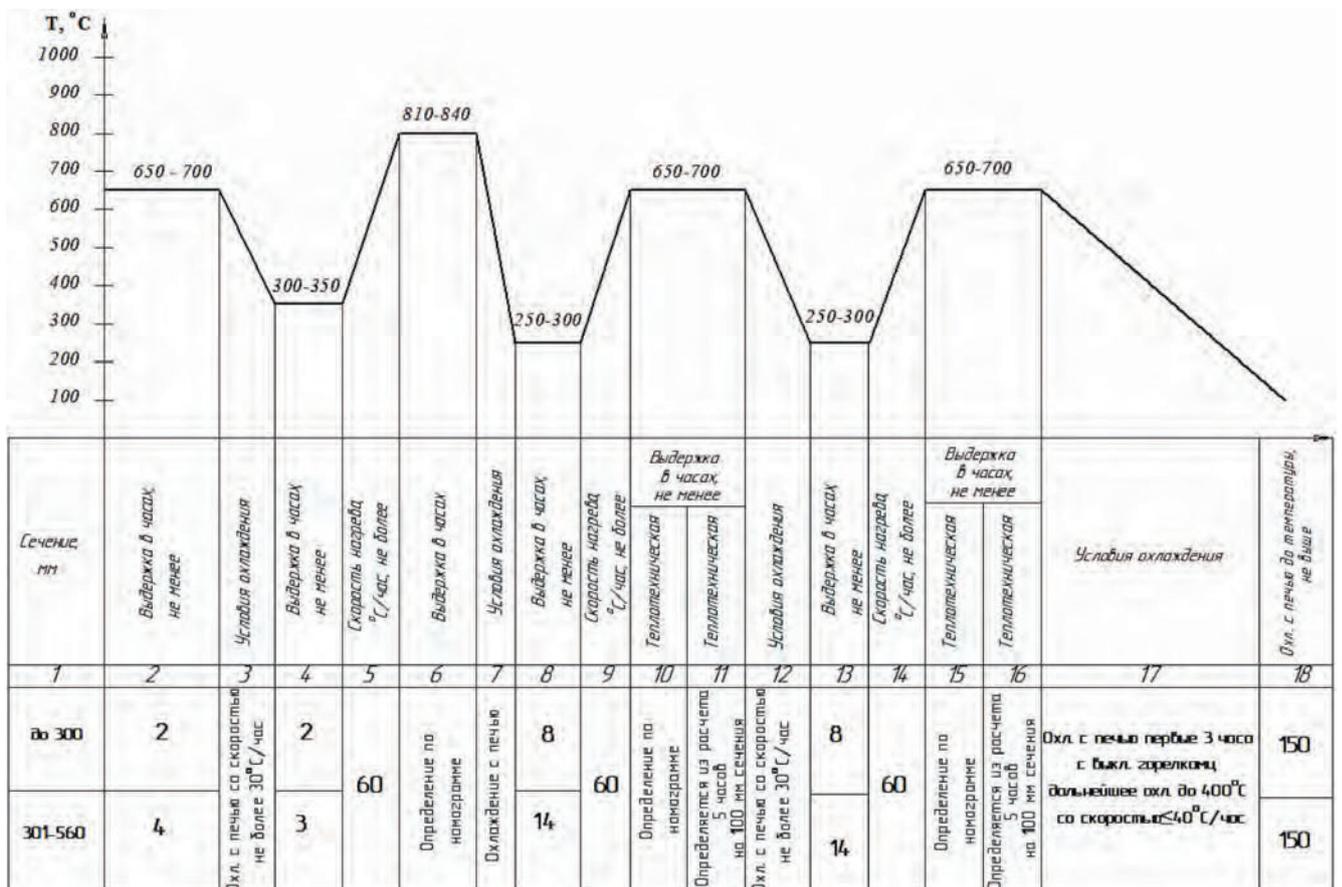


Рисунок 6.5. Комплексный режим предварительной термической обработки [100]

Спецсталь». Анализируя комплексный режим предварительной термической обработки (Рисунок 6.5) [80], в которую включен и режим накопления, можно заключить, что нормированное время минимальной выдержки для поковок сечением до 300 мм составляет не менее 2 часов, сечением до 560 мм — не менее

4 часов. Это нормативное время, на наш взгляд чрезвычайно мало, так как за это время не успевают пройти $A \rightarrow \Phi + П$ превращение и практически даже не начинается дегазация по водороду. В лучшем случае, начинается лишь процесс выравнивания температуры по сечению, а далее переход к переохлаждению с замедленной скоростью не более $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$. Таким образом, время, отведенное на операцию накопления, совершенно не используется для создания положительного эффекта.

Для оптимизации этого процесса необходимо иметь информацию о температурном диапазоне $A \rightarrow \Phi + П$ превращения, о его кинетике, и учитывать изменение температуры по сечению во время охлаждения и изотермической выдержки, а также иметь данные о характере превращений на стадии переохлаждения в диапазоне около $300\text{ }^\circ\text{C}$. Характер превращения при переохлаждении может существенно изменяться как количественно, так и качественно. Это зависит от объема превращенного аустенита в ходе изотермической выдержки при накоплении, и соответственно, это будет влиять на возможность превращения остаточного аустенита в бейнитно-мартенситную структуру при температуре переохлаждения. Эту информацию можно получить с помощью дилатометрических исследований характера превращения аустенита в совокупности с металлографическими и физическими методами исследований.

Следующим анализируемым этапом режима ПФО является режим перегрева в аустенитной области. Назначаемый температурный режим нагрева (по рассматриваемому режиму) составляет $810\text{--}840\text{ }^\circ\text{C}$ при $A_{c3} \approx 780\text{ }^\circ\text{C}$.

По основным канонам металловедения и термической обработки [63, 64] температура нагрева послековки при первичном отжиге должна быть такой, при которой выполняются следующие условия [83]:

- 1) Происходит достаточно полное растворение в аустените первично выделенных карбидных фаз, особенно осевших по границам первичного аустенитного зерна. Это происходит при достаточно высоком перегреве выше A_{c3} — не менее чем на $60\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ и зависит от легирования стали карбидообразующими элементами (Cr, Mo, W, V и т. д.) и от содержания углерода;
- 2) Температура нагрева в рассматриваемой температурной зоне должна соответствовать температуре рекристаллизации аустенита, подвергшегося фазовому наклепу (при охлаждении до неравновесного состояния после охлажде-

ния с температуры окончанияковки, кратковременного копежа и переохлаждения). С учетом этих позиций температура может быть рекомендована выше указанной и практически совпадать с температурой рекристаллизации. Следовательно, определение этой температуры нагрева при отжиге является задачей, решение которой необходимо для оптимизации режима ПФО поковок штампов изготавливаемых из стали 5ХНМ и 56NiCrMoV7.

Следующим, значительным по времени этапом ПФО, является этап 2-х кратного отпуска при температуре 650–700 °С достаточно высокой длительности. На этом этапе термической обработки, входящим в заключительную стадию ПФО предполагается осуществить следующие процессы: снизить твердость за счет дополнительного распада α -твердого раствора на ферритно-перлитные структуры и скоагулированную карбидную фазу. Повторяется этот режим дважды с дополнительной целью отпустить возможно появившийся вторичный бейнит (в основном) и снизить содержание водорода как на стадии изотермической выдержки при 650–700 °С, так и на стадии охлаждения после этой выдержки.

Необходимо отметить, на наш взгляд, большую длительность этого режима (150–300 часов в зависимости от толщины заготовок) и недостаточную эффективность, проявляющуюся в следующих позициях: диффузия водорода при отсутствии явных фазовых превращений при этом режиме отпуска, будет происходить незначительно, при переохлаждениях на 250–300 °С еще в меньшей степени.

В результате данного краткого анализа базовых режимов накопления и ПФО на всех стадиях, можно сделать вывод о необходимости исследования процессов фазовых превращений на стадии копежа и ПФО, с целью обоснования наиболее эффективных режимов с точки зрения получения оптимальной структуры и наилучшей дегазации по водороду.

В связи с этими положениями необходимо выполнить:

- 1) оценку условия охлаждения на копеже, температуру и время изотермической выдержки на копеже;
- 2) анализ кинетики диффузионного превращения аустенита и обоснование оптимального режима накопления с точки зрения получения в достаточном объеме превращения аустенита в ферритно-перлитную смесь и ускорения

диффузионных процессов выделения водорода из поковок штамповых сталей на этой стадии термического воздействия;

- 3) оценку условий охлаждения на этапе перегрева выше A_{c3} на стадии ПФО (отжига);
- 4) анализ кинетики диффузионного превращения аустенита на стадии охлаждения и последующей изотермической выдержки в оптимальном диапазоне температур с целью получения наиболее оптимальных процессов превращения аустенита с целью получения ферритно-перлитных структур и эффективной дегазации по водороду.

6.2. Определение критических точек превращения для различных скоростей охлаждения с различных температур нагрева в аустенитной области, построение ТКД

Определение критических точек при нагреве и охлаждении для штамповых сталей 5ХНМ и 56NiCrMoV7 производилось на современном дилатометрическом оборудовании (Дилатометры NETZSCH Dil402 и Dil805) и по современным методикам с учетом многих факторов, связанных с технологией производства поковок и различными этапами их термической обработки. При этом учитывалась методика проведения эксперимента (дилатометрический или магнитный анализ, учет скоростей охлаждения, анализ количественных показателей, а также многие из этих показателей при проведении этих экспериментов, сделанных 50–70 лет назад и ранее) и на основании полученных данных должны быть построены многие основные технологические процессы их производства и термообработки.

Естественно, за прошедшие годы, с учетом развития методик исследований и дилатометрической техники, выявились уточненные представления о возможности более объективной оценки характера фазовых превращений. В данном разделе работы мы рассмотрим некоторые усовершенствования в методологии построения диаграмм с применением моделирующих методов исследования.

Примером исторической справочной диаграммы изотермического построения аустенита стали 5ХНМ может служить диаграмма (Рисунок 6.6) [12] построенная магнитным методом, на которой показаны не только зоны фазовых превращений аустенита, но и их количественные показатели. По этим данным

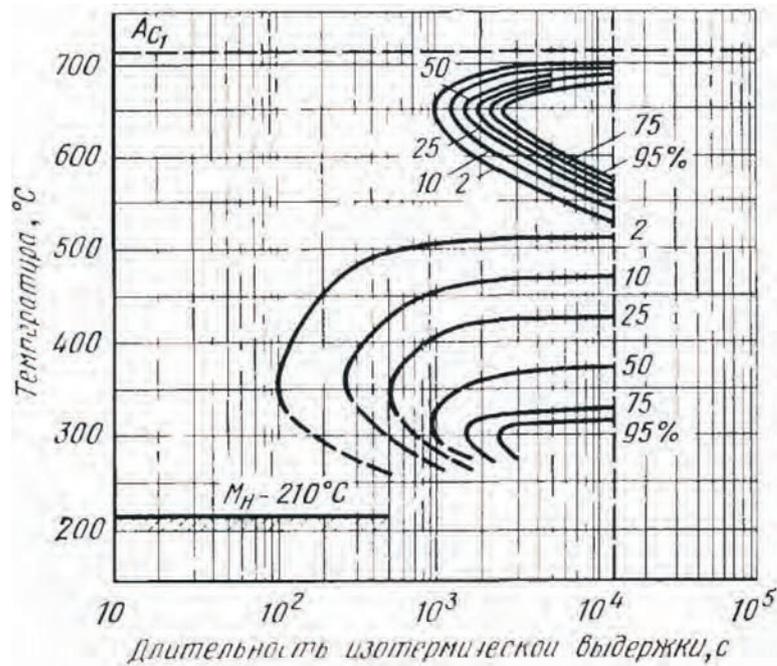


Рисунок 6.6. Диаграмма изотермического превращения аустенита в стали 5XNM после нагрева при $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ [104]

при изотермическом исследовании и по справочным данным можно выделить следующие критические точки и зоны фазовых превращений:

- 1) температурный диапазон диффузионного превращения $700\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ с наивысшей интенсивностью прохождения в зоне $\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2) температура начала бейнитного превращения начиная с $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ с окончанием $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 3) начало мартенситного превращения $\sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$.

С учетом данных по справочнику термиста [61] можно дополнить эту информацию о фазовых превращениях: усредненные данные по диапазону температур фазового перехода $Ar_3\text{--}Ar_1 = 790\text{--}710\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M_n = 220\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$, диапазон температур начала бейнитного превращения составляет $480\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Причем эти параметры наблюдаются как в стали 5XNM с химическим составом по ГОСТ 5950-2000, так и для модификации этой стали с повышенным количеством ванадия $\sim 0,15\%$ (то есть выше чем у стандартной марки, где $[V]$ может быть $0,03\text{--}0,07\%$). Сталь 5XNM с повышенным содержанием ванадия очень сходна с маркой 56NiCrMoV7. Во всех этих экспериментах температура нагрева составляла $850\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в стали с повышенным содержанием ванадия еще и $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 6.7).

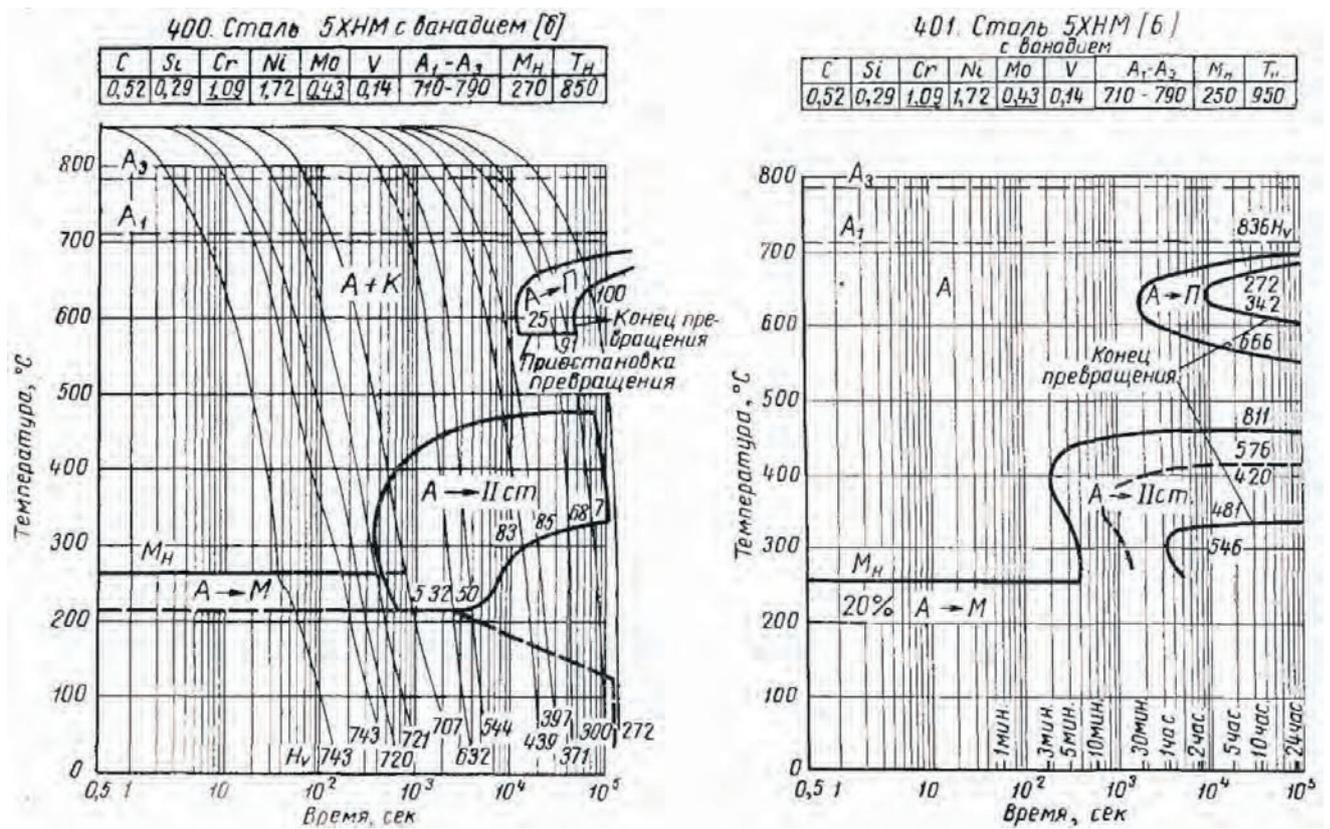


Рисунок 6.7. Изотермическая и термокинетическая диаграммы распада переохлажденного аустенита стали 5ХНМ

В этих же рассмотренных диаграммах [61] в сравнении с изотермическими наблюдается существенное отличие по времени начала достижения бейнитного превращения, температурного диапазона диффузионного превращения; времени до его достижения и времени прохождения (по шкале абсцисс). Эти отличия заключаются в следующем.

- 1) В диаграммах с непрерывным охлаждением (термокинетических) диапазон превращения в диффузионной области (зона выделения феррита) снижается на 50–100 °С, а время инкубационного периода увеличивается с $\sim 10^3$ с до 10^4 с;
- 2) Температура завершения диффузионного превращения при изотермических диаграммах завершается около 500 °С, далее начинается бейнитное превращение непосредственно, либо с интервалом температур ~ 50 °С. При непрерывном охлаждении аустенита диффузионное превращение прерывается при ~ 580 °С.
- 3) Этот анализ показывает, что при непрерывном охлаждении даже с малой скоростью ($V_{\text{охл}}$ до 0,009 °С/с) диффузионное превращение происходит

заторможено, прерывается ниже 580°C , далее следует бейнитное превращение, т. е. полноценного отжига не происходит (имеется ввиду необходимость практически $100\% \text{ A} \rightarrow \Phi + \text{П}$ превращения).

Таким образом, для сталей этого типа производить отжиг с замедленным охлаждением или нормализацию (в больших сечениях — это практически стандартный отжиг с замедленным охлаждением) полностью нецелесообразно и даже приведет к отрицательным результатам по качеству. Этот режим охлаждения практически всегда используется как основной режим при накоплении (при завершении ковки) и при последующем режиме отжига — либо 1–2-кратный отпуск, либо однократная фазовая перекристаллизация с нагревом незначительно выше Ac_3 с охлаждением с печью до 250°C , выдержкой и нагревом 1–2-кратным на высокий отпуск. Как мы уже показывали, при этих режимах практически не достигаются поставленные для решения задачи:

- 1) Обеспечение при накоплении ферритно-перлитного превращения (повышенная температура нагрева $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ — исходная температура нагрева для ковки еще больше увеличивает устойчивость аустенита превращенного в диффузионной области). Эта задача, при рассмотренных выше условиях, не решается;
- 2) Обеспечение при режиме отжига ферритно-перлитной структуры с целью измельчения зерна (подготовки структуры для последующей закалки) и дегазации по водороду. Эта задача при рассматриваемых стандартных режимах ПФО также не решается.

Рассмотрим процессы при копеже с точки зрения решения первой задачи (см. данный параграф). Решение данного вопроса складывается из следующих позиций:

- 1) принципиального режима накопления;
- 2) температуры нагрева в аустенитной области;
- 3) скорости охлаждения аустенита до температуры выдержки в области диффузионного превращения;
- 4) температуры выдержки в оптимальной зоне в области диффузионного превращения;

- 5) скорости охлаждения до температуры области диффузионного превращения (см. пункт 4) и времени выдержки в данной температурной области для получения максимального эффекта диффузионного превращения (это без учета диффузии по водороду);
- 6) назначения режима дилатометрических исследований с учетом необходимости решения поставленных вопросов.

В соответствии с необходимостью решения данных вопросов был предложен следующий план исследований, описываемый в дальнейшем тексте.

6.3. Построение термокинетической диаграммы превращения аустенита стали 56NiCrMoV7 при температуре нагрева 1200 °С и 860 °С

Диаграммы превращения аустенита штамповой стали при непрерывном охлаждении с различными скоростями обычно используется для определения температурных зон фазовых превращений переохлажденного аустенита: область диффузионных превращений, область бейнитного превращения, область мартенситного превращения. При этом получают следующую информацию: при нагреве критические точки A_{c1} и A_{c3} ; при охлаждении — температуру начала и конца диффузионного превращения (A_{r3} и A_{r1}), в том случае, если оно достигается в стали конкретного легирования, температуру начала бейнитного превращения (B_n), температуру начала мартенситного превращения M_n . На дилатограммах с большими эффектами объемных изменений (при повышенном количестве углерода) возможно определить температурную границу бейнитного и мартенситного превращений.

В настоящем разделе дополнительно была поставлена задача получить информацию о фазовых превращениях при охлаждении с температуры ковочного нагрева (1200 °С), при котором происходит наивысшая степень растворения всех легирующих элементов, находящихся в карбидной фазе, и обеспечивается максимально возможная устойчивость аустенита на всех этапах превращений при охлаждении. В соответствии с этим постулатом был поставлен эксперимент по построению ТКД с температурой нагрева 1200 °С и следующими скоростями охлаждения: 0,02 °С/с; 0,05 °С/с; 0,1 °С/с; 0,2 °С/с; 0,5 °С/с; 5,0 °С/с. Далее на Рисунках 6.8–6.13 представлены дилатограммы при охлаждении с указанными

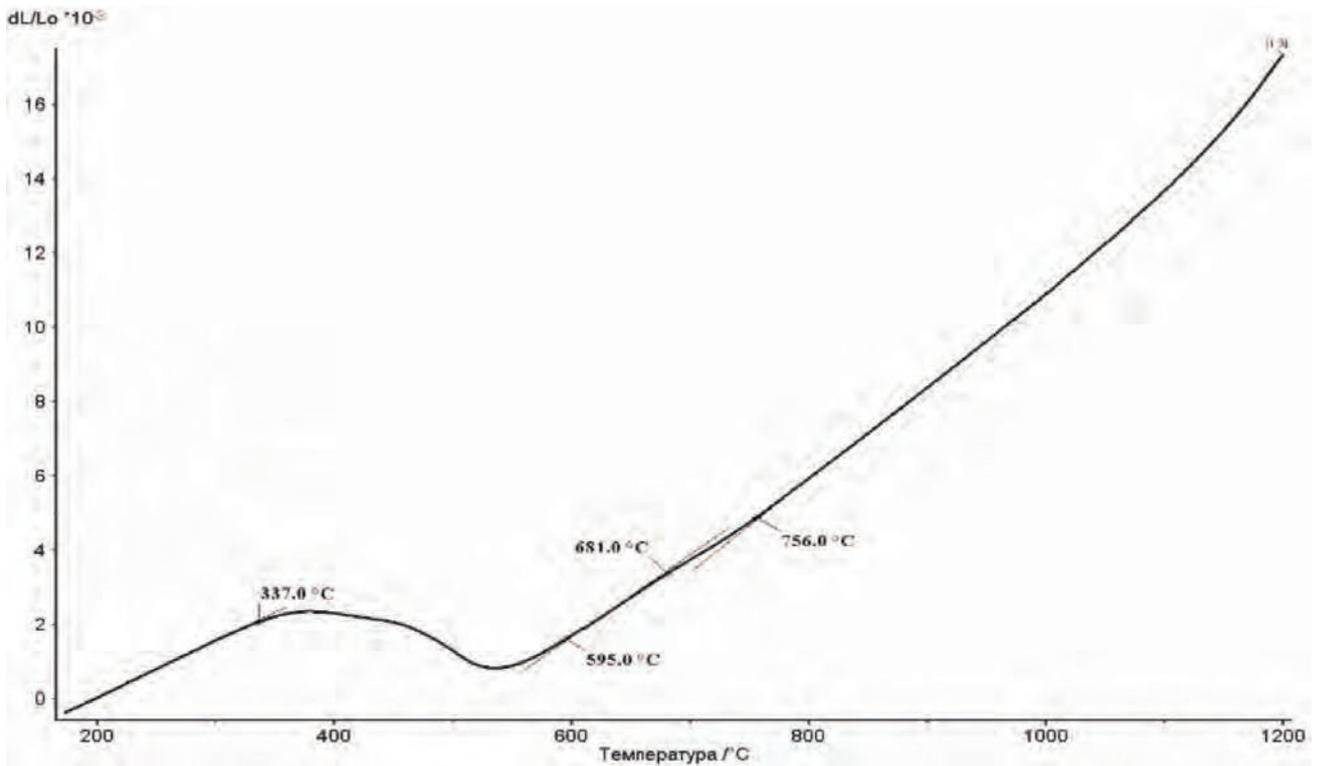


Рисунок 6.8. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с 1200 °C со скоростью 0,02 °C/c

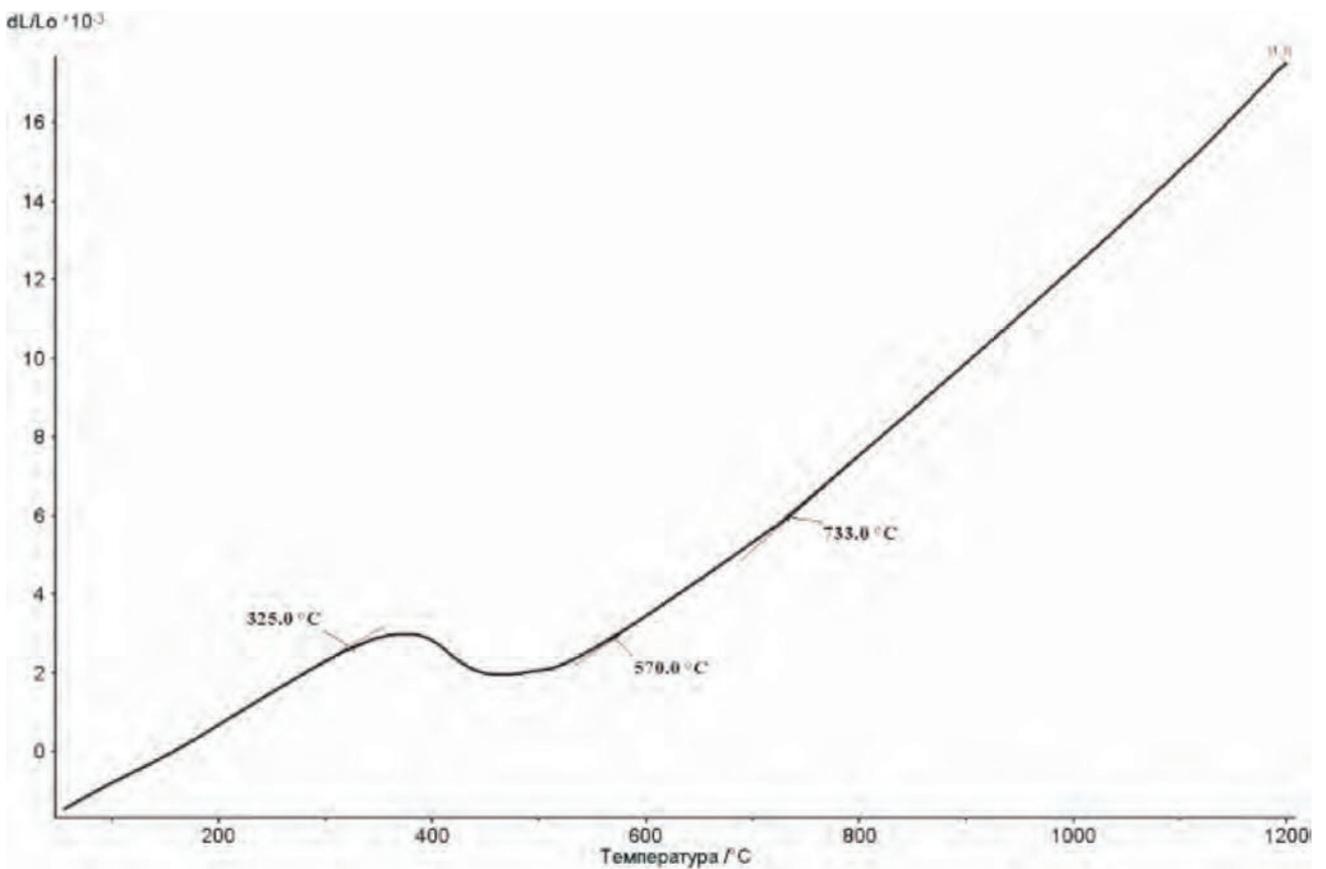


Рисунок 6.9. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с 1200 °C со скоростью 0,05 °C/c

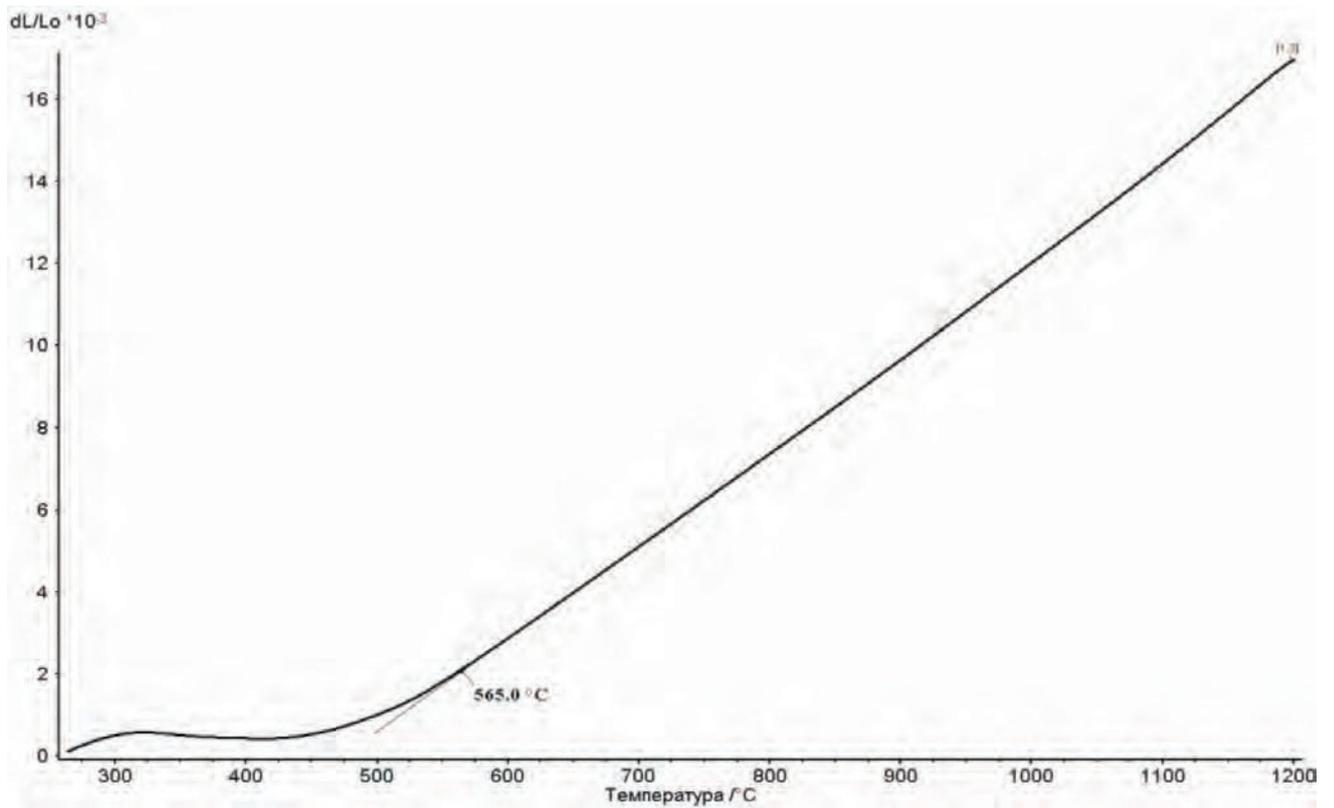


Рисунок 6.10. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с 1200 °С со скоростью 0,1 °С/с

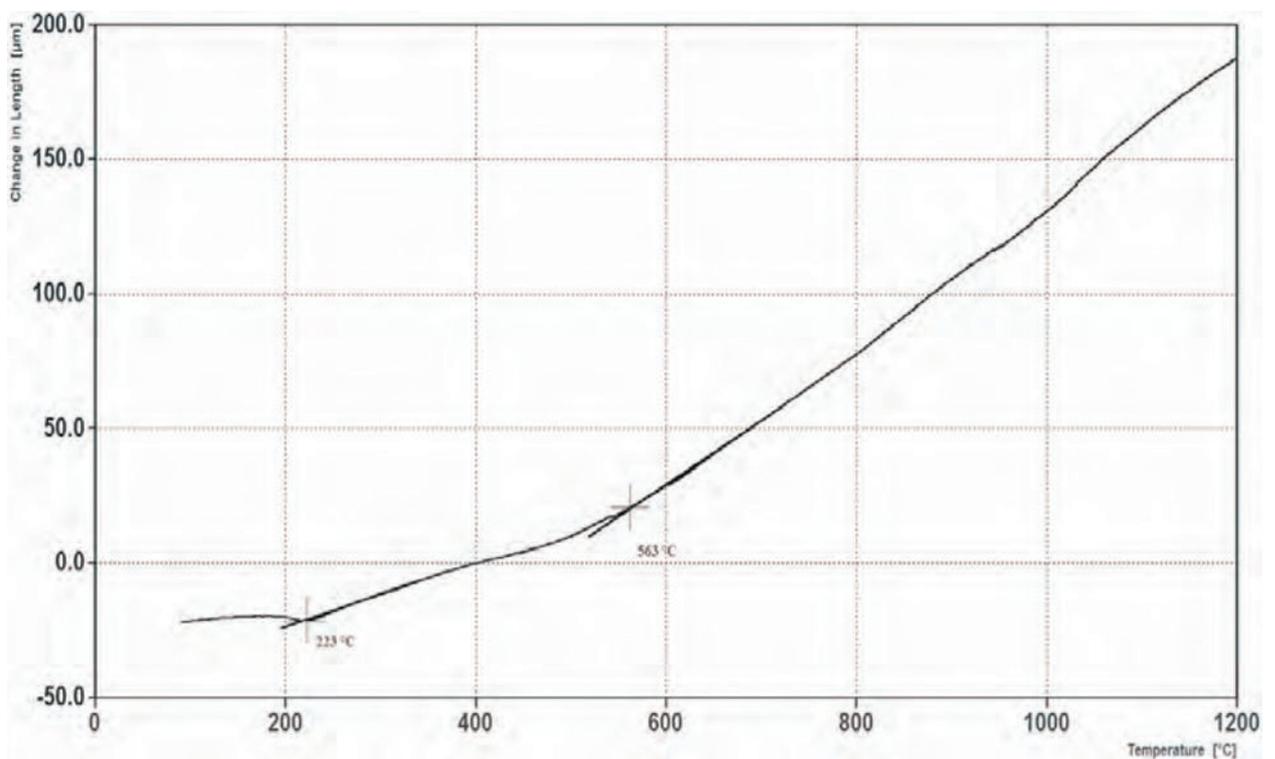


Рисунок 6.11. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с 1200 °С со скоростью 0,2 °С/с

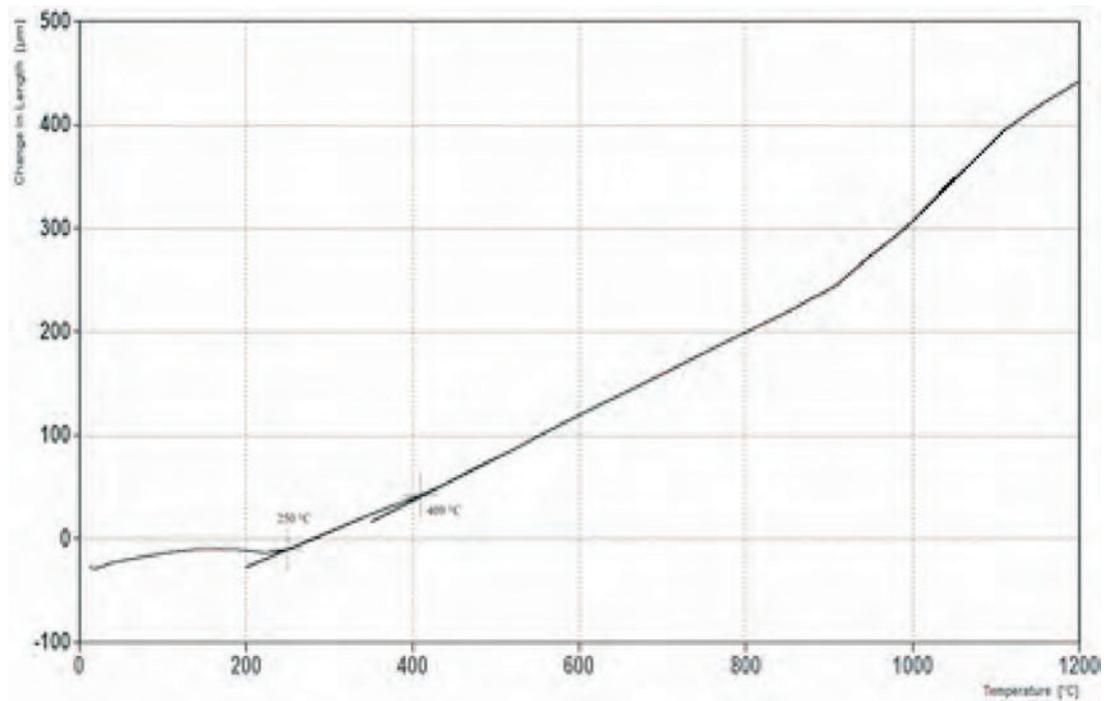


Рисунок 6.12. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $0,5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$

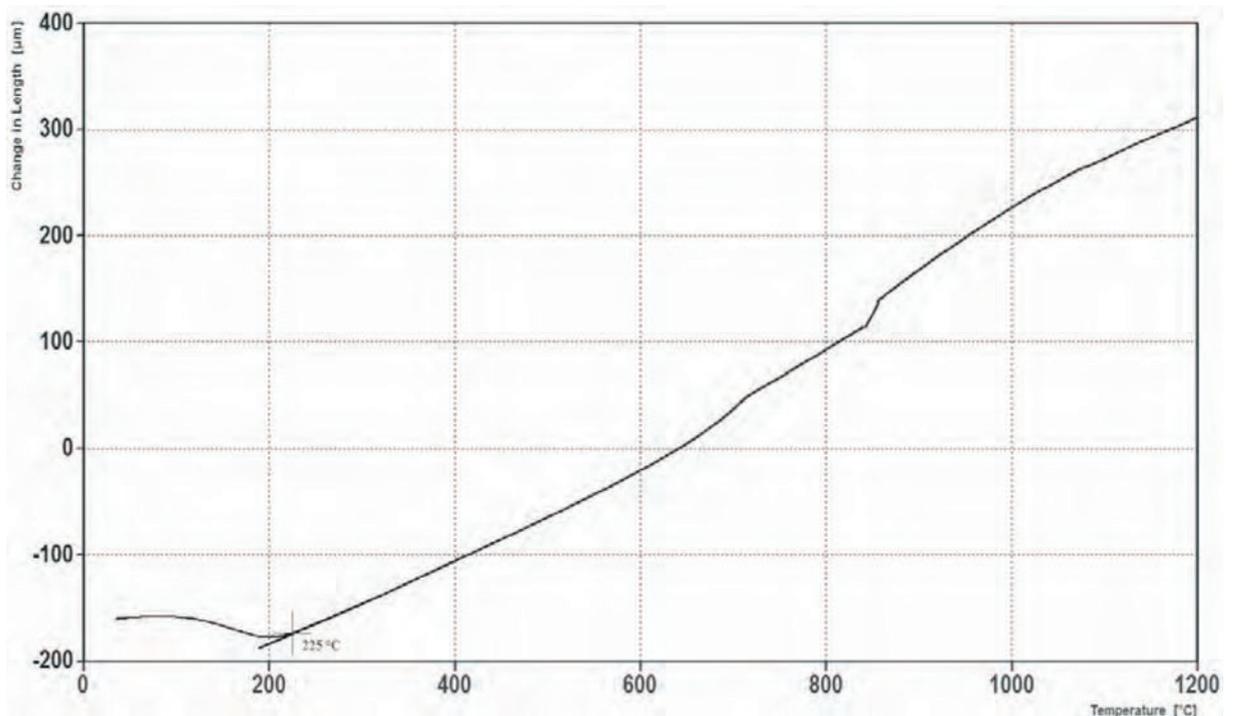


Рисунок 6.13. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$

скоростями, температуры начала и окончания превращений по зонам. По этим конкретным дилатограммам построена диаграмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с нагревом $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 6.14).

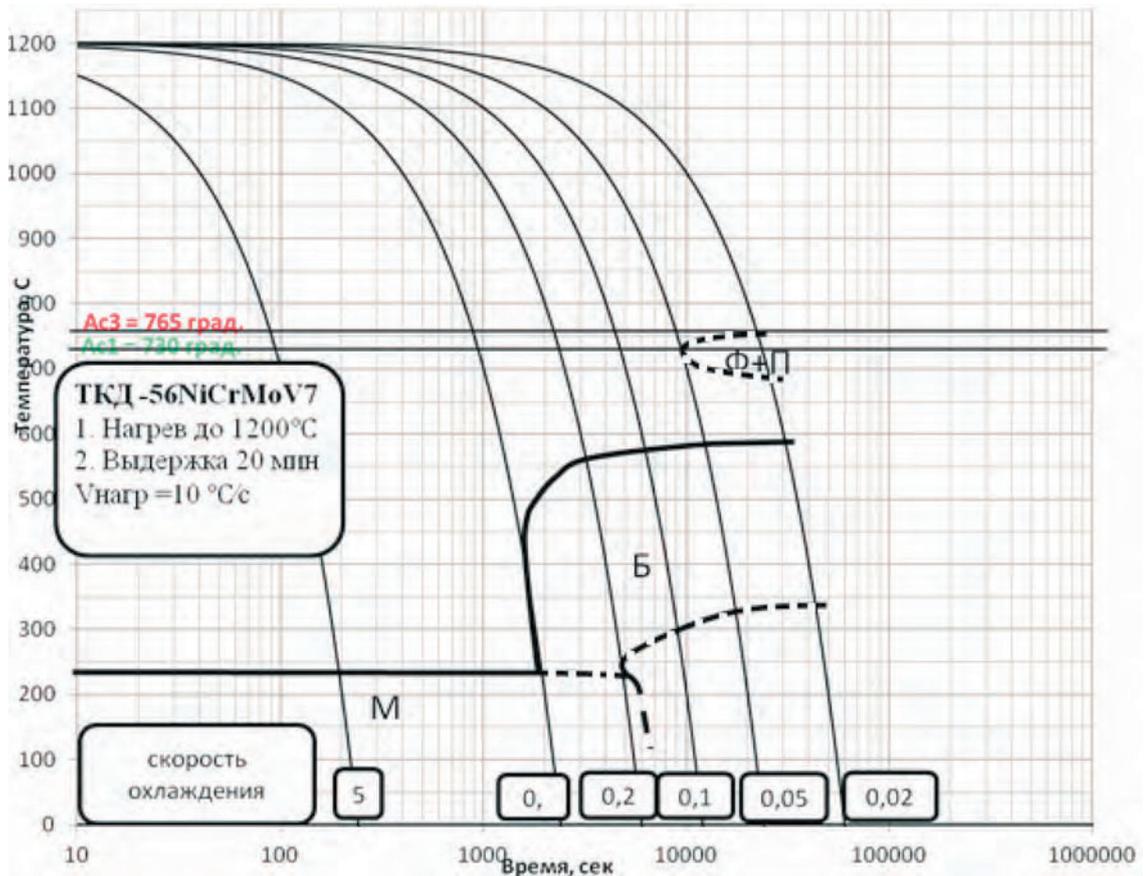


Рисунок 6.14. Термокинетическая диаграмма стали 56NiCrMoV7 с температуры нагрева 1200 °С

При этих исследованиях получена следующая комплексная информация.

1) При скорости охлаждения 0,02 °С/с наблюдается незначительное превращение аустенита в диффузионной области в диапазоне температур 756–681 °С с последующим превращением в бейнитной области в диапазоне температур 595–337 °С (дилатограмма — Рисунок 6.8). Твердость при этом составляет 28 HRC, что вполне соответствует такой смеси структур. Средний диаметр зерна ~ 400 мкм (1 балл), что также соответствует нагреву до 1200 °С. Микроструктура представлена на Рисунке 6.15.

2) При скорости охлаждения 0,05 °С/с, преобладает бейнитная структура (температурный диапазон 570–325 °С) с небольшим объемом ферритно-перлитного превращения –730 °С, конец превращения не выявляется (Рисунок 6.9). Твердость более высокая — 35 HRC, средний размер зерна ~ 400 мкм (1 балл) соответствующий нагреву до 1200 °С. Микроструктура представлена на Рисунке 6.16.

3) При скорости 0,1 °С/с полностью преобладает бейнитная структура (Рисунок 6.10) с температурой начала превращения ~ 565 °С и окончания ~ 300 °С,

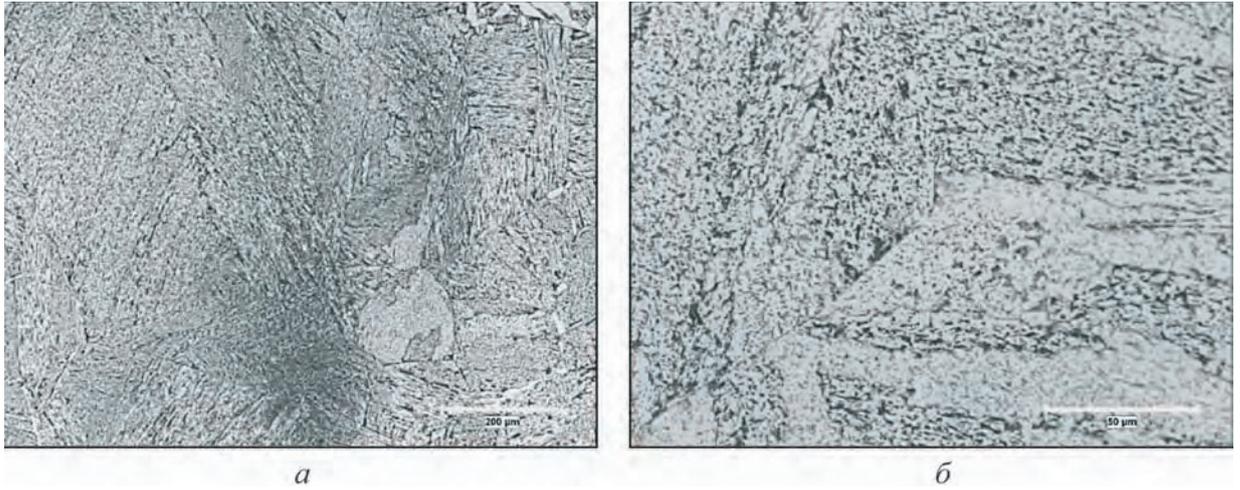


Рисунок 6.15. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $0,02\text{ °C/s}$ с 1200 °C : *а*) $\times 100$; *б*) $\times 500$

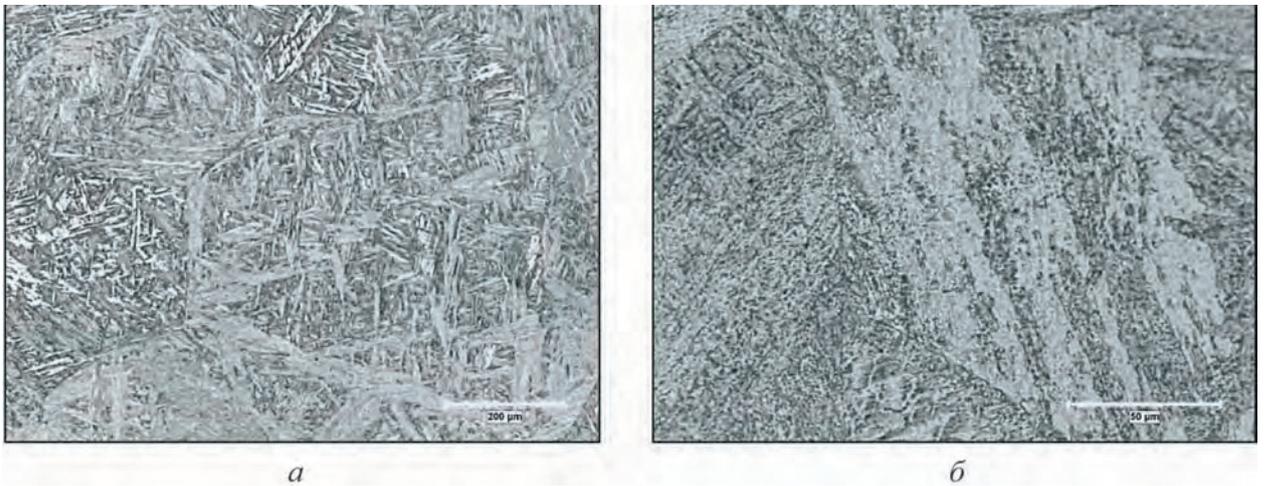


Рисунок 6.16. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $0,05\text{ °C/s}$ с 1200 °C : *а*) $\times 100$; *б*) $\times 500$

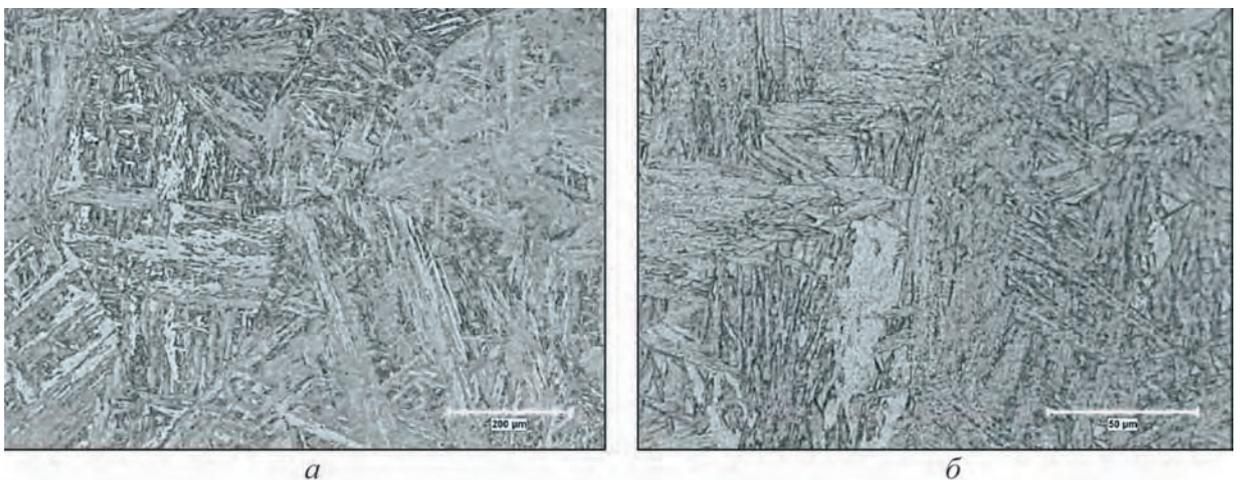


Рисунок 6.17. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $0,1\text{ °C/s}$ с 1200 °C : *а*) $\times 100$; *б*) $\times 500$

твёрдость 44HRC, средний диаметр зерна ~ 380 мкм (1 балл). Микроструктура представлена на Рисунке 6.17.

4) Картина превращений при скоростях охлаждения $0,2$ °C/c (Рисунок 6.11) и $0,5$ °C/c (Рисунок 6.12) очень схожа, превращение начинается в бейнитной области (температуре начала бейнитного превращения 563 °C и 409 °C соответственно, причем с увеличением скорости охлаждения, объем бейнитного превращения очень незначителен. Твёрдость вырастает до 49 HRC и 58 HRC соответственно. Температура начала бейнитного и мартенситного превращений составляет 563 °C и 223 °C соответственно, 409 °C и 250 °C — при соответствующих скоростях охлаждения. Микроструктуры представлены на Рисунках 6.18 и 6.19.

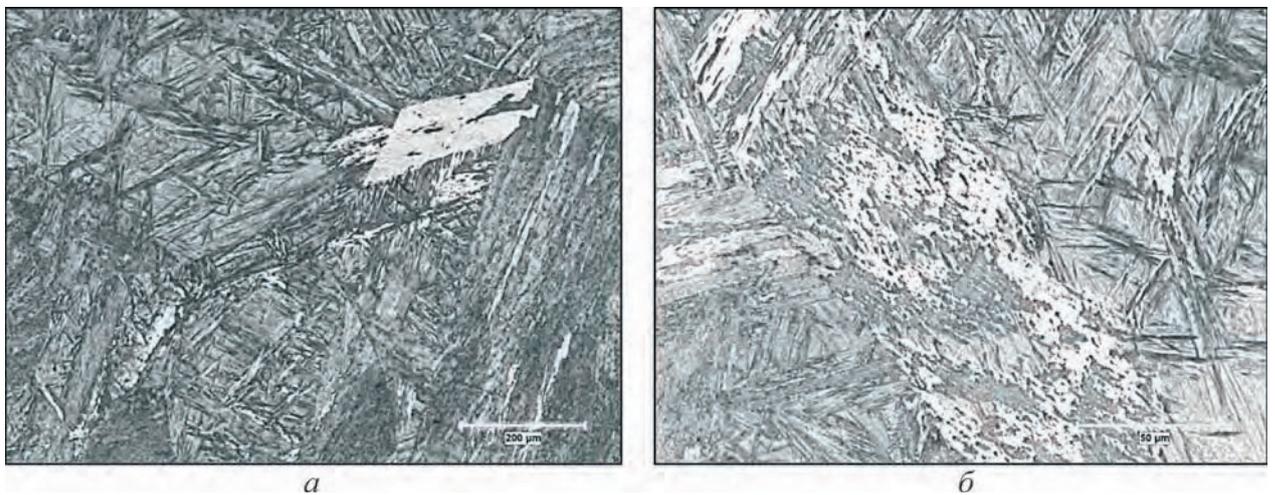


Рисунок 6.18. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $0,2$ °C/c с 1200 °C: а) $\times 100$; б) $\times 500$

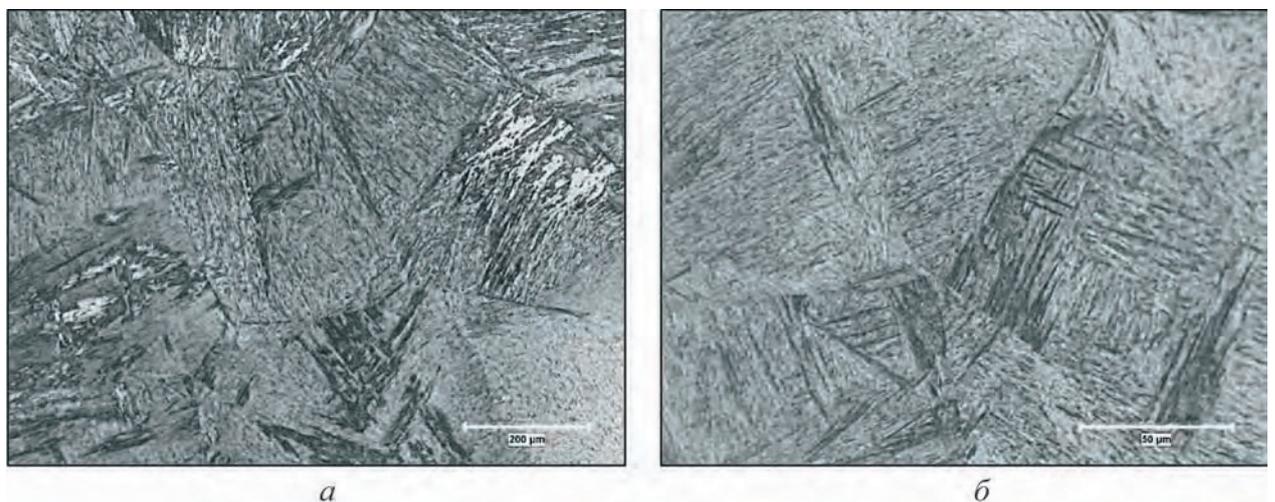


Рисунок 6.19. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $0,5$ °C/c с 1200 °C: а) $\times 100$; б) $\times 500$

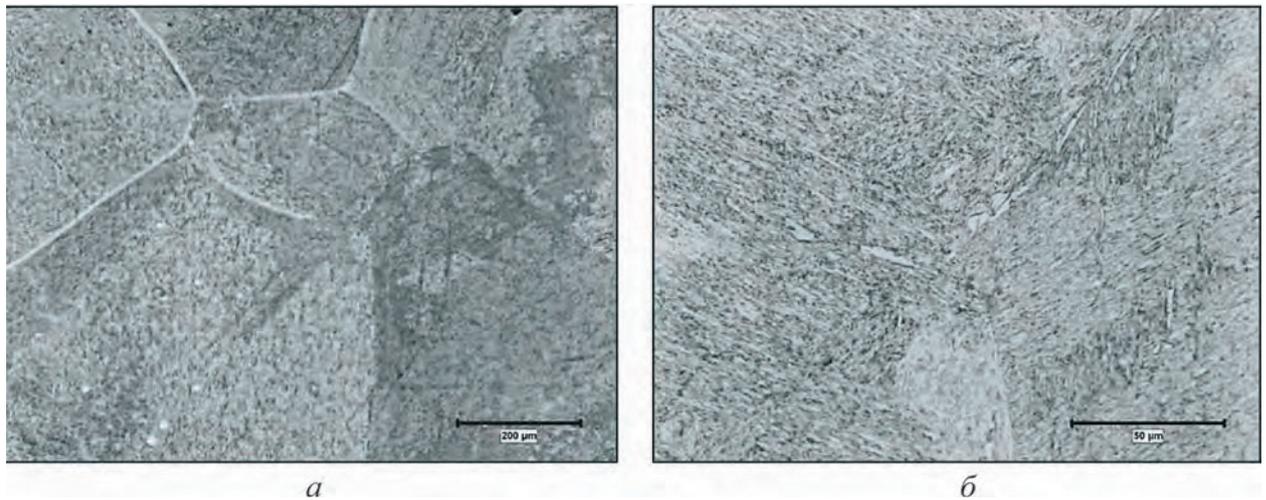


Рисунок 6.20. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ с $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$: а) $\times 100$; б) $\times 500$

Таблица 6.1

Температуры начала и окончания фазовых превращений

Характеристики	Скорость охлаждения с температуры $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{C}/\text{с}$					
	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	5
A_{r3} , $^{\circ}\text{C}$	756	733	—	—	—	—
A_{r1} , $^{\circ}\text{C}$	681	—	—	—	—	—
$T_{бн}$, $^{\circ}\text{C}$	595	570	565	563	409	—
$T_{бк}$, $^{\circ}\text{C}$	337	325	285	223	250	—
$M_{н}$, $^{\circ}\text{C}$	—	—	—	—	—	225
$M_{к}$, $^{\circ}\text{C}$	—	—	—	—	—	—
Твердость по Роквеллу, HRC	28	35	44	49	58	

Рассмотренные дилатометрические диаграммы превращений при охлаждении нагретого до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ аустенита сведены в термокинетическую диаграмму превращения, вполне имитирующую характер превращения аустенита при охлаждении с температуры копежа. Более точный характер превращения аустенита показан при моделировании скоростей охлаждения с температуры $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдержке на изотерме, соответствующего режиму накопления (см. параграфы 6.4 и 6.5).

На данной диаграмме зафиксированы следующие зоны фазовых превращений: зона диффузионного превращения аустенита (весьма узкая по температурному диапазону $760\text{--}680\text{ }^{\circ}\text{C}$ и достаточно заторможенная по времени начала превращения ($\sim 10^5\text{ с}$ при $V_{\text{охл}} = 0,05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$)).

Диаграмма имеет широкую (по температуре) область бейнитного превращения, которая показывает, что в режиме нормализации, и других режимов охлаждения со скоростями выше критической по отношению к области диффузионного превращения, превращение будет происходить в бейнитной области, с получением высокой твердости, и, практически, без дегазации по водороду, если рассматривать эту термическую операцию, как часть противоблоксной термической обработки. Другая часть продолжающейся противоблоксной термической обработки, это, как обычно принято — режим фазовой перекристаллизации с последующим процессом изотермической выдержки (как предложено в данной работе).

Поэтому для анализа характера превращения было предпринято построение диаграммы превращения аустенита с температуры перенагрева на 60–70 °С выше A_{c3} (800 °С) равного ~ 860 °С. Скорости охлаждения были практически аналогичны предыдущему эксперименту и составляли: 0,005 °С/с; 0,01 °С/с; 0,015 °С/с; 0,02 °С/с; 0,05 °С/с; 0,1 °С/с; 0,2 °С/с; 0,3 °С/с; 0,5 °С/с; 5,0 °С/с.

Поскольку практически все полученные дилатометрические диаграммы представляют различный тип и характер превращения, нами будут представлены они все, вместе с дополнительной по ним информацией.

При первичном нагреве до 860 °С, размер зерна после охлаждения составил ~ 18 –21 мкм (8–9 баллов), что подчеркивало его незначительный рост при нагреве до указанной температуры (эта температура соответствует температуре нагрева на отжиг и закалку). Для моделирования состава α -твердого раствора при нагреве до 860 °С, металл, из которого вырезались дилатометрические образцы, полученный от проб готовых штамповых плит, был подвергнут отпуску при 650 °С, продолжительностью 20 часов. При этом полагалось, что значительная часть карбидообразующих элементов — Cr, Mo, V перейдет в карбидную фазу. Поэтому при нагреве до 860 °С, не все (в меньшей степени Mo) карбидообразующие элементы смогут перейти в твердый раствор, что может отразиться на степени устойчивости аустенита и виде диаграммы превращения.

При скорости охлаждения 0,005 °С/с превращение аустенита начинается с диффузионного (перлитного), в диапазоне 685–619 °С, далее следует в незначительном объеме бейнитное превращение (462–369 °С) (Рисунок 6.25), твердость — невысокая — 21 HRC.

При скорости охлаждения $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ характер превращения практически аналогичен, но в несколько в большей степени развито бейнитное превращение, и, соответственно, твердость возросли до 24 HRC. Диапазон температур перлитного превращения составляет $671\text{--}606\text{ }^{\circ}\text{C}$, бейнитного $511\text{--}336\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дилатограмма при указанной скорости охлаждения и микроструктура, полученные в результате охлаждения, представлены на Рисунке 6.21.

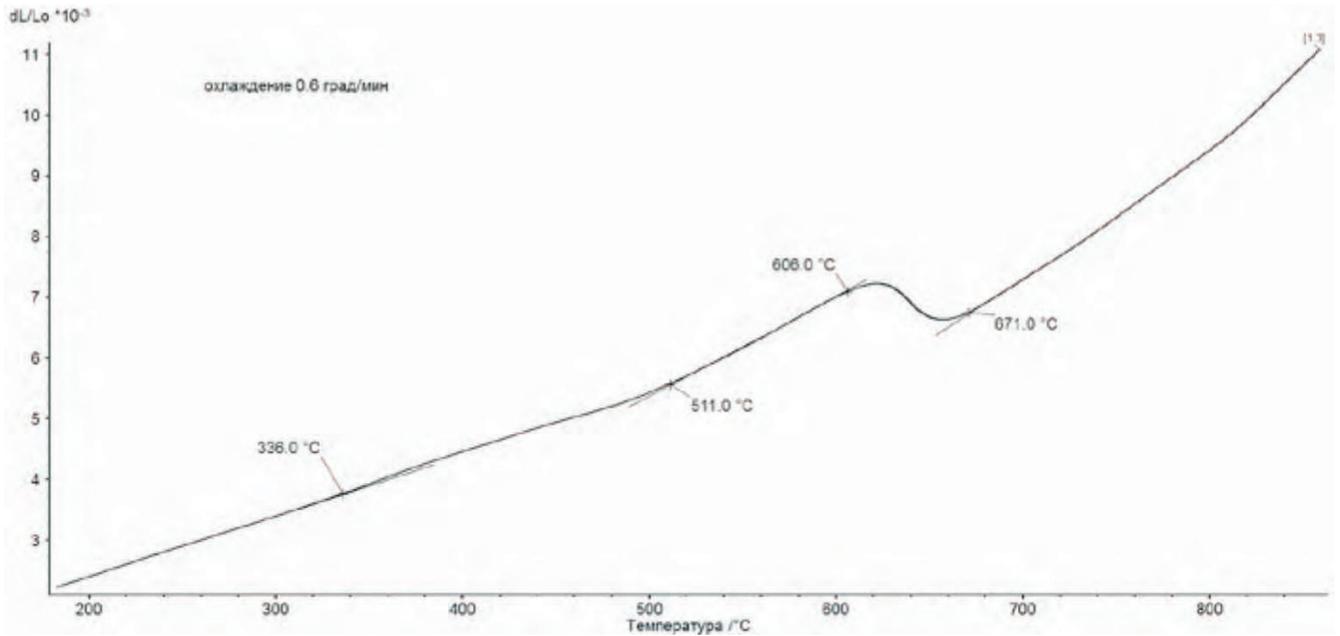


Рисунок 6.21. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$

Результаты исследования превращения аустенита при скорости $0,015\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ представлены на Рисунке 6.22. При этой скорости заметно уменьшение объема превращения в диффузионной области (температура начала превращения — $668\text{ }^{\circ}\text{C}$, окончания — $586\text{ }^{\circ}\text{C}$) и увеличение объема в бейнитной области (начало превращения — $490\text{ }^{\circ}\text{C}$, окончание — $329\text{ }^{\circ}\text{C}$), и, соответственно, повышается твердость — 33 HRC.

При скорости охлаждения $0,02\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ (Рисунок 6.23) — характер превращения сходен с предыдущим, но структура становится все более выраженной бейнитной. Твердость составляет 34 HRC, диапазон температуры аустенитно-перлитного превращения составляет $557\text{--}491\text{ }^{\circ}\text{C}$, бейнитного превращения — $461\text{--}306\text{ }^{\circ}\text{C}$. Мартенситного превращения не наблюдается.

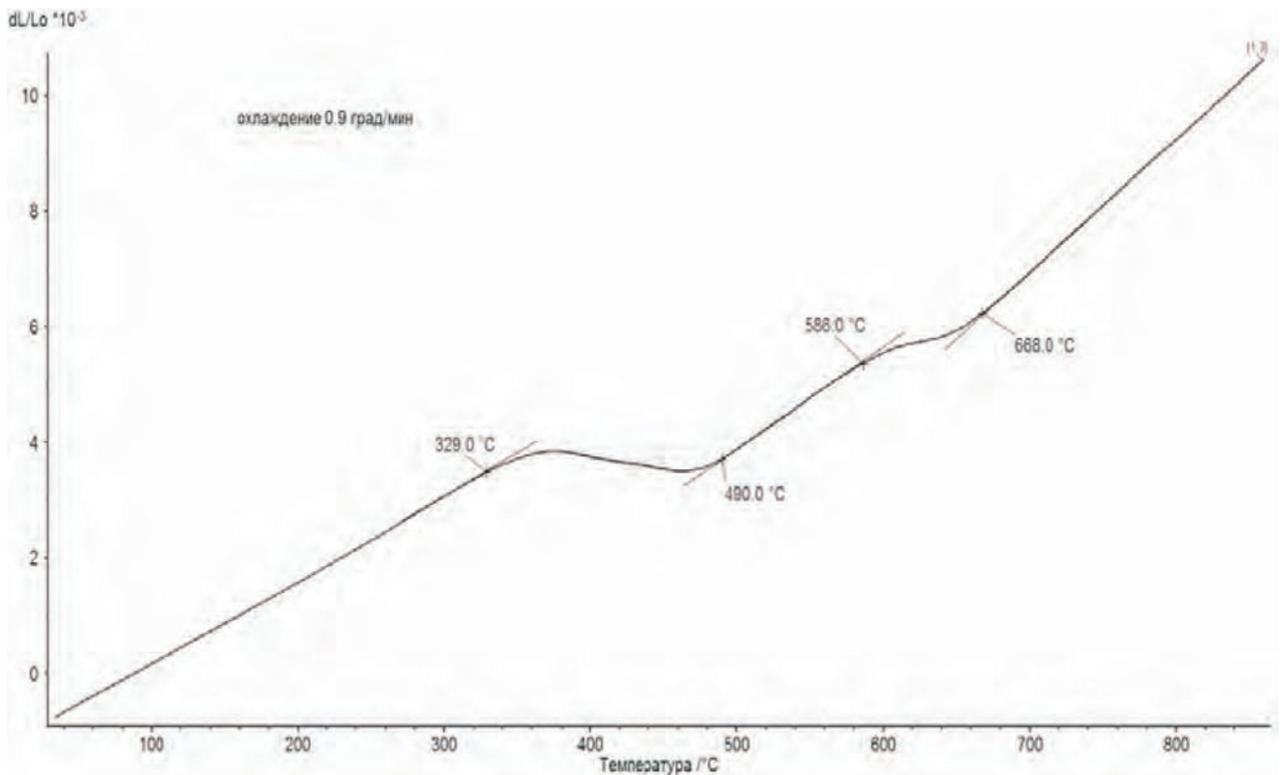


Рисунок 6.22. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $0,015\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$

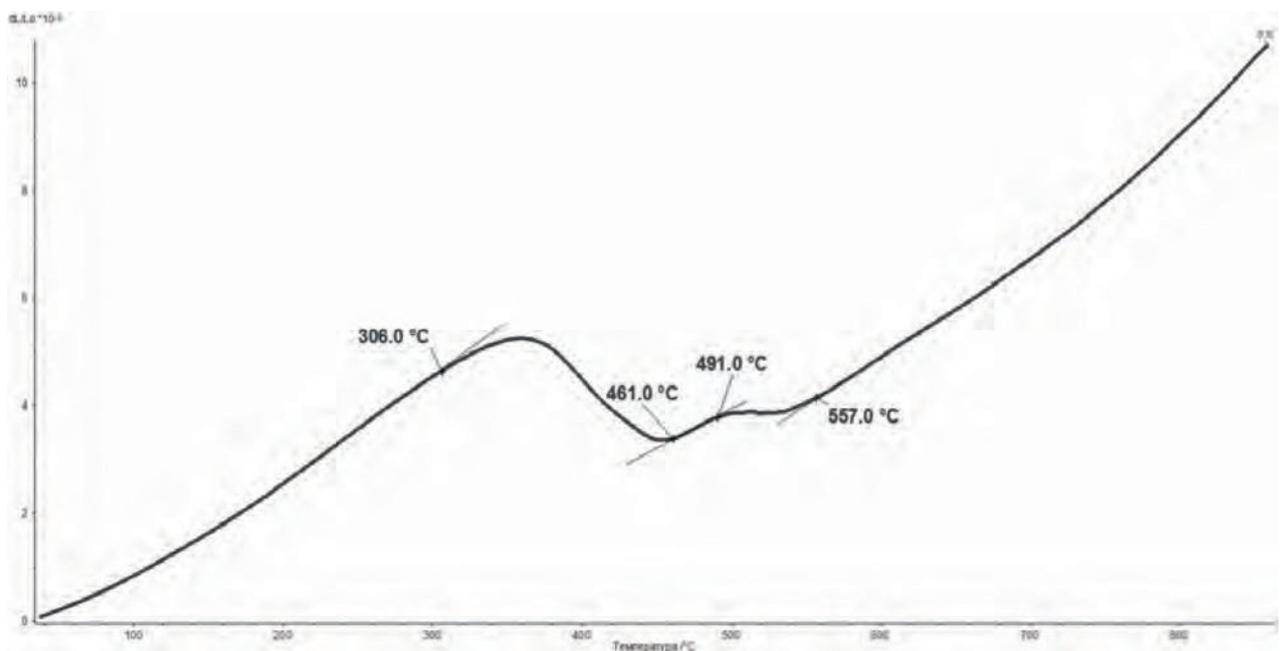


Рисунок 6.23. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $0,02\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$

При большей скорости охлаждения ($0,05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$) наблюдается только бейнитное превращение (Рисунок 6.24) в диапазоне температур $494\text{--}313\text{ }^{\circ}\text{C}$, что и подтверждается микроструктурой и повышением твердости до 35 HRC.

При скорости $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ (Рисунок 6.25), картины превращения аналогичны: бейнитное превращение происходит в диапазоне $480\text{--}315\text{ }^{\circ}\text{C}$, твердость составляет 36 HRC и это подтверждается микроструктурой.

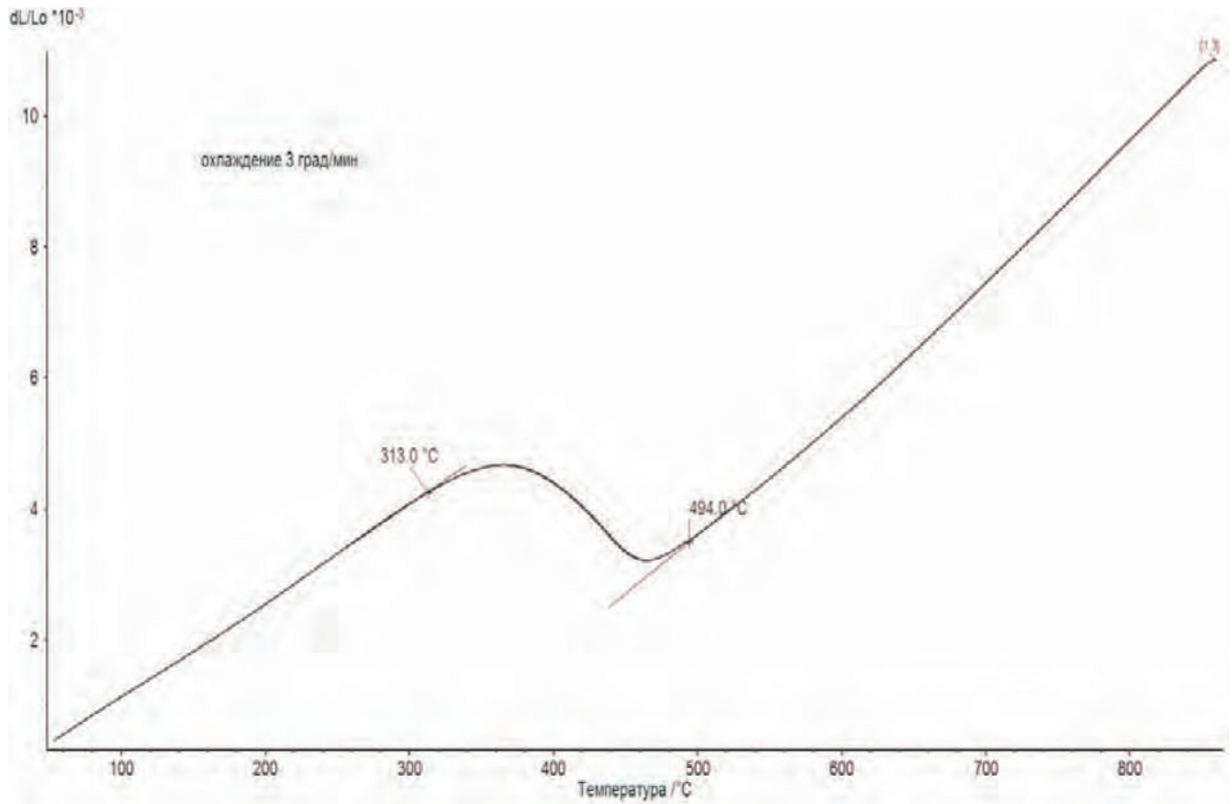


Рисунок 6.24. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$

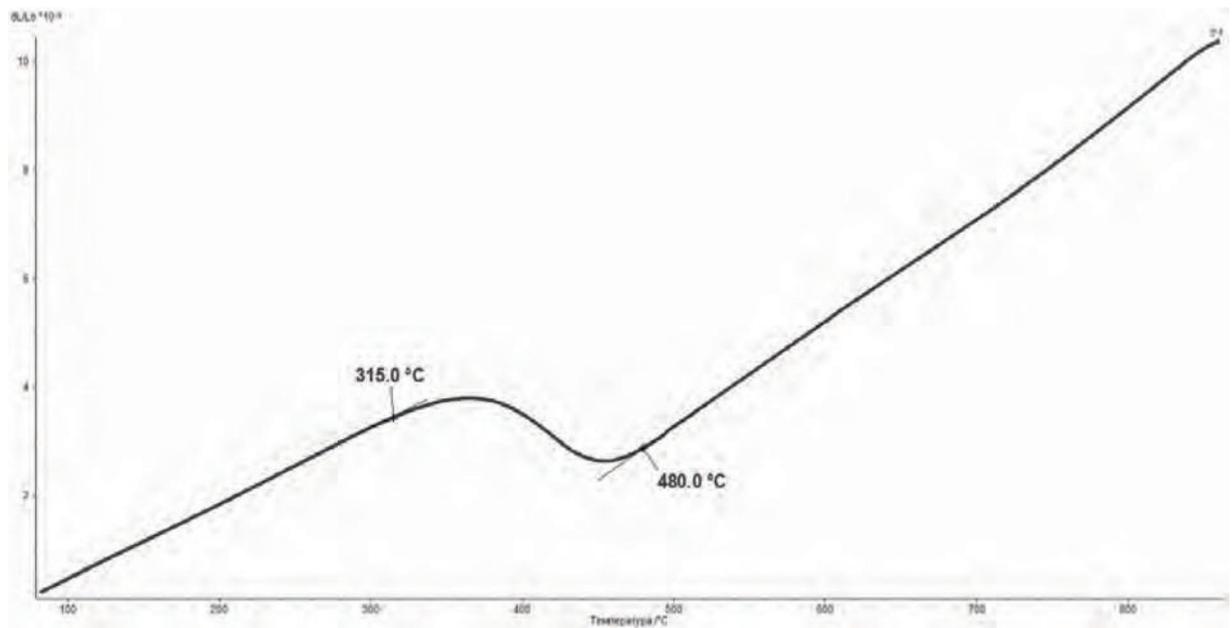


Рисунок 6.25. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$

При дальнейшем увеличении скорости охлаждения, начиная с $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ (Рисунок 6.26), картина превращения имеет тенденцию к увеличению объемной доли мартенситного превращения, и, снижению и прекращению бейнитного превращения. Дилатограммы представлены на Рисунках 6.26–6.29, микроструктуры подтверждают характер превращения.

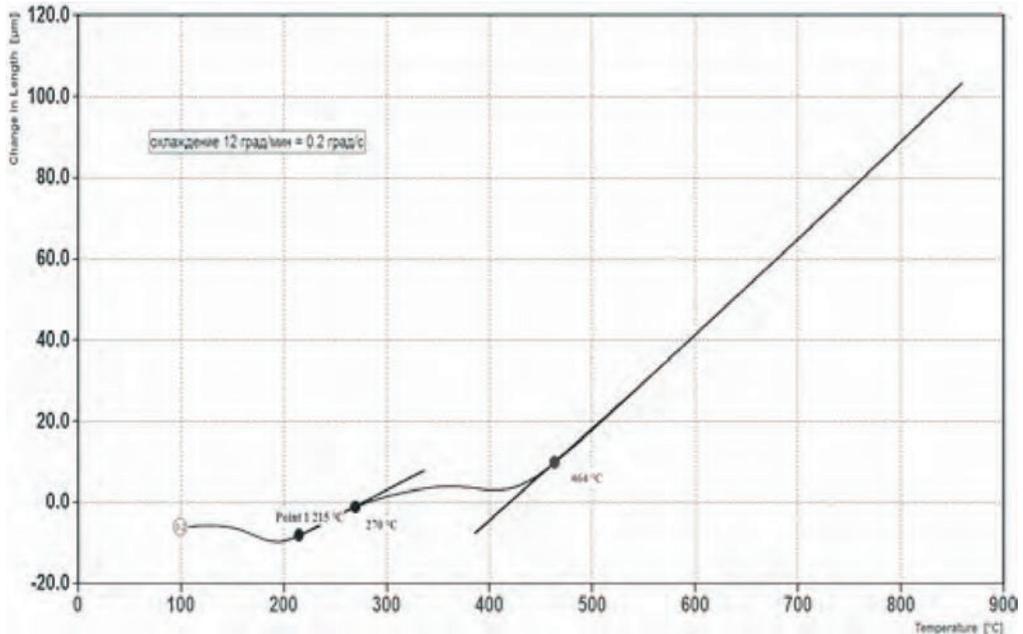


Рисунок 6.26. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$

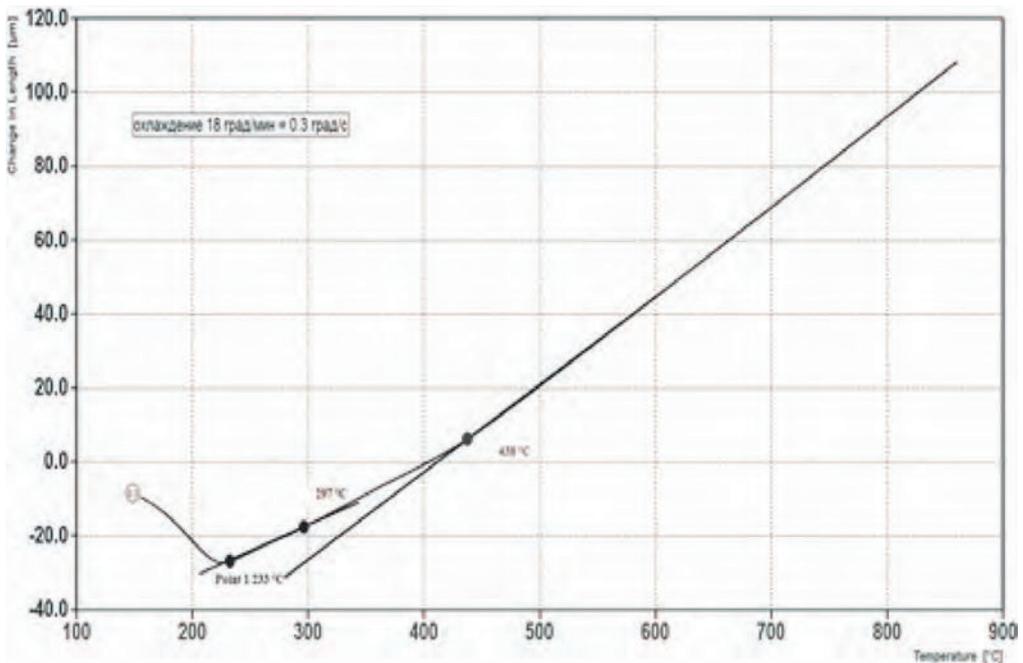


Рисунок 6.27. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$

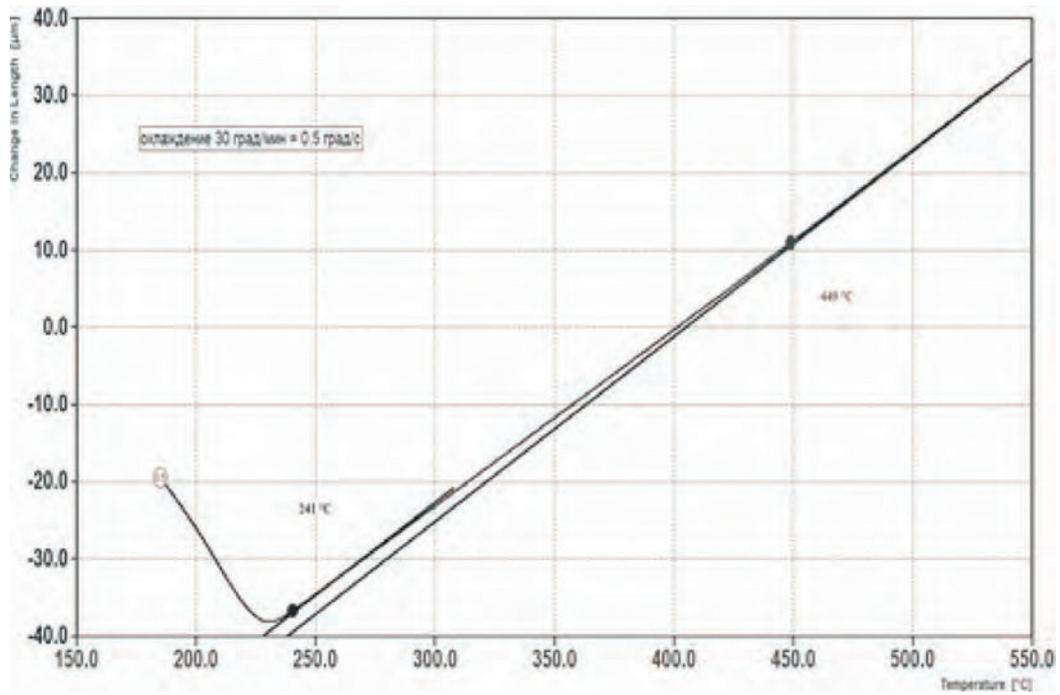


Рисунок 6.28. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $0,5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$

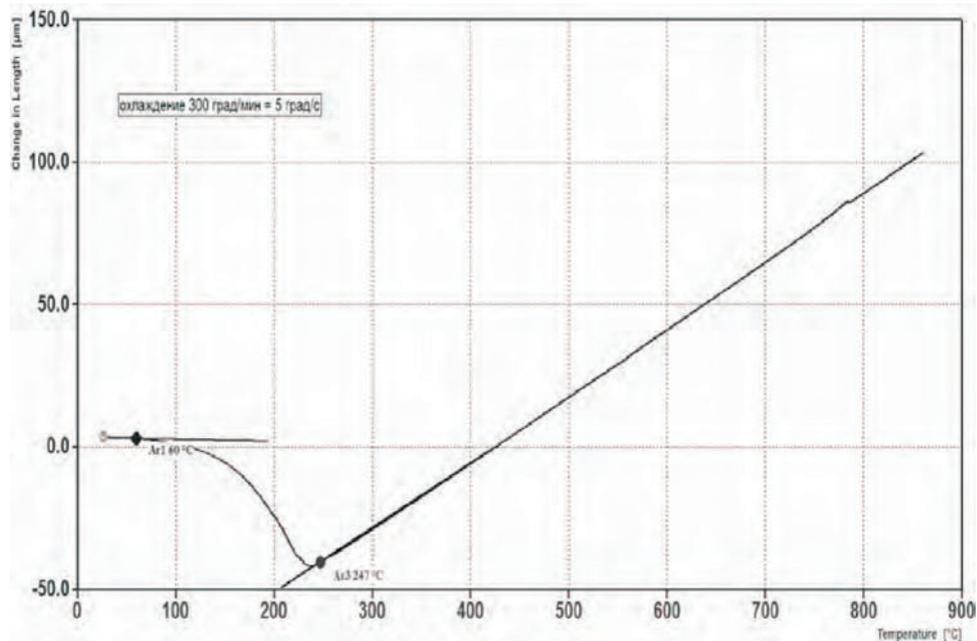


Рисунок 6.29. Дилатограмма превращения аустенита при непрерывном охлаждении с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C/s}$

Сводные данные характеристик превращений, приведены в Таблице 6.2.

Эти рассмотренные экспериментальные данные по влиянию скорости охлаждения из аустенитной области ($860\text{ }^{\circ}\text{C}$) стали 56NiCrMoV7 сведены в термокинетическую диаграмму превращения [82] (Рисунок 6.39). Использование

Сводные данные характеристик превращений

Характеристики	Скорость охлаждения с температуры 860 °С, °С/с									
	0,005	0,01	0,015	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	5
A_{r3} , °С	685	671	668	557	—	—	—	—	—	—
A_{r1} , °С	619	606	586	491	—	—	—	—	—	—
B_n , °С	462	511	490	461	494	480	464	438	449	—
B_k , °С	369	336	329	306	313	315	270	297	—	—
M_n , °С	—	—	—	—	—	—	215	233	241	247
M_k , °С	—	—	—	—	—	—	$\lesssim 100$	$\lesssim 100$	$\lesssim 100$	$\lesssim 60$
Твердость по Роквеллу, HRC	21	24	33	34	35	36	51	58	59	60

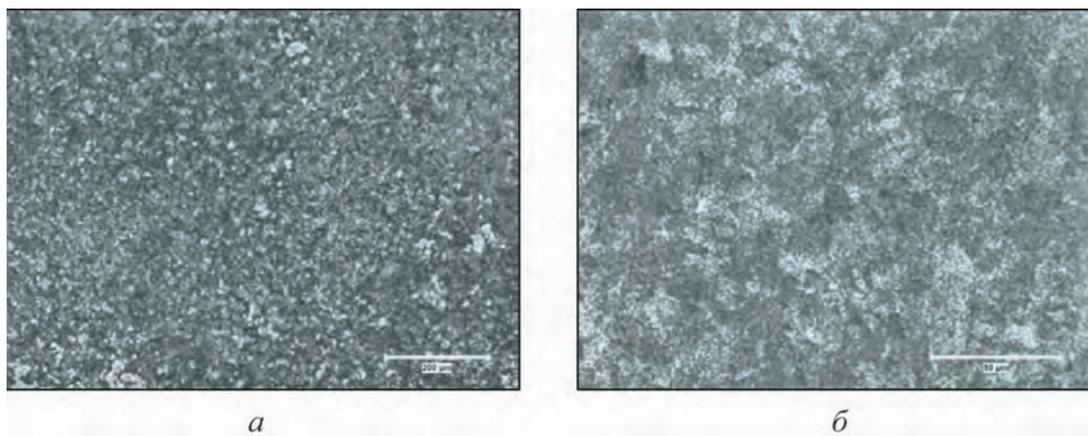
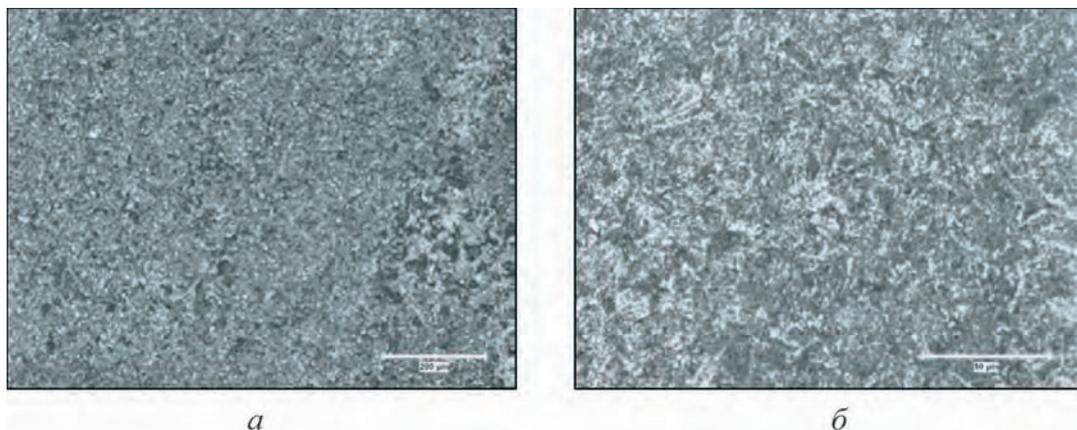
Рисунок 6.30. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью 0,01 °С/с с 860 °С: а) $\times 100$; б) $\times 500$ Рисунок 6.31. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью 0,015 °С/с с 860 °С: а) $\times 100$; б) $\times 500$



Рисунок 6.32. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $0,02\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$: *a*) $\times 100$; *б*) $\times 500$

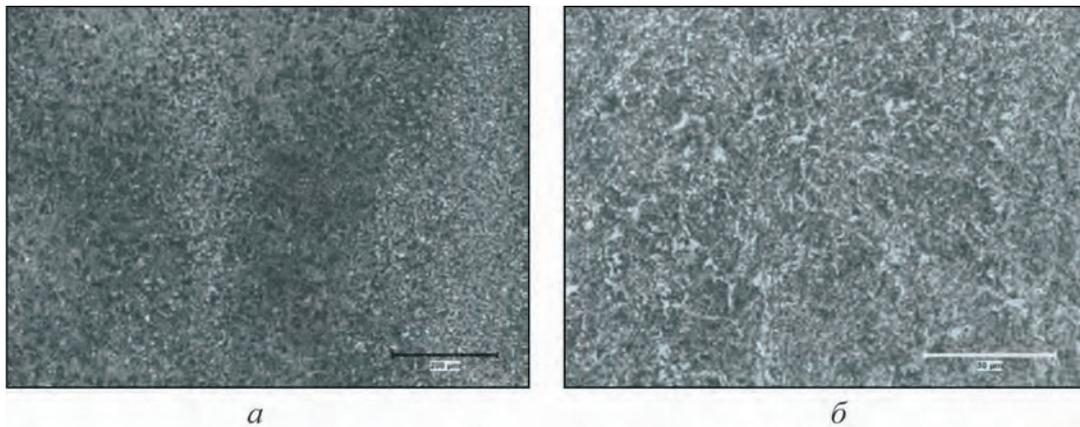


Рисунок 6.33. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $0,05\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$: *a*) $\times 100$; *б*) $\times 500$

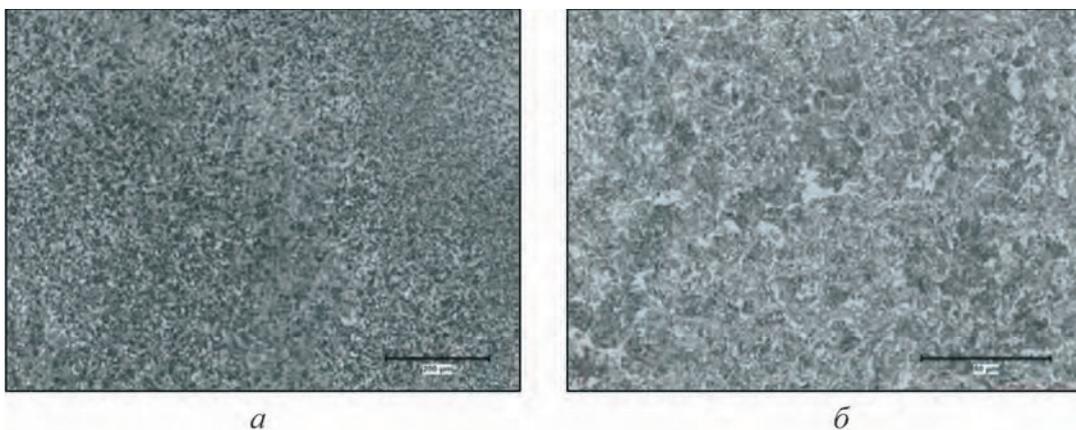


Рисунок 6.34. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$: *a*) $\times 100$; *б*) $\times 500$

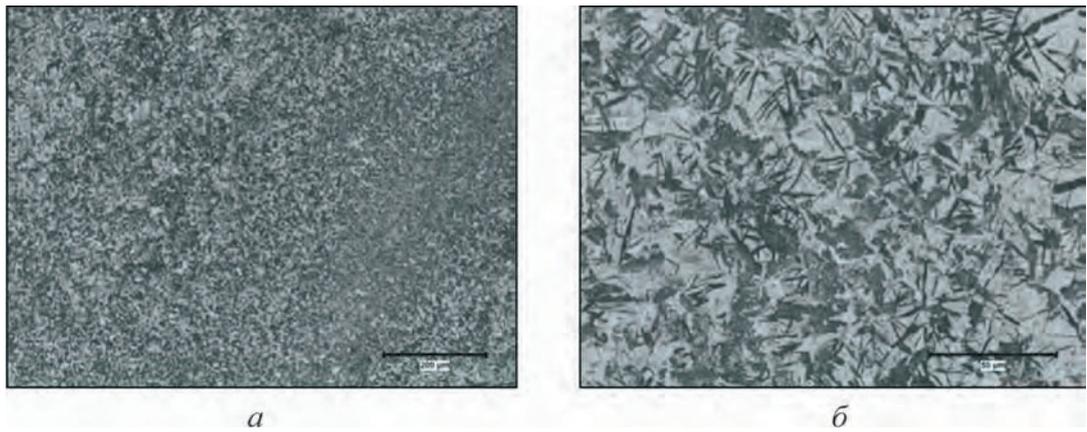


Рисунок 6.35. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$: *a*) $\times 100$; *б*) $\times 500$

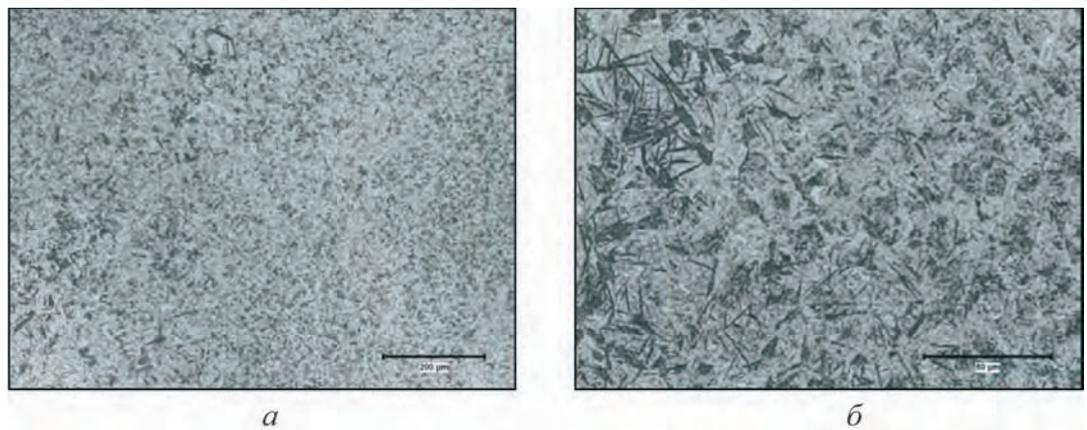


Рисунок 6.36. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$: *a*) $\times 100$; *б*) $\times 500$

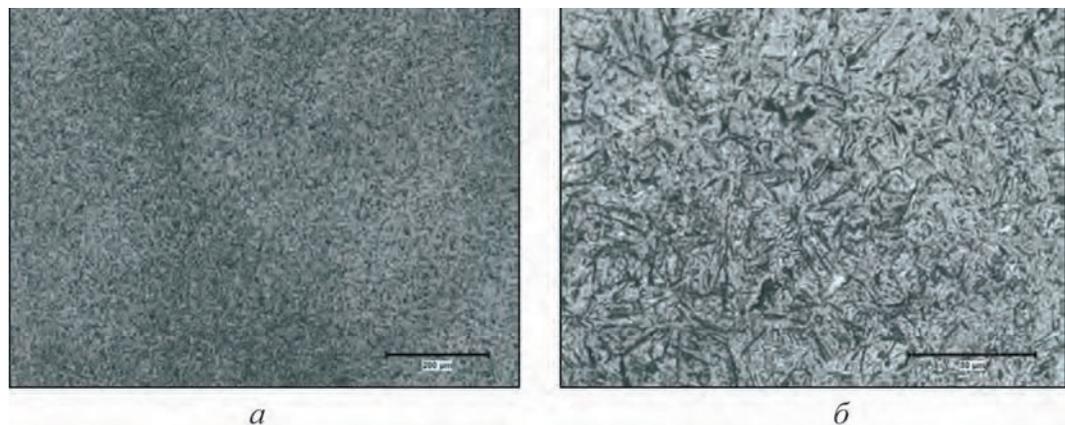


Рисунок 6.37. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{c}$ с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$: *a*) $\times 100$; *б*) $\times 500$

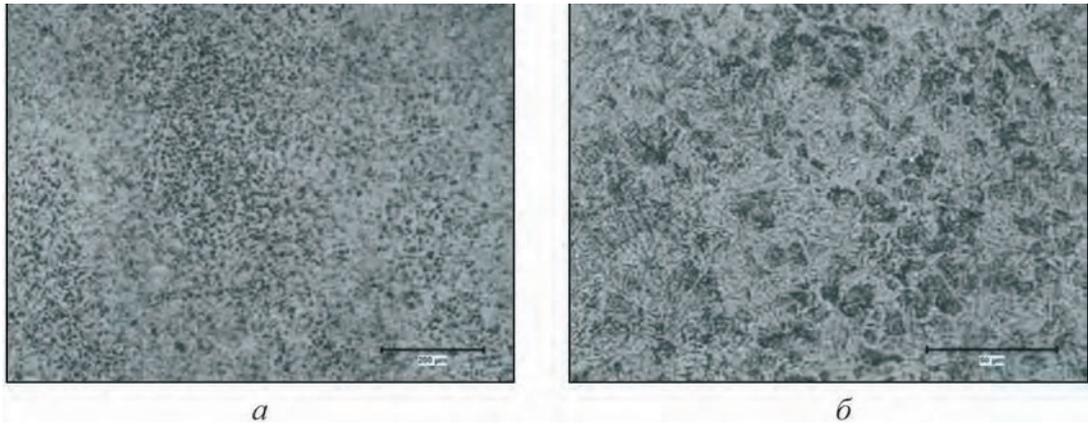


Рисунок 6.38. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после непрерывного охлаждения со скоростью $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ с $860\text{ }^{\circ}\text{C}$: а) $\times 100$; б) $\times 500$

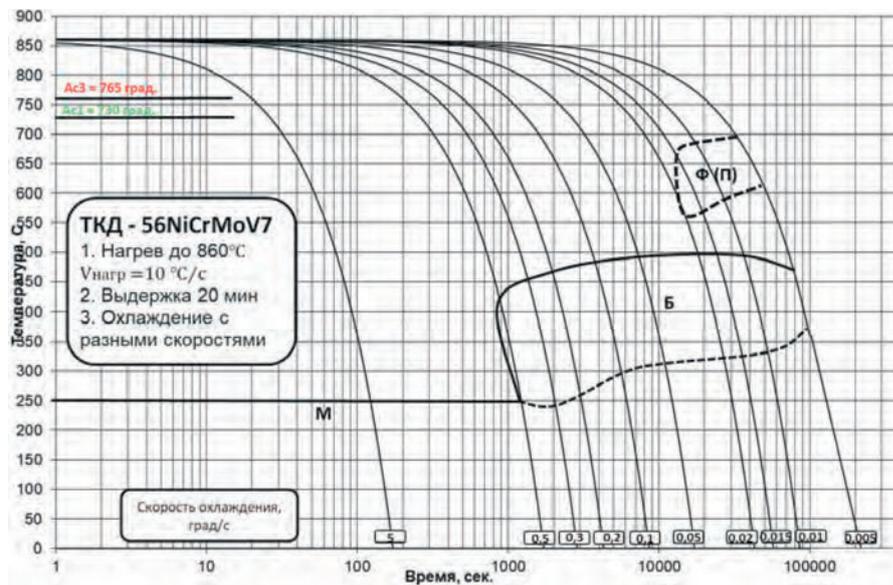


Рисунок 6.39. Термокинетическая диаграмма стали 56NiCrMoV7 с температуры нагрева $860\text{ }^{\circ}\text{C}$

этой диаграммы может дать предварительные данные по характеру превращения аустенита при закалке, а также ориентировочные данные для определения режима изотермического отжига.

6.4. Анализ характера превращения аустенита стали 56NiCrMoV7 при моделировании режимов охлаждения с температуры копежа

Как уже было упомянуто, охлаждение послековки с переходом на операцию накопления происходит непосредственно после окончанияковки, внешнего осмотра поковки, зачистки (если это необходимо) внешних дефектов типа

трещин и завоков при помощи газового резака, далее поковка транспортируется в печь для накопления, в которой в последующем проводят операцию отжига.

Обычно на эти операции (от операции окончанияковки до посадки в печь на накопление) проходит 20–30 мин. Это время обычно зависит от объема ремонта и расстояния до печи. Температура окончанияковки обычно регламентирована температурой не ниже 800 °С по поверхности (а в центре поковки плиты толщиной 600–800 мм температура достигает 1000–1100 °С). Следовательно, откованная поковка с таким высоким теплосодержанием будет охлаждаться в накопительной печи с температурой 600–700 °С (как обычно принято) достаточно медленно. Мы принимаем эту скорость соответственно диапазону от 54 °С/час до 30 °С/час.

Дальнейшее обоснование применения (по нашей концепции) изотермической выдержки при оптимальных температурно-временных параметрах при копеже было проведено при постановке следующего эксперимента.

Для уточненного анализа характера превращений аустенита на стадии копежа был выполнен эксперимент имитирующий охлаждение с различными скоростями с температуры 1200 °С, соответствующей температуре нагрева на ковку¹.

Скорости охлаждения при принятом режиме взяты 54 °С/час, 30 °С/час (это скорее в середине поковки).

Изотермические выдержки 650–690 °С были взяты (ориентировочно) вблизи возможного и ожидаемого диффузионного превращения аустенита.

Это связано с тем, что ожидалось некоторое несовпадение верхней и нижней границы диффузионного превращения, зафиксированное при условии непрерывного охлаждения и при изотермических условиях (как при стандартном способе, так и при моделировании изотермического превращения).

Основная задача: установление условий оптимального температурного режима изотермической выдержки для полного (или достаточно полного) превращения аустенита в $\Phi + \Pi$ смесь) на предварительных стадиях термической обработки послековки:

- первая стадия — температура изотермической выдержки на этапе охлаждения после окончанияковки;

¹ В данной работе принимала участие Д. Л. Смирнова.

— вторая стадия — температура изотермической выдержки на стадии отжига (по схеме — изотермического) — принятого нами за базовый.

Указанные результаты дилатометрических исследований и микроструктуры после завершения процесса изотермической выдержки и охлаждения приведены на Рисунках 6.41–6.44.

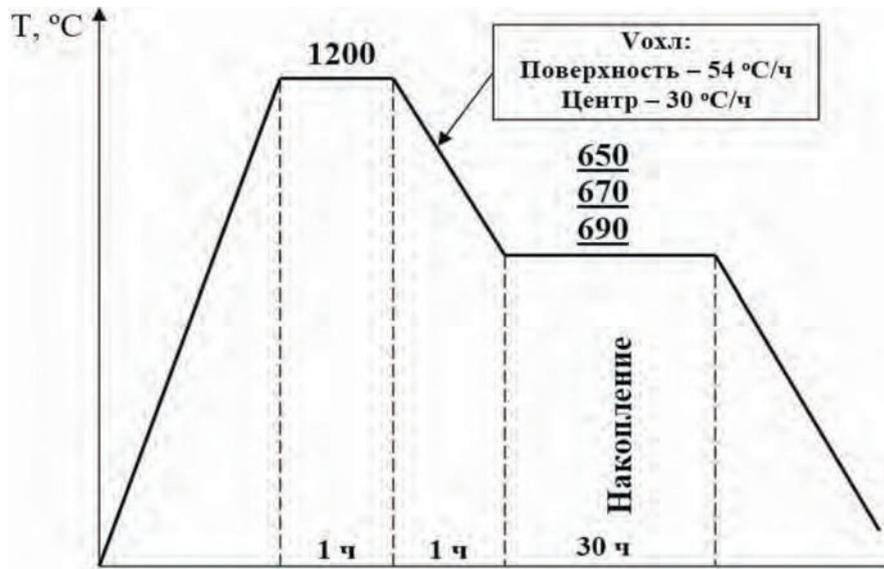


Рисунок 6.40. Схема эксперимента стадии копежа

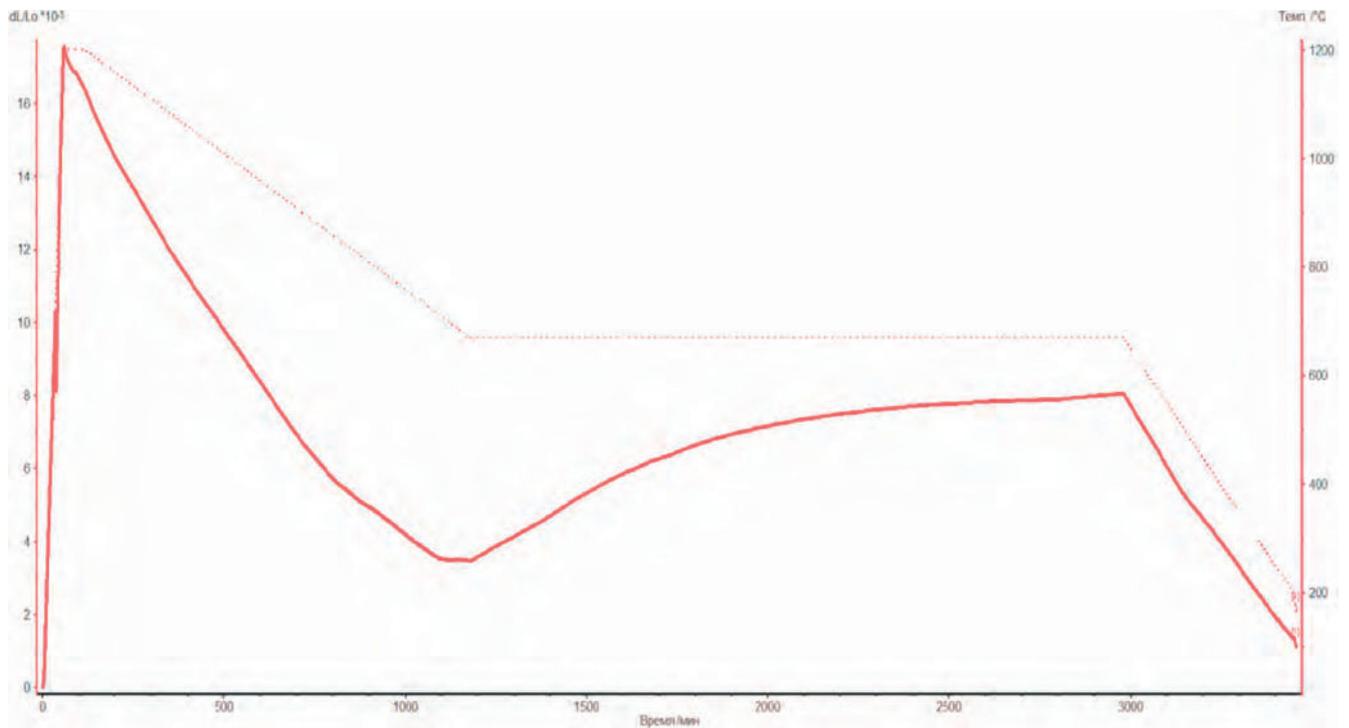


Рисунок 6.41. Дилатограмма исследуемого образца стали 56NiCrMoV7 полученная при охлаждении со скоростью 30 °C/час до изотермической выдержки 670 (30 часов) с температуры 1200 °C, с последующим полным охлаждением

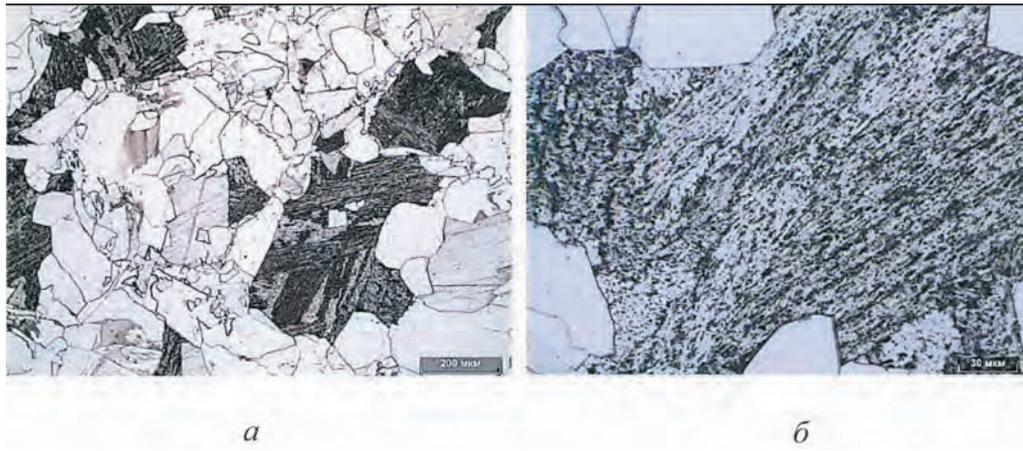


Рисунок 6.42. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после охлаждения со скоростью 30 °С/час до изотермической выдержки 670 (30 часов) с температуры 1200 °С, с последующим полным охлаждением: а) $\times 100$; б) $\times 500$

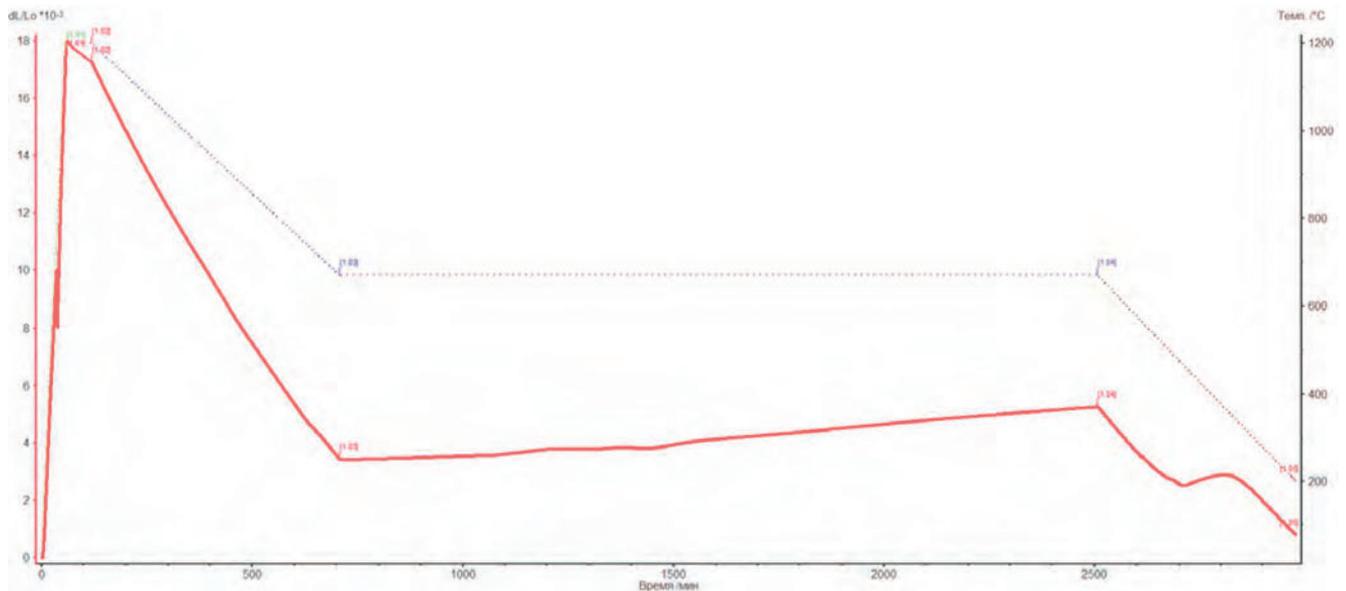


Рисунок 6.43. Дилатограмма исследуемого образца стали 56NiCrMoV7 полученная при охлаждении со скоростью 54 °С/час до изотермической выдержки 670 °С (30 часов) с температуры 1200 °С, с последующим полным охлаждением: а) $\times 100$; б) $\times 500$

Рассмотрение процесса охлаждения с 1200 °С со скоростями 54 °С/час и 30 °С/час до изотермы при 670 (30 час) (Рисунки 6.41–6.43) показывает в начале на стадии охлаждения аналогичную картину — более развитый эффект предвыделения при скорости охлаждения 30 °С/час (см. увеличение уже отклонения), развитая картина диффузионного превращения с последующим эффектом бейнитного превращения при предварительной скорости охлаждения 54 °С/час. При скорости охлаждения 30 °С/час наблюдается значительно больший эффект

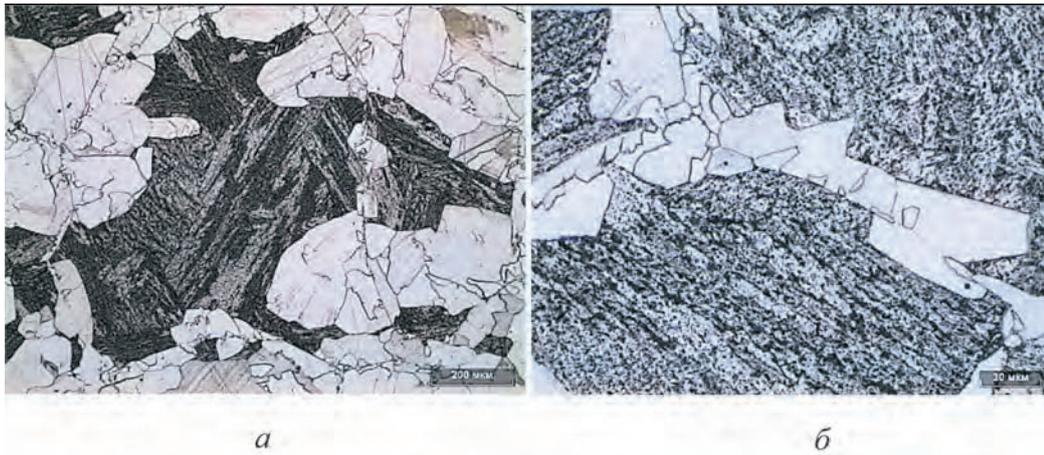


Рисунок 6.44. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после охлаждения со скоростью 54 °С/час до изотермической выдержки 670 (30 часов) с температуры 1200 °С с последующим полным охлаждением: а) $\times 100$; б) $\times 500$

предвыделения до начала Ar_3 и активное развитие диффузионного превращения, которое, судя по очень малому бейнитному превращению, проходит практически в полном объеме. Возможно, некоторое увеличение продолжительности выдержки на изотерме свыше 30 часов, позволит это превращение довести до 100 %.

Можно полагать, что наличие предвыделения карбидных фаз способствует прохождению $A \rightarrow \Phi + П$ превращению в более активной форме за счет следующих факторов:

- центров в виде мелкодисперсных карбидов, способствующих ускорению диффузионного превращения;
- некоторое обеднение аустенита элементами, входящими в состав карбида и оптимальный температурный диапазон, видимо соответствующий температуре минимальной устойчивости аустенита при изотермической выдержке.

Необходимо отметить значительную трансформацию вида и размеров зерен ферритно-перлитной структуры в ходе этого изотермического превращения. Наблюдается четкая мелкозернистая ферритно-перлитная структура, причем более дисперсная при меньшей скорости охлаждения (30 по отношению к 54). Границы ферритных зерен и перлитных колоний четкие, причем перлитные зоны подразделяются на перлитные колонии. Размер зерна по шкале ГОСТ5639–82 колеблется от № 7–8 до 10–12 балла.

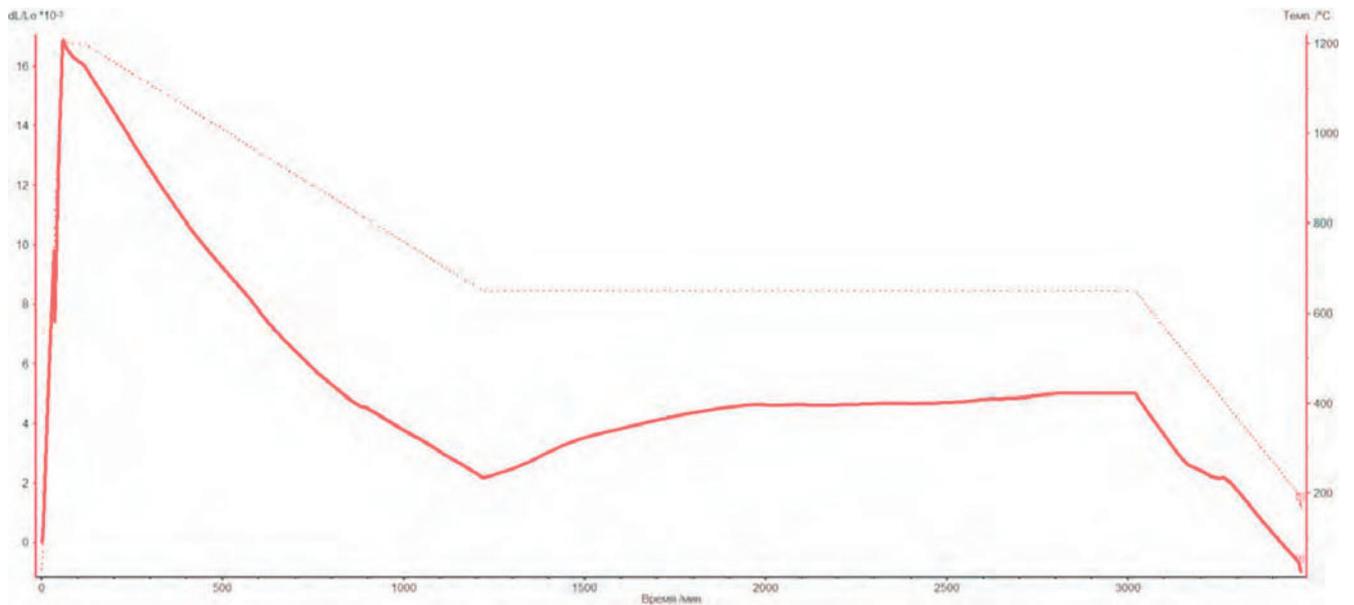


Рисунок 6.45. Дилатограмма исследуемого образца стали 56NiCrMoV7, полученная при охлаждении со скоростью $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до изотермической выдержки $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 часов) с температуры $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, с последующим полным охлаждением



Рисунок 6.46. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после охлаждения со скоростью $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до изотермической выдержки $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 часов) с температуры $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, с последующим полным охлаждением: а) $\times 100$; б) $\times 500$

Дальнейший эксперимент продолжался при изотермической выдержке 650 продолжительностью также 30 часов (Рисунки 6.45–6.48).

При скорости охлаждения $54\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ и $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ и при последующей изотермической выдержке при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ длительностью 30 часов (Рисунки 6.45–6.47) наблюдается существенное различие в кинетике превращения в диффузионной области: незначительное развитие диффузионного превращения и явно выраженное в большом объеме бейнитное превращение (Рисунок 6.47) при скорости охла-

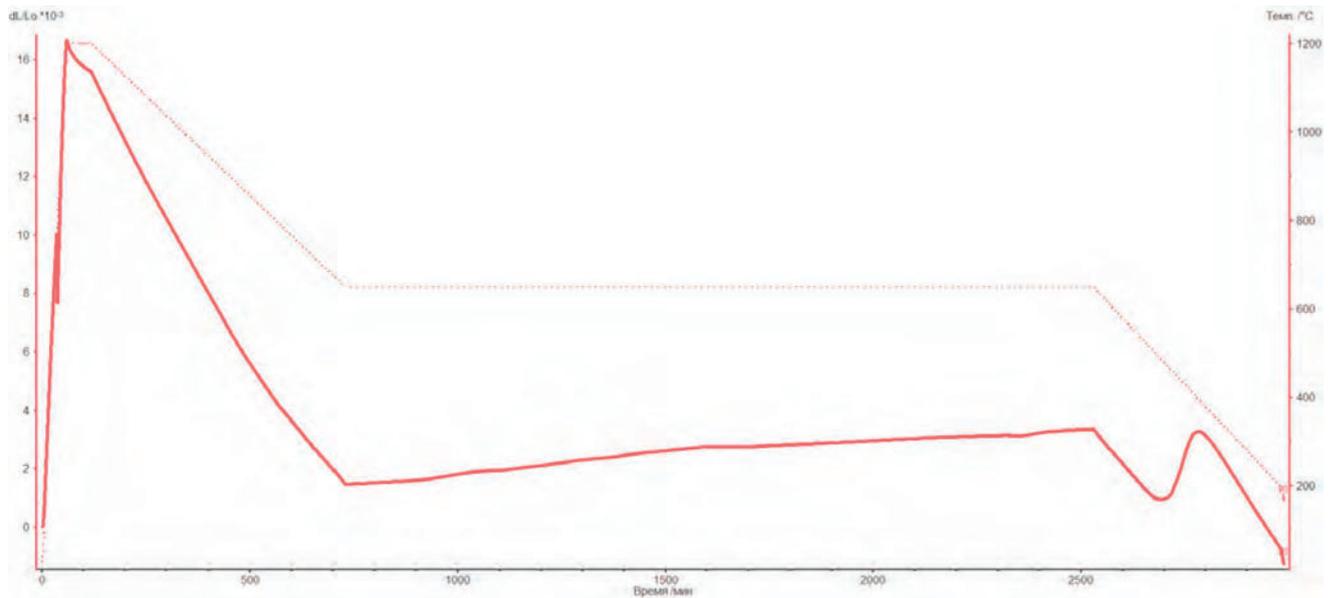


Рисунок 6.47. Дилатограмма исследуемого образца стали 56NiCrMoV7, полученная при охлаждении со скоростью 54 °С/час до изотермической выдержки 650 °С (30 часов) с температуры 1200 °С, с последующим полным охлаждением

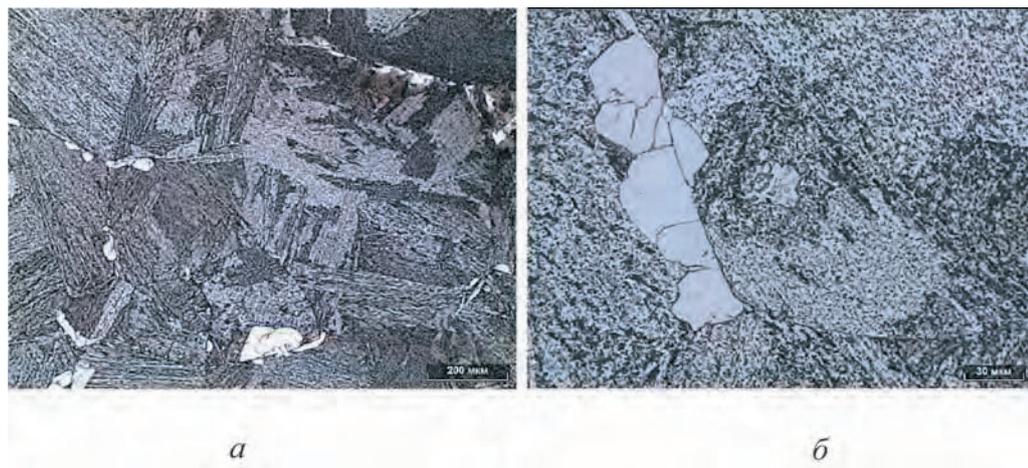


Рисунок 6.48. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после охлаждения со скоростью 54 °С/час до изотермической выдержки 650 °С (30 часов) с температуры 1200 °С, с последующим полным охлаждением: а) $\times 100$; б) $\times 500$

ждения 54 °С/час и более развитое диффузионное превращение при существенно менее объемном бейнитном превращении при скорости охлаждения 30 °С/час.

При этом эффект предвыделения в диапазоне A_{r3} более четко выражен при скорости охлаждения 30 °С/час. Выявленные эффекты можно объяснить тем, что при меньшей скорости охлаждения уже на стадии охлаждения в большей степени проявляются эффекты предвыделения (карбидных фаз) способствующих далее более интенсивному развитию диффузионного превращения в изотермических условиях.

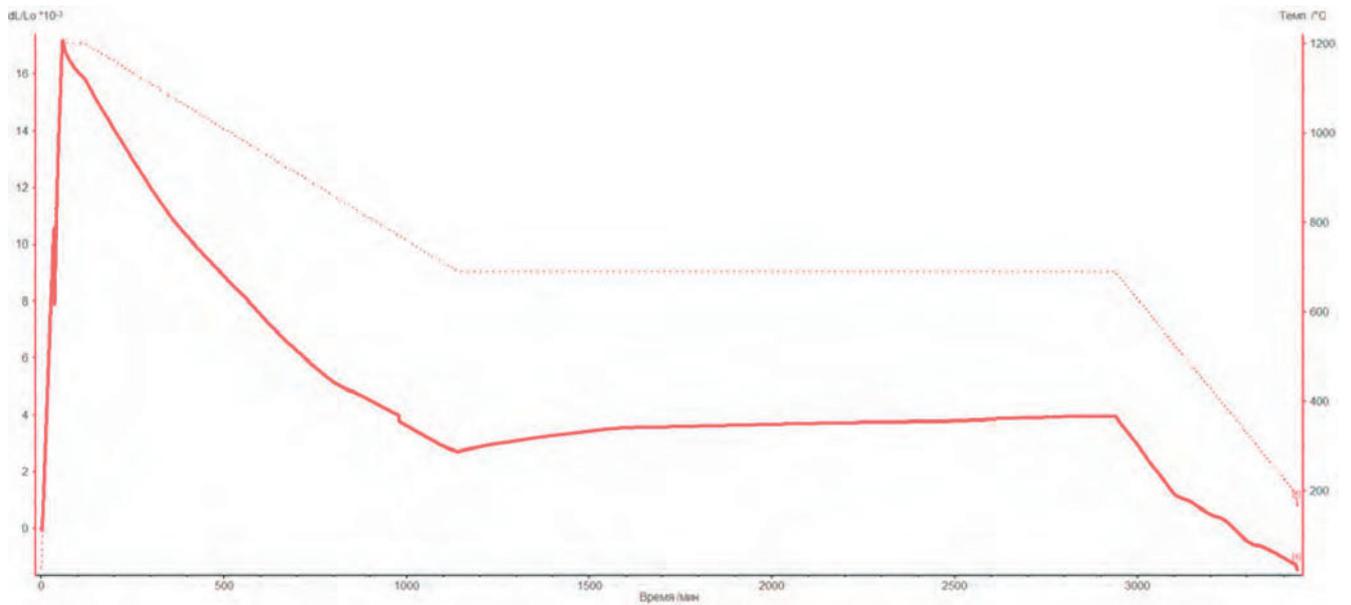


Рисунок 6.49. Дилатограмма исследуемого образца стали 56NiCrMoV7, полученная при охлаждении со скоростью $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до изотермической выдержки $690\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 часов) с температуры $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, с последующим полным охлаждением

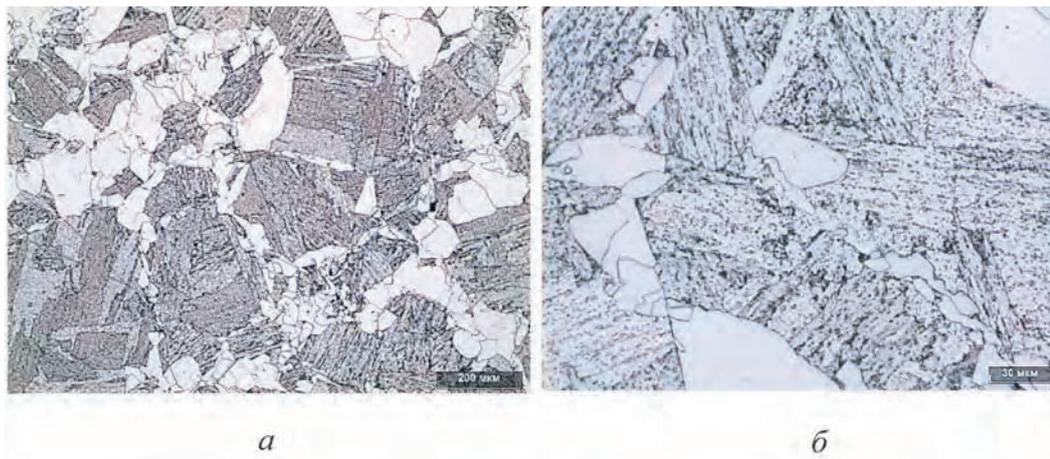


Рисунок 6.50. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после охлаждения со скоростью $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до изотермической выдержки $690\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 часов) с температуры $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, с последующим полным охлаждением: а) $\times 100$; б) $\times 500$

Микроструктурные исследования показывают больший объем перлитных структур при эксперименте с изотермой при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Зерно также существенно измельчается, наблюдается разбитие перлитного зерна на перлитные колонии.

При повышении скорости охлаждения более явно проявилось бейнитное превращение не превращенного аустенита. Видимо, если продолжить длительность выдержки, то возможно более полное превращение аустенита в диффузионной области, вплоть до 100 % превращения.

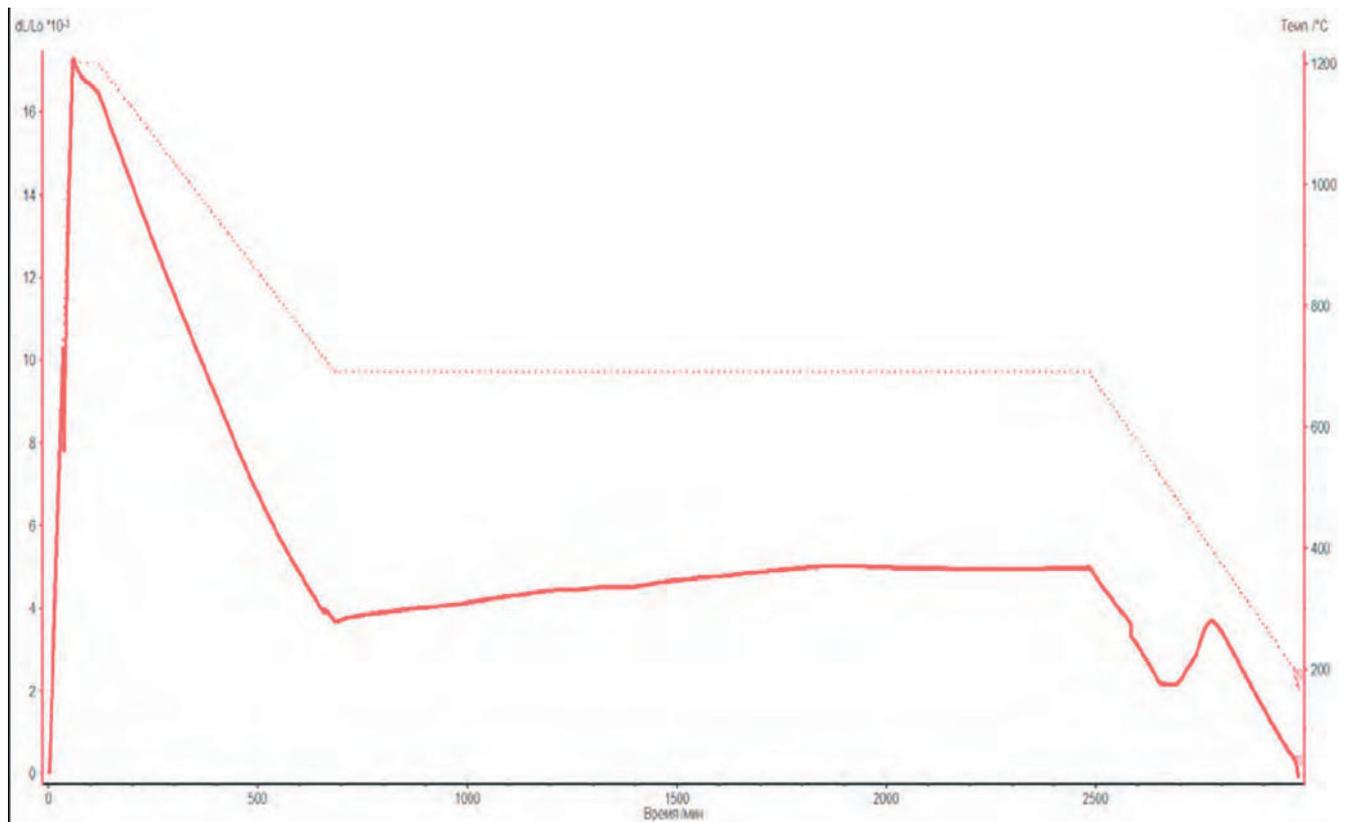


Рисунок 6.51. Дилатограмма исследуемого образца стали 56NiCrMoV7 полученная при охлаждении со скоростью 54 °С/час до изотермической выдержки 690 °С (30 часов) с температуры 1200 °С, с последующим полным охлаждением



Рисунок 6.52. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после охлаждения со скоростью 54 °С/час до изотермической выдержки 690 °С (30 часов) с температуры 1200 °С, с последующим полным охлаждением: а) $\times 100$; б) $\times 500$

При охлаждении с 1200 °С со скоростью 54 °С/час в районе ~ 840 °С наблюдается незначительное предвыделение и при выходе на изотерму 690 °С незначительное диффузионное превращение, которое совершенно не развивается при охлаждении через потенциальную возможную зону Ar_3-Ar_1 , и переохлажденный

аустенит активно превращается в бейнит в диапазоне $\sim 530\text{--}380\text{ }^\circ\text{C}$ с пиком скорости превращения при $\sim 440\text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 6.51). При скорости охлаждения $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ до $690\text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 6.52) предвыделение начинается при $\sim 840\text{ }^\circ\text{C}$ несколько в более активной форме, дальнейшее диффузионное превращение по указанным выше причинам проходит в незначительно более активной форме, не продолжается при охлаждении в диапазоне $A_{r3}\text{--}A_{r1}$ и завершается бейнитным превращением.

Характер превращений при $690\text{ }^\circ\text{C}$ аналогичен превращению при $650\text{ }^\circ\text{C}$. Это говорит о том, что это две крайние позиции, когда диффузионное превращение имеет тенденцию к затуханию даже при достаточно большой длительности. А диапазон температур посередине, то есть $670\text{ }^\circ\text{C}$ является оптимальным с позиции наиболее эффективного диффузионного превращения. Возможность прохождения диффузионного превращения в столь узком диапазоне температур требует точного соблюдения режима при производстве. Однако, если учесть, что при непрерывном охлаждении даже с замедленной скоростью или с незначительной по времени изотермической выдержкой (3–6 часов, как это предписано техническими инструкциями) диффузионное превращение не происходит или происходит только в незначительном количестве при этом не достигается ни одна из поставленных перед ПФО задач (задача 1 — получение диффузионного превращения аустенита для последующего измельчения зерна; задача 2 — повышенная дегазация по водороду и, как итог, получение ферритно-перлитной структуры пониженной твердости (достигается повышенная обрабатываемость) и гарантированное обеспечение измельчения зерна после окончательной термической обработки (за счет резкого увеличения центров зарождения новых зерен в виде границ на ферритно-перлитной основе, и при наличии мелкодисперсных карбидов) с полным отсутствием склонности к структурной наследственности. Эти основные положения, выдвинутые нами, при применении их на стадии накопления и затем непосредственно при отжиге (ПФО) и решают поставленные задачи.

Схему фазовых переходов по стандартной схеме и получаемые или не получаемые при этом эффекты представлены на Рисунке 6.53.

Из анализа рассмотренных материалов по эффекту изотермических выдержек при температурах $650\text{ }^\circ\text{C}$, $670\text{ }^\circ\text{C}$ и $690\text{ }^\circ\text{C}$ с $1200\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростями $54\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ и $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$ можно сделать научно-практические выводы о возможности применения этих процессов к режиму изотермического накопления на стадии

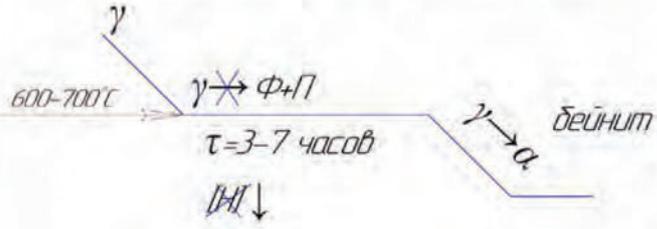
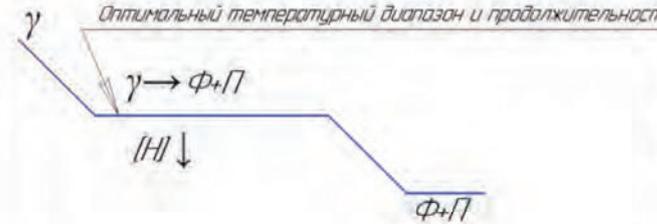
<p>Стандартный режим накопления</p> 	<p>Итоговые явления</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Диффузия по водороду практически не происходит 2. Проявление склонности к СН
<p>Предлагаемый режим накопления</p> 	<p>Итоговые явления</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Диффузионное превращения аустенита 2. Снижение содержания водорода 3. Завершение I фазы измельчения зерна

Рисунок 6.53. Сравнение схем предварительной термообработки

охлаждения послековки. Из этого анализа временно выводим за его рамки процесс дегазации по водороду, очень важный при этом, однако требующего дополнительного рассмотрения, во взаимосвязи с изменением фазовых и структурных превращений.

Выводы. Для проведения эффективного режима накопления необходимо рациональное сочетание многих факторов, влияющих на результат. А результат должен быть очевиден и заключаться в прохождении полнообъемного диффузионного превращения аустенита на стадии изотермической выдержки.

Этот эффект зависит от следующих факторов:

- скорости охлаждения с температуры нагрева наковку;
- температуры изотермической выдержки и необходимого времени (при условии оптимальной температуры) для завершения превращения в диффузионной области;
- ограничения в применении марок стали, в которых эти превращения либо заторможены, либо не происходят в связи с повышенным уровнем легирования (особенно в стали Cr–Ni–Mo композиции); для этих групп марок стали целесообразно применять принципиально другие режимы накопления.

Этим условиям в наибольшей степени для стали 56NiCrMoV7 пригоден режим охлаждения послековки со скоростью $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до температуры изотермической выдержки $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ продолжительностью не менее 30 часов. Этот режим характеризуется эффективной зоной предвыделения в районе Ar_3 и развитой зоной диффузионного превращения, растянутого на весь временной интервал, что способствует получению равномерной и дисперсной ферритно-перлитной структуры и улучшению процесса дегазации по водороду.

6.5. Анализ характера превращения аустенита стали 56NiCrMoV7 при моделировании режима изотермического отжига

Вторая фаза изотермических фазовых превращений, на которые необходимо обратить внимание при дальнейшем проведении ПФО (ПТО) обосновывается общей схемой послековочного режима термической обработки, отраженной на Рисунке 6.54.

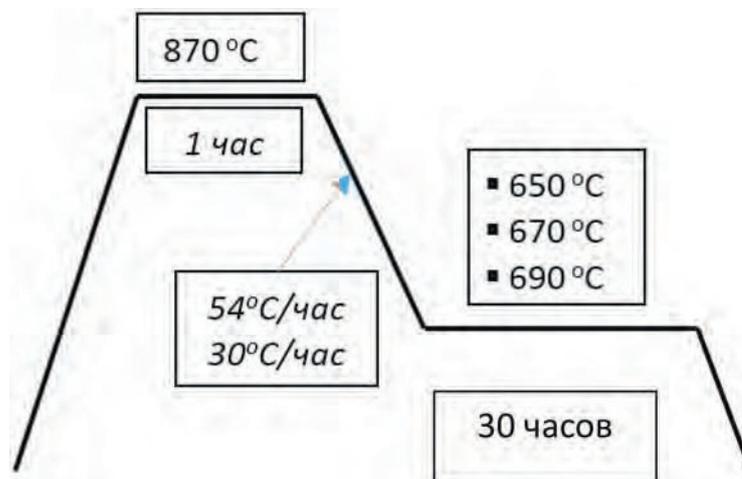


Рисунок 6.54. Схема послековочного режима термической обработки

При этом режиме эффективность проведения отжига определяется температурой изотермы и длительностью выдержки при этой температуре. В зависимости от массы поковки, ее сечения, суммарного количества поволоков в садке термической печи, скорость охлаждения в режиме «охлаждение с печью» при охлаждении с температуры аустенитизации (обычно для сталей рассматриваемого типа эта температура эквивалентна $\text{Ac}_3 + (60 \div 80)\text{ }^{\circ}\text{C} \approx 850 \div 870\text{ }^{\circ}\text{C}$) может быть достаточно широка, поэтому в эксперименте нами было принято две скорости

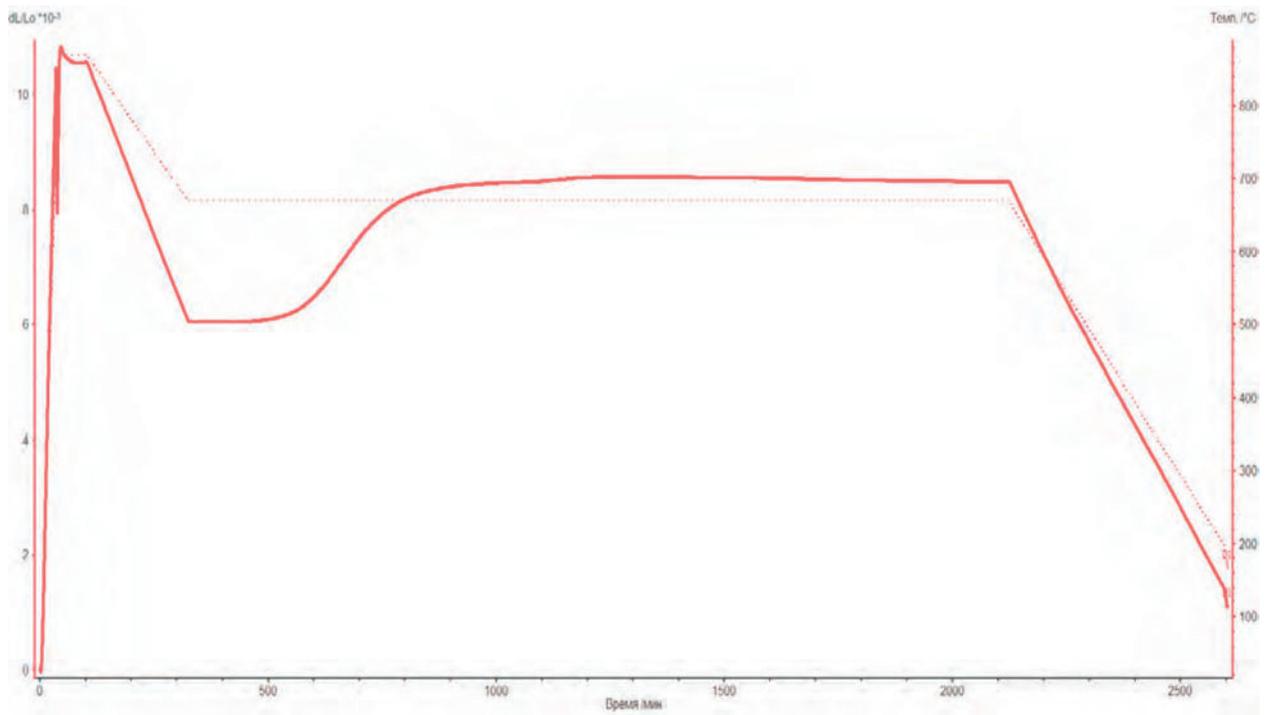


Рисунок 6.55. Дилатограмма исследуемого образца стали 56NiCrMoV7 полученная при охлаждении со скоростью 54 °С/час до изотермической выдержки 670 °С (30 часов) с температуры 870 °С, с последующим полным охлаждением

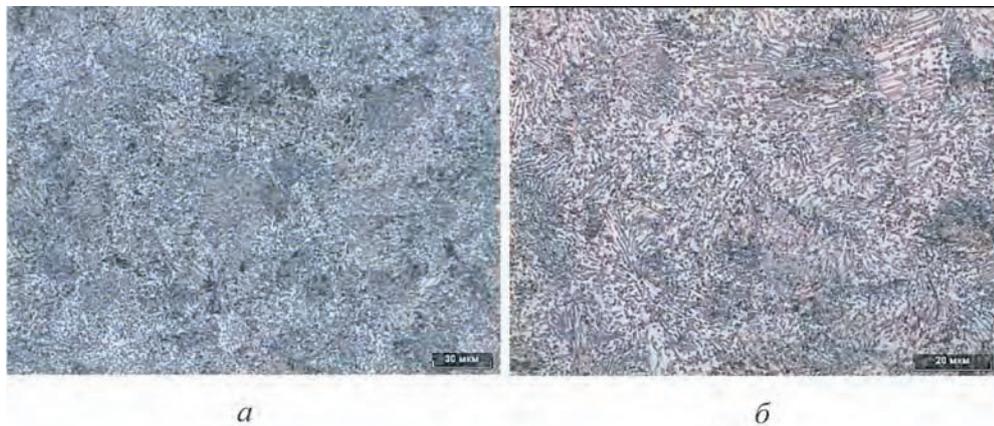


Рисунок 6.56. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после охлаждения со скоростью 54 °С/час до изотермической выдержки 670 °С (30 часов) с температуры 870 °С, с последующим полным охлаждением: *а*) $\times 100$; *б*) $\times 500$

охлаждения 30 °С/час и 54 °С/час — примерно равные реальным скоростям охлаждения при таких режимах.

В соответствии с этой неопределенностью была выбрана температура изотермической выдержки 650–690 °С длительностью 30 часов, с предварительным режимом охлаждения с температуры аустенитизации 870 °С равным 54 °С/час и 30 °С/час (в районе реальных скоростей охлаждения при термической

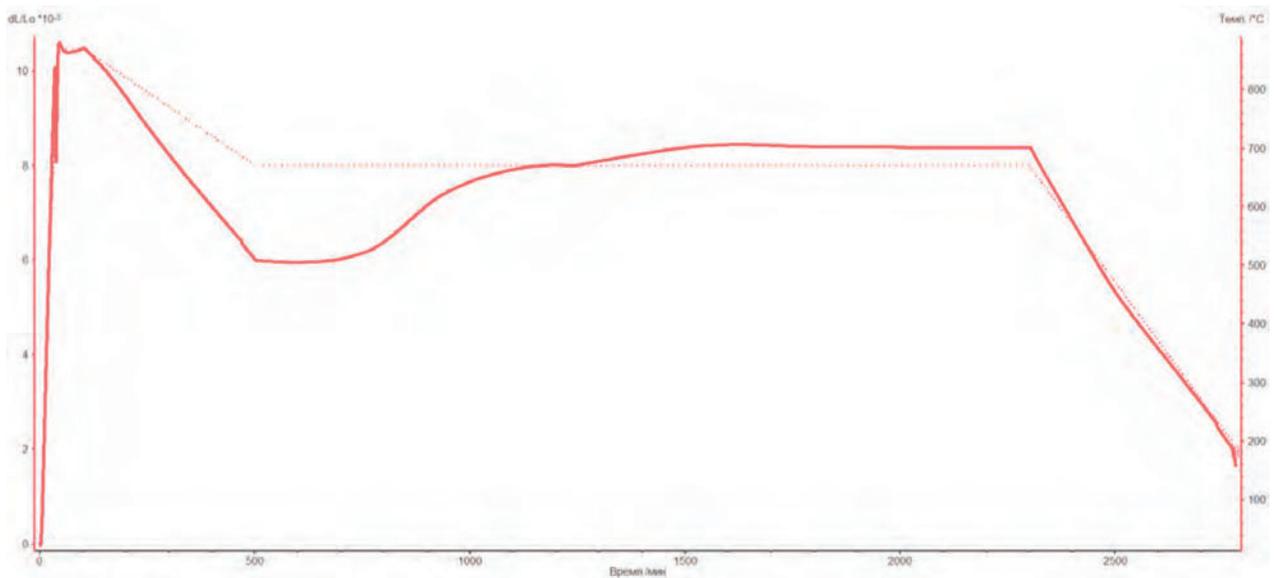


Рисунок 6.57. Дилатограмма исследуемого образца стали 56NiCrMoV7 полученная при охлаждении со скоростью 30 °С/час до изотермической выдержки 670 °С (30 часов) с температуры 870 °С, с последующим полным охлаждением

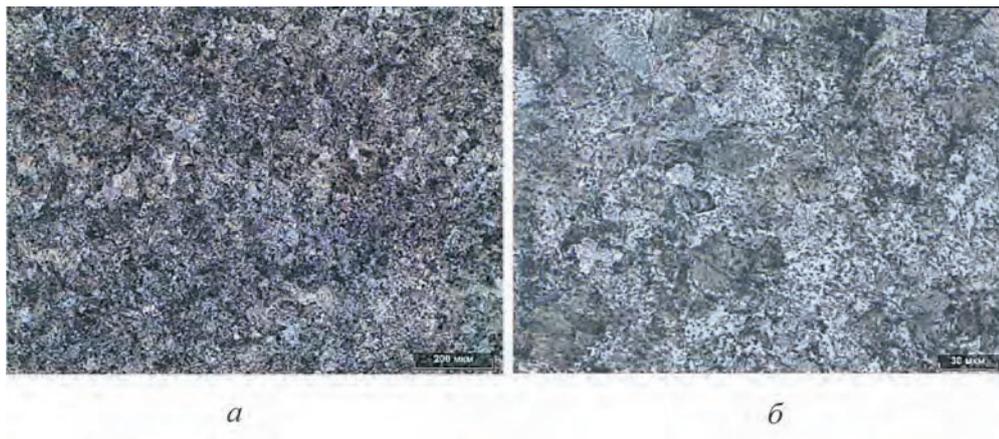


Рисунок 6.58. Микроструктура образца из стали 56NiCrMoV7 после охлаждения со скоростью 30 °С/час до изотермической выдержки 670 °С (30 часов) с температуры 870 °С, с последующим полным охлаждением: а) $\times 100$; б) $\times 500$

обработке. Полученные экспериментальные дилатометрические зависимости представлены на Рисунке 6.55.

По анализу этих дилатограмм, иллюстрирующих поведение аустенита стали 56NiCrMoV7 при изотермическом отжиге (по предложенной ранее схеме), можно отметить следующее.

1) Существенные отличия по температурным зонам и кинетике диаграмм превращения дилатограмм при исходном нагреве на 870 °С по сравнению с 1200 °С в следующих позициях:

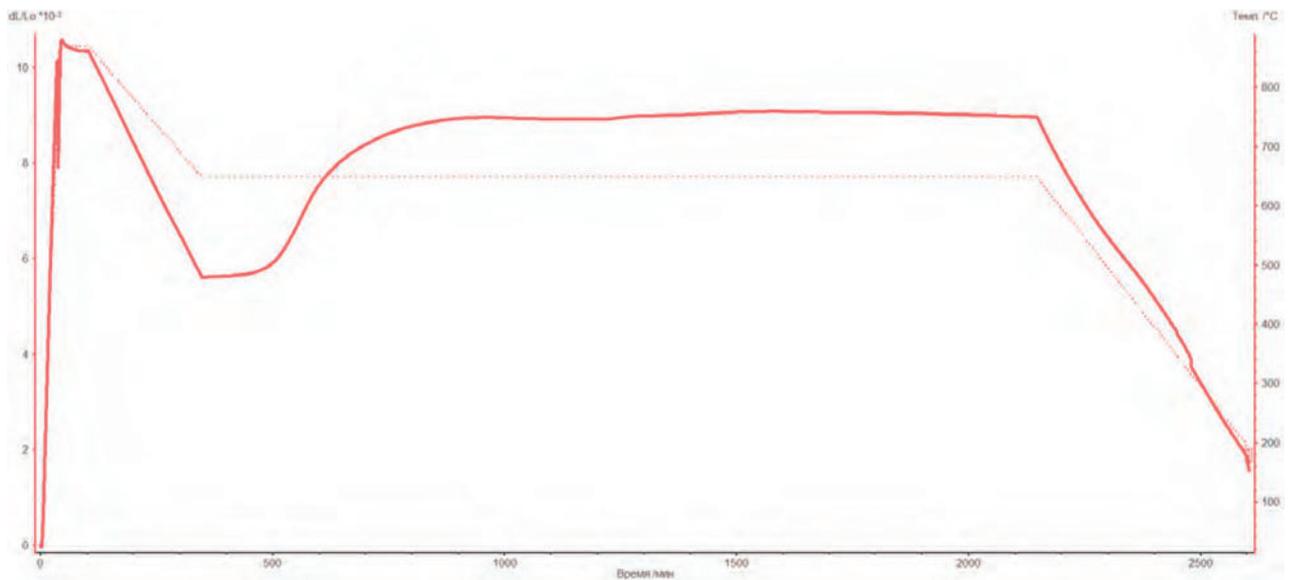


Рисунок 6.59. Дилатограмма исследуемого образца стали 56NiCrMoV7 полученная при охлаждении со скоростью $54\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до изотермической выдержки $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 часов) с температуры $870\text{ }^{\circ}\text{C}$, с последующим полным охлаждением



Рисунок 6.60. Микроструктура образца стали 56NiCrMoV7 полученная при охлаждении со скоростью $54\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до изотермической выдержки $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 часов) с температуры $870\text{ }^{\circ}\text{C}$, с последующим полным охлаждением: *a*) $\times 100$; *б*) $\times 500$

- отсутствие явных зон предвыделения на стадии охлаждения вблизи критической точки A_{r3} при исходной температуре нагрева $870\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- наличие зоны эквивалентной зоне инкубационного периода (с горизонтальной линией или с малым наклоном).

2) Высокая эффективность диффузионного превращения, начинающегося практически с начала перехода к изотерме, либо с минимальным инкубационным периодом (изотермы при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$) четко не выявляющимся, либо с незначительным инкубационным периодом (~ 100 минут) с дальнейшим

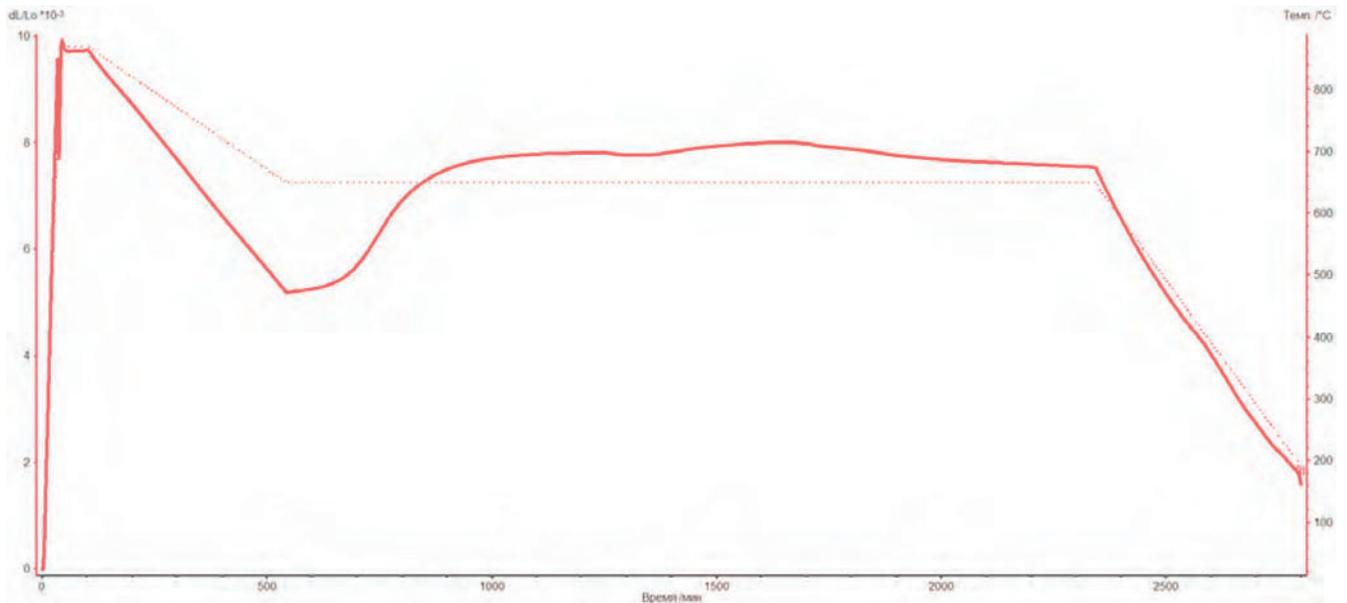


Рисунок 6.61. Дилатограмма исследуемого образца стали 56NiCrMoV7 полученная при охлаждении со скоростью $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до изотермической выдержки $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 часов) с температуры $870\text{ }^{\circ}\text{C}$, с последующим полным охлаждением

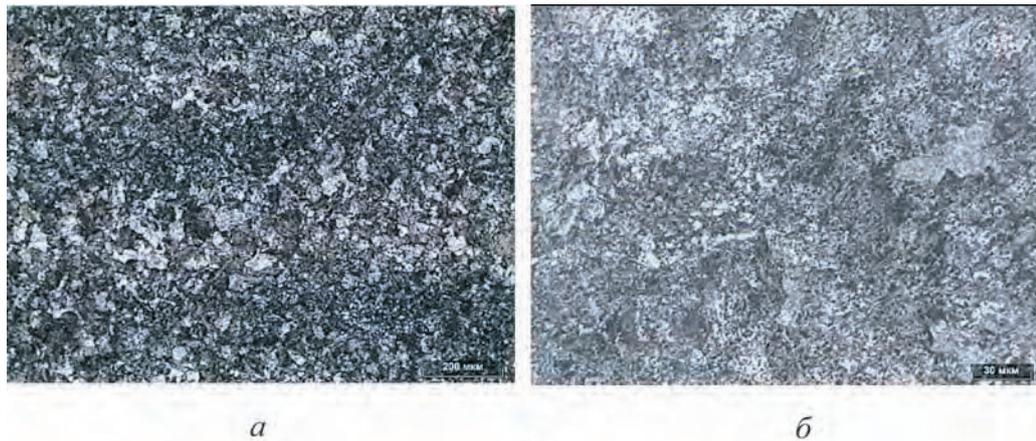


Рисунок 6.62. Микроструктура образца стали 56NiCrMoV7 полученная при охлаждении со скоростью $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до изотермической выдержки $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 часов) с температуры $870\text{ }^{\circ}\text{C}$, с последующим полным охлаждением: *a*) $\times 100$; *б*) $\times 500$

переходом непосредственно к $\gamma \rightarrow \alpha$ (на изотерме $670\text{ }^{\circ}\text{C}$). При чем в обоих случаях длительность превращения составляет ~ 600 минут.

Само превращение происходит по классической кинетической схеме (Рисунок 6.65) с максимальным объемом превращения ориентированного в средней трети диапазона температур A_{r3} и A_{r1} .

После завершения превращения еще продолжается запланированная до 30 часов выдержка с последующим охлаждением. Прямые линии охла-

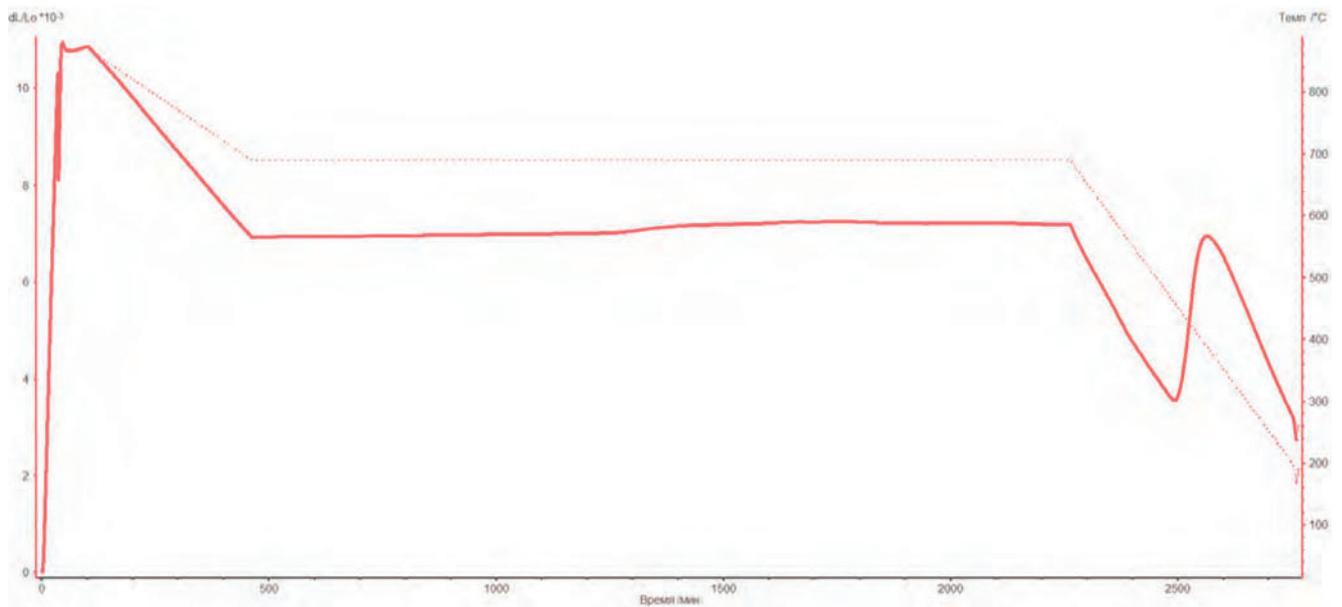


Рисунок 6.63. Дилатограмма исследуемого образца стали 56NiCrMoV7 полученная при охлаждении со скоростью 30 °С/час до изотермической выдержки 690 °С (30 часов) с температуры 870 °С, с последующим полным охлаждением

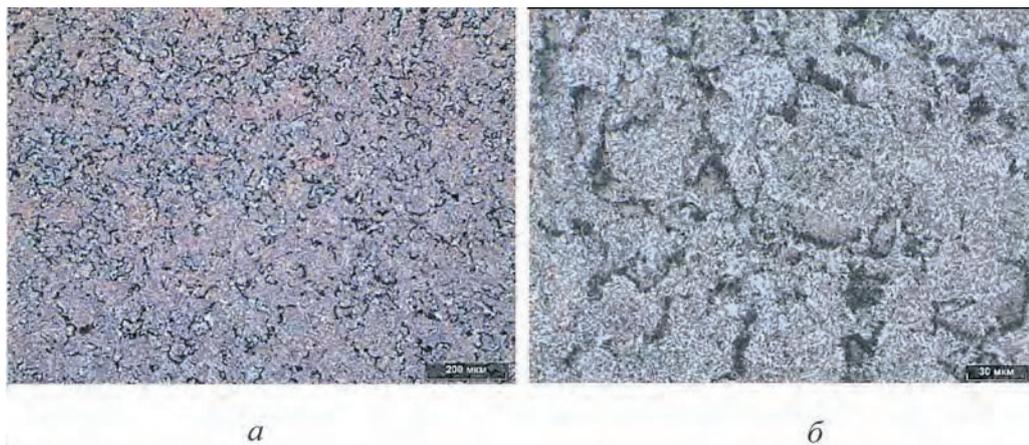


Рисунок 6.64. Микроструктура образца стали 56NiCrMoV7 полученная при охлаждении со скоростью 30 °С/час до изотермической выдержки 690 °С (30 часов) с температуры 870 °С, с последующим полным охлаждением: а) $\times 100$; б) $\times 500$

ждения после изотермической выдержки (Рисунки 6.66–6.69) подтверждают практически 100 % полное превращение в диффузионной области.

3) Значительно противоположная картина превращения проявляется при изотермической выдержке при 690 °С при исходном охлаждении с 870 °С со скоростью 30 °С/час.

Диффузионное превращение аустенита на изотермической выдержке при 690 °С отсутствует практически полностью.

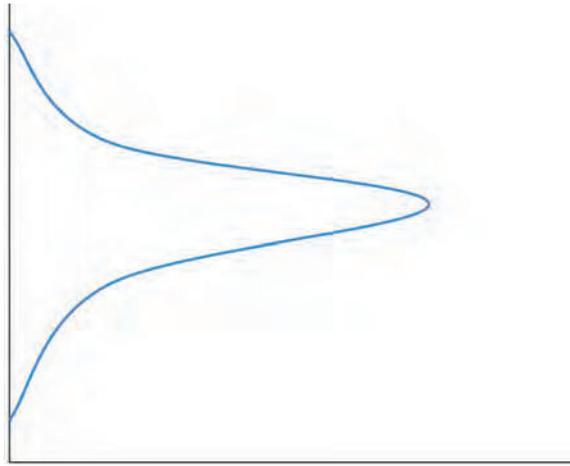


Рисунок 6.65. Кинетическая схема диффузионного превращения

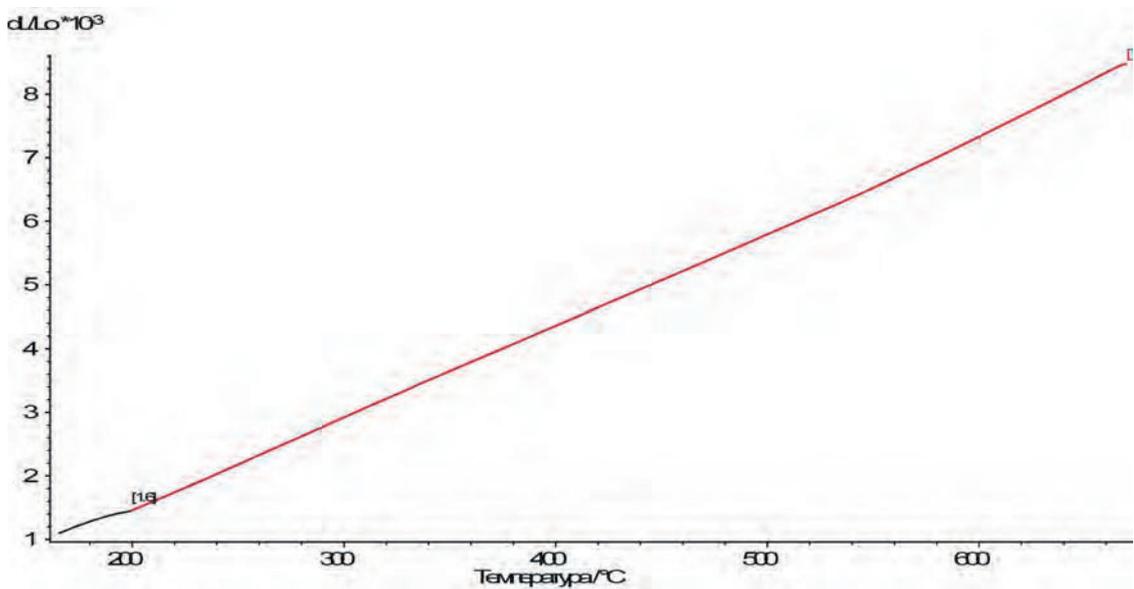


Рисунок 6.66. Дилатограмма стадии окончательного охлаждения после режима: охлаждение со скоростью $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до изотермической выдержки $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 часов) с температуры $870\text{ }^{\circ}\text{C}$

При выдержке длительностью 30 часов переохлажденный аустенит претерпевает превращение только в бейнитной области (Рисунок 6.70) в диапазоне температур $480\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ с достаточной интенсивностью. Максимальная степень интенсивности превращения соответствует температуре $\sim 420\text{--}430\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Необходимо отметить, что при охлаждении с температуры изотермы $690\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $54\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ не произошло ожидаемого диффузионного превращения аустенита в подкритической зоне температур. Это тем более непонятно, поскольку сталь 56NiCrMoV7 имеет по всем литературным данным явно выраженную зону диффузионного превращения и в данном эксперименте вполне можно

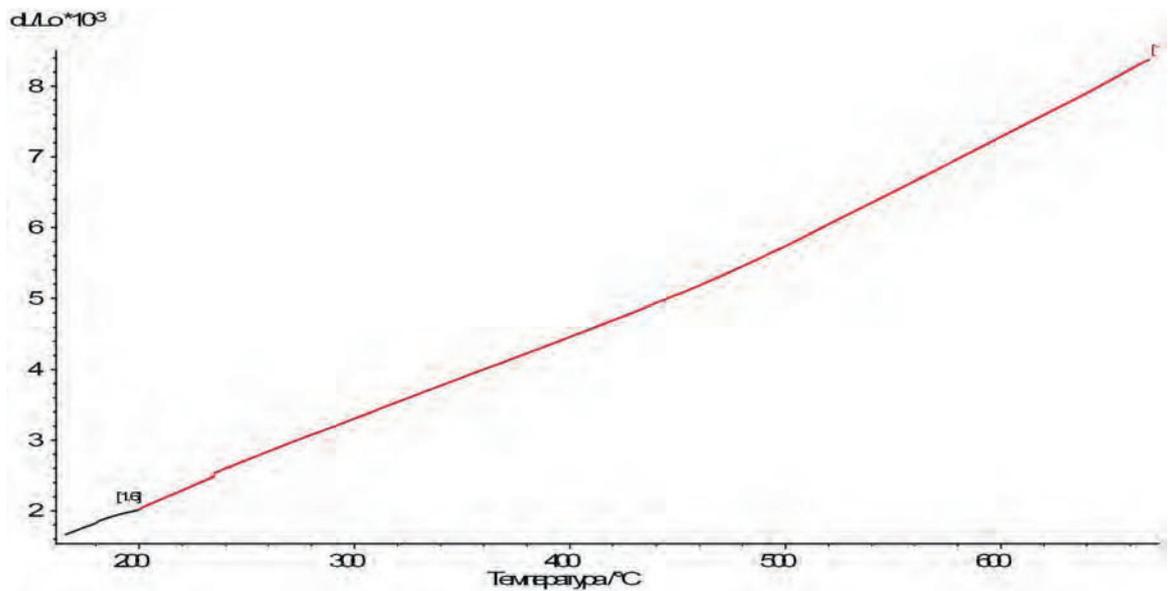


Рисунок 6.67. Дилатограмма стадии окончательного охлаждения после режима: охлаждение со скоростью $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до изотермической выдержки $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 часов) с температуры $870\text{ }^{\circ}\text{C}$

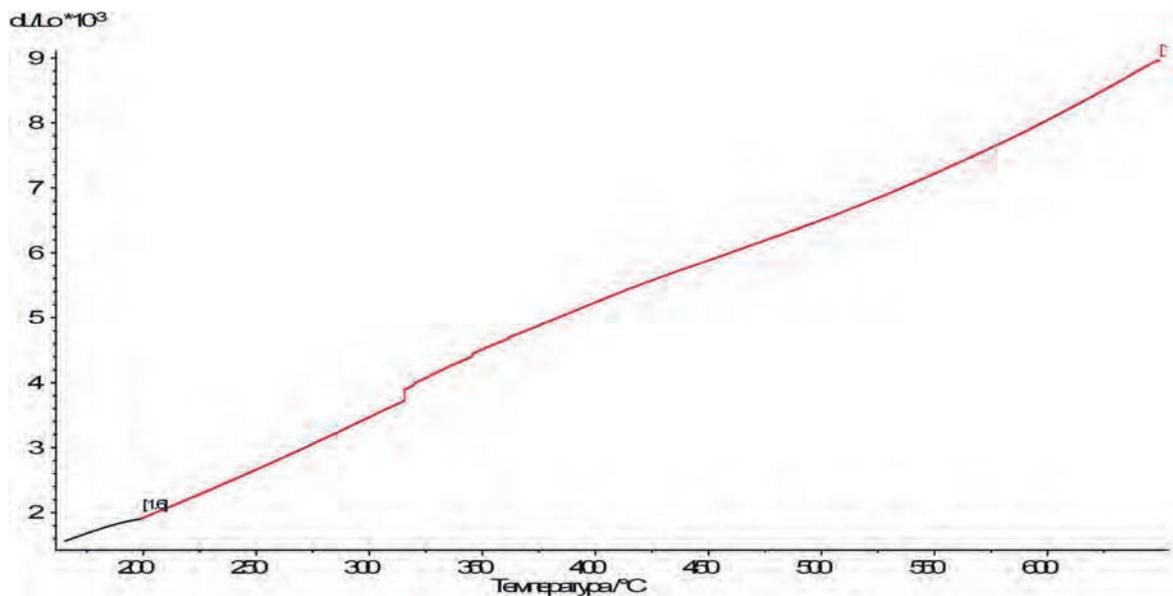


Рисунок 6.68. Дилатограмма стадии окончательного охлаждения после режима: охлаждение после охлаждения со скоростью $54\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{час}$ до изотермической выдержки $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ (30 часов) с температуры $870\text{ }^{\circ}\text{C}$

было ожидать появление зон предвыделения, способствующих дальнейшему и как бы ожидаемому диффузионному превращению аустенита. По нашим данным изотерма при $690\text{ }^{\circ}\text{C}$ находится выше критической точки Ar_3 (меняющейся при различных скоростях охлаждения), но при охлаждении после выдержки переохлажденный аустенит проходит через зону Ar_3-Ar_1 , и поэтому должно про-

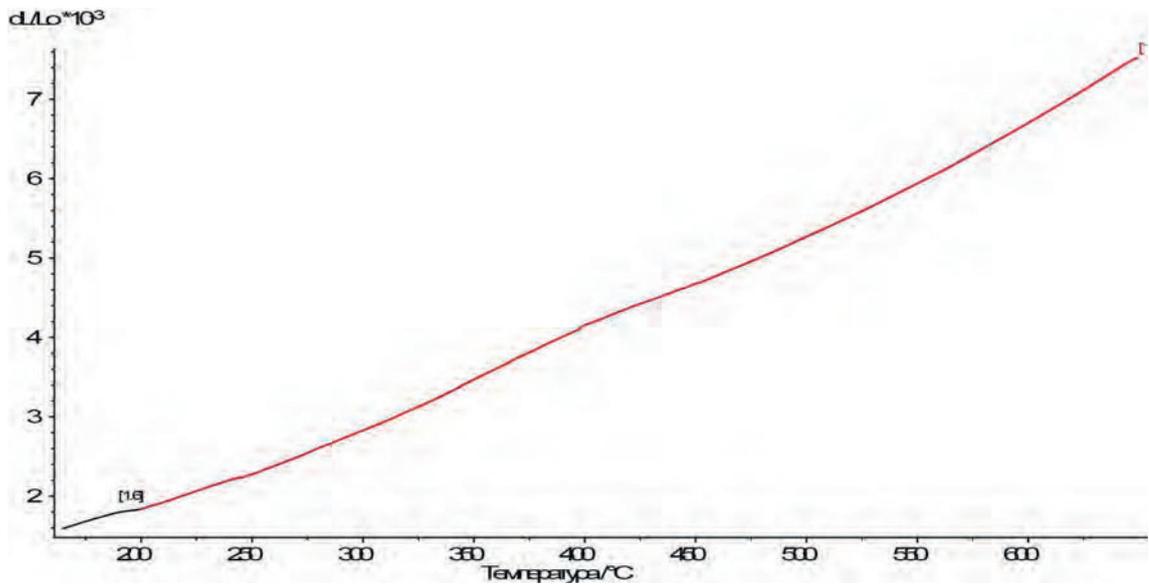


Рисунок 6.69. Дилатограмма стадии окончательного охлаждения после режима: охлаждение со скоростью 30 °С/час до изотермической выдержки 650 °С (30 часов) с температуры 870 °С

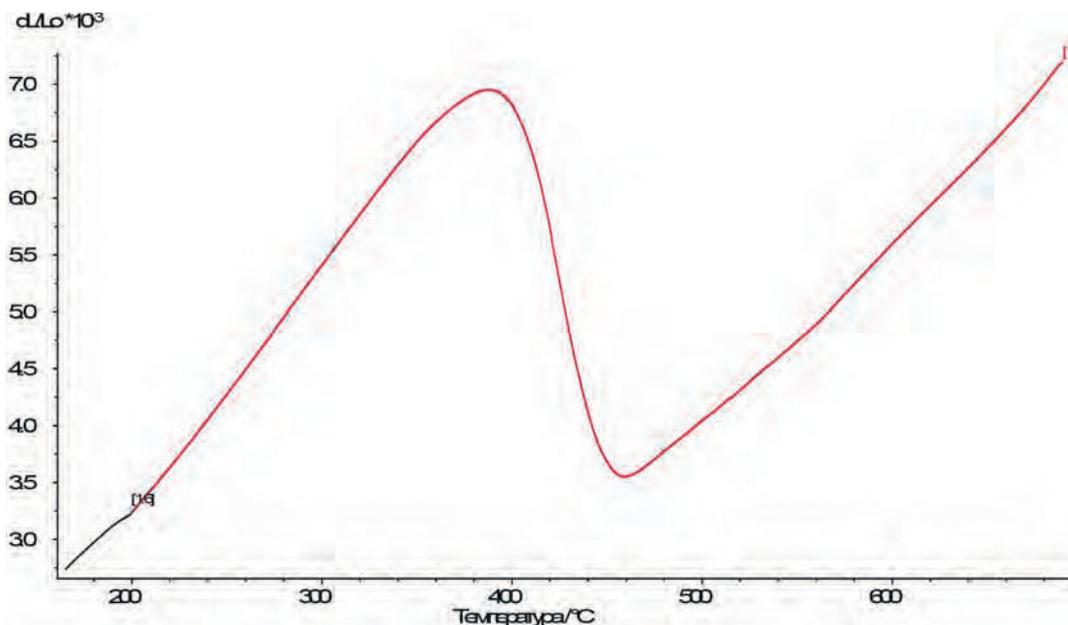


Рисунок 6.70. Дилатограмма стадии окончательного охлаждения после режима: охлаждение со скоростью 30 °С/час до изотермической выдержки 690 °С (30 часов) с температуры 870 °С

исходить перлитное превращение. В объяснение этой ситуации можно полагать следующее: во время изотермической выдержки при 690 °С возможна ситуация стабилизации аустенита, поэтому превращения при выдержке не происходит. На стадии накопления выдержка 30 часов является минимальным временем выдержки по последней поковке, так как превращение в диффузионной области

прошло не 100 %. В ранее посаженных поковках превращение $A \rightarrow \Phi + П$ пройдет полностью.

Основываясь на полученных данных вышеперечисленных исследований и работ [80, 81], проводимых с моим участием, был разработан режим и проведены дилатометрические исследования полного цикла предварительной термической обработки, включающей стадию копежа (Рисунок 6.71).

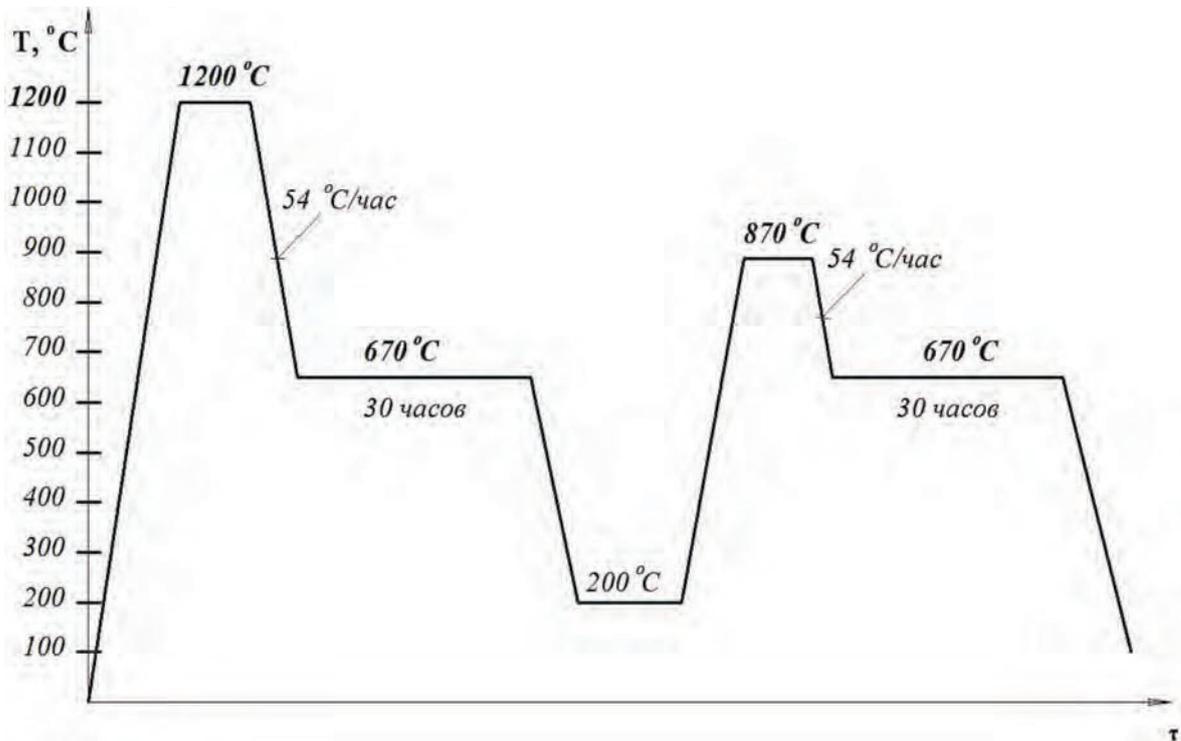


Рисунок 6.71. Полный цикл ПТО для проведения исследований

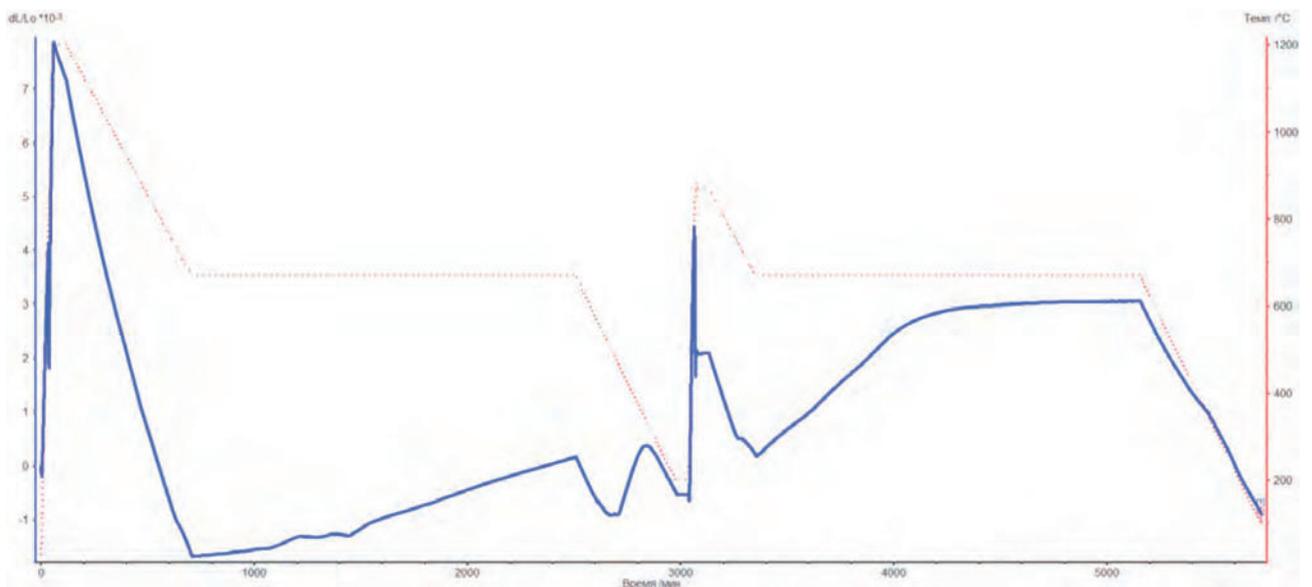


Рисунок 6.72. Дилатограмма полного цикла предварительной термической обработки со стадией копежа

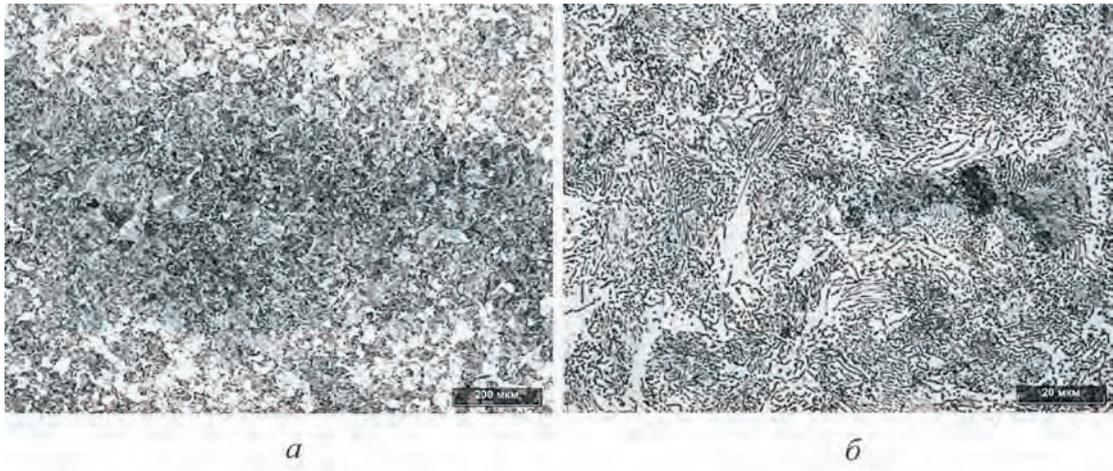


Рисунок 6.73. Микроструктура металла, получаемая при реализации предложенного варианта ПТО: а) $\times 100$; б) $\times 500$

Получение чистой мелкозернистой ферритно-перлитной структуры (Рисунок 6.73) свидетельствует о полноценном протекании $A \rightarrow \Phi + П$ превращения. Данный режим может быть предложен для опробования и внедрения. Для гарантированного обеспечения полного $A \rightarrow \Phi + П$ превращения для промышленных условий суммарное время выдержки на копеже и при ПТО при температуре 670°C установим $+5-10$ часов к каждой стадии по 30 часов. Таким образом, общая выдержка для промышленных условий будет составлять $70-80$ часов.

6.6. Моделирование процесса удаления водорода при ПТО.

Оценка эффективности предложенного режима

При разработке режима ПФО для поковок из штамповой стали типа 5ХНМ и 56NiCrMoV7 нужно учитывать следующие основные эффекты, которые необходимо достичь при проведении ПФО:

- снижение, ниже критического, содержание водорода в поковках, полученных по той технологии, которая рассматривалась в работе;
- получение достаточно дисперсной (мелкозернистой) структуры металла поковки с целью ее нормативной ресурсной надежности (циклическая ударная нагрузка).

Также интенсивность удаления водорода зависит от многих параметров, основные из них следующие: исходная концентрация водорода в жидкой стали,

распределение водорода по слитку, а затем в поковке, размеров поковки, режима ПФО (ПТО).

Задача нашего исследования, связанного с оптимизацией технологических процессов производства заготовок штамповых плит, состояла на данном этапе в следующем.

- 1) Разработать математические модели для решения задач теплопроводности и диффузии водорода на различных этапах термической обработки.
- 2) Оценить точность решения температурных и диффузионных задач.
- 3) Оценить кинетику кристаллизации металла слитка и распределение водорода в нем.
- 4) Оценить термические циклы металла характерных зон поковок при предварительной термической обработке.
- 5) Оценить изменение концентрации и массы оставшегося объема водорода в поковках в процессе предварительной термической обработки и с учетом фазовых превращений.

Расчеты были проведены для плиты из штамповой стали марки 56NiCrMoV7 сечением от 700 до 1000 мм, изготовленных из слитков развесом до ~ 80 тн.

Основная проблема для расчета диффузии водорода в поковке на стадии ПФО — это начальное распределение водорода по сечению слитка $C_0(r)$.

Схема кристаллизации слитка, отображенная с использованием полученных экспериментальных и расчетных данных, показана на Рисунке 6.74.

Выделим растущий кристалл и проследим за изменением температуры и концентрации водорода вдоль оси кристалла Ox . В процессе кристаллизации кристаллы растут по нормали к фронту кристаллизации. Температура вблизи фронта кристаллизации плавно изменяется вдоль оси Ox в соответствии с перемещением жидкой фазы. Водород диффундирует в основном вдоль оси кристалла (диффузия принята как одномерная), так как перепад концентрации вдоль оси кристалла много больше, чем вдоль фронта кристаллизации. Концентрация водорода в жидком металле перед фронтом кристаллизации резко увеличивается из-за роста растворимости водорода по отношению к твердой фазе (растворимость водорода в жидкой фазе вблизи фронта кристаллизации в 2,5 раза выше чем в γ -фазе и $\delta(\alpha)$ -фазе [78]).

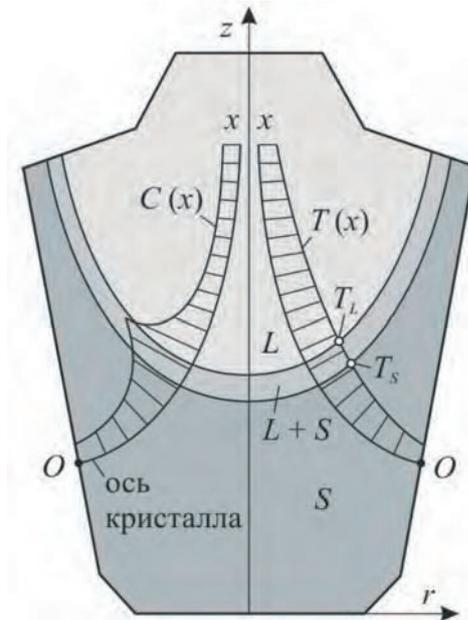


Рисунок 6.74. Схема слитка и распределение температуры и водорода при кристаллизации

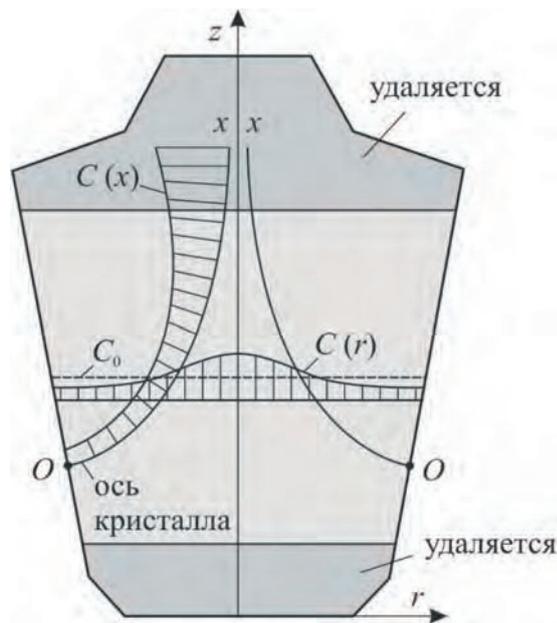


Рисунок 6.75. Схема слитка и распределение температуры и водорода после кристаллизации

По мере роста кристалла концентрация водорода в жидкости растет, он в основном диффундирует в жидкость и не успевает перейти в твердый металл (коэффициент диффузии водорода в зоне конца затвердевания слитка (в верхней части) будет немного выше начальной концентрации водорода в жидкой стали (Рисунок 6.75).

Верхняя часть слитка ($\sim 15\text{--}20\%$ по весу) с высоким содержанием водорода в ходе ковочных операций удаляется.

В среднем поперечном сечении слитка концентрация водорода $C(r)$ будет выше средней C_0 вблизи оси слитка и меньше средней в приповерхностной области (Рисунок 6.75). При дальнейших многократных операциях нагрева иковки слитка водород будет частично выделяться, и концентрация водорода по сечению будет выравниваться. По этой причине в настоящей работе начальная концентрация перед ПФО принимается постоянной и равно концентрации водорода в жидкой стали при разливке по штатной пробе, то есть потери водорода по ПФО пренебрегаются. По этой причине расчетные значения в поковке будут завышены, то есть это условное расчетное завышение концентрации водорода идет в запас и по остаточному содержанию водорода в стали после ПФО. В дальнейшем при оценке доли выделившегося водорода в ходе ПФО под концентрацией $C_0(r)$ будем понимать условное содержание водорода по ковшевой пробе (то есть по пробе из жидкого металла).

Так как растворимость водорода зависит от температуры, фазового состава и их соотношения, то диффузионная задача формулируется относительно потенциала « P ». Использование потенциала « P » в качестве искомой функции является эффективным при решении диффузионных задач с подвижными межфазными границами [24, 29, 42, 78, 94, 110].

1. Уравнение диффузии:

$$S \frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r S D \frac{\partial P}{\partial r} \right) - P \frac{\partial S}{\partial t}, \quad (2)$$

где концентрация C , растворимость S и потенциал P связаны между собой:

$$C = S \cdot P. \quad (3)$$

2. Начальные условия ($t = 0$): так как $T_0 = \text{const}$, то

$$P(r, 0) = \frac{C(r, 0)}{S(r, 0)} = \frac{C_0(r)}{S(r, 0)}. \quad (4)$$

3. Граничные условия:

$$\frac{\partial P(0, t)}{\partial x} = 0 \text{ на оси цилиндра}; \quad (5)$$

$$P(R, t) = \frac{C(R, t)}{S(R, t)} = 0 \text{ на поверхности цилиндра}. \quad (6)$$

Конечно-разностное уравнение имеет следующий вид:

$$P_{i,k} = P_{i,k-1} + \frac{1}{r_i S_{i,k-1} \Delta r^2} \left[r_{i+1/2} (SD)_{i+1/2,k-1} (P_{i+1,k-1} - P_{i,k-1}) - r_{i-1/2} (SD)_{i-1/2,k-1} (P_{i,k-1} - P_{i-1,k-1}) \right] - \frac{S_{i,k} - S_{i,k-1}}{S_{i,k-1}} P_{i,k-1}; \quad (7)$$

$$r_{i-1/2} = \frac{r_{i-1} + r_i}{2}, \quad r_{i+1/2} = \frac{r_i + r_{i+1}}{2}.$$

Экспериментальные данные о распределении концентрации водорода отсутствуют. Поэтому точность решения задачи диффузии МКР оценим на примере одномерной линейной задачи, когда $S = \text{const}$. Схема радиального распределения начальной концентрации C_0 показаны на Рисунке 6.76.

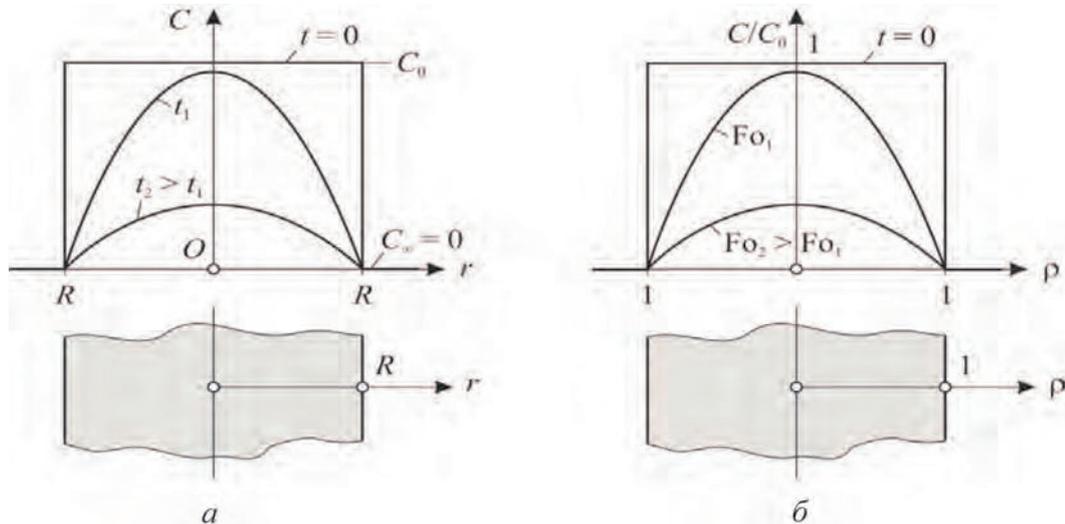


Рисунок 6.76. Схемы радиального распределения концентрации $C(r)$ (а) и безразмерной концентрации C/C_0 (б) в длинном цилиндре в различные моменты времени t ($F_0 = Dt/R^2$)

Решение задачи (2)–(6) имеет следующий вид [42]:

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0 \left(\mu_n \frac{x}{R} \right) \exp(-\mu_n^2 F_0),$$

где $A_n = \frac{2}{\mu_n J_1(\mu_n)}$; μ_n — корни функции Бесселя $J_0(\mu) = 0$.

Доля оставшегося водорода:

$$\frac{Q(t)}{Q_0} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 F_0).$$

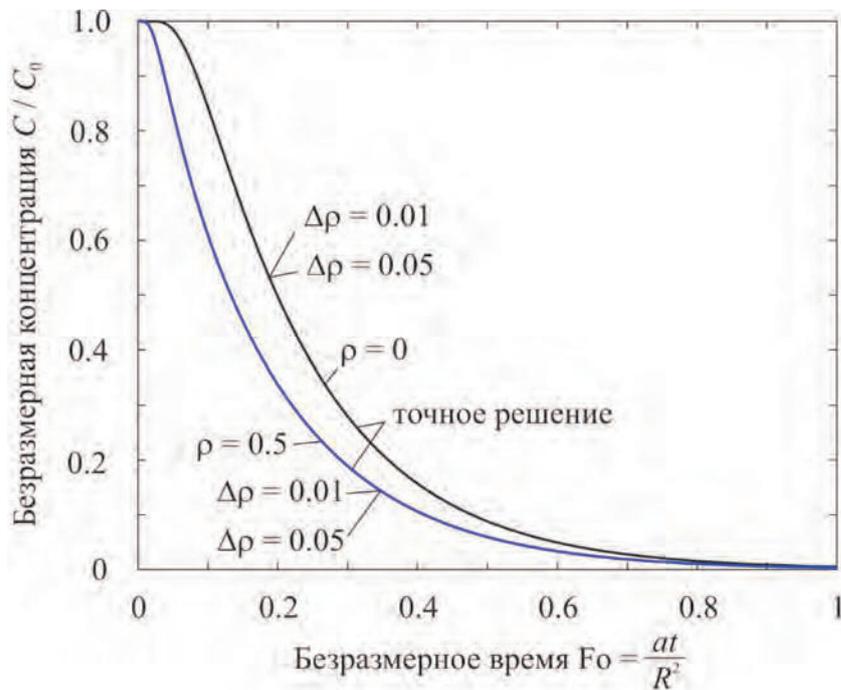


Рисунок 6.77. Сравнение временных зависимостей относительной концентрации C/C_0 в точках, расположенных на расстоянии ρ от оси длинного цилиндра

На Рисунке 6.77 показаны распределения концентрации во времени на оси цилиндра ($\rho = 0$) и между осью и поверхностью ($\rho = 0,5$). Как температурная задача, диффузионная решалась при $\Delta\rho = 0,01, 0,02$ и $0,05$. Точность решения диффузионной задачи при тех же шагах значительно выше, чем температурная. Погрешность расчетов составляет менее $0,1\%$ (Рисунок 6.77). Погрешность расчета доли оставшегося водорода также мала и при $\Delta\rho = 0,01$ составляет менее $0,1\%$ (Рисунок 6.78).

Решение задачи теплопроводности совершенно необходимо для формирования временных параметров режимов накопления и ПФО откованных поковок.

Рассматривали две технологии ПФО (существующую и усовершенствованную) отличавшиеся разным принципиальным подходом к назначению режимов ПФО.

По стандартному режиму (Рисунок 6.79) ПФО производилось по следующему режиму: после короткого накопления и переохлаждения однократная фазовая перекристаллизация и двукратный отпуск. Рекомендуемый режим ПФО (Рисунок 6.79) состоял из короткого (10-часового) накопления, переохлаждения и изотермического отжига с 70-часовой выдержкой в диапазоне $A \rightarrow \Phi + П$ превращения.

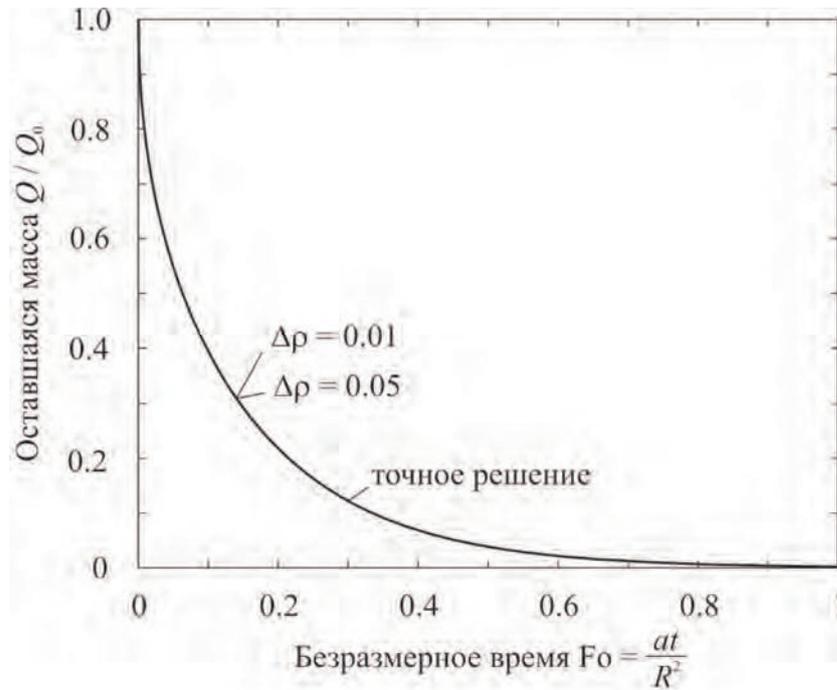


Рисунок 6.78. Временные зависимости доли водорода, оставшегося в цилиндре

Расчет диффузии водорода производился при следующем допущении, что во время фазового превращения по диффузионному механизму коэффициент диффузии водорода для ситуации $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода увеличивается в 10, 100 и 1000 раз².

При этом нами предполагалось, что в постоянно меняющейся по концентрации смеси фаз ($\gamma + \alpha$) при идущем изотермическом отжиге мы должны подразумевать, что изменение указанного коэффициента диффузии водорода происходит, в основном, в γ -фазе — как основного носителя водорода в начальной и последующих стадиях его превращения.

Физически это можно представить следующим образом, по этапам:

- в аустените происходят подготовительные процессы предвыделения карбидных фаз;
- в зонах аустенита обедненных углеродом и частично карбидообразующими элементами начинается переход в α -состояние с выделением карбидных фаз (чаще в пластинчатой форме, а в смеси с ферритом образуется перлит);
- в зависимости от содержания углерода и легирования устойчивость аустенита определяемого набором легирующих элементов и темпом выделения из γ -твердого раствора карбидных фаз и образования α -фазы определяется

² Расчеты проводились с участием В. А. Кархина и П. Н. Хомича.

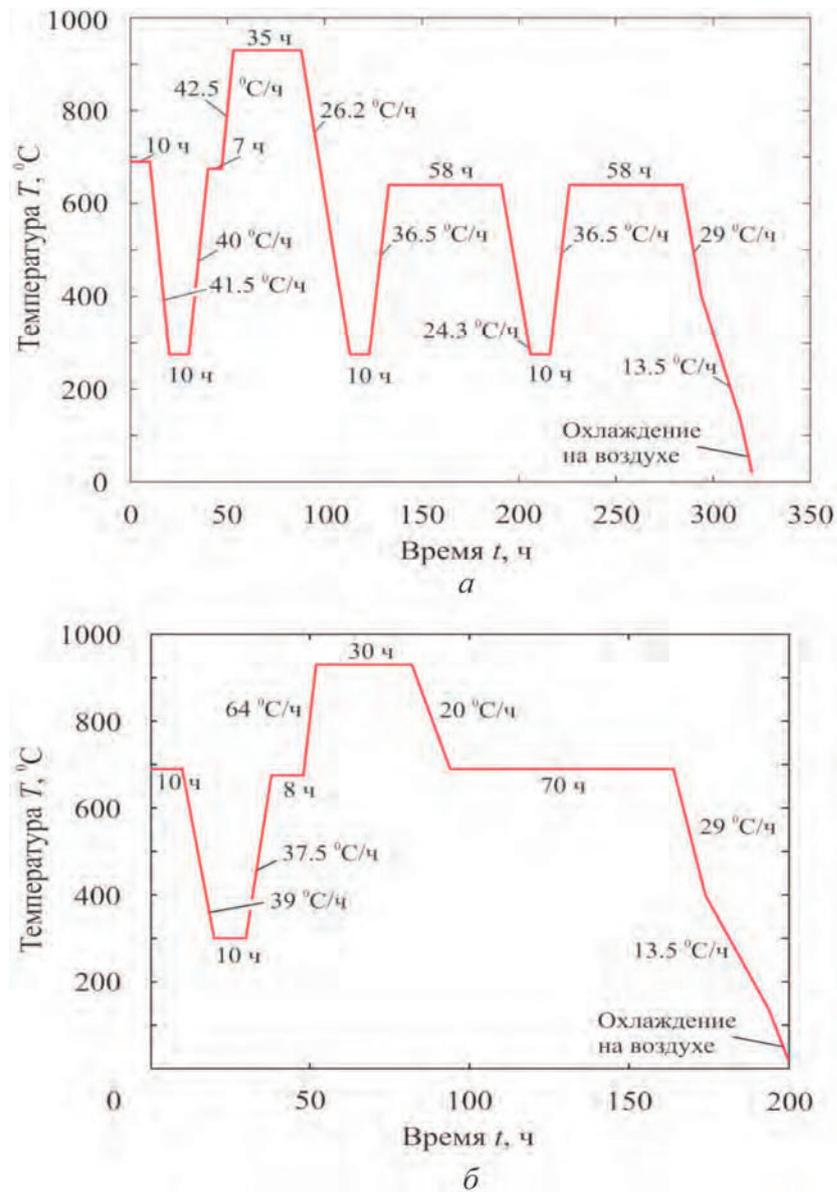


Рисунок 6.79. Режим предварительной термической обработки поковок из сталей 5ХНМ и 56NiCrMoV7: а) существующая технология; б) усовершенствованная технология

длительность диффузионных процессов превращения $\gamma \rightarrow \alpha$ ($\Phi + \Pi$) и эффективная длительность возможной дегазации по водороду, то есть предполагаем, что эффективное выделение водорода из γ -фазы с переходом в α -фазу, где растворимость существенно меньше чем в γ -фазе, предопределяет эффективность ПФО.

В связи со значительными сечениями поковок подвергаемых ПФО и переменными температурными полями по сечению — в центре температура выше, к поверхности она снижается и достигает в термической печи, заданной по режиму ПФО (в данном случае имеется ввиду температура изотермической выдержки,

при которой по заданному режиму и осуществляется процесс диффузионного превращения и дегазация по водороду). С учетом задержки всех рассматриваемых процессов по сечению, в связи с их запаздыванием по температуре, необходимо эту задержку давать при назначении режима выдержки. Это время складывается из следующих этапов:

- 1) сравнение температуры поковки (поверхности) с заданной по режиму ПТО;
- 2) сравнение температуры по сечению заготовки;
- 3) время прохождения диффузионных процессов превращения аустенита в феррито-перлитную смесь, и это время одновременно является активно-диффузионным по водородным процессам дегазации.

При этом очевидно, что с указанным распределением температурного поля, задержкой фазовых превращений от поверхности к центру процесс дегазации будет задерживаться по двум очевидно происходящим процессам. Первый — дегазация в центре будет идти позже, чем в поверхностных слоях, второй — дегазация водорода из центра будет задерживаться тем слоем металла, где уже завершилось $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение и уже этот слой металла состоит только из α -фаз, в данном случае феррита и перлита.

Это положение нужно учитывать при расчете диффузии водорода к поверхностным слоям, и учет ловушек водорода (неметаллические включения, дефекты микро- и макроразмера).

Все это усложняет создание физической модели расчета диффузии водорода в значительных сечениях.

Термические циклы при ПФО поковок из стали — на Рисунке 6.80.

Для решения уравнения диффузии водорода использовали данные по коэффициенту диффузии водорода и растворимости, представленные на Рисунках 6.81 и 6.82.

Результаты решения задачи диффузии представлены в относительных единицах: относительной концентрацией C/C_0 и доли водорода Q/Q_0 , оставшегося в поковке, так как задача линейна относительно концентрации C при принятых допущениях. На Рисунке 6.83 показаны изменения концентрации водорода во времени в двух характерных точках: в центре ($r = 0$) и в середине между центром и поверхностью ($r = 250$ мм). На оси концентрация изменяется мало,

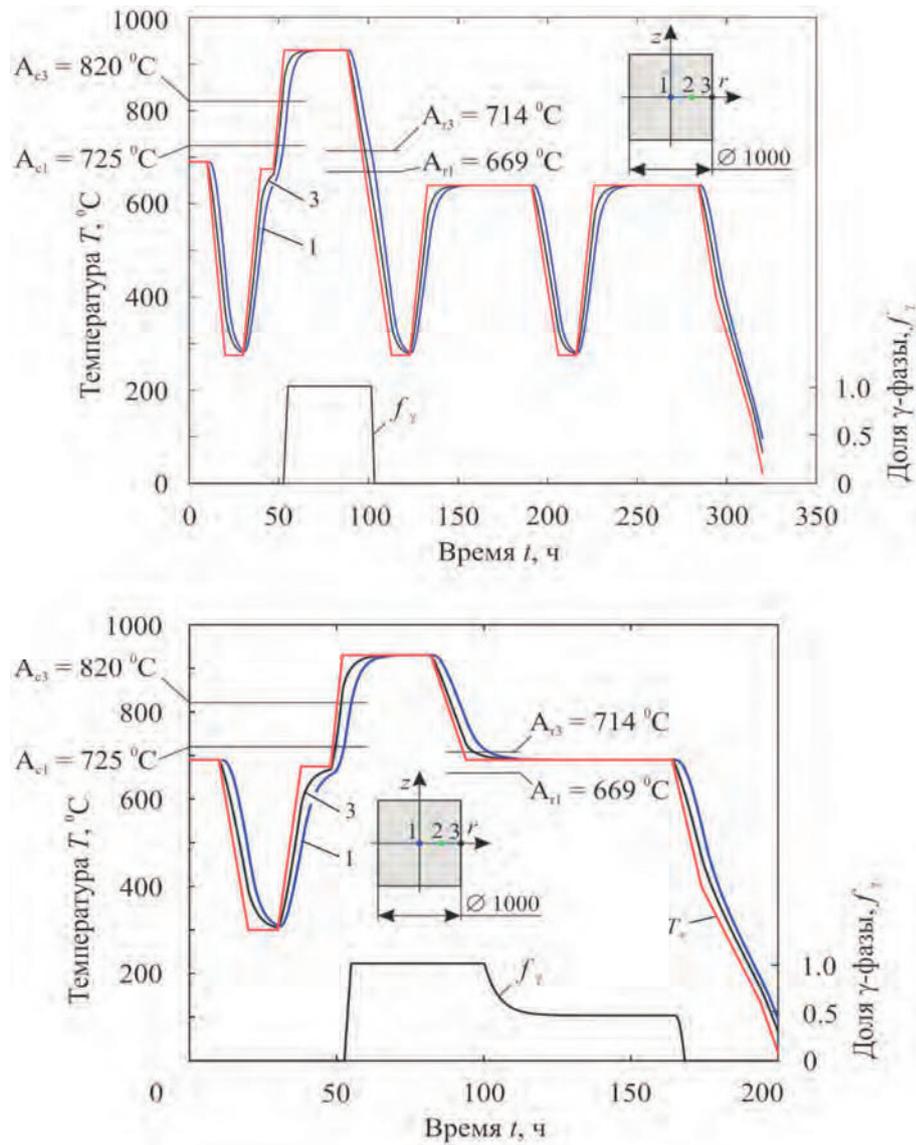


Рисунок 6.80. Термические циклы точек 1 и 3 и кинетика γ -фазы в точке 1ковки диаметром 1000 мм из сталей 5XHM и 56NiCrMoV7 при предварительной термической обработке по существующей технологии (вверху) и усовершенствованной технологии (внизу)

к концу ПФО она равна $\sim 0,91C_0$ для существующей технологии и $0,97$ для усовершенствованной технологии.

На некоторых этапах обработки концентрация в центре может быть несколько выше начальной, что объясняется обратной диффузией, когда водород диффундирует из области с меньшей растворимости в область с большей растворимостью (растворимость водорода растет с повышением температуры, и она в γ -фазе выше, чем в α -фазе, см. Рисунок 6.81). В области $r \approx 250$ мм концентрация значительно ниже, чем на оси: остаточная концентрация равна $0,68C_0$ для существующей технологии и $0,77C_0$ для усовершенствованной технологии.

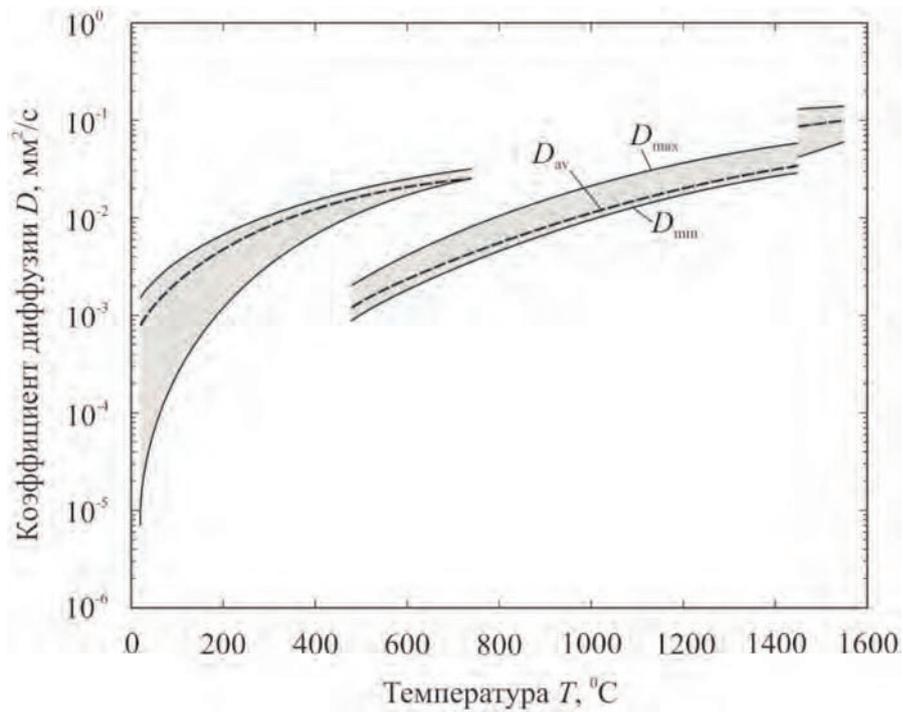


Рисунок 6.81. Полоса значений коэффициента диффузии водорода в низколегированных конструкционных сталях [104]

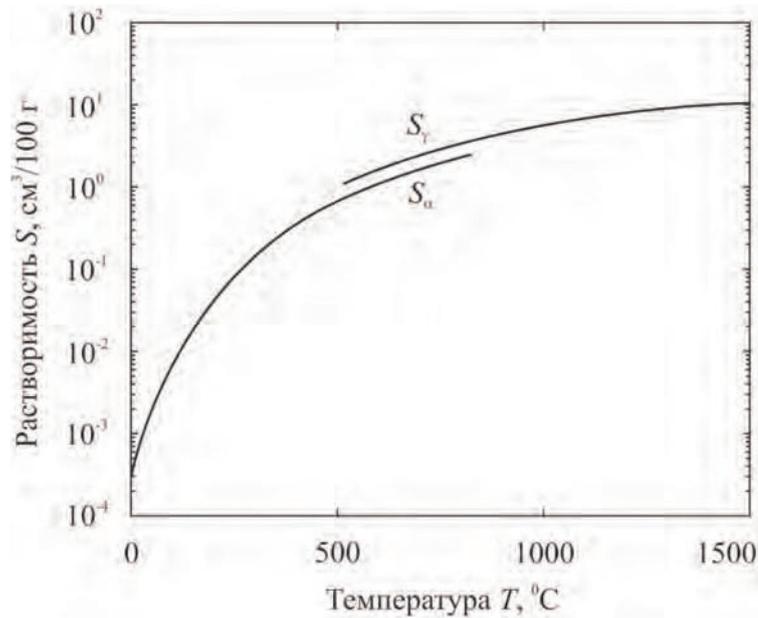


Рисунок 6.82. Растворимость водорода в железе при давлении $P_{H_2} = 0,1013$ МПа

Доля массы водорода Q/Q_0 , оставшегося в поковке, непрерывно уменьшается в процессе обработки (Рисунок 6.84). К концу ПФО она равна 0,44 для существующей технологии и 0,50 для усовершенствованной технологии.

Радиальное распределение концентрации водорода в конце ПФО показано на Рисунке 6.85. При $r > 300$ мм зависимость $C(r)/C_0$ близка к линейной, при

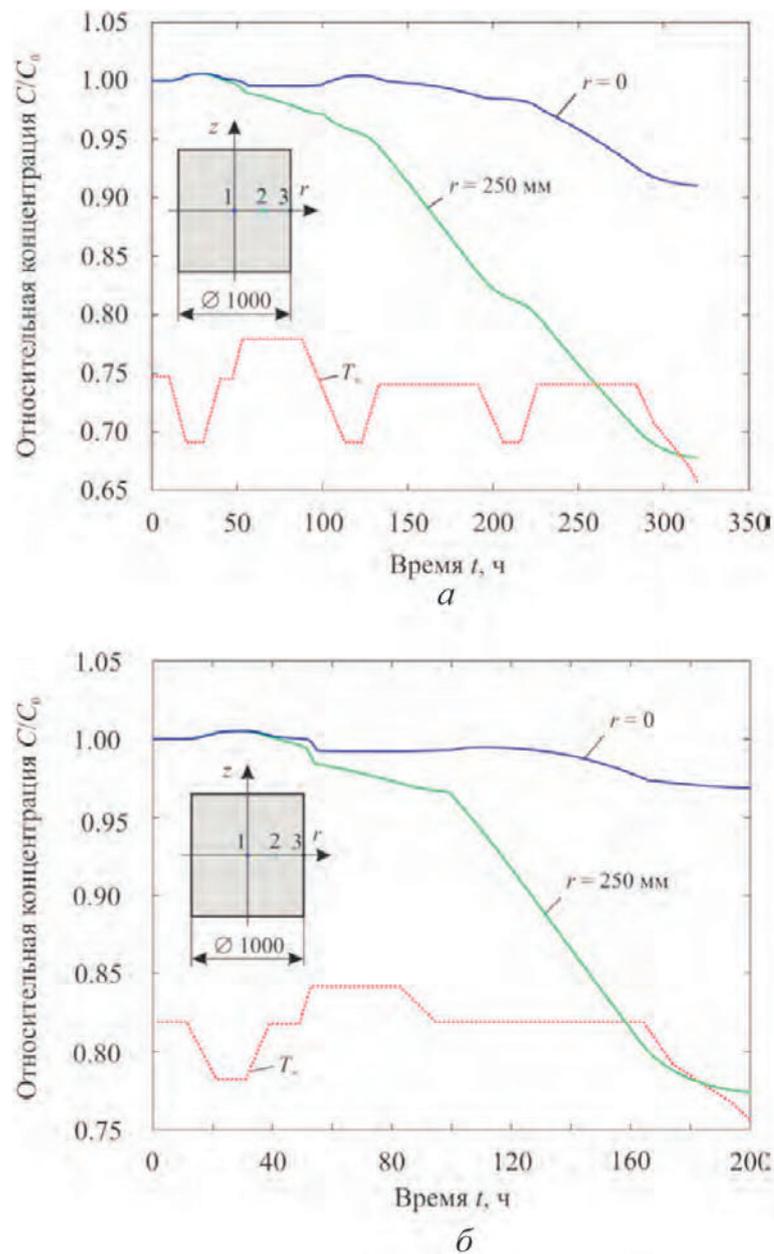


Рисунок 6.83. Временные зависимости относительной концентрации водорода в поковке диаметром 1000 мм из сталей 5ХНМ и 56NiCrMoV7 при предварительной термической обработке по существующей (а) и усовершенствованной (б) технологии

$r < 300$ мм — близка к параболической. Несколько завышенная концентрация для усовершенствованной технологии объясняется уменьшением общего времени обработки.

Вывод. После ПФО по усовершенствованной технологии концентрация водорода в центре поковки диаметром 1000 мм после ПФО составляет 97 % от начальной, а среднее содержание по сечению поковки составляет 50 % от начальной концентрации при сокращении времени обработки на 40 %.

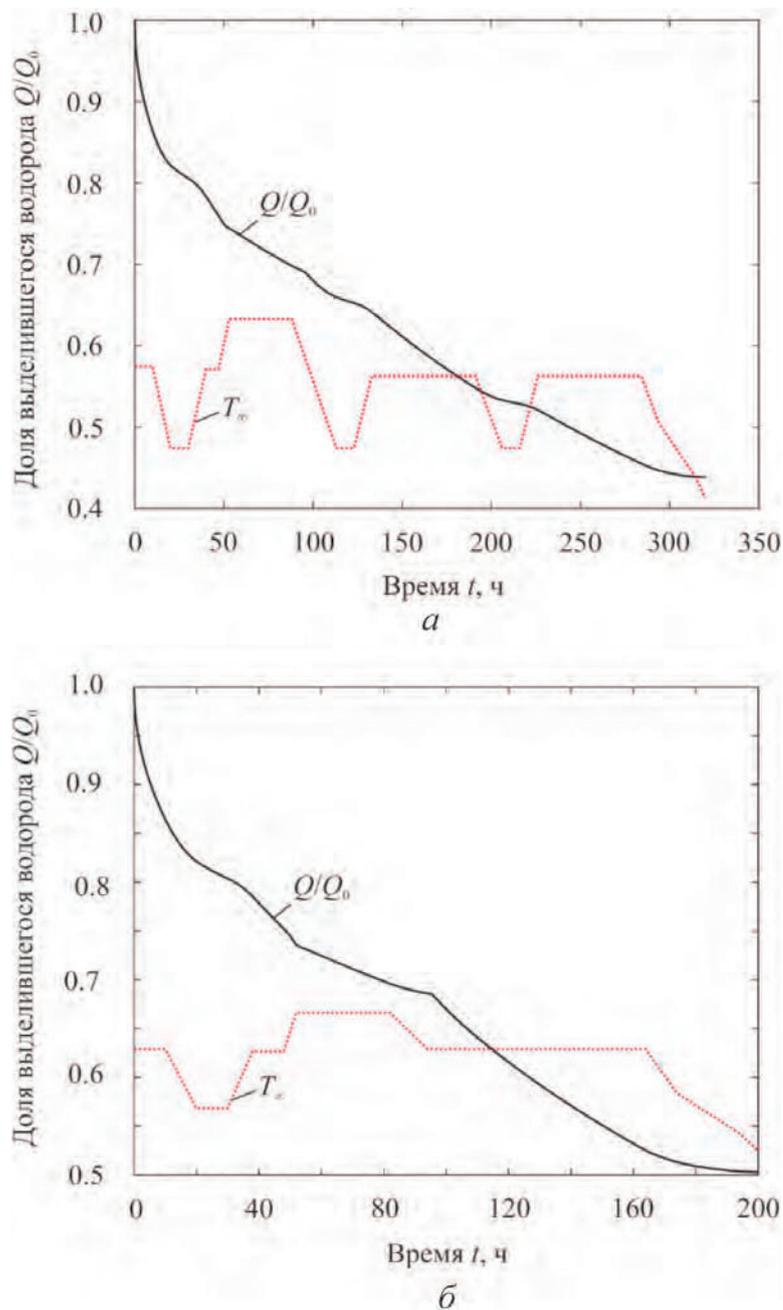


Рисунок 6.84. Временные зависимости доли водорода, оставшегося в поковке диаметром 1000 мм из сталей 5ХНМ и 56NiCrMoV7 при предварительной термической обработке по существующей (а) и усовершенствованной (б) обработке

6.7. Расчет остаточных концентраций водорода после предварительной термической обработки с учетом роста коэффициента диффузии в процессе фазового превращения

В качестве исходных данных для расчета взята поковка толщиной 700 мм (максимальная толщина заказываемых поковок в условиях ООО «ОМЗ-Спец-сталь») стали 56NiCrMoV7, начальная концентрация водорода 0,5 ppm и распре-

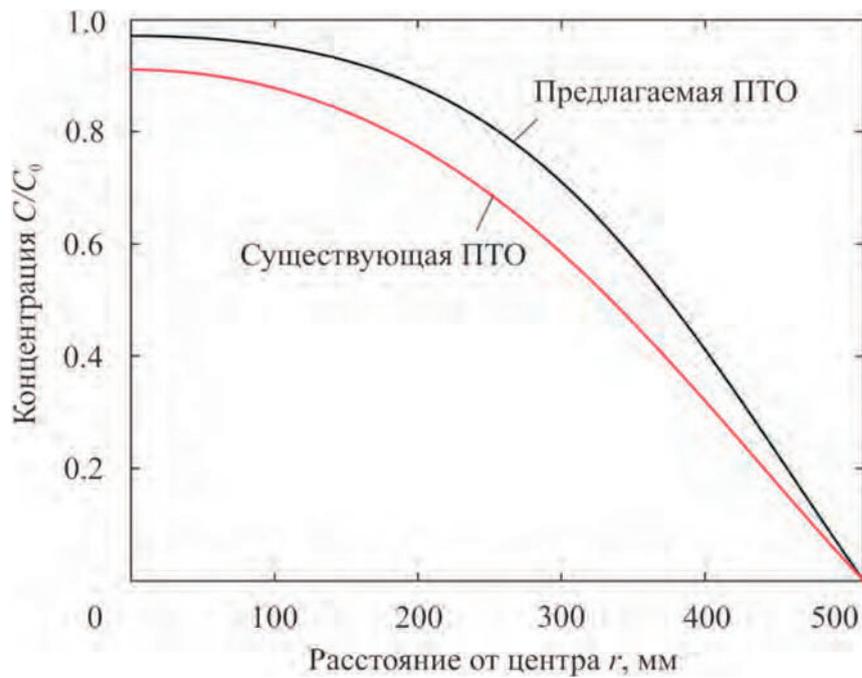


Рисунок 6.85. Радиальное распределение относительной концентрации C/C_0 в центральном сечении поковки ($z = 0$) диаметром 1000 мм из сталей 5ХНМ и 56NiCrMoV7 после предварительной термической обработки по существующей технологии и усовершенствованной технологии

делен равномерно по всему сечению. Режим термической обработки показан на Рисунке 6.85 (красная линия). Температура фазовых превращений при нагреве: $A_{c1} = 725\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_{c3} = 820\text{ }^{\circ}\text{C}$. При охлаждении поковки с $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ распад аустенита начинается при $A_{r3} = 740\text{ }^{\circ}\text{C}$, при охлаждении с $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $A_{r3} = 760\text{ }^{\circ}\text{C}$. Доли фаз рассчитывались на основе дилатометрической кривой охлаждения с соответствующих температур.

Распределение температуры в центре пластины показано на Рисунке 6.86, время выдержки при $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ после охлаждения с $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 58 часов (минимально допустимое), из них 28 часов — выравнивание температуры по сечению, 30 часов — для полного прохождения фазовых превращений.

Изменение содержания α -фазы в центральной точке пластины показано на Рисунке 6.87. При охлаждении с температуры $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и по достижении $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ начинается распад аустенита по диффузионному механизму. В течение охлаждения и выдержки при $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ распадается 67 % аустенита, оставшаяся часть превращается по бейнитному механизму в температурном диапазоне $504\text{--}305\text{ }^{\circ}\text{C}$ во время охлаждения поковки до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (на Рисунке 6.87 излом кривой при ~ 50 часах указывает на смену механизма превращений). После охлаждения

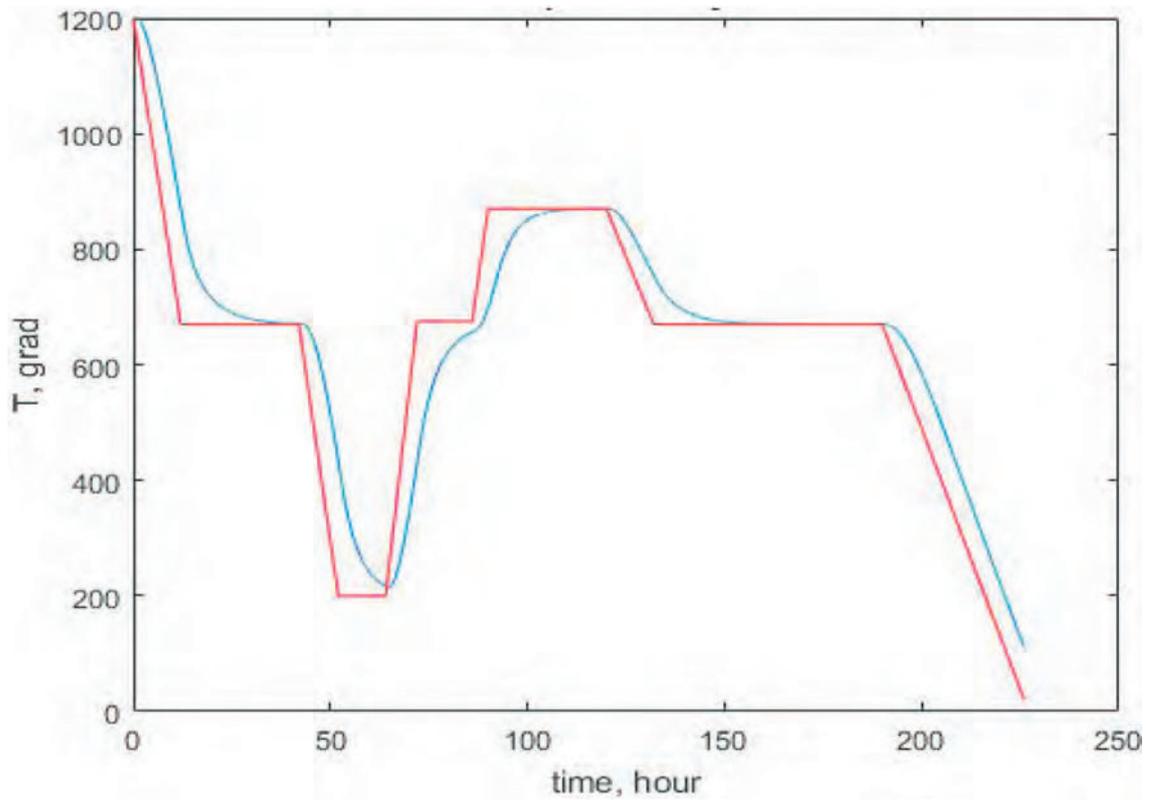


Рисунок 6.86. Режим термической обработки (красная линия) и термический цикл центра пластины (синяя линия). Температура в $^{\circ}\text{C}$, время в часах

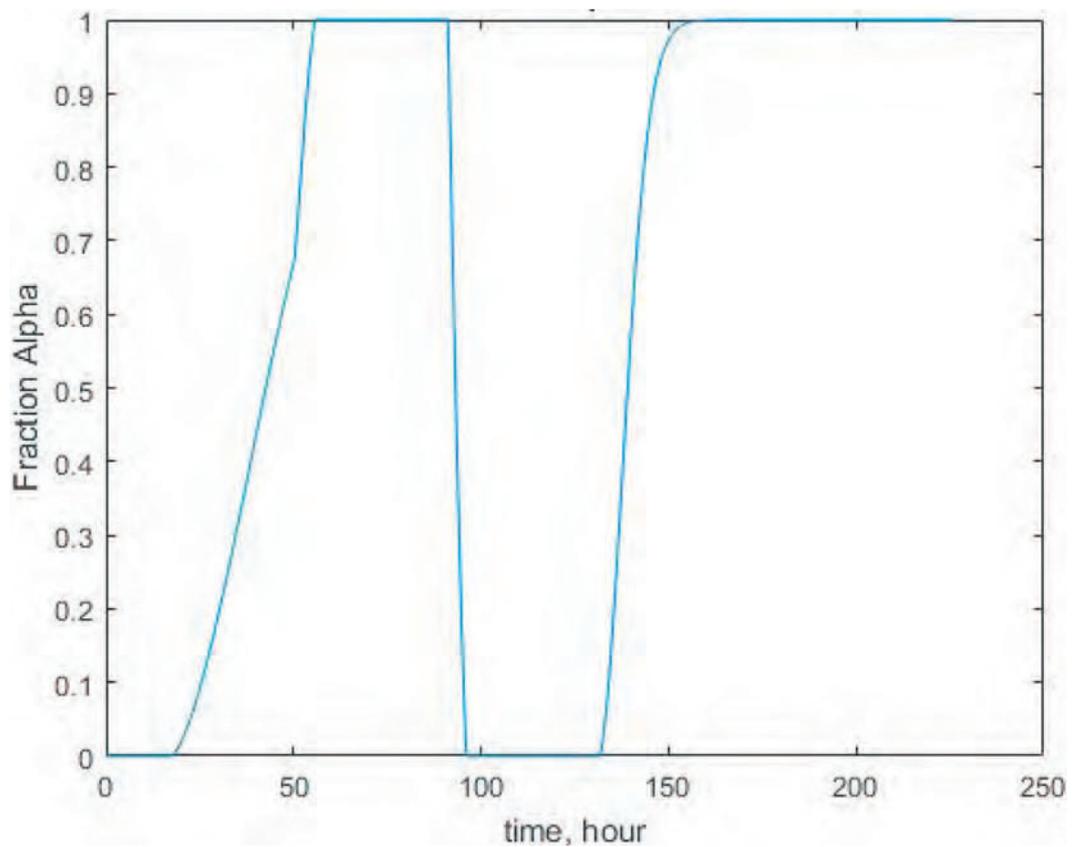


Рисунок 6.87. Изменение содержания α -фазы в центральной точке пластины

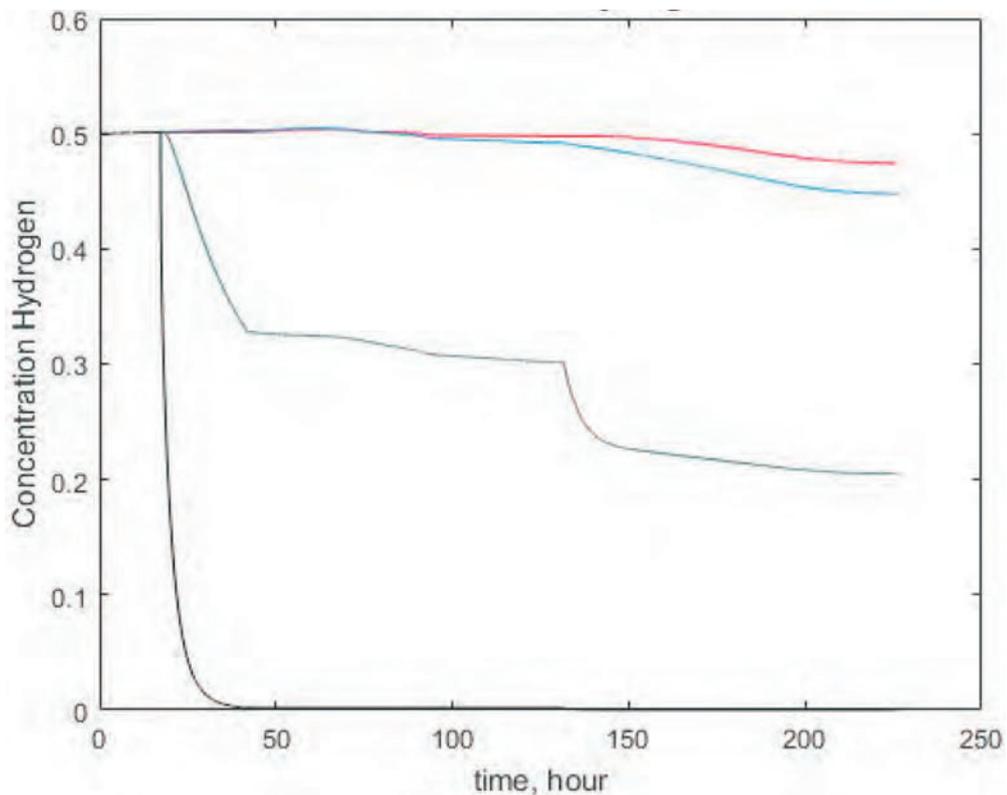


Рисунок 6.88. Изменение концентрации водорода в центре плиты во время термической обработки. Красный цвет — без увеличения коэффициента диффузии, синий — в 10 раз, зеленый — 100 раз, черный — 1000 раз. Концентрация водорода приведена в ppm

пластины с $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ диффузионное превращение практически полностью завершается через ~ 20 часов.

Диффузионная задача решалась при следующем допущении, что во время фазового превращения по диффузионному механизму коэффициент диффузии водорода для γ -фазы увеличивается в 10, 100 и 1000 раз.

Изменение концентрации водорода в центре плиты показано на Рисунке 6.88. Концентрация водорода без увеличения коэффициента диффузии в конце термической обработки составляет 0,474 ppm, при увеличении в 10 раз — 0,448 ppm, в 100 раз — 0,205 ppm, в 1000 раз — 0 ppm. При увеличении коэффициента диффузии в 1000 раз весь водород удаляется на этапе накопления.

Изменение доли оставшегося водорода в плите показано на Рисунке 6.89. Доля водорода в плите после термической обработки без увеличения коэффициента диффузии составляет 64,0 %, при увеличении в 10 раз — 58,7 %, в 100 раз — 26,5 %, в 1000 раз — 0 %.

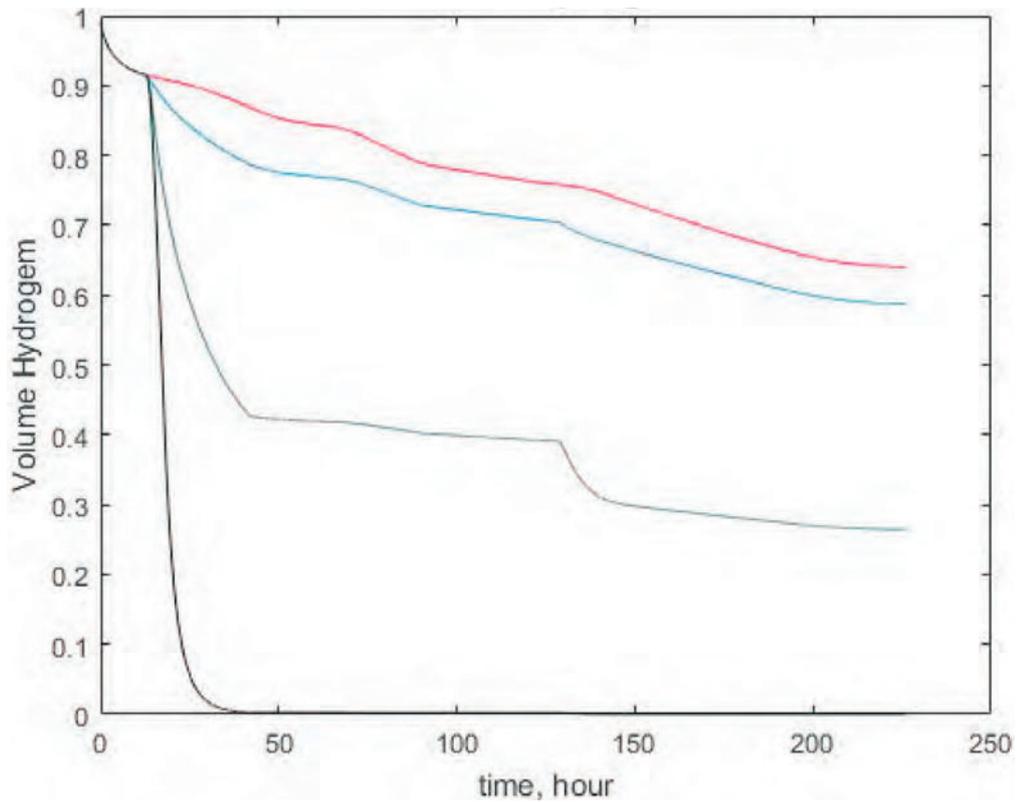


Рисунок 6.89. Доля оставшегося водорода в пластине во время термической обработки. Красный цвет — без увеличения коэффициента диффузии, синий — в 10 раз, зеленый — 100 раз, черный — 1000 раз

Мгновенного увеличения коэффициента диффузии в действительности вряд ли происходит. В момент перестройки решетки появляются благоприятные условия для его увеличения, но не мгновенно. Скорее всего, увеличение коэффициента диффузии связано со скоростью распада аустенита, в тот момент, когда превращение происходит наиболее активно он будет максимален. При этом не имеет значения по какому механизму происходит фазовое превращение: диффузионный или мартенситный.

Однако, поскольку мартенситное превращение происходит при низких температурах, когда коэффициент диффузии значительно уменьшается и скорость превращения высокая, даже существенное увеличение коэффициента диффузии в этом случае не приведет к значительному изменению концентрации водорода, в отличие от диффузионного механизма.

Используя полученные выше данные, определим максимально допустимое содержание водорода в жидкой стали для предотвращения образования дефектов флокены. Результаты расчета представлены в Таблице 6.3.

Таблица 6.3

Безопасные концентрации водорода в слитке и перед ПФО

Изменение коэффициента диффузии	При 10-кратном росте коэффициента диффузии	При 100-кратном росте коэффициента диффузии
Доля оставшегося водорода после ПТО, %	58,7	26,5
Целевое «безопасное» содержание водорода после ПФО, ppm	0,5	0,5
Безопасное среднее содержание водорода в слитке (поковке) в подприбыльной зоне, не более, ppm	0,85	1,88
Безопасное среднее содержание водорода в жидкой стали (слитке), не более, ppm	0,42	0,94

Таблица 6.4

Результаты опробования предложенного режима

№ плавки	Тип слитка	Вес слитка, т	№ поковки	Тип ПТО	Результат УЗК
189507	вакуумный	76,3	905785/86	Изотермический отжиг	Годная
102865	сифонный	63	905787/88	Изотермический отжиг	Годная
102021	вакуумный	109	905212	Изотермический отжиг	Годная

На основании полученных данных для производственных условий установлено целевое значение (применяем консервативный прогноз — для условий 10-кратного роста коэффициента диффузии) по содержанию водорода в жидкой стали не более 0,5 ppm.

6.8. Опробование предложенного режима в производственных условиях

Апробация разработанного режима ПТО была проведена в условиях ООО «ОМЗ-Спецсталь». Результаты опробования представлены в Таблице 6.4.

На основании полученных положительных результатов были разработаны и внедрены рекомендации по технологическому процессу изготовления штамповых сталей 56NiCrMoV7 и 5XHM начиная со стадии выплавки и заканчивая предварительной термической обработкой. С учетом разработанных рекомен-

даций с 2018 по 2020 год было выплавлено 17 280 т (160 плавок). Из них было забраковано по дефектам УЗК 189,67 т или 1,1 % от выплавленного металла, что является достаточно низким уровнем. Внедрение данной технологии подтверждено актом внедрения (приложение 1).

Выводы к главе

1. Построены термокинетические диаграммы для стали 56NiCrMoV7, из которых видно, что при охлаждении аустенита могут происходить ферритно-перлитное, бейнитное, а также мартенситное превращения. Термокинетические диаграммы стали 56NiCrMoV7 построены с температур нагрева 1200 °С и 860 °С. Сравнение термокинетических диаграмм при непрерывном охлаждении с нагрева 1200 °С и 860 °С показало существенное изменение температурных интервалов превращений:

- температурный интервал бейнитного превращения смещается в область более низких температур (начало бейнитного превращения смещается с 600 °С до 500 °С);
- температурный интервал ферритно-перлитного превращения также смещается в область медленных скоростей, так как минимум устойчивости аустенита в области превращения снижается с 730 до 620 °С;
- мартенситное превращение не изменилось.

2. Для стали 56NiCrMoV7 установлен оптимальный режим ПТО: охлаждение послековки со скоростью 30–60 °С/час до температуры изотермической выдержки 670 °С с продолжительностью не менее 60 часов (с учетом стадии капеза 30 + 30 часов). С увеличением для условий промышленного производства на 10 часов. Этот режим характеризуется эффективной зоной предвыделения в районе Ar₃ и развитой зоной диффузионного превращения, растянутого на весь временной интервал, что способствует получению равномерной и дисперсной ферритно-перлитной структуры и улучшению процесса дегазации по водороду. Наиболее интенсивно диффузионное превращение в сталях 56NiCrMoV7 и 5ХНМ происходит при температуре 650–670 °С.

3. Расчетами по кинетике удаления водорода впервые показано, что при прохождении диффузионных процессов превращения аустенита в изотермиче-

ских условиях на стадии накопления и в ходе непосредственно изотермического отжига, с учетом роста коэффициента диффузии водорода в γ - и α -фазах на несколько порядков, существует возможность достижения максимальной полноты удаления водорода.

4. Приведенные данные по расчету изменения концентрации водорода по сравниваемым режимам с учетом всех эффектов по фазовым превращениям показывают практическую идентичность по эффекту удаления водорода, но при сокращении режима ПФО (по критерию окончания изотермической выдержки и охлаждению с печью до 300–350 °С, а далее на воздухе) на ~ 120 часов (на 40 %).

5. В результате промышленной проверки разработанных режимов по результатам контроля флокены не были обнаружены, проверка УЗК — «без дефектов».

ВЫВОДЫ

1. Проведенные исследования выявили 3 основных механизма образования микронесплошностей, коллекторов для водорода, на базе которых формируются и развиваются дефекты типа флоконов:

- внутризеренное хрупкое разрушение;
- межзеренное разрушение;
- межкристаллитное разрушение (из-за сохранения наследственной дендритной структуры).

Установлены основные факторы, приводящие к возникновению внутренних разрушений и впоследствии к дефектам:

- наличие неметаллических включений в виде алюминатов;
- наличие неметаллических включений в виде карбонитридов ванадия и титана;
- наличие неметаллических включений в виде крупных сульфидов марганца
- высокое содержание водорода;
- получение нехарактерной микроструктуры (присутствие бейнита);
- параметры слитка и деформационного передела приводящие к наличию остаточных границ дендритов;
- температурный режим предварительной термической обработки.

2. По результатам анализа представительного массива данных получены закономерности и определены факторы, определяющие содержание водорода в жидкой стали после внепечной обработки с использованием ковшевого вакуумирования стали, к которым относятся:

- продолжительность вакуумирования и достигаемое остаточное давление;
- химический состав и жидкоподвижность шлака;
- интенсивность перемешивания металла;
- раскрытие зеркала металла;

- ввод углеродсодержащих материалов;
- легирование тугоплавкими элементами.

3. Получены уравнения регрессии, позволяющие прогнозировать содержание водорода после внепечной обработки стали.

4. Проведенные эксперименты и выполненные расчеты подтвердили неравномерное распределение водорода в слитке и превышение в 3 раза его содержания в прибыльной относительно донной части слитка и в 2 раза относительного среднего содержания.

5. С использованием данных, полученных путем линейного и регрессионного анализа, были сделаны технологические рекомендации для обеспечения безопасных концентраций водорода при внепечной обработке жидкой стали с использованием ковшевого вакууматора для сталей 56NiCrMoV7 и 5XHM:

- ограничить добавки извести для наведения шлака с основностью CaO/SiO_2 не более 3,5 (достаточной для десульфурации);
- вакуумирование металла производить при давлении 1 мм рт. ст не менее 22 мин; при снижении остаточного давления в вакуум-камере время вакуумирования возможно уменьшать;
- присадки углеродсодержащих материалов осуществлять до начала вакуумирования;
- обеспечить максимальную интенсивность перемешивания в процессе вакуумирования путем продувки металла аргоном с расходом не менее 500 л/мин;
- исключить попадание шлака в виде гарнисажа с предыдущих плавов, легированных титаном (как источника TiO_2).

6. Установлено, что наиболее чистый металл по неметаллическим включениям получается при использовании предварительного раскисления углеродом, путем ввода его в виде карбида кальция или при использовании вакуум-углеродного раскисления (за счет удаления кислорода через газообразные продукты раскисления).

7. Установлено, что для обеспечения минимального уровня сульфидных включений, не приводящих к образованию трещин, необходимо обеспечивать

содержание серы в металле не более 0,003 %. При содержании серы в металле выше 0,003 % необходимо использовать модификатор на основе кальция.

8. Установлено, что за счет вторичного окисления металла при разливке без защиты струи, рост загрязненности и количество неметаллических включений может достигать 5-х размеров.

9. Построены термокинетические диаграммы для стали 56NiCrMoV7, из которых видно, что при охлаждении аустенита могут происходить ферритно-перлитное, бейнитное, а также мартенситное превращения. Термокинетические диаграммы стали 56NiCrMoV7 построены с температур нагрева 1200 °С и 860 °С. Сравнение термокинетических диаграмм при непрерывном охлаждении с нагрева 1200 °С и 860 °С показало существенное изменение температурных интервалов превращений:

- температурный интервал бейнитного превращения смещается в область более низких температур (начало бейнитного превращения смещается с 600 °С до 500 °С);
- температурный интервал ферритно-перлитного превращения также смещается в область медленных скоростей, так как минимум устойчивости аустенита в области превращения снижается с 730 °С до 620 °С;
- мартенситное превращение не изменилось.

10. Для стали 56NiCrMoV7 установлен оптимальный режим ПТО: охлаждение послековки со скоростью 30–60 °С/час до температуры изотермической выдержки 670 °С с продолжительностью не менее 60 часов (с учетом стадии капеза 30 + 30 часов). С увеличением для условий промышленного производства на 10 часов. Этот режим характеризуется эффективной зоной предвыделения в районе A_{r3} и развитой зоной диффузионного превращения, растянутого на весь временной интервал, что способствует получению равномерной и дисперсной ферритно-перлитной структуры и улучшению процесса дегазации по водороду. Наиболее интенсивно диффузионное превращение в сталях 56NiCrMoV7 и 5ХНМ происходит при температуре 650–670 °С.

11. Расчетами по кинетике удаления водорода впервые показано, что при прохождении диффузионных процессов превращения аустенита в изотермических условиях на стадии накопления и в ходе непосредственно изотермического

отжига, с учетом роста коэффициента диффузии водорода в γ - и α -фазах на несколько порядков, существует возможность достижения максимальной полноты удаления водорода.

12. Установлена безопасная концентрация водорода в жидкой стали с учетом последующих применяемых режимов ПТО.

13. Приведенные данные по расчету изменения концентрации водорода по сравниваемым режимам с учетом всех эффектов по фазовым превращениям показывают практическую идентичность по эффекту удаления водорода, но при сокращении режима ПФО (по критерию окончания изотермической выдержки и охлаждению с печью до 300–350 °С, далее на воздухе) на ~ 120 часов (на 40 %).

14. В результате промышленной проверки разработанных режимов по результатам контроля флокены не были обнаружены, проверка УЗК — «без дефектов».

15. С учетом выданных рекомендаций с 2018 по 2020 гг. на ООО «ОМЗ-Спецсталь» было выплавлено 17 280 т (160 плавов) стали 56NiCrMoV7 и 5ХНМ. Из них было забраковано по дефектам УЗК 189,67 т, или 1,1 % поковок от выплавленного металла (при исходном уровне отбраковки 50 %), что является достаточно низким уровнем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксельрод Л. М., Ярушина Т. В., Заболотский А. В., Ефимов С. В., Яценко В. К., Афанасьев С. Ю. Способы увеличения продолжительности срока службы периклазоуглеродистых изделий в футеровке сталеразливочных ковшей ООО «ОМЗ-Спецсталь» // Новые огнеупоры. 2016. № 3. С. 90–93.
2. Бакалова Г. М., Казаков А. А. Исследование неметаллических включений в стальных слитках. Дипломная работа. СПбПУ, 2013.
3. Башнин Ю. А., Ушаков Б. К., Секей А. Г. Технология термической обработки стали. М.: Металлургия, 1986. 424 с.
4. Бектурсунов Ш. Ш., Явойский В. И., Чернега Д. Ф. и др. Поведение водорода при электрошлаковом обогреве и подпитке слитков // Известия высших учебных заведений. Сер. «Черная металлургия». 1961. № 9. С. 44.
5. Беседин П. Т. Причины образования флокенов в стали // Металловедение и термическая обработка металлов. 1959. № 2. С. 17–22.
6. Брайнин И. Е. Теория образования флокенов в стали и пути понижения ее флокеночувствительности // Сталь. 1946. № 1. С. 28.
7. Валуев Д. В. Разливка и кристаллизация стали и сплавов: учеб. пособие. Томск: ЮТИ ТПУ, 2009. 235 с.
8. Воробьев Н. И. Технология и оборудование для производства крупногабаритных поковок: дисс. канд. техн. наук: 05.16.02. Челябинск, 2003. 196 с.
9. Воробьев Н. И., Токовой О. К., Мокринский А. В. и др. Влияние содержания серы и неметаллических включений в стали на флокенообразование в крупных поковках // Известия вузов. Черная металлургия. 2003. № 2. С. 18–20.
10. Вороненко Б. И. Водород и флокены в стали // Металловедение и термическая обработка металлов. 1997. № 11. С. 12–18.
11. Геллер Г. В., Казаков А. А. Исследование процессов раскисления стали кремнием и марганцем // Материалы межвузовской научной конференции / Под общ. ред. В. В. Глухова. СПб., 2002. [Электронный ресурс.]

12. *Геллер Ю. А.* Инструментальные стали. М.: Металлургия, 1983. 527 с.
13. *Гельд П. В., Рябов Р. А.* Водород в металлах и сплавах. М.: Металлургия, 1974. 272 с.
14. *Гельд П. В., Рябов Р. А., Кодес Е. С.* Водород и несовершенства структуры металла. М.: Металлургия, 1979. 219 с.
15. *Гольцов В. А., Кузин А. П., Волынская В. Г. и др.* Зарождение и рост флокенов в стали 35ХГСА // Известия вузов. Сер. «Черная металлургия». 1982. № 9. С. 114–116.
16. *Григорян, В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я.* Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1987. 272 с.
17. *Губенко, С. И., Парусов В. В., Деревянченко И. В.* Неметаллические включения в стали. Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2005. 536 с.
18. *Гудремон Э. А.* Специальные стали: В 2 т. М.: Металлургия, 1966. Т. 2. 540 с.
19. *Гуляев Б. Б.* Затвердевание и неоднородность стали. М.: Металлургиздат, 1950. 228 с.
20. Дефекты стальных слитков и проката: Справ, изд. / В. В. Правосудович, В. П. Сокуренок, В. Н. Данченко и др. М.: Интермет Инжиниринг, 2006. 384 с.
21. *Дуб А. В., Баруленкова Н. В., Морозова Т. В., Ефимов С. В. и др.* Неметаллические включения в низколегированной трубной стали // Металлург. 2004. № 4. С. 8–14.
22. *Дубовой В. Я.* Флокены в стали. М.: Металлургиздат, 1950.
23. *Дубовой В. Я.* Флокены в сталях: монография. М.: ГНТИЧЦМ, 1950. 332 с.
24. *Дьяков Ю. Г., Кархин В. А., Аниковский В. В.* Кинетика деформаций и напряжений при многопроходной сварке пластин из биметалла // Автоматическая сварка. 1984. № 8. С. 14–18.
25. *Ефимов С. В., Попков А. Г., Павлова А. Г.* Новые технологии при производстве крупногабаритных поковок ООО «ОМЗ-Спецсталь»: опорные валки // Бюллетень научно-технической и экономической информации «Черная металлургия». 2016. № 7. С. 94–97.
26. *Зайцев А. И., Родионова И. Г., Шапошников Н. Г.* Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе $MgO-Al_2O_3$ и металлургические

- факторы, определяющие их содержание в металле // *Металлург*. 2011. № 3. С. 28–33.
27. *Зинченко С. Д., Ламухин А. М., Филатов М. В., Ефимов С. В., Родионова И. Г., Зайцев А. И., Бакланова О. Н.* Разработка рекомендаций по повышению чистоты трубных сталей производства ОАО «Северсталь» по коррозионно-активным неметаллическим включениям // *Металлург*. 2005. № 4. С. 9–11.
28. *Зюбан Н. А. и др.* Особенности формирования оксисульфидных и сульфидных включений в процессе раскисления и вакуумирования в низколегированных конструкционных сталях // *Инновационные технологии в обучении и производстве: материалы V Всероссийской научно-практической конференции: В 3 т.* Волгоград: ВолгГТУ, 2008. Т. 2. С. 37–40.
29. *Кархин В. А., Цуканов В. В., Новиков Е. В., Хомич П. Н.* Анализ диффузии водорода при термической противоблоксной обработке стали // *Черные металлы*. 2013. № 4. С. 68–72.
30. *Касаткин Г. Н.* Водород в конструкционных сталях. М.: Интермет Инжиниринг, 2003. 336 с.
31. *Касаткин Г. Н.* Водород в конструкционных сталях. М.: Интермет Инжиниринг, 2003, 336 с.
32. *Клаустинг Е. А.* *Металлург*. 1937. № 5. С. 21. Дискуссия. Качественная сталь.
33. *Клячко Ю. А.* *Сталь*. 1957. № 6. С. 507.
34. *Кнюпель Г.* Раскисление и вакуумная обработка стали. М.: Metallurgiya, 1984, 414 с.
35. *Колачев Б. А.* Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgiya, 1985. 216 с.
36. *Коссовский Л. Д., Поволоцкий Д. Я.* Борьба с образованием флокенов в стали. Челябинск: Кн. изд-во, 1957. 23 с.
37. *Курочкин К. Т., Баум Б. А., Коновалов А. С. и др.* Распределение водорода и азота в стальных отливках // *Известия высших учебных заведений. Сер. «Черная металлургия»*. 1959. № 2. С. 43.
38. *Кушнарев А. В.* Новая технология производства колесной стали на ОАО «ЕВРАЗ-НТМК» // *Черные металлы*. 2014. № 3. С. 33–36.
39. *Лебедева Н. В., Маркова Ю. М.* Исследование влияния температуры предварительного нагрева на параметры фазовых превращений при непрерывном

- охлаждении в штамповой стали // Материалы XVIII международного семинара школы металловедов. Екатеринбург, 2017. С. 166–170.
40. *Липилин И. П.* Изотермический отжиг горячих слитков и поковок // *Качественная сталь*. 1936. № 10. С. 12.
41. *Лузгин В. П., Семин А. Е., Комолова О. А.* Теория и технология металлургии стали: Учебное пособие. М.: МИСИС, 2010. 72 с.
42. *Лыков А. В.* Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 599 с.
43. *Макмиллан Р. и др.* Производство слитков для изготовления поковок // Доклад на международной конференции. Шеффилд, 1967.
44. *Милюц В. Г., Цуканов В. В., Вихарев В. В., Смирнова Д. Л., Ефимов С. В.* Влияние металлургической технологии на качество поковок стали 5ХНМ для изготовления крупногабаритных штамповых плит // *Тяжелое машиностроение*. 2020. № 10. С. 2–9.
45. *Милюц В. Г., Цуканов В. В., Ефимов С. В., Павлова А. Г., Голубцов В. А. Левагин Е. Ю.* Оптимизация термической обработки слитков высокопрочной корпусной стали, модифицированной редкоземельными металлами // *Электрометаллургия*. 2015. № 7. С. 2–8.
46. *Можжерин А. В., Маргишвили А. П., Мусевич В. А., Дука А. П., Ефимов С. В., Кузнецов С. Н., Симонов С. В., Афанасьев С. Ю., Яценко В. К.* Опыт эксплуатации огнеупорных материалов ОАО БКО в сталеразливочных ковшах ООО «ОМЗ-Спецсталь» // *Новые огнеупоры*. 2014. № 9. С. 4–6.
47. *Молчанин Н. К., Кузнецов А. С., Штремель М. А. и др.* Строение флокенов в стали 35ХНЗМФА // *Известия вузов. Сер. «Черная металлургия»*. 1977. № 9. С. 127–131.
48. *Морозов А. Н.* Водород и азот в стали. М.: Металлургия, 1968. 283 с.
49. *Мчедlishvili В. А.* Термодинамика и кинетика раскисления стали / Под ред. В. А. Ефимова. М.: Металлургия, 1978. 288 с.
50. *Новицкий В. К., Дуб В. С.* Отчет ЦНИИТМАШ по теме А. 40, 1976.
51. *Новицкий В. К.* Исследование строения и свойств крупных кузнечных слитков с новыми геометрическими параметрами: Отчет ЦНИИТМАШ. 1972. С. 190–222.

52. *Носырева С. С.* Определение водорода в стали // Заводская лаборатория. 1945. № 11–12. С. 1047–1050.
53. *Носырева С. С., Чуфаров Г. Н.* Определение водорода в стали // Заводская лаборатория. 1945. № 11–12. С. 1047.
54. *Одинг И. А.* Термическая диффузия в металлах // Докл. АН СССР. 1952. Т. XXXIV, № 1. С. 258–261.
55. *Онищенко А. К., Беклемишев Н. Н.* Теория промышленнойковки стали и сплавов: Монография / Под ред. А. К. Онищенко. М.: Спутник+, 2011. 245 с.
56. *Онищенко, А. К.* Единая теория и причины образования флокенов в сталях // Кузнечно-штамповочное производство. 2007. № 1. С. 8–11.
57. *Онищенко А. К.* Флокены — результат локальных цепных взрывов при разветвленной химической реакции окисления (горения) водорода // Технология металлов. 2007. № 6. С. 12–18.
58. *Пичахчи Д. И.* Условия возникновения флокенов в поковках хромоникель-молибденовой стали // Metallurg. 1939. № 9. С. 45.
59. *Пичахчи И. Д.* Условия возникновения флокенов в поковках из хромоникель-молибденовой стали и способ их устранения // Metallurg. 1939. № 9. С. 45–54.
60. *Поволоцкий Д. Я., Морозов А. Н.* Водород и флокены в стали. М.: Metallurgиздат, 1959. 183 с.
61. *Попов А. А., Попова Л. Е.* Справочник термиста. М.: Машгиз, 1961. 318 с.
62. *Родионова И. Г., Бакланова О. Н., Филиппов Г. А., Подобаев А. Н., Зинченко С. Д., Филатов М. В., Ефимов С. В.* Роль неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии металлоизделий из углеродистых и низколегированных сталей // Metallurg. 2005. № 4. С. 12–14.
63. *Садовский В. Д., Малышев К. А., Сазонов Б. Г.* Фазовые и структурные превращения при нагреве стали. М.–Свердловск: Metallurgиздат, 1954.
64. *Садовский В. Д.* Структурная наследственность в стали. М.: Metallургия, 1973.
65. *Склюев П. В.* Водород и флокены в крупных поковках. М.: Машгаз, 1963. 188 с.

66. *Смирнов А. Н., Макуров С. Л., Сафонов В. М., Цупрун А. Ю.* Крупный слиток. Донецк: Вебер, 2009. 278 с.
67. Термическая обработка в машиностроении. Справочник / Под ред. д. т. н. Ю. М. Лахтина, д. т. н. А. Г. Рахштадта. М.: Машиностроение, 1980. 783 с.
68. *Титова Т. И., Ратушев Д. В., Бочаров С. А., Шульган Н. А., Ерошкин С. Б., Дурьнин В. А., Ефимов С. В., Дуб В. С.* Разработка технологии производства металлургических заготовок высокого качества из сверхкрупных слитков массой до 420 т для оборудования современных АЭС // Сборник трудов 14-й международной конференции «Проблемы материаловедения при проектировании, изготовление и эксплуатации АЭС». Мейнстрим-2016. С. 38-44.
69. *Товпенец Е. С., Бобров А. Г., Белановский А. А.* Колебательный режим охлаждения крупных поковок послековки. Прокатное производство и термическая обработка // Труды Донецкого индустриального института. 1955. Вып. 3. С. 71.
70. *Товпенец Е. С.* Влияние состава, режима аустенизации и способа охлаждения на образование флокенов в стали // Известия вузов. Сер. «Черная металлургия». 1959. № 12. С. 131.
71. *Товпенец Е. С.* К вопросу охлаждения (отжига) и контроля на флокены проката и поковок из флокеночувствительных сталей // Труды Донецкого индустриального института. 1957. Вып. 5. С. 37.
72. *Товпенец Е. С.* Магнитометрический анализ превращения переохлажденного аустенита при отжиге легированных сталей // Вопросы металлургии и термической обработки. Труды Донецкого индустриального института. 1958. Т. 39, вып. 7. С. 45.
73. *Томплинсон и Штрингер Д.* // Шлесинг форжинг кавотес бай. Март 1968. С. 209.
74. Труды Всесоюзного совещания по борьбе с флокенами в стали / Под общ. ред. проф. П. Н. Иванова. М.—Свердловск: Металлургиздат, 1941. С. 25.
75. Флокены в стали (Ответы на анкету по флокенам) / Под общ. ред. чл.-корр. Акад. наук СССР проф. С. С. Штейнберга. М.—Свердловск: Металлургиздат, 1939. 68 с.

76. *Фоминых Е. А.* Совершенствование технологии производства конструкционной легированной стали для крупных поковок: дисс. канд. техн. наук: 05.16.02. Южно-Уральский государственный университет. Челябинск, 2007. 179 с.
77. *Фоминых Е. А., Токовой О. К., Мирзаев Д. А. и др.* Выделение водорода из стали 40ХГМ при комнатной температуре // Вест. Ю. Уральского гос. ун-та. Сер. «Металлургия». 2005. № 10 С. 94–98.
78. *Фролов В. В.* Поведение водорода при сварке плавлением. М.: Машиностроение, 1966. 154 с.
79. *Херд Д.* Введение в химию гидридов / Пер. с англ. Л. Е. Берлина. Под ред. проф. А. Ф. Жигача. М.: ИЛ, 1955. 239 с.
80. *Цуканов В. В., Смирнова Д. Л., Ефимов С. В.* Анализ результатов производства модели заготовки ротора из стали 3Cr–Mo–W–V // Тяжелое машиностроение. 2020. № 9. С. 2–7.
81. *Цуканов В. В., Смирнова Д. Л., Ефимов С. В., Титова Т. И., Ратушев Д. В., Мамыхина О. Ю., Мутев Д. Б.* Компьютерное моделирование режимов основной термической обработки кованой заготовки из стали марки 20Х3МВФА // Тяжелое машиностроение. 2020. № 11–12. С. 2–7.
82. *Цуканов В. В., Смирнова Д. Л., Ефимов С. В.* Научно-методические основы выбора режимов накопления и предварительной термической обработки при производстве поковок из среднеуглеродистых среднелегированных сталей // Вопросы материаловедения. 2021. № 4. С. 49–63.
83. *Цуканов В. В.* Современные стали и технологии в энергомашиностроении. СПб.: АНО ЛА «Профессионал», 2014. 464 с.
84. *Шаповалов В. И., Трофименко В. В.* Флокены и контроль водорода в стали. М.: Metallurgia, 1987. 160 с.
85. *Шахпазов Е. Х., Зайцев А. И., Зинченко С. Д., Родионова И. Г., Ефимов С. В., Шапошников Н. Г.* Новые металлургические процессы и проблема неметаллических включений в стали // Сталь. 2005. № 11, С. 13–15.
86. *Штремель М. А., Волков В. А., Мочалин Н. К. и др.* Температура образования и кинетика роста флокенов в стали 35ХН3МФА // Известия вузов. Сер. «Черная металлургия». 1977. № 2. С. 114–118.

87. *Штремель М. А., Князев А. А., Либенсон А. Г.* Кинетика роста флокенов // Физика металлов и металловедение. 1982. Т. 54, № 4. С. 804.
88. *Явойский В. И.* Газы и включения в стальном слитке М.: Изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1955.
89. *Явойский В. И., Рубенчик Ю. И., Оженко А. П.* Неметаллические включения и свойства стали. М.: Металлургия, 1980. 175 с.
90. *Alvarez de Toledo G., Campo O., Lainez E.* Influence of sulfur and Mn/S ratio on the hot ductility of steels during continuous casting // Steel Res. 1993. Vol. 64. P. 292–299.
91. *Amari Ando.* The generation of gas bubbles at the shrinkage boundaries of built-up crankshaft for diesel engines // Transaction of the Institute of Marine Engineers. 1952. № 9.
92. *Bamberger A. O.* Flakes and their Prevention // Iron and Steel Engineer. 1943. 20, 11. P. 68–72.
93. *Bennek H., Klotzbach G.* Effect of the Hydrogen Content, Hydrogen Permeability and Hydrogen Solubility on Flake Formation in Steel // Stahl und Eisen. 1941. № 61. P. 597–606.
94. *Böllinghaus T., Hoffmeister H., Middel C.* Scatterbands for hydrogen coefficients in steels having a ferritic or martensitic microstructure and steels having an austenitic microstructure at room temperature // Welding in the World. 1996. Vol. 37, № 1. P. 16–23.
95. *Byun J. S., Shim J. H., Cho Y. W., Lee D. N.* Non-metallic inclusion and intragranular nucleation of ferrite in Ti-killed C–Mn steel // Acta Mater. 2003. Vol. 51. P. 1593–1606.
96. *Condon J. B., Schober T.* Hydrogen bubbles in metals // J. Nucl. Mater. 1993. Vol. 207. P. 1–24.
97. *Derge G., Dunkan E. E.* Thermal segregation: A mechanism for segregation of hydrogen in steel // Journal of Metals. 1950. № 6. P. 884.
98. *Fruehan R. V.* A review of hydrogen flaking and its prevention // The 13th International Forgemasters Meeting. Pusan, Korea. October 12–16, 1997: Korea Heavy Industries & Construction Co., Ltd. The Korea Institute of Metal & Materials. 1997. Vol. II. P. 41–55.

99. *Garr C., Troiano A.* Flaking in heavy alloy steel section // *Journal of Metals*. 1957. № 4. P. 441.
100. *Harris M. L.* A study on non-metallic inclusions in foundry steel process (2016). Scholars' Mine. Student Research and Creative Works. Master Theses.
101. *Houdremont E.* Handbuch der Sonderstahlkunde / Unter Mitarbeit von H.-J. Wiester. 3. verbesserte Auflage. Berlin: Springer-Verlag; Dusseldorf: Verlag Stahleisen, 1956.
102. *Jain A. K., Murty M. N., Flynn P. J.* Data Clustering: A Review // *ACM Computing Surveys*. 1999. Vol. 31, iss. 3.
103. *Kingsley P. S.* Prevention of Flakes in Steel Forging Billets // *Metal Progress*. 1945. Vol. 47. P. 699–704.
104. *Krom A., Bakker A.* Hydrogen trapping models in steel // *Metall. mater. trans. B*. 2000. Vol. 31, № 6. P. 1475–1482.
105. *Lemann J., Meiland R.* Inclusion cleanliness in vacuum-treated steel grades // *Met. Mater. Trans.* 2006. Vol. 24. P. 351–358.
106. *Li P. J., Xian A. P. et al.* Flakes and hydrogen content in U71Mn heavy rail steel // *Acta Metallurgica Sinica in Chinese*. 1992. № 28 [10]. A. 445448.
107. *Loder D., Michelic S. K.* Specific use of non-metallic inclusions for the formation of acicular ferrite structures: thermodynamic modeling and laboratory experiments. Leoben: Montanuniversität, 2015.
108. *Mizoguchi S., Takamura J. I.* Metallurgy of oxides in steels. II: Control of oxides as inoculants. In: *Proceedings of the 6th international iron and steel congress, ISIJ, Tokyo, 1990*. P. 598–604.
109. *Mu W., Jönsson P. G., Nakajima K.* Prediction of intragranular ferrite nucleation from TiO, TiN, and VN inclusions // *J. Mater Sci.* 2016. Vol. 51. P. 2168–2180.
110. *Mundra K., Blackburn J. M., DebRoy T.* Absorption and transport of hydrogen during gas metal arc welding of low alloy steel // *Science and Technology of Welding and Joining*. 1997. Vol. 2, № 4. P. 174–184.
111. *Oriani R. A.* The diffusion and trapping of hydrogen in steel // *Acta Metall.* 1970. Vol. 18, № 1. P. 147–157.
112. *Ray G.P., Jarman R. A., Thomas J. G. N.* Some aspects of crack initiation in mild steel under corrosion fatigue condition // *J. Mater Sci.* 1994. Vol. 29. P. 47–53.

113. *Shim J. H., Oh Y. J., Suh J. Y., Cho Y., Shim J. D., Byun J. S., Lee D. N.* Ferrite nucleation potency of non-metallic inclusions in medium carbon steels // *Acta Mater.* 2001. Vol. 49. P. 2115–2122.
114. *Singh V. et al.* Using Automated Inclusion Analysis for Casting Process Improvements. Missouri University of Science and Technology, 2008.
115. *Singh V.* Inclusion modification in steel casting using automated inclusion analysis. Scholars' Mine. Student Research and Creative Works. Master Theses. 2009.
116. *Story S. R., Piccone T. J., Fruehan R. J., Potter M. S.* Inclusion analysis to predict casting behavior // *Iron & Steel Technology.* 2004. Vol. 1, iss. 9. P. 163–169.
117. *Takamura J.I., Mizoguchi S.* Metallurgy of oxides in steels. I: roles of oxides in steels performance // *Proceedings of the 6th international iron and steel congress, ISIJ, Tokyo, 1990.* P. 591–597.
118. *Turnbull A.* Hydrogen diffusion and trapping in metals // *Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies / Ed. by R. P. Gangloff, B. P. Somerday.* Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 2012. P. 89–128.
119. *Volkova O., Heller H.-P., Janke D.* Microstructure and Cleanliness of Rapidly Solidified Steels // *ISIJ International.* 2003. Vol. 43, iss. 11. P. 1724–1732.
120. *Wert C. A., Frank R. C.* Trapping of Interstitials in Metals // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1983. Vol. 13, № 1. P. 139–172.
121. *You D., Michelic S. K., Wieser G., Bernhard C.* Modeling of manganese sulfide formation during the solidification of steel // *Journal of materials science.* 2017. Vol. 52, P. 1797–1812.
122. *Zhao D., Li H., Bao C., Yang J.* Inclusion Evolution during Modification of Alumina Inclusions by Calcium in Liquid Steel and Deformation during Hot Rolling Process // *ISIJ International.* 2015. Vol. 55, № 10. P. 2115–2124.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. АКТ ВНЕДРЕНИЯ



Общество с ограниченной ответственностью
«ОМЗ-Спецсталь»

Ижорский завод, д. 86, строение 1, помещение 2Н, Санкт-Петербург, Колпино, 196650
Тел./факс: (812) 322-88-67, 322-80-07; E-mail: specsteel@omzglobal.com, www.omz-specialsteel.com
ОКПО 33902054 / ОГРН 1026605609348 / ИНН 6673089388 / КПП 781701001

УТВЕРЖДАЮ

Технический директор

ООО «ОМЗ-Спецсталь»

Р. Ю. Писарев

2021 г.



Акт

внедрения результатов диссертационной работы Ефимова С.В. на тему:
«Разработка комплексной технологии производства крупных штамповых плит Cr-Ni-Mo-V композиции легирования для предотвращения флокеноподобных дефектов и повышения эффективности термической обработки»,

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

Настоящим актом подтверждаем, что результаты работы «Разработка комплексной технологии производства крупных штамповых плит Cr-Ni-Mo-V композиции легирования для предотвращения флокеноподобных дефектов и повышения эффективности термической обработки», выполненной Ефимовым С.В., внедрены при производстве крупнотоннажных штамповых плит из сталей 1.2714/56NiCrMoV7 по Din 17350-1980 (EN4957-2001) и 5ХНМ по ГОСТ 5950-2000.

В диссертационной работе:

- проведен анализ технологических параметров и металлографических исследований дефектных заготовок за 2007-2017 гг с определением причин образования дефектов;
- установлены основные механизмы и стадии образования дефектов типа флокены;
- проведен анализ существующей технологии производства штамповых

- сталей (от выплавки до предварительной термической обработки) и определены ключевых параметры технологического процесса, влияющие на удаление водорода;
- проведены промышленные исследования и эксперименты по применению различных вариантов раскисления и модифицирования неметаллических включений с целью получения минимального уровня загрязненности;
 - выполнена оценка влияния различных типов слитков на параметры, влияющие на флокенообразование;
 - установлено, что за счет вторичного окисления металла при разливке без защиты струи, рост загрязненности и количество неметаллических включений может достигать 5-ти кратного увеличения;
 - выполнено моделирование, подтвержденное исследованиями влияния режимов предварительной термической обработки на конечную структуру и полноту удаления водорода. Для стали 56NiCrMoV7 установлен оптимальный режим ПТО: охлаждение послековки со скоростью 30-60 °С/час до температуры изотермической выдержки 670° с продолжительностью не менее 60 часов (с учетом стадии капежа 30+30 часов). С увеличением для условий промышленного производства на 10 часов. Этот режим характеризуется эффективной зоной предвыделения в районе Ar3 и развитой зоной диффузионного превращения, растянутого на весь временной интервал, что способствует получению равномерной и дисперсной феррито – перлитной структуры и улучшению процесса дегазации по водороду. Наиболее интенсивно диффузионное превращение в сталях 56NiCrMoV7 и 5ХНМ происходит при температуре 650–670 °С;
 - установлена безопасная концентрация водорода в жидкой стали с учетом последующих применяемых режимов ПТО.

На основании проведенных исследований предложены и внедрены следующие рекомендации:

- ограничить добавки извести для наведения шлака с основностью $CaO/SiO_2 \sim 3,5$ (достаточной для десульфурации);
- вакуумирование металла производить при давлении 1 мм. рт. ст не менее 22 мин с целью обеспечения содержания водорода не более 0,5 ppm. Возможно уменьшение времени вакуумирования при снижении остаточного давления в вакуумкамере;
- обеспечить максимальную интенсивность перемешивания в процессе вакуумирования путем продувки металла аргоном с расходом не менее 500 л/мин;
- исключить попадание шлака в виде гарнисажа с предыдущих плавов, легированных титаном (как источника TiO_2);

- производить предварительное раскисления углеродом, путем ввода его в виде карбида кальция или проводить операцию вакуум-углеродного раскисления;

- разливку стали производить, преимущественно в слитки сифонным способом;

- ограничить содержание серы в стали не более 0,005% (с целевым значением не более 0,003%). При более высоких концентрациях производить модифицирование включения Са;

- предварительную термическую обработку проводить с изотермической выдержкой при температурах 650-670 градусов в течение не менее 70 часов (при этом данный режим возможно начинать на стадии копежа). Предложенный режим предварительной термообработки позволяет сократить время обработки до 40%.

С учетом выданных рекомендаций с 2018 по 2020 год на ООО «ОМЗ-Спецсталь» было выплавлено 17 280 т (160 плавов) стали 56NiCrMoV7 и 5ХНМ. Из них было забраковано по дефектам УЗК 189,67 т или 1,1% поковок от выплавленного металла (при исходном уровне отбраковки до 50%), что является достаточно низким уровнем.

ООО «ОМЗ-Спецсталь»

Главный специалист ОТ УГМет

А.Г. Павлова