

УДК 621.73-412.004.12

М.В. ЕФИМОВ*, **А.А. СЕЛЮТИН***, **П.М. ЯВТУШЕНКО***,
В.В. ПАШИНСКИЙ**(д-р техн.наук, проф.), **О.А. СНИЖКО****(канд.
техн.наук), **А.Д. РЯБЦЕВ****(д-р техн.наук, проф.)

*Энергомашспецсталь, Краматорск

**Донецкий национальный технический университет, Донецк

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В КРУПНЫХ СЛИТКАХ, ПРОИЗВОДИМЫХ ПАО «ЭНЕРГОМАШСПЕЦСТАЛЬ»

Качество крупного слитка в большой мере зависит от содержания и распределения неметаллических включений. Для получения высококачественных слитков была проведена внепечная обработка металла в печи-ковше и вакууматоре. Для оценки содержания включений были использованы методики оптической и растровой электронной микроскопии. Установлено, что разработанная технология обеспечивает высокую чистоту металла по соединениям серы и фосфора. Основной неметаллической фазой становятся оксиды алюминия и сложные оксиды типа $(Al, Ca, Mg, Si)_m O_n$. Наиболее вероятным источником их формирования является процесс разрушения огнеупорной футеровки печи и агрегатов внепечной обработки, однако возможно часть из них формируется в процессе раскисления и модифицирования расплава.

Ключевые слова: неметаллические включения, крупный слиток, внепечная обработка, вакуумирование, растровая электронная микроскопия.

Введение

Рост мощности и технических характеристик энергетических установок связан с возрастанием массы и размеров деталей оборудования. Для производства таких деталей используются исходные заготовки, масса которых возрастает весьма интенсивно. Обычно определение «крупный слиток» (КС) применяют к слиткам массой свыше 100 тонн, однако в последние годы, растущие требования промышленности привели к началу производства слитков массой 300 – 400 тонн с очень высоким уровнем механических свойств, однородностью химического состава и низким содержанием неметаллических включений.

Обычное содержание неметаллических включений не превышает $0,1 \div 0,2\%$ по объёму, однако, они оказывают очень сильное влияние на свойства стали. Согласно [1], непрерывно возрастающие требования к качеству обуславливают постоянное внимание производителей стали к проблеме ужесточения требований к высокой чистоте производимой продукции. Неметаллические включения являются существенной проблемой для литой стали, поскольку они могут породить ряд проблем в отливках, которые потребуют дорогостоящей обработки или отбраковки. Механические

свойства стали в значительной степени определяются объёмным содержанием, размером, распределением, составом и морфологией включений и выделений, которые действуют как концентраторы напряжений [1].

Например, пластичность значительно снижается при возрастании содержания как оксидов, так и сульфидов [2]. Ударная вязкость снижается в присутствии неметаллических включений, особенно в высокопрочных сталях с пониженной пластичностью. Подобное, явно выраженное снижение характеристик, обусловленное неметаллическими включениями, наблюдается при испытаниях при низких и высоких скоростях деформации и при циклическом нагружении, таких как испытания на ползучесть, ударную вязкость и усталость [2]. Включения вызывают формирование несплошностей, которые могут порождать растущие трещины в тех случаях, когда размер несплошности превышает критическое значение [3]. Большие экзогенные включения могут вызывать также ухудшение качества поверхности изделий, плохую шлифуемость и полируемость, и в некоторых случаях, волосовины и расслоения [4]. Включения также снижают сопротивление к водородному растрескиванию [5]. Источником многих проблем в стали, связанных со снижением усталостных характеристик, являются хрупкие оксидные включения. При этом влияние крупных включений более заметно, чем мелких. В общем случае, срок службы изделий, определяемый контактной усталостью, снижается с повышением общего содержания кислорода в стали [6].

Для устранения этих проблем размер и частота появления нежелательных включений должны тщательно контролироваться. Особенно важно убедиться, что в отливках отсутствуют включения с размером, превышающим критический [1].

В общем случае неметаллические включения по источнику их появления могут быть разделены на 2 группы: эндогенные включения и экзогенные. В соответствии с [7], по условиям формирования и путям их попадания в сталь можно выделить четыре группы включений.

1) Продукты раскисления жидкого металла. Это оксиды элементов-раскислителей и (в случае недостаточного раскисления) оксиды железа и легирующих элементов. Такие оксиды могут формировать сложные соединения как друг с другом, так и со шлакообразующими материалами.

2) Частицы огнеупорных материалов. Они образуются в результате эрозии различных огнеупорных футеровок и компонентов (в печи, печниковше, разливочной оснастке и т.д.) в результате взаимодействия с жидкой сталью.

3) Частицы шлака и сульфидов, механически захваченные жидким металлом на различных стадиях технологического процесса.

4) Продукты реакции, которые происходят при диффузии газов в металлы (например, нитриды алюминия и титана).

Для слитков относительно малой массы (до 10 тонн) основным источником генерации неметаллических включений является процесс раскисления [8]. Однако с ростом массы слитка время контакта жидкой стали с огнеупорной футеровкой возрастает очень значительно. Обычно ёмкость сталеплавильных агрегатов (электродуговых печей) ниже, чем масса слитка. В этом случае, чтобы получить большую массу жидкого металла, необходимо накопить более чем одну плавку в ковше, который играет роль миксера. Время выпуска и разлива также растёт с ростом массы слитка. Поэтому создаются благоприятные условия для эрозии футеровки и вторичного окисления металла.

Кроме того, существуют данные об изменении характера распределения неметаллических включений в крупном слитке (КС) по сравнению со слитками обычного размера. В частности, в донной части КС концентрация оксидов может быть выше, чем в головной части слитка [9]. Это связано с изменениями в схеме конвективных потоков в процессе кристаллизации, что зависит от массы слитка и конструкции изложницы.

Поэтому текущее содержание и распределение неметаллических включений в КС будет зависеть от особенностей конкретного технологического процесса. Вот почему для повышения качества металла необходимо проведение исследований в условиях конкретного производства.

Материал и методика исследования

Для исследования были использованы образцы, отобранные от слитков массой 45÷355 тонн. Получение металла исследованных слитков производили путём выплавки стали в дуговых сталеплавильных электропечах с последующей внепечной обработкой в ковше-печи и вакууматоре. Заливку стали осуществляли из нескольких сталеразливочных ковшей в вертикальные изложницы в вакууме через промежуточный ковш с защитой струи аргоном.

Принимая во внимание значительные размеры слитка, использовали три варианта отбора проб:

- 1) отбор проб жидкого металла на различных технологических этапах обработки расплава;
- 2) отбор проб из специально предусмотренных участков поковки;
- 3) отбор проб из участков поковки, в которых были отмечены дефекты, выявляемые ультразвуковым контролем.

Для оценки содержания неметаллических включений использовали методики оптической и растровой электронной микроскопии. Сканирующий электронный микроскоп JSM-6490LV (JEOL, Japan) был дополнительно оборудован:

- энергодисперсионным спектрометром INCA Penta FETx3 (Oxford Instruments, England),
- волновым спектрометром INCA Wave (Oxford Instruments, England),

- детектором дифракции обратнорассеянных электронов HKL (Oxford Instruments, England).

Количественное определение загрязнённости неметаллическими включениями проводили с использованием программного пакета “Videotest” (программный модуль «Metal 1.2») в автоматическом и ручном режиме.

Полученные результаты и их обсуждение

Основной задачей исследования на первом этапе было определение наиболее достоверного варианта отбора и обработки образцов для оценки загрязнённости неметаллическими включениями. Детальный список возможных методик исследования приведён в работе [1]. Для использования в промышленных условиях наиболее простыми являются технологии пробоотбора в жидком состоянии. Но для условий ПАО «Энергомашспецсталь» основная проблема связана с очень высокой чистотой металла в результате реализации технологической последовательности операций (вакуумирование, диффузионное раскисление и десульфурация). Поэтому процедура отбора проб в жидком состоянии могла вызвать генерирование неметаллических включений в результате окисления отобранного металла. Дополнительно, формирование пористости в процессе кристаллизации расплавленного образца создаёт проблему с дифференциацией включений и пор при использовании методик количественного анализа изображений, получаемых методами оптической микроскопии. В результате проведения экспериментов было установлено, что рассеивание результатов при использовании методик количественной оптической металлографии сравнимо со средними значениями исследуемых величин и эти методики не позволяют получить достоверные данные.

Вторая проблема связана с длительным периодом заполнения изложницы при отливке крупных слитков. Это повышает вероятность вторичного окисления металла и формирования экзогенных включений в результате эрозии огнеупорной футеровки. В этом случае формирование неметаллических включений могло происходить после отбора образцов расплавленного металла. Определённые трудности связаны также с необходимостью использования специального оборудования для отбора проб при разливке в вакууме. Поэтому для дальнейших исследований использовали методы отбора проб от поковок.

Конструкция поковок предусматривала специальные точки для отбора образцов. Однако кроме стандартных образцов, были также использованы образцы из участков, в которых наблюдались дефекты, выявляемые методами ультразвукового контроля.

Предварительный анализ показал, что при средних концентрациях серы и фосфора менее чем 0,005÷0,007% и глубоком раскислении было получено очень низкое объёмное содержание неметаллических включений

(не более 0,05% об.). Были выявлены лишь одиночные сульфиды, как правило, только в отдельных полях зрения. Средний размер таких включений не превышал 10 мкм. Типичные сульфиды марганца сферической формы показаны на рис. 1 а. Также важно, что в исследованных образцах было установлено очень низкое содержание оксидов алюминия. Это служит подтверждением правильной реализации диффузионного раскисления алюминием через шлак.

Другим типичным примером включения в КС является сложное включение, представляющее собой комбинацию эндогенного сульфида марганца с экзогенными компонентами шлака (рис. 1 б).

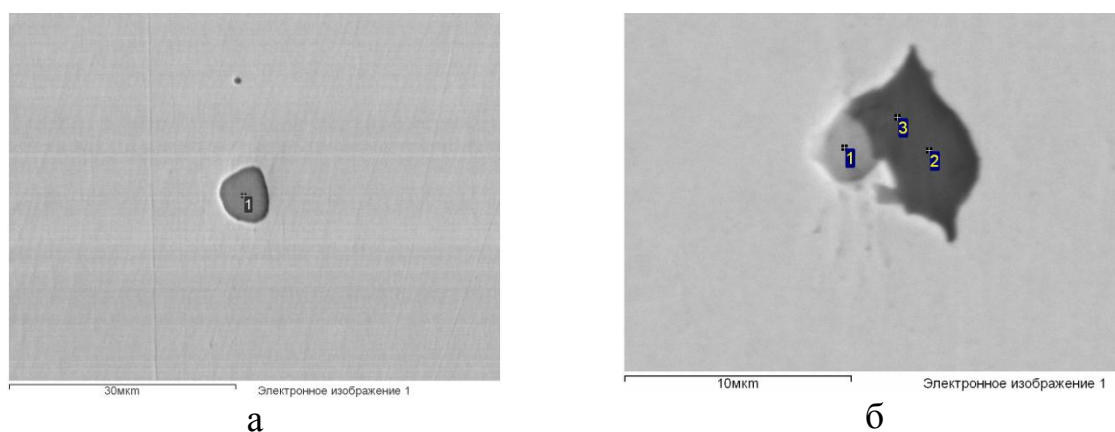


Рисунок 1 – Общий вид включений в стали 26NiCrMoV (РЭМ): а- сульфид марганца (1), б- комбинированных

Локальный химический состав включения в точках, пронумерованных на фото (рис. 1 б), приведён в таблице 1.

Таблица 1 – Локальный химический состав в участках включения (рис. 1 б), % вес.

Точка	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Mn
1	2,35	0,03	0,98	0,49	26,51	1,65	47,4
2	42,86	0,77	34,45	6,14	0,2	11,43	1,02
3	39,86	0,48	19,28	10,7	0,69	17,52	1,84

Как видно из табл. 1, включение в точках 2 и 3 состоит из оксидов Al, Si и Ca, форма включения типична для шлаковой капли.

Картина, приведённая выше, типична для установившейся технологии. При этих условиях основная доля включений представлена относительно крупными включениями, случайно распределёнными на микро-, мезо- и макроуровне.

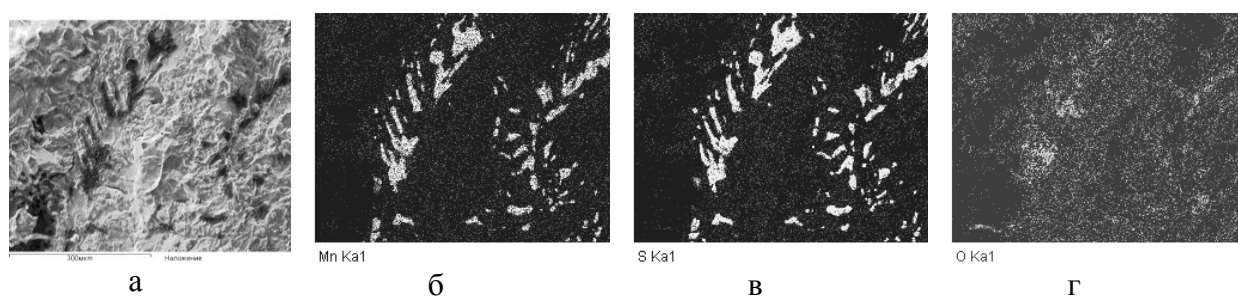
В основном формирование таких включений может быть связано со случайными отклонениями в ходе технологического процесса.

В этом случае невозможно оценить вероятность попадания единичного включения в поле зрения. Поэтому необходимо увеличивать число по-

лей зрения, однако критерий достоверности результатов измерения точно не установлен. Вот почему отбор образцов, основанный на результатах ультразвукового контроля должен быть дополняющей процедурой для исследования неметаллических включений в КС.

Анализ показал, что наиболее информативные результаты были получены на образцах, отобранных на основе результатов ультразвукового контроля. Они были отобраны из точек, в которых были обнаружены отражения ультразвуковых колебаний от дефектов.

На рис. 2 и 3 показаны примеры включений, выявленных в таких областях. Когда условия кристаллизации благоприятны для развития дендритной ликвации, включения сульфида марганца могут расти в форме хорошо развитых дендритов (рис. 3).



а - общий вид поверхности разрушения, б÷г – распределение химических элементов: б – Mn, в – S, г - O

Рисунок 2 – РЭМ изображение дендритного включения сульфида марганца в стали 25CrMoV.

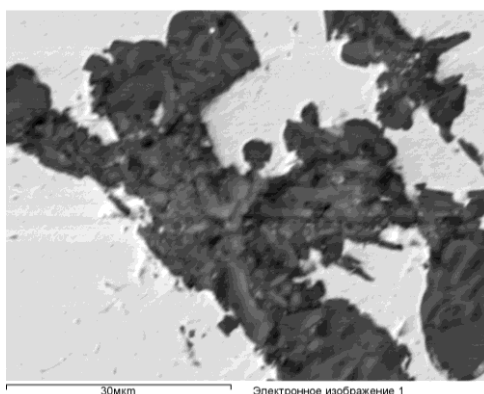


Рисунок 3 – РЭМ изображение экзогенного включения.

Анализ рис. 2 показал, что кроме концентрации серы в области расположения включения наблюдается некоторое обогащение оксидной фазой (рис. 2г). Связь между присутствием оксидной фазы и формированием сульфидов в дендритной форме обсуждается в работе [1]. С целью предотвращения подобных дефектов необходимо снижать вероятность повторного окисления расплава и поддерживать температурные и временные условия разливки в оптимальных пределах для снижения степени развития ликвационных процессов.

Статистический анализ показал, что в условиях ПАО «Энергомаш-спецсталь» такие дефекты формируются очень редко. Другим вариантом сложного экзогенного включения является включение, сформированное в результате эрозии огнеупоров и их взаимодействия с каплями шлака. Типичное включение представлено на рис. 3, 4.

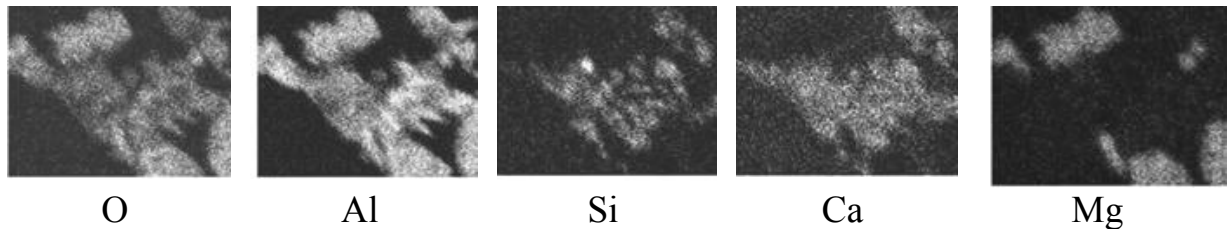


Рисунок 4 – РЭМ изображения распределения химических элементов в экзогенном включении, представленном на рис. 3.

Включение сформировано оксидными соединениями и представляет собой комбинацию различных оксидов. Распределение различных элементов схоже, но не совпадает полностью. Mg, Ca и Si образуют разные участки включения. Al и Mg не входят в состав стали, однако оба эти элемента присутствуют в огнеупорах, а Ca является компонентом шлака. Этот факт подтверждает экзогенное происхождение включения. В пользу этого предположения говорит также форма дефекта, а именно участки неправильной формы, заполненные конгломератом частиц различной формы и состава.

Другим аргументом в пользу экзогенного происхождения включений является их пространственное распределение в объёме слитка. Для эндогенных включений более характерно обогащение осевой зоны слитка, тогда как в этом случае большинство включений локализовано в относительной близости к поверхности слитка (на расстоянии 70 – 120 мм). Вероятно, это может быть связано с оттеснением крупных включений, попавших в слиток, от поверхности в процессе быстрой кристаллизации корковой зоны с последующим их механическим «захватом» между растущими столбчатыми кристаллами.

Из-за разности поверхностных натяжений на границе неметаллического включения с жидким металлом и шлаком, происходит их коагуляция с каплями шлака. Однако очень важно, что в процессе исследований не было обнаружено включений, образованных только каплями шлака. Это означает, что технология выпуска и разлива предотвращает попадание значительного количества шлака в металл и только взаимодействие капель шлака с продуктами эрозии огнеупорной футеровки приводит к формированию конгломератов «шлак – включение». Следовательно, для предотвращения формирования такого типа дефектов необходимо использовать огнеупоры с улучшенными рабочими характеристиками и повышенным сопротивлением воздействию жидкого металла.

Выводы

Разработанная технология плавки и рафинирования жидкого металла обеспечивает высокую степень чистоты стали по соединениям серы и фосфора. Основным типом неметаллических включений в крупных слитках становятся оксиды алюминия и смесь сложных оксидов типа $(Al, Ca, Mg, Si)_m O_n$. Наиболее вероятным источником их формирования является разрушение огнеупорной футеровки печей и ковшей, однако можно допустить, что часть из них сформировалась в процессе раскисления и модифицирования расплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang L State of the Art in the Control of Inclusions during Steel Ingot Casting / L. Zhang; B.G. Thomas // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2006. – Vol 37 B. – P. 733 – 761.
2. Trojan P.K. Inclusion-Forming Reactions / Paul K. Trojan // ASM Handbook, Casting - ASM International, Metals Park, Oh. – 1988. – Vol. 15. – P.190-198.
3. Baker T.J. Morphology of manganese sulfide in Steel / T.J. Baker, J.A. Charles // Effect of second-phase particles on the mechanical properties of steel: proceedings of a conference organised by the Corporate Laboratories of the British Steel Corporation and the Iron and Steel Institute, held at the Royal Hotel, (Scarborough, on 24-25 March 1971). – London: Iron and Steel Institute, 1972. – P. 88-94.
4. Lunner S.E. Origin and Types of slag inclusions in Non-Stabilized Austenitic Acid-Resistant Steel / S.E. Lunner // ["Production and Application of Clean Steels"] International Conference at Balatonfüred, Hungary. – London: The Iron and Steel Institute, 1970. – P. 124-136.
5. Wilson A.D. Clean Steel Technology – Fundamental to the Development of High Performance Steels / A.D. Wilson // Advances in the Production and Use of Steel with Improved Internal Cleanliness, J.K. Mahaney, Jr., Ed., American Society for Testing and Materials. – West Conshohocken, PA, 1999. – P. 73-88.
6. Fuchs E. Inclusion characteristics in bearing steel before and during ingot casting / E. Fuchs, P. Jonsson // High Temperature Materials and Processes. – 2000. – Vol. 19. – No. 5. – P. 333-343.
7. Кудрин В.А. Металлургия стали: учебник для вузов / В.А. Кудрин. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Металлургия, 1989. – 560 с.
8. Крупный слиток / А.Н. Смирнов, С.Л. Макуров, В.М. Сафонов, А.Ю. Цупрун. – Донецк: Вебер, 2009. – 279 с.
9. Дурынин В.А. Исследование и совершенствование технологии производства с целью повышения срока службы деталей из крупных поковок ответственного назначения / В.А. Дурынин, Ю.П. Солнцев. – СПб.: Химиздат, 2006. – 272 с.

Надійшла до редакції 18.09.2012

Рецензент канд. техн. наук, доц. Є.Л. Корзун

М.В. Єфімов *, О.А. Селютин *, П.М. Явтушенко *, В.В. Пашинський **,
О.А. Сніжко**, А.Д. Рябцев **

* Енергомашспецсталь, Краматорськ

** Донецький національний технічний університет, Донецьк

ДОСЛІДЖЕННЯ НЕМЕТАЛІЧНИХ ВКЛЮЧЕНЬ В КРУПНИХ ЗЛИТКАХ, ВИРОБНИЦТВА ПАТ «ЕНЕРГОМАШСПЕЦСТАЛЬ»

Якість крупного злитка великою мірою залежить від вмісту і розподілу неметалічних включень. Для отримання високоякісних злитків була проведена позапічна обробка металу в печі-ковші і вакууматорі. Для оцінки вмісту включень були використані методи оптичної і растрової електронної мікроскопії. Встановлено, що розроблена технологія забезпечує високу чистоту металу по з'єднаннях сірки і фосфору. Основною неметалічною фазою стають оксиди алюмінію і складні оксиди типу $(Al, Ca, Mg, Si)_m O_n$. Найбільш вірогідним джерелом їх формування є процес руйнування вогнетривкого футерування печі і агрегатів позапічної обробки, проте можливо частина з них формується в процесі розкислювання і модифікування розплаву.

Ключові слова: неметалічні включення, крупний злиток, позапічна обробка, вакуумування, растрова електронна мікроскопія.

M.V. Yefimov *, A.A. Selutin *, P.M. Yavtushenko *, V.V. Pashynsky **, O.A. Snizhko **, A.D. Ryabtsev **

* Energomashspetsstal', Kramatorsk

** Donetsk National Technical University, Donetsk

NONMETALLIC INCLUSIONS IN LARGE INGOTS, PRODUCED BY “ENERGOMASHSPETSSTAL”

The quality of large ingots highly depends on the content and distribution of nonmetallic inclusions. In order to produce high-quality ingots we performed out-of-furnace treatment of metal in a ladle furnace and degasser. To estimate inclusion content we used the methods of optical and scanning electron microscopy. The developed technique provides high purity metal. The basic non-metal phase is presented by the oxides of aluminium and complex oxides of $(Al, Ca, Mg, Si)_m O_n$. They are most certainly formed as a result of the process of destruction of heat-resistant lining-up of a furnace and out-of-furnace treatment facilities, however it is possible that some of them are formed in the process of melt deoxidizing and modification.

Keywords: nonmetallic inclusions, large ingot, out-of-furnace treatment, degassing, scanning electron microscopy.

УДК 679.7.025.7

В.И. АЛИМОВ (д-р техн.наук, проф.), О.В. ПУШКИНА

Донецкий национальный технический университет, Донецк

К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ПРОВОЛОЧНОЙ ЗАГОТОВКИ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ ЖЕЛАТЕЛЬНОСТИ

Наиболее полная и информативная оценка общего комплекса свойств проволоки и передельной заготовки, предназначенной для холодной высадки, катанку для которой подвергали различным режимам термообработки, может быть произведена с помощью обобщённого критерия Харрингтона. С помощью этого критерия установлено, что