

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ

На правах рукопису

НІКІТІН СЕРГІЙ БОРИСОВИЧ

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ РАФІНУВАННЯ ПІДШИПНИКОВИХ  
І КОНСТРУКЦІЙНИХ СТАЛЕЙ ЕЛЕКТРОШЛАКОВИМ ПЕРЕПЛАВОМ

спеціальність 05.16.02.-" Металургія чорних металів "

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Дніпропетровск - 1995

Дисертація є рукопис.

Робота виконана у Запорізькій державній інженерній академії Міністерства освіти України.

Науковий керівник:

Г. П. КАГАНОВСЬКИЙ

доктор технічних наук, професор

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор

Е. І. ЦІВІРКО

кандидат технічних наук, доцент

А. П. ГОРОБЕЦЬ

Провідна установа: комбінат "Азовсталь", м. Маріуполь

Захист дисертації відбудеться *22* *06* 1995р. о 12 год.  
на засіданні спеціалізованої Ради к 068.02.01 при Державній  
металургійній академії України за адресою:

320635, м. Дніпропетровськ, 5, ГСП, пр. Гагаріна, 4.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці академії.

Автореферат розіслано *19* *05* 1995р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
кандидат технічних наук,

доцент

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

*[Signature]*  
В. С. Паніотів



## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРІСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Виплавка сталей з мінімально можливим вмістом кисню і оксидних включень, при інших однакових умовах, які визначають надійність і довговічність роботи виробів, виступає важливим завданням якісної металургії. Сьогодні на перший план також виноситься проблема прогнозування фазового складу і властивостей таких включень, виходячи із вимог, які ставляться до кінцевого продукту.

Згідно ГОСТ 801-78, під час поставки підшипникових сталей за замовленням I групи максимальні бали за всіма видами включень обмежені значеннями 2(ДСП) і 1(ЕШП), а вміст  $[O] < 0,002\%$  (змінна 2).

Неодноразові спроби покращити якість і властивості сталей типу ХГС методом ЕШП до цих пір не дали сподіваного результату із-за появи дефектів типу "тріщин" і "відколи".

Значною мірою труднощі вирішення цих проблем пов'язані зі складністю і суперечністю хімізму взаємодії металу зі шлаком і утворення оксидних включень в таких сталях, особливості якого вивчені недостатньо.

Мета роботи. Уточнити закономірності хімічних перетворень комплексного розкислення металу й шлаку  $[Al], [Ca]$  і  $[Si]$  та утворення включень з різною природою при ЕШП підшипникових і конструкційних сталей типу ХГС.

Методика дослідження. Для вирішення поставлених в роботі завдань використано великий фактичний матеріал, застосован ряд сучасних способів фізико-хімічних досліджень і методів аналізу, які забезпечують високу ступінь достовірності та надійності одержаних складних реакцій розкислення й термоди-

намічних моделей, розрахункових та емпіричних залежностей.

При дослідженні складних реакцій застосувували хімічний, металографічний та петрографічний методи аналізу. Вміст кисню у металі визначали за допомогою аналізатора ТС-136 фірми "Леко". Термодинамічні розрахунки проводили на ПЕОМ.

Наукова новизна. Розроблені й досліджені складні реакції розкислення металу і шлаку [Al] і [Si], [Ca] і [Si], [Ca] і [Al], [Al] , [Ca] і [Si]. Уточнені закономірності комплексного розкислення-відновлення й формування базового фазового складу вторинних, третинних і четвертинних оксидних включень в крем'янистих сталях.

З єдиних позицій узагальнені й систематизовані практичні дані за впливом основних металургійних факторів на окислення металу й базовий склад оксидних включень в досліджених сталях.

Розроблені термодинамічні моделі складних реакцій з участю [Al] і [Si], програми їх численного рішення з допомогою ПЕОМ для дослідження хімічних рівноваг у системі метал-шлак. З'ясовано, що у порівнянні з простими складні моделі адекватно описують вплив основних металургійних факторів на поведінку [O] і [Al] в сталях ШХ15-Ш і 30ХГСА-Ш.

Практична цінність і реалізація роботи в промисловості. Розроблені рекомендації по удосконаленню діючих технологій ЕШП досліджених сталей, в тому числі з долегуванням Si, а також методом ЕШП+ ВДП. З участю дисертаанта розроблені й запроваджені на заводі "Дніпроспецсталь" технології ЕШП крем'янистих сталей із застосуванням електродів з невиведеною окалиною, флюсу АНФ-32 пруткового алюмінію з оптимальними питомими витратами, порошка ФС65 на плавках з долегуванням Si, а також сталі 30Х2НВА в кристалізаторі кв.415 мм замість

кв.350мм, що дозволило зменшити брак на 684,51 т, витрату шліфувальних кругів на 246шт. і в 2 рази головну й донну обрізь зливків.

Сумарний річний економічний ефект склав 320743 крб. (у цінах 1990 р.).

Публікація і апробація роботи. За результатами досліджень опубліковано 8 статей. Матеріали дисертації включені до науково-техн. конф. молодих дослідників заводів "Дніпроспецсталь" (1985р.) і "Електросталь" (1986 р.), Всесоюзних науково-техн. конф. "Проблеми й перспективи спец. електрометалургії" (м. Москва, 1986р.) і "Сучасні проблеми електрометалургії сталі" (м. Челябінск, 1990р.).

Особистий внесок дисертанта міститься у розробці й дослідженні складних реакцій та їх термодинамічних моделей, узагальненні і систематизуванні практичних даних та математичною моделюванні рівноваг між металом й флюсом.

Об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, трьох розділів, загальних висновків і додатку. Викладена на 122 сторінках машинописного тексту, вміщує 22 малюнка, 17 таблиць, бібліографію із 130 найменувань і додатка на 35 сторінках.

#### ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

##### 1. Сучасний стан питання і завдання дослідження

Аналіз літературних даних показав, що прості реакції, вибір яких в ролі основних довірливий, не відображають всієї складності й суперечності хімізму комплексного розкислення - відновлення та утворення оксидних включень в досліджуваних сталях.

При ЕШП підшипникових сталей ( $[Si]/[Al]=10$ ) під флюсом АНФ-6 прості реакції розкислення з участю  $[Si]$  або  $[Al]$  не виступають основними, т.я. включення в прокаті представлені

корундом, алюмосилікатами й алюмінатами кальцію, а значить, в дійсності розкислення рідкого металу є не простим, а комплексним.

При ЕШП конструкційних сталей типу ХГС ( $[Si]/[Al] \approx 30$ ) під флюсом АНФ-6 у сортові зливки за допомогою простих реакцій неможливо пояснити основні закономірності Al і Ca відновних процесів (АВП + КВП): спільний перехід  $[O]$ ,  $[Al]$  і  $[Ca]$  в метал із шлаку, а також підвищення забрудненості прокату плівковими і глобулярними включеннями. А саме, відповідно до цих реакцій, із зростанням марочного вмісту  $[Si]$  в сталі розкислювальна здатність  $[Al]$  чи  $[Si]$  повинна підвищуватися, а в дійсності спостерігається інша картина.

При АВП+КВП, інтенсивному протіканню яких сприяє застосування високоосновних глиноземистих флюсів з низькою окисленістю та підвищенні температури шлаку, вирішальну роль у відновленні  $[Al]$  і  $[Ca]$  належить  $[Si]$ . В той же час немає чіткості відносно оптимальних меж коливань вмісту як залишкового  $[Al]$  у вихідному металі, так  $(FeO)$  і  $(SiO_2)$  в стандартних флюсах.

На плавленнях з долегуванням металу Si в процесі ЕШП також вимагає обґрунтування вибору раціонального складу і відношення  $[Si]/[Al]$  в порошкових феросплавах і лігатурах з метою суміщення процесів легування, розкислення та модифікування сталей.

Прийнято вважати, що в умовах ЕШП система метал-шлак на поверхні їх поділу досягає рівноваги або в максимальній мірі наближається до нього. В той же час рівноважна з  $[Al]$  чи  $[Si]$  концентрація (активність)  $[O]$  в металі завжди значно менша, ніж за законом розподілу.

За допомогою простих реакцій складно коректно прогнозу-

вати вплив металургійних факторів на поведінку не тільки [O], але й [Al], а також базовий склад 2, 3 і 4-них оксидних включень до сталі.

Використання ж тільки емпіричного підходу до вибору оптимального варіанту технології ЕМП для злитків масов 4-5т пов'язана із значними затратами основних видів ресурсів.

Цінність теорії взаємних систем полягає в тому, що вона дозволяє розробити складні реакції розкислення з використанням систем  $Fe, Fe^{2+}, Al, Al^{3+}, Si, Si^{4+} // O^{2-}$  і  $Fe, Fe^{2+}, Ca, Ca^{2+}, Al, Al^{3+}, Si, Si^{4+} // O^{2-}$ , які не вивчались ні теоретично, ні експериментально.

До завдань дослідження входило:

- розробити і дослідити складні реакції розкислення шлаку і металу [Al] і [Si], [Ca] і [Si], [Ca] і [Al], [Ca], [Al] і [Si].

- з єдиних позицій узагальнити і систематизувати практичні дані за впливом основних металургійних факторів на окисленість металу і базовий склад оксидних включень в досліджуваних сталях.

- термодинамічно обґрунтувати основні закономірності АВП і КВП, і запропонувати шляхи їх запобігання.

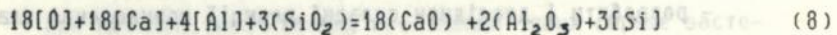
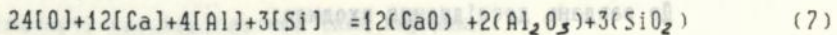
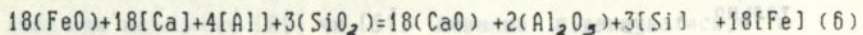
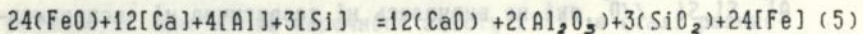
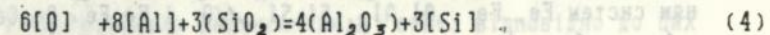
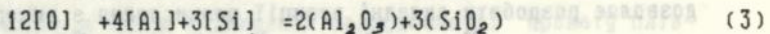
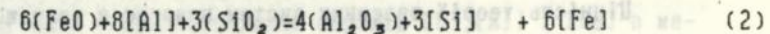
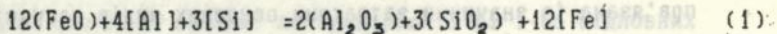
- розробити термодинамічні моделі складних реакцій розкислення з участю Si і Al та їх математичне забезпечення для вивчення хімічних рівноваг у системі метал-шлак за допомогою ПЕОМ.

- оцінити міру адекватності складних термодинамічних моделей реальній картині комплексного розкислення [Al] і [Si] сталі ШХ15-Ш і поведінку [Al] в сталі 30ХГСА-Ш;

- розробити рекомендації, спрямовані на покращення якості і властивостей досліджуваних сталей.

2. Розробка і дослідження складних реакцій розкислення

На основі триангуляції призм складу цих систем отримали і дослідили цілий ряд складних реакцій розкислення шлака і металу, серед яких найбільший практичний інтерес мають наступні:



Ці реакції при температурах ЕШП повинні самовільно проходити до стану рівноваги праворуч, т.я.  $\Delta G < 0$ .

Аналіз констант рівноваги реакцій (1)-(8) свідчить не тільки про складність, але й суперечність впливу  $(\text{SiO}_2)$  і  $[\text{Si}]$  на глибину розкислення сталі. При інших рівних умовах із зростанням масової частки  $(\text{SiO}_2)$  в низькокрем'яземистих флюсах системи  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$  окисленість шлаку і металу як збільшується (реакції з непарними N), так і зменшується (реакції з парними N). Відповідно  $[\text{Si}]$  не тільки підвищує, але й поніжає розкислювальну здатність  $[\text{Al}]$  по відношенню до шлаку і металу. В той же час незалежно від характеру реакції (5) - (8) кальцій збільшує розкислювальну здатність  $[\text{Al}]$ .

Ці залежності змінюються за логарифмічними та експоненціальними законами. При цьому точки перетину кожної пари кривих відповідають оптимальному вмісту  $[\text{Si}]^*$  і  $[\text{Si}]^{**}$  чи  $(\text{SiO}_2)^*$  і  $(\text{SiO}_2)^{**}$  і мінімально можливій концентрації  $[\text{O}]^*$  і  $(\text{FeO})^*$  чи  $[\text{O}]^{**}$  і  $(\text{FeO})^{**}$  та, як наслідок, оптимальним масовим

часткам  $[Al]^*$  і  $[Ca]^*$  при заданій температурі.

Звідси зроблен висновок, що при постійній температурі функції  $[O]=f(SiO_2)$ ,  $[O]=f[Si]$  мають екстремальний характер. Стосовно до ЕШП різних марок крем'янистих сталей оптимальний вміст крем'язему у флюсах системи  $CaO-Al_2O_3-CaF_2$  можна визначити тільки шляхом досліду.

В естремальних умовах установлюється особлива хімічна рівновага, яка характеризується тим, що основними одночасно виступають реакції (1)...(4) або (5)...(8). В той же час при відхиленні від оптимальних значень фактичних концентрацій  $(SiO_2)$  у флюсі в той чи інший бік роль основних будуть виказувати реакції з парними чи непарними номерами.

Проте, в заводських умовах про характер і напрям проходження основних пар реакцій до стану рівноваги і його зсуву в той чи інший бік можна з певністю говорити лише за зміною хімічного складу металу і шлаку на серійних чи дослідних плавках. Справа в тому, що кінцеві результати хімічної взаємодії компонентів, що беруть участь в складних реакціях, визначаються їх активностями, які не залишаються постійними при використанні різних партій електродів і флюсу (навіть однакових марок) та типорозмірів кристалізаторів. Прикладом цього виступають дані таблиці 1.

Характер і напрям зсуву основних пар реакцій насамперед залежить від концентрацій (активностей)  $[Al]$  і  $[O]$  у вихідному металі. Так при ЕШП під флюсом АНФ-32М електрод, в якому вміст цих елементів у 2,0 раза вищий від екстремального значення в зливку, основною була реакція (3), що проходила праворуч. Коли ж застосовували флюс АНФ-6 і електрод із вакуумованого металу, в якому вміст  $[O]=[O]^*$  досягалося при  $[Al]<[Al]^*$ , основною була реакція (4), яка проходила ліворуч.

Таблиця 1.

Вплив технології виплавки вихідного металу на зміну масових часток [Al], [Si] і [O] в сталі X15CG-Ш,З(злиток масов 4 т)

№ виготовл.	Марка	Електрод	Злиток	п/івач елект-флюсу:				
				[Al]	[Si]	[O]		
I	ДСС	АНФ	0,045	0,58	0,0046	0,016	0,57	0,0030
		32М				0,024	0,53	0,0022
						0,025	0,55	0,0026
II	ОЕМК	АНФ	0,011	0,60	0,0023			
		6				0,030	0,51	0,0028

Примітка:чисельник і знаменник-проби з індексами А і Н.

Стає термодинамічно обгрунтованим й те,що,з одного боку,для виробництва прецизійних підшипників на заводі застосовують ЕШП+ВДП,а не ВДП+ЕШП.З іншого,використання електродів із кислої сталі X15,яка вміщує [Si] =0,27-0,42 %, [Al] = 0,005 %, сліди [Ca] і [Mg], супроводжується відновленням Al і Ca із флюсу АНФ-32М в метал злитку за реакціями (6) і (8).

Із реакцій (1) і (3),(2) і (4) слідує,що добавка CaO, понижує активність (SiO<sub>2</sub>) у шлаковому розплаві,сприяє великому зсуву рівноваги першої пари праворуч,а другої -ліворуч. Проте,як показує таблиця, вклад концентрації (CaO) в пониженні вигару [Si] в донній частині першого зливу помітно менше,ніж другого.

Коли основними були реакції (1) і (3),в розкисленні ме-

талу і шлаку одночасно брали участь  $[Al]$  і  $[Si]$ , вигари яких в донній частині першого зливку взаємозв'язані. Так,  $[Al]$ , який найспорідненіший кисню і який міститься в підвищеній кількості у вихідному металі, перешкодив підвищеному вигару  $[Si]$ , незважаючи на низьку активність  $(SiO_2)$  у флюсі АНФ-32М. В процесі накопичення  $(SiO_2)$  у шлаці в ході плавки вигар  $[Si] \rightarrow 0$ , а роль розкислювача шлаку та металу практично виконував тільки  $[Al]$ , що сприяло росту його вигару в головній частині злитку.

Відмінність в ступені окислення  $[Al]$  в пробах прокату з індексами  $N([Al]=[Al]*)$  і  $A([Al]<[Al]*)$  обумовила різницю в окисленості металу донної і головної частини злитку. Проте, слід чекати, що при деяких поєднаннях активностей  $(Al_2O_3)$  і  $(SiO_2)$  в межах марки флюсу вигар  $[Si]$  посилюється настільки, що може здійснювати захисну дію по відношенню до  $[Al]$ . В результаті в донній частині злитку зменшується як вигар  $[Al]$ , так і розкисленість металу і, як наслідок, концентрації  $[O] > [O]*$  досягаються при  $[Al]>[Al]*$ .

Отже, при технології ЕШП, яка базується на застосуванні вихідного металу з підвищеним в міру вмістом  $[Al]$  і  $[O]$ , ступінь рафінування визначається зміною концентрації  $[Al]$  за висотою злитку. Аналогічно до сталі електродугової виплавки функція  $[O]=f([Al])$  має екстремальний характер з практично однаковими координатами екстремуму. Згідно реакцій (7) і (3), базовий фазовий склад 2 і 3-них вклучень у прокаті повинен коливатися від алумінатів  $Ca$  і корунду  $([Al]>[Al]*)$ .

Коли основними служили реакції (2) і (4), що протікали ліворуч, то ні  $[Al]$ , ні  $[Si]$  не брали участі в розкисленні шлаку і металу. Пригар  $[Al]$  супроводжувався підвищенням окисленості металу ЕШП у порівнянні з вихідним, і причиною цього є

глинозем шлаку. Відмінність в ступені відновлення  $[Al]$  в пробах прокату з індексами  $N([Al] > [Al]_*)$  і  $A([Al] = [Al]_*)$  привело до різниці в окисленості металу донної і головної частин зливку.

Як видно із табл. 1, для обох варіантів ЕШП функція  $[O] = f([Al])$  також має екстремальний характер. Проте, тут це явище пов'язане зі ступенем зсуву рівноваги реакцій (3) і (4) праворуч і ліворуч в процесі ЕШП.

Для оцінки значення  $Fe$  у відновленні  $Al$ , який визначає окисленість шлаку і металу при АВП, провели ЕШП сталі ШХ15СГ серійної виплавки в кристалізаторі кр. 100 мм в атмосфері аргону. В ролі флюсу, що відповідає складу АНФ-6, застосовували механічні суміші із хімічно чистих  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  і  $CaF_2$ , що містять сліди  $(FeO)$  і  $(SiO_2)$ .

Визначили, що в кінцевому шлаці приріст  $(SiO_2)$  майже на порядок більший  $(FeO)$ , а в донній частині зливку пригар  $[Al]$  у 2 рази вищий від приросту  $[O]$ . Значить, з одного боку, вклад  $Fe$  у відновлення  $Al$  суттєво менший  $[Si]$ , що досить закономірно, якщо врахувати відмінність в спорідненості до кисню у цих елементів. З іншого, як слідє із реакції (2), вклад  $Fe$  в АВП тим більший, чим менший  $(FeO)$  і вищий  $(Al_2O_3)$  у флюсі, та більша температура шлаку. Це є однією із причин того, що флюси марок типу АН-29 і АН-295, вміщуючих від 40 до 60 %  $Al_2O_3$ , не знайшли застосування на заводі.

Одержані дані свідчать й про те, що при АВП порушується закон розподілу кисню між металом і шлаком. Так, згідно цього закону, чим нижча активність чи вміст  $(FeO)$  у флюсі, тим меншою повинна бути окисленість сталі, а в дійсності спостерігаємо протилежне.

У відповідності з термодинамікою реакцій (2) і (4) це

закономірно:  $(FeO)$ , що утворюється в результаті реакції, і свідо-  
домо введений до флюсу в оптимальній кількості, нерівноцінні  
з точки зору досягнення концентрації  $[O]$ \* при заданій темпе-  
ратурі. Це підтверджується практикою ВДП сталей із застосу-  
ванням мікродобавок флюсу АНФ-28 з  $(FeO) \leq 1,0 \%$ , а також при-  
садкою окалини (на  $0,8-1,0\% FeO$ ) в тигель-ковш при ЕШП ста-  
лей СП і 370 в листові зливки.

В той же час при виробництві сортових злиwkів не  
приділяється належної уваги оптимізації окисленості флюсу  
АНФ-6. Обмеження в ТУ тільки верхньої межі  $(FeO) \leq 0,5 \%$  приво-  
дить до того, що в промислових партіях флюсу, які надходять  
на завод, фактичний вміст  $(FeO) \leq 0,3 \%$ .

ЕШП конструкційних сталей типу ХГС в сортові зливки зді-  
йснюється з використанням вихідного металу серійної виплавки  
і флюсу АНФ-6, в результаті чого рівновага реакцій (2) і (4)  
зрушується ліворуч, супроводжуючись підвищенням окисленості  
металу і появою дефектів типу "тріщини" і "відколи".

Розрахунки свідчать, що при  $1600^\circ C$  вихідної сталі 30ХГСА  
( $[Al] = 0,02-0,03 \%$ ) відношення  $a_{Si} / a_{Fe}$  в 4-4,5 рази більше  
порівняно зі сталлю ШХ15СГ з вмістом  $[Al] = 0,05-0,06\%$ , при яко-  
му забезпечувалась найкраща частота за оксидним включенням в  
електрошлаковому металі, коли також застосовували АНФ-6. Одна-  
кові ж значення  $a_{Si} / a_{Fe}$  спостерігаються, коли в сталі 30ХГСА  
масові долі  $[Al] = 0,097-0,110 \%$ .

Для надійного подавлення АВП при ЕШП сталей типу ХГС  
запропонували застосувати вихідний метал або з вмістом  $[Al] =$   
 $0,08-0,10\%$  і флюс АНФ-32, або електроди із металу серійної  
виплавки з невведеною окалиною, флюс АНФ-32 і прутковий Al з  
оптимальним питомим розходом, визначений шляхом досліду для  
кожного типорозміру кристалізатора. Згідно реакцій (8) і (4),

базовий фазовий склад 2-3-них включень в прокаті повинен бути представлений алюмінатами Са і корундом.

Оскільки понижені температури шлаку сприяють зниженню як масових часток [O] в зливках, так і продуктивності електрошлакових установок необхідно перевести переплав таких сталей із кристалізаторів кр.300 мм в кв.415 або 565 мм.

Аналогічний підхід доцільно використовувати і при удосконаленні технології ЕШП інших марок сталей з підвищеною "марочною" активністю [Si], що реалізовано нами стосовно сталі 30Х2НВА.

Згідно стехіометрії реакції (4), при АВП співвідношення атомів [Al]/[O] відповідає складу  $Al_4O_3$  (або  $2AlO \cdot Al_2O_3$ ), а значить, розчинений кисень в рідкому металі знаходиться не стільки в атомарній, скільки в субоксидній (зв'язаній) формі. На користь цього свідчить і те, що в сталі 30ХГСА-Ш, виплавлений під флюсом АНФ-6, з одного боку, 3-ні включення подані нестехіометричним глиноземом, який порівняно з корундом має округлу форму. З іншого, як установила В.П.Пірижкова, основу 4-них (плівкових) включень складають субоксиди Al та продукти реакції  $Al_4O_3 \rightarrow 2Al + Al_2O_3$ .

Звідси стає очевидною принципова відмінність запропонованої нами технології ЕШП сталі 30ХГСА від традиційної, основаної на приміненні або вихідного металу з пониженою концентрацією [Al] та [N], або мікродобавок [Ti] для переведення [N] в менш шкідливе сполучення TiN.

Можливо припустити, що при ЕШП+ВДП нестехіометрична природа включень в сталі ШХ15-Ш є найбільш прийнятною з точки зору глибокого розкислення рідкого металу ( $[O] < 0,002\%$ ) при ВДП. В цьому випадку рафінування сталі повинно відбуватися за рахунок не тільки розкислення [C], але і сублимації з подаль-

шим виведенням у вакуумі субоксидів Al за дефектами литої структури електрода, які "помножуються" при температурах перепалення сталі.

Згідно реакції (8), при АВП+КВП співвідношення атомів [Al]/[O] та [Ca]/[O] в рідкому металі відповідає складу  $Al_4O_3$  і  $Ca_6O_5$  (або  $4CaO \cdot Ca_2O$ ), який порівняно з CaO має незначний дефіцит кисню. Тому порівняно з АВП вмістом Fe в КВП можна знехтувати.

До такого ж висновку можна прийти, якщо врахувати істотну відмінність в термодинамічній міцності оксидів Ca і Al, що, в свою чергу, визначає різний вклад [Si] у відновленні Ca та Al із шлака. Це підтверджується і тим, що при ЕШП підшипникових сталей під флюсом АН-29 в зливках вміст [Ca] достатньо менший Al.

При ЕШП низькокрем'янистих сталей під флюсом типу АН-29 в алюмінатних глобулях знаходяться корольки [Si], але відсутні силікати, хоча в кінцевих шлаках міститься не менше  $5ZSiO_2$ . Проте цим фактам, добре узгодженим з реакцією (8), яка протікала ліворуч при температурах ЕШП, дослідники не змогли дати коректного пояснення.

Згідно нашим дослідженням, такі глобулі в сталі 30ХГСА-Ш представлені фазами не тільки постійного, але й змінного складу - нестехіометричним алюмінатом Ca, утвореного за тим же механізмом, що і нестехіометричний глинозем, але за спільною участю оксидів і субоксидів Al та Ca під час охолодження рідкого металу до температури ліквідус.

У відповідності з термодинамікою реакцій (6) і (8), добре узгодженій з практичними даними, при АВП+КВП росту окисленості і забрудненості сталі глобулярними вклученнями сприяють: низькі залишкові концентрації [Al], [O], [Ca] і

підвищена активність [Si] у вихідному металі; застосування електродів з повністю виведеною окалиною; понижені масові частки  $(\text{FeO})$ ,  $(\text{SiO}_2)$  і  $(\text{CaF}_2)$  у флюсі, високі температури шлаку; слабоокислювальна атмосфера, а також підвищені питомі присадки порошка ФС65 на плавках з долегуванням Si.

На основі викладеного можна зробити дуже важливі практичні висновки.

По-перше, великі глобулярні включення, які виявляються при здавальному контролі, свідчать про підвищену не тільки окисленість, але і забрудненість металу плівковими включеннями, які понижують властивості сталі. Це добре узгоджується з поглядами М.І. Гасика, згідно з якими "досліджувані глобулярні включення, за якими, чим чистіший метал, тим вище експлуатаційна стійкість підшипників, скоріше наслідок, а не головна причина підвищення властивостей сталі".

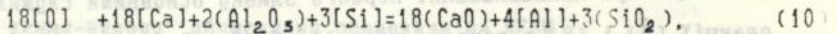
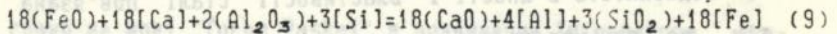
По-друге, при інших однакових умовах на серійних плавках підшипникових сталей не тільки в ДСП, але і при ЕШП температурні (електричні) режими мають велике значення для одержання прокату зі зниженими балами за глобулярним включенням.

Для суттєвого покращення та стабілізації якості підшипникових сталей ЕШП необхідно оптимізувати і збалансувати концентрації всіх компонентів, що беруть участь в реакціях (б) і (в), і ЕШП проводити при знижених температурах шлакової ванни.

У цьому відношенні вартими уваги є дані, отримані при ЕШП сталі ШХ15 під флюсом АНФ-32 в кристалізаторі кв. 415мм з використанням пруткового алюмінія в різних питомих кількостях (від 0,4 до 1,2кг/т). Установили, що залежність середнього максимального балу за глобулярним і оксидним включенням від питомої витрати Al має екстремальний характер. При цьому найменші бали (0,88 і 0,94) спостерігаються при питомій витраті

Al=0,8-0,9кг/т сталі.

Це закономірно, якщо взяти до уваги, що при питомих витратах Al менше (0,4-0,5) і більше (1,0-1,2 кг/т) оптимальної кількості основними є реакції (6), (8) і



що протікають ліворуч і праворуч при температурах ЕШП. Це підтверджується й даними зміни хімічного складу флюсу АНФ-32 у процесі ЕШП.

Технологію ЕШП із застосуванням пруткового Al в кількості 1,0-1,2 кг/т сталі необхідно випробувати при дуплекс процесі ЕШП+ВДП, т.я. в цьому випадку треба очікувати більш низького вмісту не тільки [O], але і [S] і [N] в металі ВДП.

В той же час на серійних плавках доцільніше замість дифузійного застосовувати осадочне комплексне розкислення металічної ванни шляхом безперервних присадок порошків феросплавів, хімічний склад і питома витрата яких повинна забезпечувати не тільки подавлення АВП+КВП, але й мінімальну окисленість сталі ЕШП за заданою температурою.

У цьому відношенні показовими є дані, отримані на плавках сталі 18Х2Н4МА ([Si]=0,18%, [Al]=0,27%, [O]=0,0042 %) під флюсом АНФ-6 у кристалізаторі кв.415мм з додаванням порошків ФС65 і СК20 із розрахунку отримання в зливку 0,37% [Si] без урахування вигару (табл.2).

Таблиця 2.

Вплив марки порошкового феросплаву на якість та ударну в'язкість сталі 18Х2Н4МА-Ш.

Марка :	;	;	;	Ударна в'язкість, кгс.м/см <sup>2</sup> при -70°С
ферос-:	[N],	[O],	НВ,	----
плаву :	%	%	бал :	повздожні ; поперечні

ФС65	0,010	0,0032	2,12	13,1-13,8	6,2-6,3
СК20	0,014	0,0026	1,62	12,7-14,2	8,4-11,6

Відмінність в якості і властивості сталі пов'язана з тим, що при наплавлюванні першого зливку основними служили реакції (6) і (8), а другого - реакції (5) і (7), що протікали ліворуч та праворуч при температурах ЕШП. Як наслідок, при однаковій формі оксидних включень метал першого зливку забруднен плівковими включеннями, які відповідні за зменшення ударній в'язкості.

### 3. Математичне моделювання хімічних рівноваг між металом

флясом

Об'єктами порівняльного дослідження були прості і складні моделі:

$$[Zn]_1 = \frac{1 \quad 1 \quad j_{(Al_2O_3)}^{1/3} \cdot X_{(Al_2O_3)}^{1/3}}{K_{Al}^{1/3} \cdot f_{[O]} \quad f_{[Al]}^{2/3} \cdot [Z Al]^{2/3}} \quad (11)$$

$$[Zn]_2 = \frac{1 \quad 1 \quad j_{(SiO_2)}^{1/2} \cdot X_{(SiO_2)}^{1/2}}{K_{Si}^{1/2} \cdot f_{[O]} \quad f_{[Si]}^{1/2} \cdot [Z Si]^{1/2}} \quad (12)$$

$$[Zn]_3 = \frac{1 \quad 1 \quad j_{(Al_2O_3)}^{1/6} \cdot X_{(Al_2O_3)}^{1/6} \cdot j_{(SiO_2)}^{1/4} \cdot X_{(SiO_2)}^{1/4}}{K_{Al}^{1/6} \cdot K_{Si}^{1/4} \cdot f_{[O]} \quad f_{[Al]}^{1/3} \cdot [Z Al]^{1/3} \cdot j_{[Si]}^{1/4} \cdot [Z Si]^{1/4}} \quad (13)$$

$$[Zn]_4 = \frac{1/2 \quad 2/3 \quad 2/3 \quad 1/2 \quad 1/2}{K_{Si} \quad 1 \quad j_{(Al_2O_3)}^{2/3} \cdot X_{(Al_2O_3)}^{2/3} \cdot f_{[Si]}^{1/2} \cdot [Z Si]^{1/2}} \quad (14)$$

$$[Zn]_4 = \frac{2/3 \quad 4/3 \quad 4/3 \quad 1/2 \quad 1/2}{K_{Al} \quad f_{[O]} \quad f_{[Al]}^{4/3} \cdot [Z Al]^{4/3} \cdot j_{(SiO_2)}^{1/2} \cdot X_{(SiO_2)}^{1/2}}$$

Розрахунки активностей компонентів металу й шлаку проводили з використанням рівнянь К.Вагнера, В.А.Кожеурова і А.П.Пономаренка.

Для реалізації обчислювального алгоритму розробили програму на мові "Turbo Paskal" з розвиненим інтерфейсом "введення-виводу"; обчислення проводили на ПЕОМ.

Вихідними даними служили: сталь ШХ15 складу, %: 1,0C ; 0,3 Mn; 1,47Cr з варіюванням концентрацій [Si] від 0,17 до 0,37% з інтервалом 0,1% і [Al] від 0,015 до 0,030% із змінним інтервалом; флюси АНФ-6 і S2015 складу, %: 28Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5CaO; 0,25MgO і 33Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 33CaO, 3MgO, решта CaF<sub>2</sub> з варіюванням (SiO<sub>2</sub>) від 0,5 до 4,5% із змінним шагом і (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) від 23 до 33% із шагом 5% (замість CaF<sub>2</sub>); електропічний білий шлак складу, %: 12Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 20 SiO<sub>2</sub>, 55CaO, 12MgO, решта CaF<sub>2</sub>.

Температуру варіювали від 1550 °C до 1675 °C із шагом 25 і 10 °C. Спочатку вивчили вплив методичних факторів на адекватність моделей (13) і (14).

Виявилось, що вплив постійних в найчастіше застосовуваних рівняннях  $\lg K_{de}$  і  $\lg K_S$ ; на величини  $[O]_3$  і  $[O]_4$  може досягати 30 і більше відсотків. В той же час для концентрацій  $[O]_3$  ця різниця знаходиться в межах абсолютних допустимих розходжень при визначеннях  $[O]$  на установці фірми "Бальцерс". Тому при подальшому аналізі результатів моделювання використовували рівняння  $\lg K_{de} = 64900/T - 20,41$  і  $\lg K_S = 30720 - 11,76$ , що дозволяють отримувати середньо-арифметичне значення  $[O]$  при заданій температурі.

При інших однакових умовах прогнозований вміст  $[O]$  в сталі залежить від характеру моделі, прийнятої для розрахунку за основу; при використанні моделі (13) він більший чи менший у порівнянні з моделями (11) або (12), що не узгоджується з

традиційними поглядами.

Протягом всього інтервалу досліджених температур масові частки  $[O]_z$  практично співпадають за абсолютною величиною з фактичними (0,0015-0,0040 %), що існують в промислових сталях  $\text{X15-}\text{M}$ . Проте, в залежності від методики розрахунку активностей оксидів у флюсі співпадання даних досягається при різних температурних інтервалах: 1550...1625 $^{\circ}\text{C}$  (рівняння А.Г.Пономаренко) і 1600...1660 $^{\circ}\text{C}$  (рівняння В.А.Кожурова).

У зв'язку з цим виникла необхідність у проведенні додаткових розрахунків з використанням білого шлаку, для визначення активностей оксидів, в яких застосовували рівняння А.Г.Пономаренко. Виявили, що при 1550...1610 $^{\circ}\text{C}$  концентрації  $[O]_z$  також співпадають з фактичними масовими частками  $[O]=0,0021-0,0050\%$ , які спостерігалися в сталі  $\text{X15}$  електродугової виплавки. Більше того, порівняння даних розрахунків з результатами ранжировки плавок за вмістом  $[O]$  (24% - 0,0021... 0,0030%, 61%-0,0031...0,0040% і 15%-0,0041...0,0050%), виконаної "УкрНДІспецсталлю", показало, що 75% від загальної кількості проконтрольованих плавок (41) мали порушення по температурному режиму (1585-1610 $^{\circ}\text{C}$ ).

Показаво й те, що для сталей  $\text{X15}$  і  $\text{X15-}\text{M}$  однаковий вміст  $[O]=0,0022-0,0032\%$ , розрахований із застосуванням рівнянь А.Г.Пономаренка, досягається при 1550-1580 і 1575-1600 $^{\circ}\text{C}$ , які відповідають експериментально вимірними для рідкого металу й шлаку. Інакше кажучи, у співпаданні розрахункових і фактичних даних за вмістом  $[O]$  і температури шлаку найважливішою є точність моделі не тільки розкислення, але й будови розплавленого флюсу.

Таким чином, модель (13) адекватна реальній картині розкислення сталі  $\text{X15-}\text{M}$ , а значить, з високою для практики точ-

ністю дозволяє прогнозувати вплив металургійних факторів на поведінку [O] у зливку.

Згідно результатів моделювання, порівняно з іншими досліджуваними змінними факторами вирішальний вклад в окисленість сталі не тільки електродугової, але й електрошлакової виплавки вносить температура металу й шлаку. При цьому підтверджуються заводські дані про те, що за розкислювальною здатністю флюс АНФ-6 не поступається флюсу АНФ-32М, який, проте, має кращу десульфуровану здатність.

Не тільки в ДСП, але й при ЕШП про порушення температурного (електричного) режиму на плавках, які мають випадки за глобулярним включенням, можна впевнено судити по вмісту [O] у прокаті. Це важливо ще й тому, що на відміну від ДСП при діючій технології ЕШП сталей, температура шлакової ванни не контролюється термопарою занурення.

Для отримання масових часток  $[O] < 0,002\%$  у зливку необхідно проводити ЕШП сталі ШХ15 під флюсом АНФ-6 або АНФ-32М, що містять 2-3%  $SiO_2$ , при температурах шлаку не більше  $1550^\circ C$  з використанням вихідного металу, в якому концентрація залишкового [Al] в 1,5...2,0 рази вища оптимального значення у зливку. Такі умови створюються при ЕШП сталі ШХ15 під флюсом АНФ-6 у кристалізаторі кв. 565 мм під час виведення усадочної раковини при наплавлюванні 5-тонного зливку, в результаті чого масова частка [O] знижується до 0,0020-0,0017% (дані ЗКО).

Шляхом порівняння рівноважних і фактичних концентрацій [O] і (FeO) визначили що при ЕШП сталі ШХ15 під флюсом АНФ-6 розкислювальна здатність шлаку одночасно контролюється як реакціями (1) і (3), так і константою розподілу кисню між металом і шлаком.

Адекватність моделі (13) реальній картині розкислення

сталі дозволяє зробити висновок, що при діючій технології ЕШП:

-система метал-шлак не тільки на поверхні їх поділу, але й в глибинних шарах досягає хімічної рівноваги;

-у металічній ванні практично весь кисень знаходиться в розчиненому стані;

-розкислення металу контролюється не стільки кінетичними (виведенням вихідних включень із рідкого металу і розчиненням їх у високоосновному глиноземистому шлаці з низьким окисненням), скільки термодинамічними (хімічним складом металу й шлаку, а також температурою) факторами.

Виявили, що порівняно з простими складна модель (14) також дозволяє точніше прогнозувати вплив основних металургійних факторів на поведінку [Al] у сталі 30ХГСА-Ш. До речі, на ступінь відновлення [Al] істотно впливає не тільки температура, але й коливання вмісту оксидів Fe, Si і Al у межах марки флюсу АНФ-6.

### ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблені й досліджені складні реакції розкислення шлаку й металу [Al] і [Si], [Ca] і [Si], [Ca] і [Al], [Al], [Ca] і [Si], вибір яких в ролі основних перш за все визначається вмістом залишкового [Al] у вихідному металі і маркою (складом) застосовуваного флюсу.

2. З єдиних позицій узагальнені й систематизовані практичні дані по впливу основних металургійних факторів на поведінку [O], [Al], [Si] і [Ca], базовий фазовий склад оксидних включень, якість та властивість сталей при розкислювальному й відновлювальному варіантах ЕШП.

3. Констатовано, що характер та напрям зсуву основних пар реакцій можна коректно прогнозувати як за результатами змін хімічного складу металу й шлаку у процесі ЕШП, так за базовим

фазовим складом глобулярних та дрібних оксидних включень у прокаті.

4. В ізотермічних умовах ( $\text{FeO}$ ) і ( $\text{SiO}_2$ ),  $[\text{O}]$ ,  $[\text{Al}]$  і  $[\text{Ca}]$ , які утворюються в шлаці й зливку в результаті складних реакцій, і які свідомо вводять до вихідного флюсу й металу в оптимальних кількостях, нерівнозначні з точки зору глибини розкислення, базового фазового складу включень, якості й властивостей сталі.

5. Виявили, що як при підвищенні ( $0,045 \dots 0,060\%$ ), так і змінному ( $0,010 \dots 0,044\%$ ) вмісту  $[\text{Al}]$  у вихідному металі у сталі  $\text{X15CG-III}$  функція  $[\text{O}]-f([\text{Al}])$  має екстремальний характер. При цьому координати екстремуму практично однакові й відповідають концентраціям  $[\text{Al}]=0,025\%$  і  $[\text{O}]=0,0021\%$  (зливков масою 4т).

6. Установили, що при ЕШП сталі  $\text{X15}$  під флюсом АНФ-32 у кристалізатор кв. 415мм залежність середнього максимального балу за глобулярними і оксидним включенням від питомої витрати пруткового алюмінію також має екстремальний характер. Найменша забрудненість металу такими включеннями досягається при питомій витраті алюмінію  $0,8-0,9$  кг/т сталі.

7. При ЕШП сталі  $30\text{XGCA}$  під флюсом АНФ-6 АВП протікає спільно з КВП і, як наслідок, в прокаті з'являються не тільки плівкові, але й великі глобулярні включення. При цьому окисленість металу і шлаку визначається тільки АВП і не дотримується закон розподілу кисню.

8. Експериментально установили, що навідміну від  $\text{X15CG-III}$  в сталі  $30\text{XGCA-III}$  великі глобулярні і дрібні включення характеризуються фазами не тільки постійного, але й змінного складу - нестехіометричним алюмінатом  $\text{Ca}$  та глиноземом. Запропоували механізм утворення таких включень.

9. Термодинамічно обґрунтували, що базовий фазовий склад півкових включень, що відповідають за появу відколів у сталях типу 30ХГСА-Ш, представлений не нітридами, а субоксидами алюмінія і продуктами їх розпаду.

10. Розробили термодинамічні моделі складних реакцій з участю алюмінію й кремнію, програми їх чисельного рішення за допомогою ПЕОМ відносно  $[O]$ ,  $[Al]$ ,  $[O]^*$  і  $(SiO_2)^*$  й показали, що складні моделі адекватно відображають вплив основних металургійних факторів на поведінку  $[O]$  і  $[Al]$  у сталях ШХ15-Ш і 30ХГСА-Ш.

11. Вироблено рекомендації по удосконаленню діючих технологій ЕШП досліджених сталей, в тому числі з долегуванням Si, а також методом ЕШП+ВДП. З участю дисертанта розроблено і запроваджено на заводі "Дніпроспецсталь" технології ЕШП крем'янистих сталей із застосуванням електродів з невиведеною окалиною, флюсу АНФ-32 і пруткового алюмінію з оптимальними витратами, порошку ФС65 на плавках з долегуванням Si, а також сталі 30Х2НВА в кристалізаторі кв. 415мм замість кв. 350мм, що дозволили зменшити брак на 684,51т, розхід шліфувальних кругів на 246 шт. і в 2 рази головну і донну обрізь зливків.

Сумарний річний економічний ефект 320743 крб. (в цінах 1990р.).

Основні положення дисертації опубліковані в роботах:

1. Никитин С.Б., Габуев Ю.Г. Термодинамическая модель комплексного раскисления сталей алюминием и кремнием // Проблемы специальной электрометаллургии. - 1988. - №2. - с. 5-9

2. Никитин С.Б., Долотов В.В. Влияние различных металлургических факторов на поведение кислорода при ЭШП стали ШХ15 // Там же. - 1988. - №4. - с. 8-12

3. Никитин С.Б., Долотов В.В. Термодинамическая модель окисле-

ния-восстановления алюминия при ЭМП сталей, легированных кремнием // Там же. - 1990. - №1. - с. 6-11

4. Никитин С. Б., Долотов В. В. Прогнозирование минимального содержания кислорода при ЭМП низколегированных сталей // Там же. - 1990. - №2. - с. 5-10

5. Особенности химических превращений при образовании глобулярных включений в кремнистых сталях / С. Б. Никитин, Г. П. Кагановский, В. П. Пирожкова, А. В. Шайворонок // Там же. - 1992. - №3. - с. 6-12

6. Никитин С. Б., Вохмянин А. Н., Кагановский Г. П. Математическое моделирование химических равновесий при раскислении стали X15-Ш // Там же. - 1993. - №4. - с. 12-22

7. Опыт долегирования и модифицирования расплавов в процессе ЭМП / А. И. Хитрик, В. А. Шевченко, Н. Р. Литвинова, С. Б. Никитин // Проблемы и перспективы спецэлектрометаллургии. Электрошлаковый переплав. - М.: Черметинформация, 1989. - с. 111-114

8. Влияние технологии выплавки исходного металла на качество стали X15CG-Ш / С. Б. Никитин, Г. П. Кагановский, В. Г. Габуев, А. В. Шайворонок // Современные проблемы электрометаллургии стали. Тезисы докладов VII научной конференции. - Челябинск: Ротопринт Челяб. госуниверситета, 1990. - с. 26.

Nikitin S. B. Special features research of bearing and constructional steels refining by electroslag remelting.

The dissertation on competition the degree award of the doctor technical science on speciality 05.16.02 - metallurgy of ferrous metals, State metallurgical Academy of Ukraine, Dnepropetrovsk, 1995.

The complex reactions and thermodynamic models are defended as they let to determine the conformities of influ-

11181141

ence on metallurgical factors and the state of [O],[Al],[Ca],[Si] and basic phase compound oxid engaging in silicon-steel under deoxidization and reduction variants ESR. It was established by means of models and mathematically that complex reactions adequate reflect the influence of metallurgical factors on state of [O] and [Al] in steel X15- and 30XGCA-. The recommendations on improving of working technology are worked out part of them are introduced into production.

Никитин С.Б. Исследование особенностей рафинирования подшипниковых и конструкционных сталей электрошлаковым переплавом

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.02 - металлургия черных металлов, Государственная металлургическая академия Украины, Днепропетровск, 1995г.

Защищаются сложные реакции раскисления и термодинамические модели, позволившие уточнить закономерности влияния металлургических факторов на поведение [O],[Al],[Ca],[Si] и базовый фазовый состав оксидных включений в кремнистых сталях при раскислительном и восстановительном вариантах ЭШП. Математическим моделированием установлено, что сложные реакции адекватно отражают влияние металлургических факторов на поведение [O] и [Al] в сталях X-15- и 30XGCA-. Выработаны рекомендации по совершенствованию действующих технологий, часть из которых внедрено в производство.

Ключеві слова: кисень, включення, реакція, модель, металургійні та методичні фактори.

*С.Н. Шиница*

---

Подписано к печати 15.03.95. Заказ № 171.  
Объем 1 п. л. Формат 60x80/16. Тираж 100 экз.

-----  
Комбинат "Запорожсталь". Коп. -множ. бюро.  
330008 г. Запорожье, Южное шоссе 72.

111+81111

AB 32.534