

УДК 621.746.58

О.Н.Ямпольский (асп., каф. СиС), Э.Ю.Колпишон, д.т.н., проф.

ГАЗОВЫЕ ПУЗЫРИ КАК ОДНА ИЗ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИН ДЕФЕКТОВ В ВАКУУМИРОВАННОЙ СТАЛИ

В поковках из крупных слитков стали, раскисленной углеродом в вакууме, встречаются дефекты, представляющие собой трещины по границам кристаллитов, сопровождающиеся шпинелями типа $MnO(Cr_2O_3, V_2O_{3(5)})$ и в некоторых случаях FeO . Основная часть оксидной фазы бездефектного металла приходится на глиноземную шпинель ($AlO \cdot Al_2O_3$), корунд и низкотемпературный кварц. Часть поверхности трещин имеет так называемый “ступенчатый” рельеф, характерный для металла, затвердевающего в присутствии газов [1]. Кое-где наблюдается сглаженная поверхность с мелкими карбидами.

Наличие шпинелей на межкристаллитных трещинах в поковках из стали 26ХНЗМ2ФА может быть объяснено взаимодействием свободной поверхности металла, образовавшейся при кристаллизации, с атмосферой, состоящей из CO и CO_2 . В связи с этим, на ОАО “Ижорские заводы” совместно с СПбГПУ была проведена работа, направленная на изучение образования и влияния газовых пузырей на дефекты крупных поковок.

Как известно, при обычном кипении металла образуются пузырьки газа, на 80-90% состоящие из CO [2]. Была проведена серия расчетов, учитывающая равновесие в системе $CO-CO_2$, а также термодинамическую возможность окисления элементов, составляющих поверхность трещины (Cr, Mn, Fe) по 9 реакциям. Результаты расчета энергии Гиббса (ΔG_T) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамическая возможность окисления элементов, составляющих поверхность трещины (Cr, Mn, Fe)

Реакция	Знак перед $\Delta G_T=f(T, ^\circ C)$, температура, $^\circ C$								
	300	542	600	673	876	900	964	1200	1500
$(2/3)Cr+CO=Cr_2O_3+C$ (1)	-	-	-	-	-	-	-	-	+
$Fe+CO=FeO+C$ (2)	-	-	-	-	0	+	+	+	+
$Mn+CO=MnO+C$ (3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$(2/3)Cr+CO_2=Cr_2O_3+CO$ (4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Fe+CO_2=FeO+CO$ (5)	+	0	-	-	-	-	-	-	-
$Mn+CO_2=MnO+CO$ (6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$(2/3)Cr+CO_2=Cr_2O_3+C$ (7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Fe+CO_2=FeO+C$ (8)	-	-	-	-	-	-	0	+	+
$Mn+CO_2=MnO+C$ (9)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

В таблице 673 $^\circ C$ соответствует 50% CO в системе $CO-CO_2$, а цвета ячеек соответственно показывают, что:

Недостаточно газа для реакции	Реакция не идет по кинетическим причинам
-------------------------------	--

Таким образом, существование вюстита при температуре выше 673 $^\circ C$ невозможно, а при температуре 673 $^\circ C$ или ниже весьма вероятно по реакции: $Fe+CO_2=FeO+C$. Скорость реакции ограничивается кинетическими причинами. Образование оксидов хрома и марганца в данных условиях по реакциям (1) и (3) вероятно на всем протяжении интервала

затвердевания и охлаждения стали до температуры 673°C, а по реакциям (4), (6), (7), (9) и в интервале 550-673°C. Таким образом, образование шпинелей MnO-Cr₂O₃ и, соответственно, MnO-Cr₂O₃-V₂O₅ и FeO с различным содержанием основных элементов является термодинамически вероятным на поверхности изучаемого дефекта. Особенно этот эффект ярко выражен при длительной выдержке при температурах копежа. Существование карбидов на свободных поверхностях объясняется образованием в процессе охлаждения свободного углерода по реакции Белла-Будуара: 2CO_(г)+C_(т)+CO_{2(г)}.

Второй частью этой работы является полуэмпирический расчет давления газов в пузырьках на разных глубинах в опытном 15 кг слитке и промышленном слитке 142 т из стали 26ХНЗМ2ФА (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав слитков из стали 26ХНЗМ2ФА, %

Масса слитка	C	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Si	V	Cu	O	Al
15 кг	0,33	0,66	0,015	0,028	1,61	3,13	0,52	0,10	0,20	0,09	87... 170·10 ⁻⁴	0,008
142 т	0,25	0,25	0,005	0,004	1,50	3,00	0,50	0,07	0,17	0,13	50... 80·10 ⁻⁴	0,001

Расчет ведется по известной формуле [3] из условий образования пузыря, с учетом реального содержания азота и водорода, т.е. общее давление на зарождающийся пузырь должно быть меньше давления газов в пузыре:

$$P_{CO} + P_{H_2} + P_{N_2} > P_{AT} + \rho gh + \rho_{шл} gh_{шл} + (2\sigma / r)$$

$$P_{CO} + P_{H_2} + P_{N_2} = P_{газов}$$

$$P_{AT} + \rho gh + \rho_{шл} gh_{шл} + (2\sigma / r) = P_{общ}$$

$$\frac{P_{газов}}{P_{общ}} > 1, \quad \text{- условие начала кипения}$$

где P_{CO} – равновесное давление монооксида углерода; P_{H_2} – равновесное давление водорода; P_{N_2} – равновесное давление азота; P_{AT} – атмосферное давление; ρgh – гидростатическое давление металла; $\rho_{шл} gh_{шл}$ – гидростатическое давление шлака; $2\sigma/r$ – капиллярное давление.

Поверхностное натяжение рассчитывается по упрощенной формуле Шишковского. Формула применима для жидких сталей и чугуна. Ограничения применения по концентрации кислорода и серы 0,05 и 0,1% соответственно [3].

$$\sigma = \sigma_{Fe} - 2000 \lg \sum_i F_i x_i$$

где i – элементы: Fe, C, Mn, Si, S, P и др.; σ_{Fe} , σ – поверхностное натяжение жидкого железа и изучаемого расплава соответственно; F – параметр, характеризующий капиллярную активность растворенного вещества; x – мольная доля растворенного вещества.

Расчет давления CO ведется с учетом коэффициентов активности углерода и кислорода в стали из условий равновесия.

$$Kp = \frac{P_{CO}}{f_C[C]f_O[O]}$$

Давление азота и водорода рассчитывается по закону Сиверта с учетом данных по химическому составу, так как концентрация обоих газов не достигает предела растворимости ($[H]=0,0003\%$; $[N]=0,007\%$).

Минимальный пузырь, найденный в 15 кг слитке, имеет радиус приблизительно 0,1 мм. Предположим, что пузырь такого размера является критическим как для 142 т слитка, так и для слитка 15 кг. Для таких условий подсчитаем соотношение давления внутри газового пузыря и общего давления на пузырь (см. табл. 3).

Таблица 3

Соотношение давления внутри газового пузыря и общего давления на пузырь при температуре 1520°C

Масса слитка, т	Высота столба металла, м											Примечание
	0,00	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	
0,015	0,63	0,61	0,60	0,58	0,57	0,56	-	-	-	-	-	(1)
0,015	1,17	1,14	1,11	1,08	1,06	1,03	-	-	-	-	-	(2)
142	2,07	-	-	-	-	-	0,98	0,65	0,48	0,38	0,32	(3)
142	6,34	-	-	-	-	-	2,85	1,84	1,35	1,07	0,89	(4)

Примечание:

- (1) – давление атмосферное, кислорода в металле 0,009%. Пузыри НЕ ОБРАЗУЮТСЯ.
- (2) - давление атмосферное, кислорода в металле 0,017%. Сталь кипит по всей высоте слитка.
- (3) – вакуум, кислорода в металле 0,008%. Кипит верхняя часть прибыли.
- (4) – вакуум, с учетом ликвации и вторичного окисления: кислорода в металле 0,018%, углерода 0,35%. Металл кипит на глубину до половины слитка.

Совпадение результатов расчета по вариантам (1) и (2) для слитка массой 15 кг подтверждается разрезкой слитков и исследованием макроструктуры. Для слитка массой 142 т характерен (3) вариант, представленный в табл. 3, но в некоторых плавках наблюдался и (4) вариант.

Таким образом, можно утверждать, что образование дефектов типа межкристаллитных трещин связано с образованием монооксида углерода в металле, раскисленном углеродом в вакууме. В зависимости от содержания кислорода и условий затвердевания пузыри могут образовываться только в прибыли, или и в теле слитка.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Фрактография и атлас фрактограм / Справ. изд. Пер. с англ./ Под. ред. Дж. Феллоуза. - М.: Металлургия, 1982.-491 с.
2. В.А. Ефимов. Разливка и кристаллизация стали. – М.: Металлургия, 1976.-552 с.
3. В.А. Григорян, Л.Н. Белянчиков, А.Я. Стомахин. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Металлургия, 1987.-272 с.