

Раздел 6. Теория и технология разливки стали.
Тема 6.3. Структура и качество литой стали

Лекция № 197

Тема: Неметаллические включения и газы в слитках и заготовках.

План лекции:

1. Неметаллические включения.
2. Газы в слитках и заготовках.

Неметаллические включения — оксидные, сульфидные, нитридные, фосфоридные, карбидные и газы — водород, азот оказывают крайне неблагоприятное влияние на физико-химические и служебные свойства углеродистых и легированных сталей. Особенно опасными для качества стали, являются легкоплавкие включения сульфидов, расположенных по границам зерен в виде тонких пленок. Такие включения ослабляют связь между зернами при нагреве в нагревательных колодцах и способствуют образованию рванин и трещин на заготовках при прокатке слитков.

Большую опасность представляют тугоплавкие включения, имеющие острые углы. Эти включения часто являются местом концентрации напряжения в металле и источником начала процесса разрушения изделия. Известны многочисленные случаи внезапных разрушений и выхода из строя конструкций и других сооружений из-за наличия в них неметаллических включений. На механические свойства металла оказывают различное влияние неметаллические включения в образцах, вырезанных вдоль оси прокатки, так называемые продольные образцы, и поперек прокатки поперечные образцы. Наличие неметаллических включений особенно заметно сказывается на показателях испытаний поперечных образцов. Чем мельче неметаллические включения и меньше их количество, тем выше качество стали. Вместе с тем низкое содержание неметаллических включений в стали само по себе еще не является гарантией высокого качества. При общем малом количестве включений в отдельных местах слитка могут быть скопления включений.

Степень загрязненности стали неметаллическими включениями может определяться несколькими методами, и том числе металлографическими, когда на отполированных шлифах под металломикроскопами при большом увеличении определяются размеры и число неметаллических включений. В табл.1 представлены результаты подсчета числа и объемной доли в образцах хромомолибденовой стали марки 12Х1МФ. Из данных табл. 23.1 следует, что в образцах стали марки 12Х1МФ находится значительное количество мелких неметаллических включений (в основном оксидов), объемная доля которых со-

ставляет 0,0030—0,0103 %.

Таблица 1. Результаты подсчета числа и объемной доли неметаллических включений в образцах стали марки 12Х1МФ (х360)

включения	Общее число включе ний	Число размеров по включениям, мкм				Объёмная доля включений
		1,7-3,0	3,0-6,0	6,0-12,0	12,0-24,0	
Оксиды	2329	1680	516	113	20	0.0103
Окиси сульфиды	1694	1173	415	54	11	0,0071
Сульфиды	1066	877	163	25	1	0,0030

При обработке металла синтетическими шлаком необходимо учитывать следующее: нежелательность попадания в ковш, о котором производится обработка, вместе с металлом и шлака из печи или конвертера; необходимость введения в ковш, помимо синтетического шлака, раскислителей, а при выплавке легированных сталей и легирующих элементов; изменение в процессе обработки состава синтетического шлака.

Газы — водород и азот, растворившиеся в жидком металле в процессе его выплавки и разлива, также оказывают существенное влияние на технологические характеристики — свариваемость, деформируемость, физико-механические и другие служебные свойства.

Железо с азотом образует ряд химических соединений нитридов. Крайне отрицательное влияние на пластические свойства стали оказывает нитрид железа Fe_4N . Он является очень твердым и хрупким, выделяется в виде тонких продолговатых игл.

Выделение азота из твердого раствора в отдельную фазу мелкодисперсных нитридов сопровождается возникновением напряженности структуры металла с повышением его твердости и хрупкости, что часто приводит к разрушению металла. Выделение нитридной фазы при низких температурах протекает очень медленно и называется старением металла.

Водород является причиной образования ряда дефектов стали — флокенов, шиферного излома и др. Указанные дефекты обусловлены выделением при застывании растворенного в металле атомарного водорода в основном при температурах превращения и его молекуляцией (превращение атомарного водорода в

молекулярный), в результате чего давление молекулярного водорода оказывается настолько высоким, что сплошность металла при 200 -250°C нарушается и образуются флокены. Выделение молекулярного водорода и последующее разрушение сплошности металла происходят в местах скопления неметаллических включений, микропор, ликватов и др.

Практика металлургического производства показывает, что ряд химических элементов отрицательно влияет на технологические и служебные характеристики металла. В число таких элементов входят газы водород, азот и кислород. Источники их поступления в сталь разнообразны.

Отрицательное влияние водорода на качество стали установлено достаточно давно. Источниками поступления водорода в металлургических процессах являются, в первую очередь, шихтовые материалы, атмосфера агрегата и ферросплавы. Дополнительным источником поступления водорода в сталеплавильных процессах является перепельный чугун, содержание водорода в котором колеблется в значительных пределах – 2,0-6,5 см³/100 г. Ещё большим содержанием водорода характеризуется твердый (чушковый) чугун, который длительное время хранится или транспортируется в неблагоприятных погодных условиях. Из металлической части шихты небольшое содержание водорода отмечается в пакетированном покупном скрапе и обрезе головной части слитков. В остальной же части шихты источником водорода являются влажные материалы.

Ферросплавы, используемые в качестве раскислителей и легирующих присадок, обычно вносят мало водорода (сотые или десятые доли кубического сантиметра водорода на 100 г металла). Однако с учетом того факта, что после ввода раскислителей и многих легирующих компонентов прекращается окисление углерода (ванна перестаёт кипеть) и происходит непрерывное поступление водорода из печной атмосферы и шлака, роль ферросплавов, как источника водорода, является весьма значительной.

Растворимость водорода в стали зависит от ряда факторов, в том числе температуры, давления и химического состава. В общем виде значение растворимости водорода в жидком железе (1535-2000°C) при атмосферном давлении может быть выражено уравнением:

$$\lg[H, \%] = -\frac{1750}{T} - 1,677 \quad (3.15)$$

где T – температура расплава, К.

А для вычисления растворимости водорода в γ -железе (910-1400°C) при атмосферном давлении можно использовать следующее выражение:

$$\lg[H, \text{‰}] = -\frac{1390}{T} - 2,226 \quad (3.16)$$

В процессе затвердевания растворимость водорода в железе и стали изменяется скачкообразно. Так, если в твердом δ - железе при температуре 1535°C растворяется 7,85см³/100г водорода, то в жидком в тех же условиях - 23,4см³/100г. Поэтому при кристаллизации некоторое количество водорода может выделиться из металла в виде пузырей.

Большая часть водорода, содержащегося в железе и стали при низких температурах (ниже 100-120°C), находится в микропорах металла в газообразном состоянии. Под микропорами понимают любые несовершенства кристаллической решетки (щели, пустоты, трещины Гриффитса, скопления дислокаций), имеющие значительно большие размеры, чем элементарная кристаллическая решетка. Часть водорода в стали находится в виде раствора внедрения. Газообразный водород в стали может взаимодействовать с примесями металла (кислородом, углеродом) и находиться в микропустотах в виде H₂O или углеводородов.

Не меньший интерес представляет влияние водорода на механические свойства стали, объединяемое общим термином «водородное охрупчивание», то есть, снижение пластических свойств металла. При определенном содержании водорода отмечается исчезновение предела текучести, а у высокопрочных сталей - снижение предела прочности.

Влияние водорода проявляется уже при 1,5-2,0 ppm, и с дальнейшим повышением его концентрации механические свойства стали ухудшаются. При значениях 5-10 ppm пластичность металла минимальна и не изменяется при дальнейшем повышении содержания водорода.

Негативным проявлением водорода в стали являются флокены, которые представляют собой дефекты стали, выявляемые в изломе в виде пятен округлой формы. Наиболее характерны флокены для поковок из крупных слитков. Чувствительны к образованию флокенов углеродистые и легированные стали перлитного, перлитно-мартенситного и мартенситного классов. Температурный интервал образования флокенов находится между 200°C и комнатной температурой. Определяют возникновение флокенов внутренние напряжения, связанные с деформацией и охлаждением металла, создаваемые присутствующим в металле водородом.

Для предотвращения образования флокенов содержание водорода в стали не должно превышать некоторого предельного значения. Величина данного предела зависит от марки стали, сортамента, и колеблется в определенном интервале для разных условий. Однако, наиболее целесообразно понижать содержание водорода в стали до 1,5 ppm и ниже. Такие значения

концентрации водорода в стали, как известно, практически недостижимы в традиционных сталеплавильных агрегатах и требуют специальной обработки стали.

Для предупреждения вредного влияния водорода сталь подвергают термической обработке, а охлаждение слитков осуществляют медленно в специальных устройствах. Однако, при крайне высокой себестоимости такой обработки её эффективность не во всех случаях удовлетворяет условиям современного машиностроительного производства. Наиболее целесообразным следует признать удаление водорода из расплава при специальной внепечной обработке вакуумированием.

Азот отличается от водорода существенно меньшей скоростью поверхностных реакций, предшествующих растворению атомарного азота в железе и десорбции молекул газа с его поверхности, более низкой диффузионной способностью и проявлением сил химической связи растворенного газа с компонентами сплава. Источниками попадания азота в сталь являются исходные шихтовые материалы, атмосфера, агрегаты и ферросплавы. Концентрация азота в передельных чугунах, содержащих не более 1% кремния, обычно составляет 0,005-0,012%. Также, как и для водорода, введение ферросплавов в технологически разумных количествах существенно не повышает содержание азота в стали. Некоторое количество азота поступает в металл из воздуха, поглощаемого обнаженной поверхностью металла или засасываемого струей металла.

При охлаждении жидкого металла и дальнейшем его затвердевании, в силу снижения растворимости азота, в слитке образуются пересыщенные азотом объёмы стали, вследствие чего начинается его выделение. При кристаллизации слитка несвязанный азот ликвирует, концентрируясь в центре и головной его части. В пересыщенных объёмах азот формирует нитриды, устойчивые при высоких и низких температурах. Выпавшая твердая мелко-дисперсная фаза нитридов и карбидов вызывает напряженность кристаллической решетки, что обуславливает эффект старения.

Изменение свойств железоуглеродистых сплавов под влиянием азота во многом определяется формой его существования в металле. Азот может образовывать однородные твердые растворы внедрения, неоднородно распределяясь в нем, концентрируясь у дислокаций и других дефектов кристаллической структуры, а также выделяясь из металлов в виде самостоятельных фаз (нитридов).

Одним из проявлений влияния азота на свойства стали является деформационное старение, под которым подразумевают изменение комплекса механических свойств после холодной пластической деформации

и последующей выдержке при комнатной и повышенной температурах (250°C). Это явление характеризуется явно выраженным пределом текучести и его возвращением после деформационного старения, повышением пределов текучести и прочности, твердости, понижением пластичности свойств при статических испытаниях и критической температуре хрупкого разрушения при испытании на удар.

Частным случаем деформационного старения является синеломкость (снижение пластичности, повышение пределов текучести и прочности металла при его растяжении с обычной скоростью в интервале 150-300 °C). Азот ухудшает и некоторые другие свойства стали, а именно: понижает сопротивляемость коррозии под напряжением и магнитную проницаемость, увеличивает электросопротивление и способность к закалке.

Современные требования к содержанию азота в качественных сталях в целом обуславливают необходимость снижения его концентрации после окончания плавки. При этом для снижения содержания азота используются методы внепечной обработки, а также мероприятия по предотвращению попадания азота в расплав по ходу технологического процесса. Снижению содержания азота способствует также введение в расплав элементов, уменьшающих его растворимость в стали (например: бор, алюминий, кремний, углерод и пр.)

Практически всю сталь (за исключением методов специальной металлургии) производят при помощи окислительных процессов, что предопределяет в них ведущую роль кислорода.

При кристаллизации и охлаждении сталей (вследствие ликвации кислорода и в связи с изменением констант равновесия процессов взаимодействия кислорода с растворенными в стали элементами) формируются нежелательные включения, выделяющиеся в виде газообразной, жидкой или твердой фазы. При этом в слитке образуются пузыри и поры, а также зоны чрезмерного загрязнения металла оксидными включениями.

Растворимость кислорода в жидком железе описывается следующим выражением:

$$\lg[\text{O},\%] = -\frac{6400}{T} - 0,756 \quad (3.17)$$

Так, при температуре 1650°C растворимость кислорода составляет 0,276%, при температуре кристаллизации– 0,17%, а при переходе металла в твердое состояние его сорбционная способность по отношению к кислороду уменьшается скачкообразно: растворимость кислорода в $\delta\text{-Fe}$ при температуре плавления составляет 0,034%, в $\gamma\text{-Fe}$ – 0,003-0,004%, а в $\alpha\text{-Fe}$ – менее 0,002%.

Следует отметить, что при меньших концентрациях кислорода его выделение в особую фазу начинается позднее.

В спокойной стали практически весь растворенный в жидком объеме кислород связан добавками раскислителей. В этом случае при атмосферном давлении реакция между углеродом и кислородом, растворенными в металле, не протекает.

Выделение кислорода в виде отдельной фазы при температурахковки является причиной плохой деформируемости стали в горячем состоянии и ее пониженной пластичности, а также способствует “старению” стали при ее службе.

С целью удаления кислорода из стали производят ее раскисление, в процессе которого растворенный кислород связывают в прочные оксиды, удаляющиеся затем из расплава.

При вакуумной обработке стали эффективным раскислителем является углерод. В результате пузыри окиси углерода полностью удаляются из металла, не образуя твердых оксидных включений.

Вопросы для самоконтроля.

1. Как неметаллические включения влияют на служебные свойства углеродистых и легированных сталей?
2. Какие включения ослабляют связь между зёрнами при нагреве?
3. Какие включения способствуют образованию рванин и трещин на заготовках при прокатке слитков?
4. Какие включения чаще всего являются местом концентрации напряжений в металле?
5. Дайте характеристику эндогенных неметаллических включений?
6. Дайте характеристику экзогенным неметаллическим включениям?
7. Перечислите условия, которые необходимо учитывать при обработке металла синтетическим шлаком.

8. Где и когда газы оказывают существенное влияние на технологические характеристики?

9. Расскажите о шибберном изломе?

Использованная литература:

Г.А. Соколов "Производство стали", стр. 391-392