

УДК 669.187.56:669.14

С.А. Крылов¹, А.А. Макаров¹, О.А. Тоньшева¹, А.Н. Мосолов¹**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА
РАСХОДУЕМОГО ЭЛЕКТРОДА НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС
ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА
ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ СТАЛЕЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-3-11

Создание новых высокоазотистых сталей (ВАС) и технологий их получения в России стало возможным благодаря оснащению установкой электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД) ДЭШП-0,1 и освоению во ФГУП «ВИАМ» технологий ЭШПД. Получение качественных ЭШПД-слитков зависит от качества исходного расходуемого электрода. Проведен анализ влияния дефектов (наличие пор, их размеры и объемная доля) расходуемого электрода на технологический процесс (изменение электрических режимов) электрошлакового переплава под давлением и качество получаемого металла.

Ключевые слова: металлургия под давлением, электрошлаковый переплав, индукционная плавка, высокоазотистая сталь, газовые поры.

S.A. Krylov¹, A.A. Makarov¹, O.A. Tonysheva¹, A.N. Mosolov¹**INVESTIGATIONS OF THE INFLUENCE OF QUALITY
OF THE CONSUMED ELECTRODE ON THE PROCESS
OF ELECTROSLAG REMELTING UNDER PRESSURE
OF HIGH-NITROGEN STEELS**

A new breakthrough in the creation of new materials and technologies for producing high-nitrogen steels (HNS) in Russia was made after the installation of an electroslag remelting unit under pressure (ESRP) and the development of FGUP "VIAM" of ESRP technologies. Due to the high demands placed on semi-finished products of HNS, high requirements are also imposed on ingots of ESRP and on consumable HNS electrodes. Investigations of metal used as consumable electrodes of the ingot are conducted, and requirements for its smelting are formulated.

Keywords: metallurgy under pressure, electroslag remelting, induction melting, high-nitrogen steel, gas pores.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Высокоазотистые стали (ВАС) в последние годы привлекают к себе внимание в качестве материалов, основные показатели которых превосходят показатели классических сталей-аналогов – например, экономнолегированной стали ВНС72, разработанной во ФГУП «ВИАМ» с пределом прочности $\sigma_{\text{в}} \geq 1750$ МПа [1]. Проблеме ВАС посвящены международные конференции «Высокоазотистые стали», проводимые с 1988 г. в ряде стран: Франция, Болгария, Германия, Швейцария, Япония [2].

Известны марки сталей со сверхравновесным содержанием азота – например, сталь Cronidur30 (Германия) мартенситного класса, предназначенная для подшипников

и деталей с высокой твердостью и износостойкостью [3]; аустенитная сталь состава Cr18Mn18N0,5 с 0,5% (по массе) азота [4], используемая для изготовления стопорного кольца на валу генератора электрической энергии. Для повышения прочности и коррозионной стойкости на основе стали Cr18Mn18N0,5 разработана сталь Cr18Mn18Mo2N0,9 (или Cr16Mn14Mo3N0,9), отличающаяся содержанием 2–3% (по массе) молибдена и азота в количестве 0,9% (по массе) [5]. Повышенное количество азота сохранялось в сталях путем использования метода электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД).

Большой опыт работ накоплен в области высокоазотистых сталей в Болгарской академии наук. Работы в этой области проводились также совместно с коллегами из Российской академии наук – ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова. Исследования выполняли на образцах из сталей, полученных на созданных в Болгарии установках, в которых в процессе выплавки и переплава создавали давление до 100 ат (10 МПа), однако в настоящее время кооперация утрачена.

Так, в России во ФГУП «ВИАМ» находится единственная полупромышленная установка для ЭШПД, на которой проводятся работы по разработке составов сталей со сверхравновесным содержанием азота и технологий их получения [6]. Процесс ЭШПД включает все основные преимущества электрошлакового переплава (ЭШП), обеспечивая рафинирование переплавляемого металла и низкое содержание вредных примесей. Наличие камеры и контролируемой атмосферы создает благоприятные условия для эффективного рафинирования, модифицирования и легирования металлов и сплавов при использовании активных компонентов в шлаке [7].

При этом ключевая особенность процесса ЭШПД – возможность создания условий для обеспечения сверхравновесного содержания азота в сталях. Принципиальным отличием ЭШПД для создания ВАС со сверхравновесным содержанием азота от ЭШП является легирование стали азотом в процессе переплава при помощи азотсодержащих лигатур (нитрид кремния, феррохром азотированный, марганец азотированный) [2, 6, 8].

Кроме того, использование ЭШПД по сравнению с ЭШП обеспечивает более плотный по структуре слиток, менее развитую дендритную структуру, уменьшение угара [2].

В зависимости от структурного состояния стали и приложенного давления количество усвоенного при переплаве азота может составлять до 1% (по массе). Широко известно, что растворимость азота в железе при атмосферном давлении подчиняется закону Сиверса:

$$1/2N_2=[N]; [N]=K_N, \quad (1)$$

где $[N]$ – растворимость азота в железе при данном парциальном давлении P_{N_2} .

Для систем легирования, включающих хром, никель, марганец, кремний и др. требуется расчет, учитывающий влияние концентраций химических элементов на величину коэффициента активности i -го компонента. Для этого используются различные логарифмические зависимости [9], наиболее современным и точным из предложенных расчетов можно считать [10]:

$$\lg f_i = \sum_{j=1}^n e_i^j \cdot [\%j] + \sum_{j=1}^n r_i^j \cdot [\%j]^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n r_i^{j,k} [\%j] \cdot [\%k], \quad (2)$$

где e_i^j, r_i^j – параметры, отражающие взаимодействие i -го и j -го элементов в расплаве; $r_i^{j,k}$ – перекрестный параметр.

Повысить растворимость азота в сталях возможно за счет создания избыточного давления в период плавления и последующей кристаллизации слитка. При этом качество получаемого ЭШПД-слитка (наличие или отсутствие металлургических дефектов) зависит от качества исходной заготовки – расходуемого электрода. Одним из критериев качества расходуемого электрода является присутствие пор, их размеры и общее количество.

Целью работы явилось исследование влияния пор, их размеров и объемной доли в расходуемых электродах на технологические процессы ЭШПД, а также определение допустимых норм несовершенств электродов, не приводящих к образованию металлургических дефектов в готовом ЭШПД-слитке.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 8.2. «Высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие свариваемые стали с высокой вязкостью разрушения» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [11–13].

Материалы и методы

Исследования проводили на 50 плавках сталей аустенитного, мартенситного и переходного (аустенито-мартенситного) классов с различным пределом растворимости азота. Выплавку расходуемых электродов сталей проводили как в открытой, так и в вакуумной индукционных печах. Расходуемые электроды имели диаметр от 65 до 88,5 мм, длина электродов составила от 400 до 1000 мм.

Электроды переплавляли в электрошлаковой печи под давлением ДЭШП-0,1 в кристаллизаторы диаметром 110 и 130 мм при давлении в камере печи от 1 до 30 ат (0,1–3 МПа) в зависимости от требований к содержанию азота (чем требуемое количество азота больше его предела растворимости в стали, тем большее избыточное давление требуется).

В процессе ЭШПД азот подавали в виде твердого азотоносителя (азотированного феррохрома) фракцией от 0,5 до 7 мм для определения влияния размера используемого фракционного состава на процесс переплава и стабильность электрического режима, на работу бункеров-дозаторов и качество получаемых слитков ЭШПД.

Размер кристаллизатора выбирали исходя из следующих факторов:

– необходимости обеспечения зазора между расходуемым электродом и стенкой кристаллизатора не менее 15 мм во избежание «застревания» азотоносителя; кроме того, при малых зазорах между электродом и кристаллизатором возможно возникновение дугового разряда по поверхности шлаковой ванны и «пробоя» между слитком и кристаллизатором, что вызывает нежелательные дефекты слитка;

– необходимости обеспечения коэффициента заполнения кристаллизатора не менее 0,5, который, как показывает опыт работы авторов с установкой ДЭШП-0,1, предотвращает образование основных дефектов слитка и определяется соотношением

$$K_3 = d^2/D^2 \geq 0,5, \quad (3)$$

где d – диаметр электрода, мм; D – диаметр кристаллизатора, мм.

Режимы переплава выбирали для каждого расходуемого электрода в зависимости от его параметров: диаметра, длины, массы, и требований к содержанию азота в слитке после ЭШПД.

Химический состав полученных после открытых и вакуумных индукционных выплавки расходуемых электродов и остаточное содержание микродобавок в металле определяли методами атомно-эмиссионного анализа по ГОСТ Р 55079–2012 на приборе Agilent 5100 ICP-OES и масс-спектрометрического анализа по разработанным

во ФГУП «ВИАМ» методикам на приборе iCAPQ. Содержание газов и вредных примесей определяли методом вакуумного плавления: углерода и серы – на приборе LECO CS-600 по ГОСТ 24018.7–91 и ГОСТ 24018.8–91; кислорода и азота – на приборе LECO TC-600 по ГОСТ 17745–90; водорода – на приборе RHEN602 по ГОСТ 17745–90.

Оценку неметаллических включений на шлифах проводили на оптическом микроскопе DM IRM фирмы Leica методом сравнения с эталонными шкалами в соответствии с ГОСТ 1778–70 (вариант Ш4).

Для получения сталей необходимого структурного состояния (фазового состава) расчет легирующих элементов проводили по формуле, предложенной в работе [14].

Объемные доли и размеры микропор определяли методом количественного металлографического анализа на оптическом микроскопе фирмы Leica с помощью программы Image Expert Pro 3x в соответствии с методикой ФГУП «ВИАМ» для определения пор «Металлографическое определение микропористости в металлах». Подсчет количества микропор выполняли металлографическим методом на полированных шлифах без травления.

Помимо пор в расходуемом электроде могут присутствовать такие дефекты, как осевая пористость и усадочная раковина. Для проведения эксперимента использовали электроды с удаленной головной частью, содержащей усадочную раковину. Расходуемые электроды с развитой осевой пористостью при наборе статистических данных не учитывались.

Результаты и обсуждение

Для получения слитка из стали со сверхравновесным содержанием азота целесообразно проводить легирование стали некоторой долей азота еще в процессе выплавки расходуемого электрода. Такое предварительное введение азота позволяет избежать добавления данного элемента при ЭШПД в большом количестве на порцию жидкой ванны металла, время нахождения которого в расплавленном состоянии невелико, что способствует лучшему усвоению азота. Снижение количества вводимых азотсодержащих лигатур (особенно крупной фракции) при переплаве также благоприятно сказывается на формировании получаемого слитка ЭШПД за счет уменьшения колебаний состава жидкой ванны металла.

Однако введение азота в количестве, превышающем его предельную растворимость, приводит к образованию пористости в электроде (рис. 1).

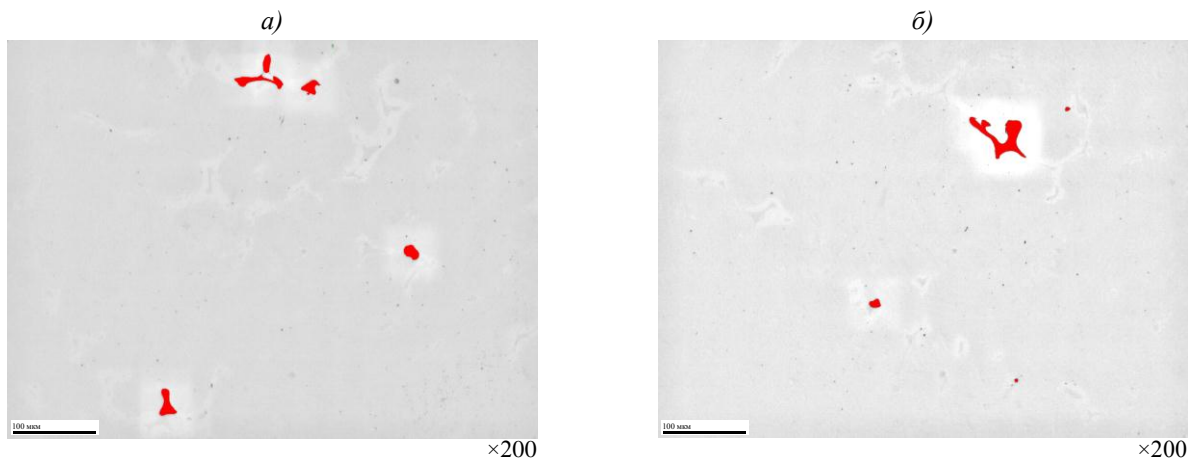


Рис. 1. Внешний вид и распределение пор в расходуемых электродах из аустенитной стали, выплавленных в открытой печи

Отметим, что существует порог объемной доли пор, превышение которого вызывает сбой в электрических режимах при ЭШПД, что, в свою очередь, способствует формированию таких металлургических дефектов, как послойная кристаллизация (рис. 2) [15].

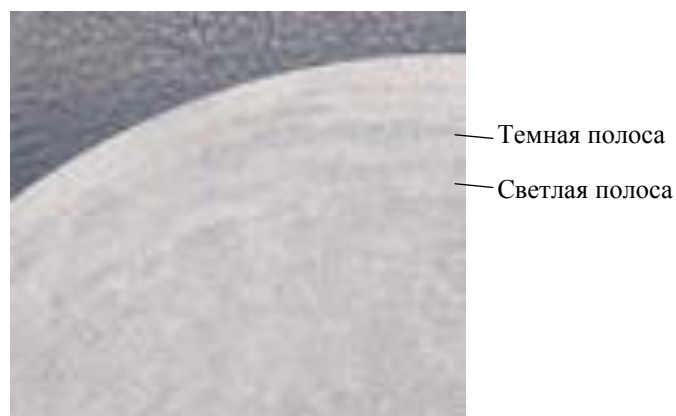


Рис. 2. Послойная кристаллизация в слитке ЭШПД-переплава пористого электрода с легированием азотом (светлые и темные полосы различной травимости)

Для исследования влияния качества исходного металла на режимы последующего ЭШПД, а также выявления максимально допустимой степени его пористости выплавлены электроды с различным содержанием дефектов.

Для проведения исследования металла с разной пораженностью дефектами (порами) при выплавке стали количество азота варьировали от 50 до 80% от его предельной растворимости, руководствуясь тем, что при давлении 1 ат (0,1 МПа) в коррозионностойких сталях возможно усвоение азота, % (по массе): до 0,10 – для сталей мартенситного класса; 0,11–0,12 – переходного (аустенито-мартенситного) класса; 0,3–0,5 – аустенитного класса; в некоррозионностойких сталях предел растворимости азота, как правило, не превышает 0,04–0,05% (по массе). Однако колебания состава в пределах марки могут изменять предельную растворимость реального сплава, что может приводить к образованию газовых пор.

В качестве азотоносителя, используемого для введения азота в расплав, применяют лигатуру – азотированный феррохром (ФХН). Это предъявляет определенные требования к химическому составу получаемых сталей:

- содержание хрома в сталях должно обеспечивать получение необходимого содержания азота в зависимости от содержания азота;
- легирование расходуемого электрода должно проводиться с учетом легирования в процессе ЭШПД.

Поэтому при выплавке расходуемого электрода хром (элемент, повышающий растворимость азота и входящий в состав азотоносителя) вводится в расплав не в полном объеме, заданным маркой стали.

При выплавке электрода в открытой печи замечено, что чем ближе состав расплава к верхней границе интервала растворимости азота (>80% от предельной растворимости), тем выше вероятность образования пор – поры крупнее и их объемная доля больше. В теле расходуемого электрода образуются крупные газовые поры, в том числе выходящие на поверхность (рис. 3).

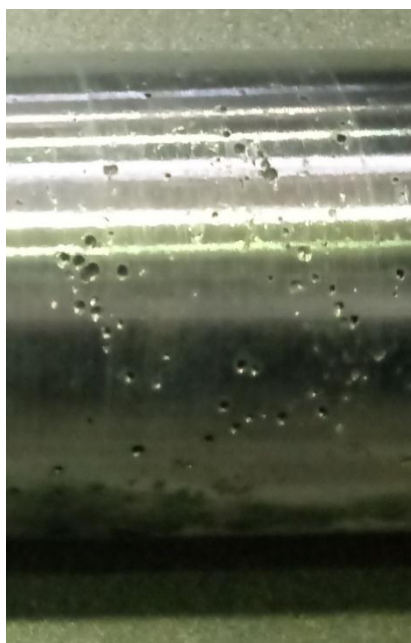


Рис. 3. Внешний вид газовых пор на поверхности расходоуемого электрода

Легирование азотом расплава стали в количестве от 50 до 80% от его предела растворимости обеспечивает размер пор <150 мкм и объемную долю пор – не более 0,15%.

Для некоторых высокоазотистых марок сталей для ответственных изделий требуется высокая чистота по содержанию газов и вредных примесей, поэтому выплавку расходоуемого электрода требуется проводить в вакуумных печах. В вакуумных печах растворимость азота снижается, поэтому для оценки остаточного содержания азота электроды выплавляли и разливали при следующих условиях:

- вакуум – не более 0,04 мм рт. ст.;
- вакуум – не более 0,04 мм рт. ст. и дополнительное введение аргона с давлением от 80 до 400 мм рт. ст.

В плотных беспористых электродах содержание азота варьировалось от 0,025 до 0,05% (по массе). В электродах с размером газовых пор <500 мкм остаточное содержание азота не превышало 0,08% (по массе), при размерах пор >500 мкм – свыше 0,08% (по массе) азота (см. таблицу).

Оценка размера газовых пор, их объемная доля и остаточное содержание азота в зависимости от способа выплавки

Метод выплавки	Средний размер газовых пор в слитке, мкм	Объемная доля пор в слитке (на 25 полях зрения при $\times 200$), %	Полученное содержание азота в слитке, % (по массе)
Вакуум	3 \pm 0,6	0,1	0,009
Вакуум+аргон (80 мм рт. ст.)	15 \pm 3	0,25	0,03
Вакуум+аргон (150 мм рт. ст.)	420 \pm 80	0,8	0,08
Вакуум+аргон (400 мм рт. ст.)	650 \pm 130	0,9	0,09

Таким образом, легирование азотом при вакуумной выплавке нецелесообразно, так как максимально возможное усвоение количества азота, при котором обеспечивается бездефектный электрод, составляет 0,009% (по массе).

На рис. 4 представлены диаграммы технологических процессов, при которых отрабатывались технологические параметры режима переплава при использовании плотного и пористого электродов. Кроме того, оценивали влияние легирования азотом на изменение стабильности режимов (значения силы тока и напряжения) в процессе ЭШПД.

При переплаве плотного слитка без введения феррохрома электрический режим не изменяется, забросы тока незначительны, при таком режиме отсутствуют сильные колебания состава жидкой ванны металла, заглубление электрода в шлак не приводит к переходу в «дуговой» режим, обеспечивается плотный бездефектный слиток ЭШПД (рис. 4, а).

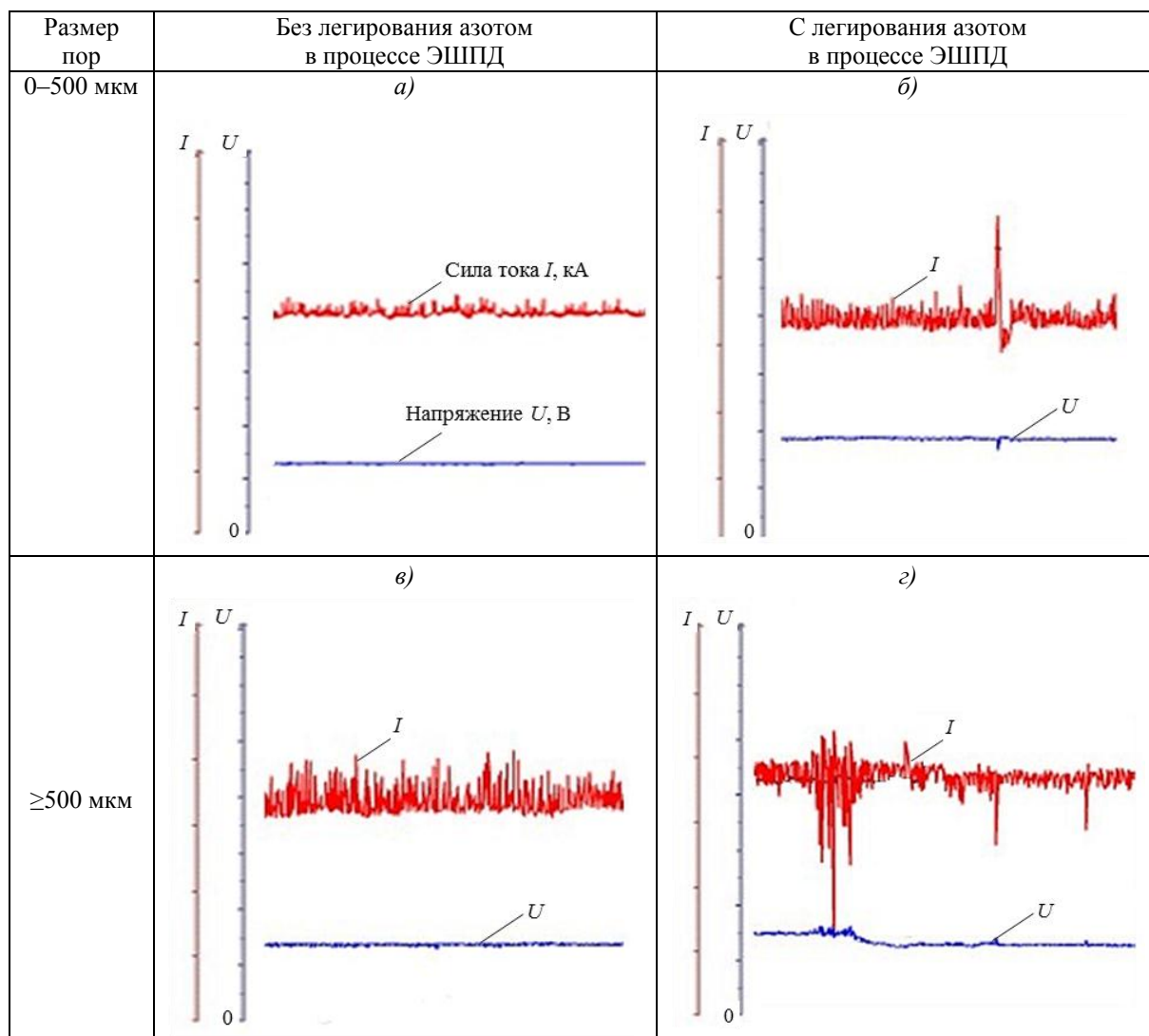


Рис. 4. Влияние качества электрода и легирования в процессе переплава на электрический режим процесса электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД)

Легирование азотом в процессе переплава плотного электрода и электрода с порами размером до 500 мкм и объемной долей пор $< 0,5\%$ (рис. 4, б) из-за высокой электропроводности лигатуры (азотированного феррохрома) происходит регулярное короткое замыкание тока при касании феррохромом стенок кристаллизатора, что негативно влияет на режим переплава. Однако при этом слиток еще не приобретает

дефектов, которые могут приводить к снижению его технологических качеств и механических свойств.

Крупные куски фракцией более 3–5 мм могут приводить к серьезным отклонениям от режима, которые могут сохраняться, пока происходит растворение феррохрома, при этом автоматика печи работает в режиме стабилизации и поддержания заданного режима, изменяя значения силы тока.

При переплаве пористого электрода (размер пор 500 мкм и больше) режим ЭШПД нестабилен (рис. 4, в, з). Регулярное изменение силы тока и напряжения влияет на формирование слитка, создавая условия для образования металлургических дефектов – послонной кристаллизации, ликвационных дефектов, светлого контура и др.

Легирование при ЭШПД азотированным феррохромом, в том числе большим единоразовым объемом, пористого электрода с размером пор >500 мкм (рис. 4, з) приводит к наиболее нестабильному режиму электрошлакового переплава (сильные колебания значений силы тока и напряжения), способствующему развитию дефектов слитка.

Заключения

1. Электрический режим ЭШПД стабилен при использовании плотного беспористого расходного электрода.

2. Применение электрода, имеющего поры размером <500 мкм, а также введение в процессе переплава азотированного феррохрома приводит к колебаниям значений силы тока и напряжения, но при этом позволяет получить слиток без металлургических дефектов.

3. Расходуемый электрод, пораженный порами размером >500 мкм и с объемной долей пор >0,5%, легируемый в процессе переплава азотированным феррохромом, способствует развитию металлургических дефектов в виде послонной кристаллизации и ликвационных дефектов.

4. При выплавке сталей со сверхравновесным содержанием азота целесообразно предварительное легирование азотом расходного электрода во избежание добавления данного элемента при ЭШПД в большом количестве на порцию жидкой ванны металла. Такой прием позволяет улучшить усвоение азота при переплаве, однако предварительное легирование рационально применять для открытой выплавки электрода, в вакуумной печи усвоение азота очень мало, что приводит к образованию нежелательной пористости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тоньшева О.А., Вознесенская И.М., Елисеев Э.А., Шалькевич А.Б. Новая высокопрочная экономнолегированная азотсодержащая сталь повышенной надежности // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 84–88.
2. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София: Проф. Марин Дринов, 1995. 272 с.
3. Energietechnik Essen. Cronidur30 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.energietechnik-essen.de> (дата обращения: 21.08.2018).
4. Berns H. High Interstitial Stainless Austenitic Steels, Part I: Constitution, Heat Treatment, Properties, Applications // Proceedings of 10th International Conference on High Nitrogen Steels. 2009. P. 129–139.
5. Stein G., Hucklenbroich I., Wagner M. P200 – a new austenitic nitrogen steel for power generating equipment// Material Science Forum. 1999. Vol. 318–320. P. 167–174.
6. Крылов С.А., Евгенов А.Г., Щербаков А.И., Макаров А.А. Новая электрошлаковая печь под давлением ДЭШП-0,1: освоение и перспективы развития // Труды ВИАМ: электрон. науч.-

- технич. журн. 2016. №5. Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 03.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-4-4.
7. Крылов С.А., Щербаков А.И., Макаров А.А., Тоньшева О.А. Снижение содержания неметаллических включений в коррозионностойкой азотсодержащей стали // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №5 (53). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-1-1.
 8. Крылов С.А., Евгенов А.Г., Макаров А.А., Тоньшева О.А. Слиток электрошлакового переплава под давлением // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. №3 (51). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 10.05.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-3-3.
 9. Ригина Л.Г., Васильев Я.М., Дуб В.С., Колпишон Э.Ю., Афанасьев С.Ю. Легирование стали азотом // Спецэлектromеталлургия. 2005. №2. С. 14–21.
 10. Лысенкова Е.В. Повышение точности расчетов растворимостей азота и нитрида титана в расплавах на основе железа. Применение к сталям, легированным азотом и титаном: дис. ... канд. техн. наук. М., 2015. С. 19–20.
 11. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
 12. Каблов Е.Н. Современные материалы – основа инновационной модернизации России // Металлы Евразии. 2012. №3. С. 10–15.
 13. Каблов Е.Н. России нужны материалы нового поколения // Редкие земли. 2014. №3. С. 8–13.
 14. Потак Я.М. Высокопрочные стали. Сер.: Успехи современного металловедения. М.: Металлургия, 1972. С. 142.
 15. Швед Ф.И. Слиток вакуумного дугового переплава. Челябинск: Изд-во Татьяны Лурье, 2009. С. 289–295.