

4. Егоров А. В. Расчет мощности и параметров электроплавильных печей: Учеб. пособие для вузов. – М.: МИСИС, 2000. – 272 с.

5. Патент ВУ 2182 У, 30.09.2005 г.

6. Егоров А. В. Электроплавильные печи черной металлургии: Учеб. для вузов. – М.: Металлургия, 1985. С. 50–55, 60–62, 68, 77–79, 85–88.

УДК 669.1.054.85

Д. Н. АНДРИАНОВ, канд. техн. наук (РУП «БМЗ»)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ВНЕПЕЧНОЙ ОБРАБОТКЕ СТАЛИ НА КАЧЕСТВО КАТАНОЙ И НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ ТРУБНОЙ ЗАГОТОВКИ

Одним из самых распространенных пороков непрерывнолитых и катаных трубных заготовок является образование флокенов. Флокены представляют собой беспорядочно расположенные трещины различной длины (рис. 1). Расположены они, как правило, в центральной части непрерывнолитой заготовки. В изломе закаленного образца флокены имеют вид светлых пятен округлой или овальной

формы, отличающихся кристаллическим строением. Поверхность флокена блестящая, более крупнокристаллическая, излом же самого образца матовый, волокнистый. На микрошлифах флокены имеют вид зигзагообразных трещин.

Проблема флокенов в стали до настоящего времени является одной из актуальнейших проблем при получении качественных сталей и за-

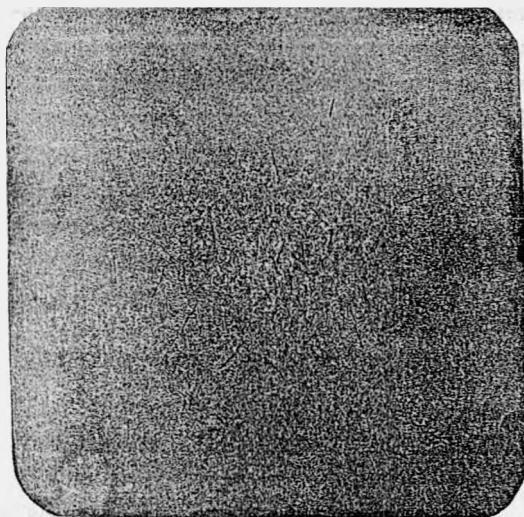


Рис. 1. Флокены – поперечный темплет

готовок. Долгое время металлурги не могли установить не только механизм, но и причины образования флокенов: часто они возникали совершенно неожиданно и вне связи с химическим составом, термической обработкой или характером пластической деформации стали. Впоследствии было показано на значительном экспериментальном материале, что прослеживается четкая связь влажности шихты и воздуха с вероятностью появления флокенов. Это доказывало важную роль водорода в их возникновении. В настоящее время установлено, что ответственными за появление флокенов в стали следует считать водород и внутренние напряжения [2].

**Термодинамика растворения водорода в железе.** Растворимость водорода в железе изучена достаточно подробно. Характерной особенностью является скачкообразное изменение его растворимости при кристаллизации и полиморфных превращениях в железе и сплавах на его основе (рис. 2). Растворимость водорода при кристаллизации уменьшается с 24,5 ppm ( $27,4 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ) в жидком железе до 7 ppm ( $7,8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ) в твердом при температуре кристаллизации. Столь резкое уменьшение растворимости приводит в ряде случаев к образованию подкорковых газовых пузырей [3].

Однако более неблагоприятной является очень низкая растворимость водорода при комнатной температуре, что вызывает пересыщение твердого металла водородом, возникновение водородного охруп-

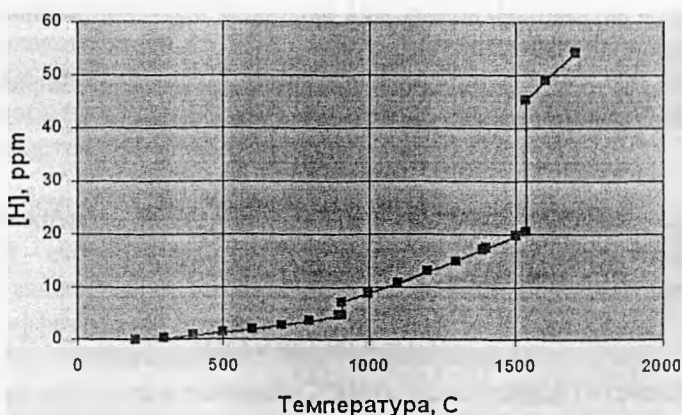


Рис. 2. Зависимость растворимости водорода в железе от температуры

чивания и образование микро- и макродефектов. Эти процессы могут заметно усиливаться вследствие развития ликвационных явлений при кристаллизации.

По характеру влияния на растворимость водорода в жидком железе легирующие элементы можно подразделить на три группы. Первая группа включает элементы Mn, Co, Ni, Cr, Mo, которые по своим свойствам близки к железу и поэтому практически не влияют на растворимость водорода. Вторая группа включает элементы, повышающие растворимость водорода (Ti, Zr, Nb, V). Эти элементы обладают большей силой связи с водородом, нежели с железом, и образуют гидриды в растворе железа. Третья группа включает элементы C, B, Si, Al, P, понижающие растворимость водорода в железе. Подобное влияние на растворимость водорода элементов этой группы объясняется достаточно сильным взаимодействием атомов железа с атомами легирующих элементов и снижением активности атомов железа как сорбентов водорода [4].

Как известно, реакция растворения водорода в железе выглядит следующим образом:



Константа равновесия этой реакции описывается уравнением

$$K_{\text{H}} = a_{[\text{H}]^2} / p_{\text{H}_2}, \quad (2)$$

где  $a_{[\text{H}]}$  – активность водорода в расплаве;  $p_{\text{H}_2}$  – парциальное давление водорода над расплавом, атм.

Так как раствор водорода в железе является разбавленным, то можно записать

$$a_{[\text{H}]} = f_{[\text{H}]} [\text{H}], \quad (3)$$

где  $f_{[\text{H}]}$  – коэффициент активности водорода;  $[\text{H}]$  – содержание водорода в расплаве, мас. %.

Из уравнений (2) и (3) следует

$$[\text{H}] = K_{\text{H}} / f_{[\text{H}]} \sqrt{p_{\text{H}_2}}. \quad (4)$$

Уравнение (4) известно как закон Сивертса.

Температурная зависимость константы равновесия реакции (1) имеет следующий вид [1]:

$$\lg(K_H) = -1900/T - 1,577. \quad (5)$$

В процессах производства и разливки стали ее взаимодействие с водородом (парами воды) осуществляется в основном через шлак.

Экспериментально установлено, что при растворении водорода или паров воды в оксидных расплавах выполняется закон Сивертса.

Растворимость осушенного водорода в шлаках системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  различного состава при  $1500^\circ\text{C}$  очень мала (около  $1 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ), однако если снизить кислородный потенциал системы (например, раскисляя шлак алюминием), то растворимость водорода существенно возрастает (до  $100 \text{ см}^3/100\text{г}$ ). В окислительных условиях растворимость водорода в шлаках снижается настолько, что при имеющихся погрешностях не удается достаточно надежно определить ее величину [5].

Используя данные по растворимости водорода в шлаках и коэффициенту диффузии, можно определить водородопроницаемость шлаков. Для изученных систем при  $1600^\circ\text{C}$  проницаемость шлаков находится в пределах  $(5,6-20,1) \cdot 10^{-10}$  моль  $\text{H}_2\text{O}/(\text{см}\cdot\text{с})$ . В соответствии с экстремальным изменением растворимости и коэффициента диффузии в расплавах системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  водородопроницаемость имеет максимальное значение вблизи состава 45%  $\text{CaO}$ , 26%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 29%  $\text{SiO}_2$ . Невелико различие в водородопроницаемости и для промышленных шлаков. Для расплавов, содержащих около 53%  $\text{SiO}_2$ , она составляет около  $9,5 \cdot 10^{-10}$  моль  $\text{H}_2\text{O}/(\text{см}\cdot\text{с})$ , а для основных шлаков (около 15%  $\text{SiO}_2$ ) оказывается примерно в 1,5 раза выше –  $14,5 \cdot 10^{-10}$  моль  $\text{H}_2\text{O}/(\text{см}\cdot\text{с})$  [5].

Массообмен между расплавом и газом, протекающий во времени, описывается уравнением первого порядка [1]:

$$d[\text{H}]/dt = kS([\text{H}]^* - [\text{H}])/V, \quad (6)$$

где  $d[\text{H}]/dt$  – скорость реакции (1);  $t$  – время;  $k$  – коэффициент массопереноса, зависящий от интенсивности перемешивания расплава;  $S$  – площадь эффективной поверхности контакта расплава и газа;  $[\text{H}]^*$  – равновесное содержание водорода на поверхности расплава;  $[\text{H}]$  – содержание водорода в расплаве;  $V$  – объем расплава.

Разделяя переменные и интегрируя уравнение (6) в пределах  $[\text{H}]_0 - [\text{H}]$  и  $0 - t$ , получаем

$$\ln\left(\frac{[I]^* - [I]}{[H]^* - [H]_0}\right) = -kSt/V. \quad (7)$$

Из уравнений (4) и (7) следует, что массообмен между металлом и газом (водородом) зависит от давления, устанавливаемого над расплавом, величины удельной поверхности ( $S/V$ ) контакта металла и газа, а также от времени взаимодействия. Для обеспечения наиболее полной дегазации металла необходимо обеспечить максимально низкое давление за короткое время и иметь развитую удельную поверхность контакта металла и газа, что достигается при кипении вапны или продувкой металла инертным газом.

Для условий циркуляционного вакуумирования уравнение (7) видоизменяется [1]:

$$\ln\left(\frac{[H]^* - [H]}{[H]^* - [H]_0}\right) = t/\{(V - V^*)(1/V + 1/(k^*F^*))\}, \quad (8)$$

где  $[H]^*$  – равновесное содержание водорода в металле, находящемся в камере вакууматора;  $[H]_0$  – начальное содержание водорода в металле;  $[H]$  – содержание водорода в металле в момент времени  $t$ ;  $V$  и  $V^*$  – объем металла в ковше и вакуум-камере;  $k^*$  и  $F^*$  – коэффициент массопереноса и площадь поверхности раздела металл – газ в камере вакууматора.

Из уравнения (8) следует, что, кроме перечисленных выше условий наиболее полной дегазации, для циркуляционного вакууматора существует специфическое условие – максимально возможный объем металла, находящийся в вакуум-камере.

**Методы экспериментального определения содержания водорода в стали.** Пробоотбор жидкой стали для определения содержания водорода является одной из самых трудных задач в аналитической практике вследствие резкого падения растворимости водорода в стали при кристаллизации и аномально высокой диффузионной подвижности атомов водорода как в жидком, так и в твердом железе. Этим объясняется то, что до сих пор нет общепринятого стандартного метода данных измерений.

Методы отбора проб можно разделить на открытые и закрытые. При открытом методе металл заливают в медный кокиль или отбирают пробу в кварцевую трубку и охлаждают ее с максимально возможной скоростью, предотвращая выделение водорода. Хранение

образца производят при низких температурах, как правило, в жидком азоте. При использовании этого метода возможны ошибки систематического характера, связанные с одновременным поглощением и удалением водорода при закалке пробы в воде. Поглощение водорода горячей пробой из воды компенсируется некоторой его потерей при кристаллизации. При закрытом или газосборном методе проводится улавливание и сбор выделяющегося в процессе кристаллизации водорода в специальную металлическую или кварцевую ампулу. Этот метод исключает потери водорода при кристаллизации пробы и его поглощение при закалке пробы в воде. Конструктивно метод значительно сложнее открытого способа.

В литературе имеются данные о сравнении этих методов. Установлено, что открытый метод занижает результаты, причем это особенно заметно при повышенных содержаниях водорода в стали (4–5 ppm) [2, 3]. Остаточное содержание водорода в пробах, отобранных обоими способами, как правило, определяется методом вакуум-нагрева.

Все эти методы не отличаются экспрессностью – от момента отбора пробы до получения результатов, как правило, проходит не менее 30 мин, за которые ситуация может значительно измениться. Поэтому оперативный контроль содержания водорода в жидкой стали по ходу процесса производства стали не получил должного развития.

В последнее время на металлургических заводах дальнего зарубежья, производящих качественные стали, контроль содержания водорода в жидкой стали начали производить с помощью системы «Hydris», разработанной фирмой «Heraeus Electro-Nite». Данная система позволяет определить содержание водорода в жидкой стали в течение 1,5–2 мин без трудоемкого процесса отбора проб.

Основными компонентами системы «Hydris» являются сменный блок для ввода в расплав и сбора несущего газа, штанга для погружения, пневматический блок, обеспечивающий циркуляцию несущего газа и его анализ, пневматический кабель между штангой и пневматическим блоком и процессорный блок для управления измерением и обработки его результатов.

В отличие от других зондов погружения (измерение температуры, активности кислорода и т. п.) «Hydris» содержит газопроводящие трубки вместо электрических проводов. Основой сменного блока являются

ся две газопроводящие трубки и пористый колпачок-наконечник. Несущий газ (азот) подается из пневматического блока по пневмокабелю через барботажную трубку в расплав. Растворенный в стали водород диффундирует в пузырьки несущего газа, который затем собирается пористым наконечником. Пористый наконечник пропускает только газ и не пропускает металл. Через всасывающие трубки несущий газ поступает обратно в пневмоблок, где в нем измеряется парциальное давление водорода детектором по теплопроводности (ДТП).

Несущий газ циркулирует по закрытой системе и при прохождении через жидкую сталь насыщается водородом. После некоторого количества циклов циркуляции парциальное давление водорода в нем становится равным парциальному давлению водорода, равновесному с содержанием водорода в жидком металле.

Измерение начинается сразу же после погружения сменного блока в расплав и заканчивается в момент, когда ДТП фиксирует стабилизацию содержания водорода в несущем газе. Содержание водорода в расплаве рассчитывается автоматически путем пересчета парциального давления водорода согласно закону Сиверта (4).

Результаты экспериментального измерения содержания водорода при внепечной обработке стали. Были проведены измерения содержания водорода в стали в процессе внепечной обработки. Измерения производились в начале обработки, по окончании вакуумирования металла и перед передачей плавки на МНЛЗ-3. По ходу обработки фиксировались технологические параметры, а также время и температура металла в момент измерения.

Полученные данные о содержании водорода в основные периоды внепечной обработки стали позволили получить кинетические уравнения процессов дегазации и наводороживания металла после вакуумирования.

Условия дегазации в вакууматоре RH:  
для углеродистых сталей

$$\ln([H]/[H]_0) = -0,103 \cdot t - 0,065, \quad (9)$$

где  $[H]$  – содержание водорода в металле в момент времени  $t$ , ppm;  
 $[H]_0$  – содержание водорода в металле перед началом вакуумирования, ppm;  $t$  – время вакуумирования, мин;

для легированных сталей

$$\ln([H]/[H]_0) = -0,078*t - 0,031; \quad (10)$$

для стали для металлокорда

$$\ln([H]/[H]_0) = -0,082*t - 0,020. \quad (11)$$

Условия дегазации в вакууматоре VD:

для углеродистых сталей

$$\ln([H]/[H]_0) = -0,028*t - 0,004; \quad (12)$$

для легированных сталей

$$\ln([H]/[H]_0) = -0,041*t - 0,011. \quad (13)$$

Условия наводороживания металла после вакуумирования:

$$\ln([H]/[H]_0) = 0,007*t + 0,055, \quad (14)$$

где  $[H]$  – содержание водорода в металле в момент времени  $t$ , ppm;  
 $[H]_0$  – содержание водорода в металле после вакуумирования, ppm;  
 $t$  – время по окончании вакуумирования, мин.

Из уравнений (9)–(13) видно, что константа скорости реакции дегазации в вакууматоре RH выше, чем в вакууматоре VD. Это можно объяснить только тем, что в вакууматоре RH создаются более благоприятные условия для дегазации, чем в вакууматоре VD. Уравнения дегазации в вакууматоре VD имеют более низкий коэффициент корреляции, чем в вакууматоре RH.

Уравнения (9)–(13) позволяют рассчитать длительность вакуумной обработки стали для достижения заданного уровня содержания водорода в стали. Для этого необходимо знать начальное содержание водорода. Уравнение (14) позволяет прогнозировать повышение содержания водорода в стали по окончании вакуумирования. Однако константа скорости наводороживания металла в уравнении (14) довольно сильно зависит от типа и количества присадок в ковш после вакуумирования. Так, установлено, что присадка 150 кг извести и 40 кг плавикового шпата приводит к увеличению содержания водорода на 1 ppm, а отдача силикокальциевой проволоки увеличивает  $[H]$  на 0,5–1 ppm в зависимости от количества присаженной про-



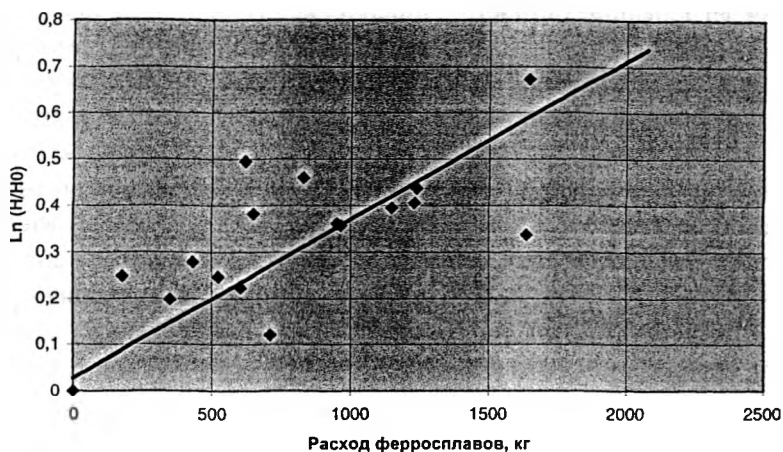


Рис. 3. Изменение содержания водорода при присадке ферросплавов

локи. Изменение содержания водорода при присадке ферросплавов представлено на рис. 3. По полученным данным удалось получить эмпирическое уравнение зависимости повышения содержания водорода в стали при присадке ферросплавов:

$$\ln([H]/[H]_0) = 0,0003 * m - 0,027, \quad (15)$$

где  $[H]$  – содержание водорода в металле после присадки ферросплавов, ppm;  $[H]_0$  – содержание водорода в металле до присадки ферросплавов, ppm;  $m$  – масса присаженных ферросплавов, кг.

Анализ результатов отделки проката показал, что вероятность появления брака при ультразвуковом контроле (УЗК) резко повышается при содержании водорода в металле для углеродистых сталей свыше 4 ppm перед передачей плавки на МНЛЗ-3. Для легированных сталей этот порог находится на уровне 2,0–2,5 ppm в зависимости от диаметра проката. Зависимость среднего брака по УЗК при отделке проката углеродистых и легированных сталей представлена на рис. 4.

Пороговое значение содержания водорода в стали при разливке в зависимости от размера заготовки не должно превышать значений, указанных на рис. 5.

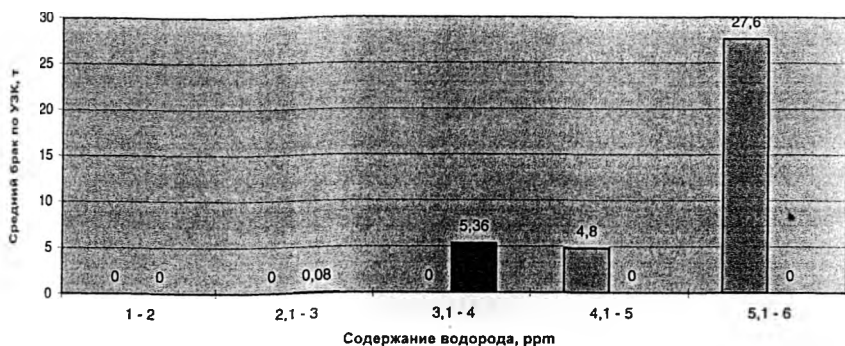


Рис. 4. Среднее значение брака в зависимости от содержания водорода

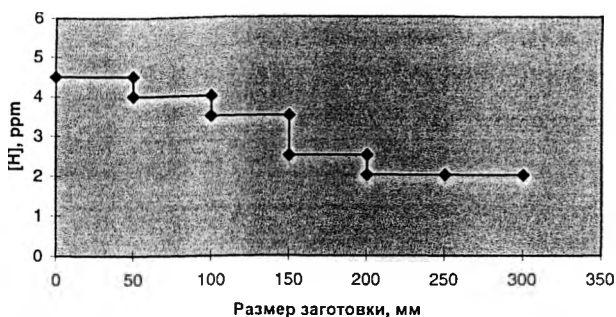


Рис. 5. Зависимость содержания водорода от размеров непрерывнолитой заготовки

Для изучения влияния водорода на образование межкристаллитных трещин и флокенов в макроструктуре проката из легированных сталей были оставлены по одной штанге от нескольких плавков с различным содержанием водорода (от 3 до 5,5 ppm). Остальные штанги плавков проходили противфлокенную обработку в колодцах замедленного охлаждения. От опытных штанг отбирались пробы длиной не менее 300 мм, от которых отрезались темплеты для контроля макроструктуры. Пробы отбирались через 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 20 и 30 сут. Металлографические исследования опытных штанг показали, что независимо от содержания водорода в металле перед передачей плавки на МНЛЗ-3 (в пределах от 3 до 5,5 ppm) межкристаллитные трещины и флокены в макроструктуре проката появляются уже через 1 сут. Дальнейшая выдержка проката не увеличивает числа тре-

щин на макротемплетах. Характерный вид макроструктуры металла легированных марок сталей, прошедших и непрошедших противифлокенную обработку, представлен на рис. 6 и 7.

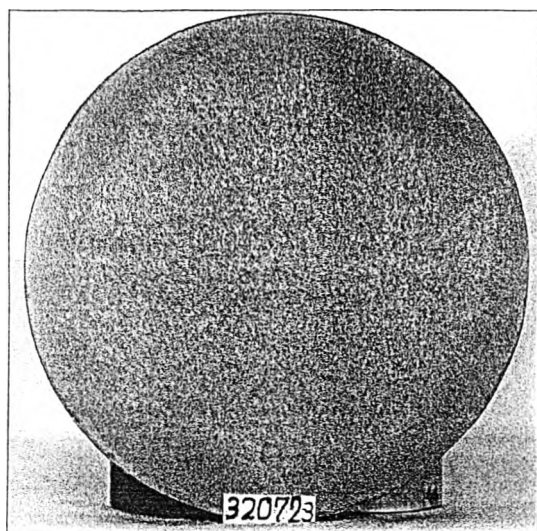


Рис. 6. Макроструктура проката после охлаждения в коiledцах

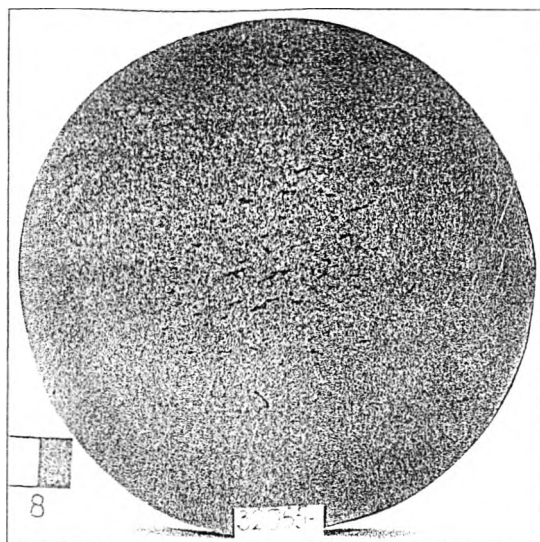


Рис. 7. Макроструктура проката без охлаждения в коiledцах

Таким образом, исследована динамика изменения содержания водорода в металле по ходу выпечной обработки стали. Определены коэффициенты регрессии в уравнении дегазации стали на установках RH и VD, позволяющие рассчитывать длительность вакуумной обработки металла для достижения заданных значений содержания водорода в металле. Установлены пороговые значения содержания водорода перед началом разливки для углеродистых и легированных марок сталей, при превышении которых резко возрастает вероятность появления брака при ультразвуковом контроле готового проката.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кнюпель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. М.: Metallurgia, 1984. – 416 с.
2. Шаповалов В. И., Трофименко В. В. Флюксы и контроль водорода в стали. – М.: Metallurgia, 1987. – 160 с.
3. Лузгин В. П., Явойский В. И. Газы в стали и качество металла. – М.: Metallurgia, 1983. – 230 с.
4. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. – М.: Metallurgia, 1968. – 284 с.
5. Понель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов. – М.: Metallurgia, 1986. – 464 с.

УДК 669.046

В. И. ТИМОШПОЛЬСКИЙ, д-р техн. наук (НАН Беларуси),  
Ю. А. САМОЙЛОВИЧ, д-р техн. наук (НИИ «Плазан»)

#### К ВОПРОСУ РАСЧЕТА ДОПУСТИМОЙ СКОРОСТИ НАГРЕВА БЫСТРОРЕЖУЩЕЙ СТАЛИ (НА ПРИМЕРЕ СЛИТКОВ СТАЛИ P18)

Быстрорежущая сталь P18 является одной из наиболее твердых и хрупких сталей, в связи с чем нагрев слитков и заготовок данной марки стали ведется с большими предосторожностями. Исследованиями Е. А. Клаустинга [1] показано, что для отожженных слитков стали ЭР (близкой по составу к стали P18) массой 200 кг безопасная по условиям сохранения сплошности металла температура печи при посадке слитков равна 1150 °С. Вместе с тем при посадке в печь сы-