

ДЗІ

од.

X190

В. Хан

ЗА ДОМ НЕ ВЫДАЕТСЯ

Экз. № 100  
Чит. зала

**Р**  
**А**СКИСЛЕНИЕ  
**Д**ЕГАЗАЦИЯ  
**И** ЛЕГИРОВАНИЕ  
**С**ТАЛИ

Металлургиздат. 1960



НА ДОМ НЕ ВЫДАЕТСЯ

Б. Х. ХАН

ЭКЗЕМПЛЯР  
ЧИТ. ЗАЛ

# РАСКИСЛЕНИЕ, ДЕГАЗАЦИЯ И ЛЕГИРОВАНИЕ СТАЛИ

*Под редакцией акад. АН УССР Н. Н. ДОБРОХОТОВА*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛИТЕРАТУРЫ  
ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

*Москва 1960*

ГОС. ПУБЛИЧНАЯ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
БИБЛИОТЕКА СССР

182  $\frac{19}{60}$

11

14968

#### АННОТАЦИЯ

В книге дан анализ современных методов и практических приемов раскисления, дегазации и легирования спокойных и кипящих сталей, изложены термодинамические основы раскисления, дегазации и легирования стали. Подробно описаны влияние легирующих элементов, водорода, азота и кислорода на свойства стали; а также свойства отдельных раскислителей и образующихся продуктов раскисления. Показаны методы, используемые для определения в стали газов и неметаллических включений.

Книга рассчитана на инженерно-технических работников металлургических и машиностроительных заводов, сотрудников научно-исследовательских институтов и может быть полезна студентам вузов соответствующих специальностей.

131  
~~60-2~~  
X 190

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие .....	4
I. Раскисление стали .....	5
Растворимость кислорода в железе .....	5
Термодинамика раскисления стали .....	8
Кислородные включения в стали .....	22
Оксисульфидные включения в стали .....	29
Методы определения кислорода и неметаллических включений в стали .....	33
Влияние кислорода и неметаллических включений на свойства и качество стали .....	40
Подготовка ванны к раскислению .....	46
Раскисление спокойной мартеновской стали .....	54
Раскисление кипящей и полуспокойной мартеновской стали .....	68
Раскисление конвертерной стали .....	72
Раскисление электростали .....	75
Раскисление стали в изложницах .....	82
Укрупнение и всплывание из стали продуктов раскисления .....	86
Раскислители .....	90
II. Дегазация стали .....	96
Растворимость водорода и азота в железе и стали .....	96
Термодинамика поведения водорода и азота в стали .....	103
Содержание водорода и азота в промышленных сталях .....	105
Влияние водорода на свойства и качество стали .....	107
Влияние азота на свойства и качество стали .....	123
Методы определения водорода и азота в стали .....	128
Поведение водорода и азота при выплавке стали .....	142
Растворимость водорода и азота в шлаках .....	156
Рекомендуемый режим плавки в основной мартеновской печи .....	160
Водород и азот в слитках и прокате .....	162
Диффузия водорода в стали .....	167
III. Легирование стали .....	172
Влияние легирующих примесей на свойства стали .....	172
Сортамент легированных сталей .....	178
Термодинамика легирования стали .....	190
Растворение ферросплавов в жидкой стали при раскислении и легировании .....	197
Легирование мартеновских сталей .....	210
Легирование электросталей .....	220
Литература .....	232

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие современной техники предъявляет все возрастающие требования к качеству стали; сортамент выплавляемых сталей непрерывно увеличивается. Особенно быстро развивается выплавка качественных сталей и, в частности, легированных. В связи с этим технологический процесс плавки во всех сталеплавильных агрегатах постоянно совершенствуется.

Заключительными этапами сталеплавильного процесса являются раскисление и легирование. На качественные характеристики металла значительно влияют находящиеся в нем водород и азот, содержание которых зависит от технологии выплавки стали.

Процессу раскисления и поведению газов в стали посвящено множество экспериментальных работ; специальных трудов, посвященных легированию стали, нет. Поскольку раскисление, легирование и дегазация стали неразрывно связаны между собой в технологическом процессе и оказывают заметное влияние на качество готового металла, имеет смысл объединить эти вопросы в одном труде. Попыткой такого объединения является предлагаемая книга, написанная по новейшим материалам отечественного и зарубежного опыта.

Книга состоит из трех разделов, каждый из которых посвящен одному из перечисленных выше вопросов. В каждом разделе содержатся не только сведения о технологических приемах ведения сталеплавильного процесса, но и теоретические основы излагаемых вопросов, методика контроля качества металла, влияние отдельных элементов на свойства стали.

Основное внимание уделено теоретическому обоснованию и описанию практики выплавки стали без предварительного раскисления в печи и с раскислением и легированием в ковше твердыми ферросплавами. Эти прогрессивные методы работы за последние годы получили широкое распространение на передовых заводах.

Автор выражает глубокую благодарность научному редактору акад. АН УССР Н. Н. Доброхотову за ценные указания и помощь при составлении рукописи, а также рецензентам — инж. П. Г. Равделю и канд. техн. наук П. П. Арсентьеву.

# I. РАСКИСЛЕНИЕ СТАЛИ

## РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ

Кислород, элемент с явно выраженными металлоидными свойствами, обладает сильным сродством к железу, хорошо растворяется в жидком железе и образует с железом три химических соединения: закись железа  $\text{FeO}$  (вюстит), закись-окись железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит) и окись железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , имеющую две модификации — немагнитную (гематит) и магнитную (маггемит). Образование того или иного окисла железа зависит от окислительного потенциала газовой фазы, находящейся в контакте с железом. Устойчивость окислов железа изменяется с температурой.

На рис. 1 приведена диаграмма состояния системы железо—кислород. В области высоких концентраций кислорода устойчивы окислами железа являются гематит и магнетит. Низкий окисел железа (вюстит) вполне устойчив только в области высоких температур; ниже  $570^\circ$  этот окисел переходит в магнетит с отделением железа, но может быть получен в метастабильном состоянии путем быстрого охлаждения с температуры выше  $570^\circ$ .

Соединения железа с кислородом, соответствующего формуле  $\text{FeO}$ , в действительности в природе не существует. Число атомов железа в вюстите меньше числа атомов кислорода. Поэтому вюстит можно изображать формулой  $\text{Fe}_x\text{O}$ . Значение  $x$  является переменной величиной и зависит от температуры и давления кислорода в газовой фазе, находящейся в равновесии с этим окислом.

Кислород входит в решетку вюстита, замещая при этом одну группу  $\text{FeO}$ . Следовательно, в вюстите, кроме атомов двухвалентного железа, присутствуют атомы трехвалентного железа. При  $1600^\circ$  соотношение  $\frac{\% \text{Fe}^{3+}}{\% \text{Fe}^{2+}} = 0,06$ .

Левая часть диаграммы состояния железо—кислород в области высоких температур имеет непосредственное отношение к процессам сталеварения, а в области низких температур — к влиянию кислорода на свойства железа и стали.

Зависимость растворимости кислорода в жидком железе от температуры представлена на диаграмме линией  $BV'$ ; с увеличением температуры растворимость возрастает. Эта зависимость подробно изучена для температурного интервала 1520—

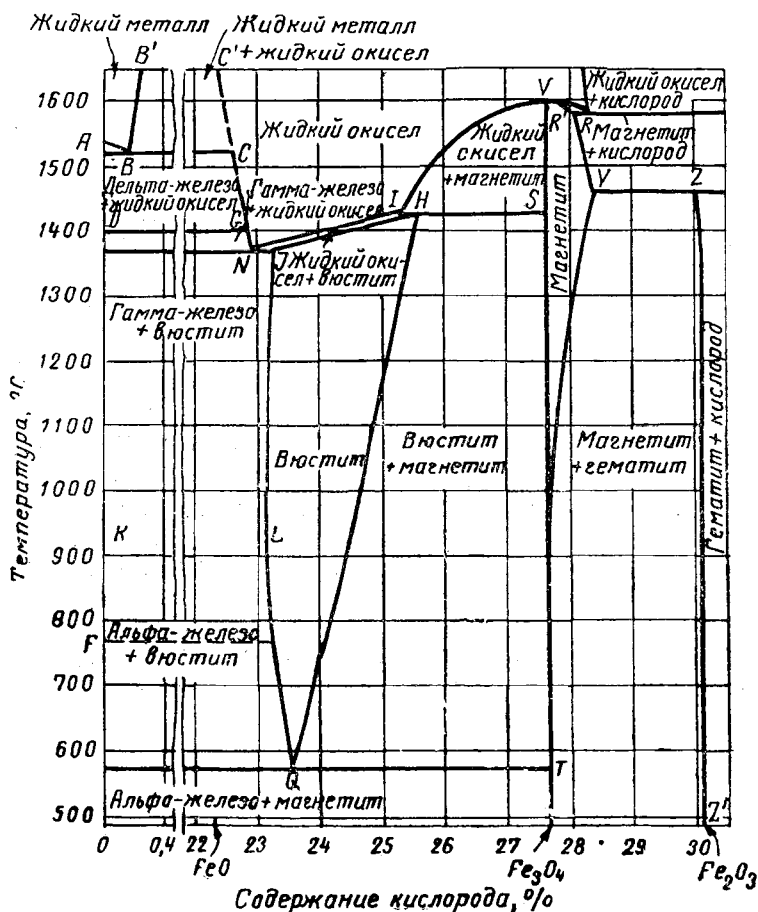


Рис. 1. Диаграмма состояния системы железо — кислород

1700°. Максимальное содержание кислорода в железе в пределах указанных температур выражается формулой [1]:

$$\lg [\%O]_{\text{макс}} = -\frac{6320}{T} + 2,734.$$

(содержание кислорода выражено в весовых процентах).

По другим данным [2], растворимость кислорода в жидкой

стали, находящейся в равновесии с чистой закисью железа, выражается уравнением

$$\lg [\% \text{O}]_{\text{макс}} = -\frac{5672}{T} + 2,439.$$

Окисление железа и растворение в жидком железе кислорода происходит путем образования на поверхности железа пленки из окислов (если превышен предел растворимости для данной температуры) или в результате контакта металла со шлаком. Если же предел растворимости кислорода не достигнут, то его растворение в железе происходит без образования окисной пленки.

Расплавленные шлаки, как установлено специальными исследованиями, являются ионными растворами [3]. Способность реального шлака окислять железо определяется не только концентрацией анионов кислорода и катионов железа, но и концентрацией сложных анионов кремния, фосфора и алюминия, влияющих на коэффициент активности ионов кислорода. Наибольшей окислительной способностью обладают желе-

зистые шлаки с низкой концентрацией кремнезема, глинозема и фосфорного ангидрида. Основной железистый шлак имеет большую окислительную способность, чем кислый шлак.

Растворимость кислорода в твердом железе весьма низкая. На рис. 2 показано влияние температуры на растворимость кислорода в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железе. Растворимость кислорода в  $\gamma$ -железе во много раз меньше, чем в  $\alpha$ -железе. При переходе  $\gamma$ -железа в  $\alpha$ -железо растворимость кислорода скачкообразно увеличивается; при дальнейшем понижении температуры растворимость кислорода в  $\alpha$ -железе уменьшается [4]. Это изменение растворимости, сопровождающееся выпадением кислорода из раствора, является одной из причин старения железа. Если же кислород удержался в  $\alpha$ -железе и раствор оказался по каким-то причинам не разложившимся, то в дальнейшем, вследствие резкого понижения растворимости кислорода, старение железа неизбежно. Это

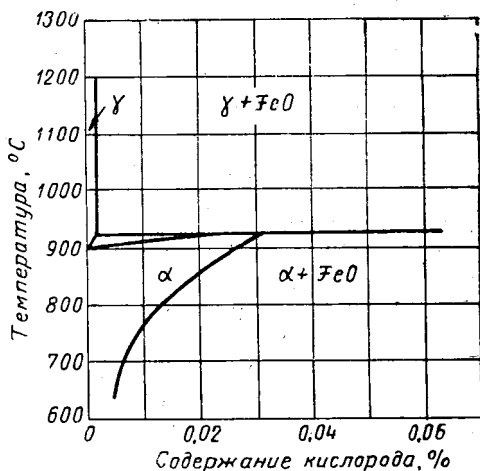


Рис. 2. Влияние температуры на растворимость кислорода в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железе

обстоятельство необходимо иметь в виду при выборе мягкого железа, например котельного, предназначенного для службы при повышенных температурах.

На основании приведенных данных можно предполагать, что в твердом малоуглеродистом железе при температуре 1400—1500° (т. е. в  $\delta$ -железе, имеющем одинаковое с  $\alpha$ -железом строение) может раствориться большое количество кислорода.

### ТЕРМОДИНАМИКА РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ

В печи жидкая сталь находится в окисленном состоянии и к концу плавки содержит значительное количество растворенного кислорода (в виде анионов); кроме того, в стали может находиться суспензия кислородных включений. Снижение температуры металла во время разливки и при кристаллизации сопровождается уменьшением растворимости кислорода, что приводит к образованию и выделению окиси углерода и к получению пузыристых отливок, неплотных слитков и к другим нежелательным явлениям.

Первой задачей раскисления является снижение содержания растворенного в стали кислорода и связывание его в прочные соединения, не дающие газообразных выделений при затвердевании металла.

При выплавке спокойной стали содержание растворенного кислорода должно быть как можно меньше, а при выплавке кипящей стали — должно быть снижено до заданной величины, обеспечивающей нормальное кипение стали в изложницах.

Другой задачей раскисления является максимальное снижение количества содержащейся в жидкой стали суспензии из кислородных (обычно алюмосиликатных) включений. Эту суспензию следует скоагулировать, чтобы мелкие частички объединились в более крупные, в результате чего скорость всплывания их увеличится. Однако несмотря на все меры, принимаемые для удаления из стали находящегося в ней кислорода, некоторое количество его остается. Необходимо добиваться того, чтобы оставшийся в жидкой стали кислород выделялся при затвердевании в виде наименее вредных включений.

Раскислителями стали обычно являются алюминий, кремний и марганец. Эти элементы, вводимые совместно или порознь, уменьшают количество растворенного в жидкой стали кислорода, а при ее затвердевании заставляют оставшийся кислород выделяться в виде сравнительно мало вредных марганцевых алюмосиликатов.

Если в качестве раскислителя применен лишь марганец, при затвердевании стали из нее выделяются оксисульфиды марганца и железа (раствор оксидов и сульфидов); соотношение марган-

ца и железа в них тем больше, чем больше содержание марганца в стали.

Оставшиеся в твердом растворе стали алюминий, кремний и марганец действуют на сталь как легирующие примеси. Например, оставшийся в стали после раскисления растворенный алюминий делает ее нестареющей после деформации, понижает температуру перехода в хрупкое состояние, уменьшает размер природного зерна аустенита и т. д.

Раскисляющая способность элемента, вводимого в сталь, измеряется содержанием остающегося в жидкой стали растворенного кислорода, находящегося в равновесии с оставшимся в ней этим элементом и с образовавшимися продуктами раскисления. Химический состав и свойства продуктов раскисления могут весьма сильно меняться; поэтому раскисляющее действие одного и того же элемента может быть весьма различным и зависит от состава и свойств получающихся продуктов раскисления.

Раскисляющая способность каждого элемента, растворенного в жидкой стали, зависит от следующих условий: 1) свойств данного элемента, 2) концентрации элемента в жидкой стали, 3) активности его окисла в продуктах раскисления, 4) температуры. Концентрации элементов в промышленных сортах стали и активности их окислов в получающихся продуктах раскисления различны и не одинаковы для разных элементов. Поэтому неверно и не имеет смысла сравнивать раскисляющую способность элементов при одинаковых их концентрациях в стали и при одинаковых активностях их окислов в продуктах раскисления, находящихся в равновесии с жидким металлом.

Раскисляющая способность элемента в зависимости от его концентрации в жидкой стали и от активности продуктов раскисления выражается термодинамическим уравнением. В общем виде зависимость логарифма константы равновесия от температуры приближенно выражается уравнением

$$\lg K = -\frac{A}{T} + B.$$

Численные значения коэффициентов  $A$  и  $B$  определяются опытным путем при исследовании равновесного состояния реакций раскисления.

Приращение свободной энергии вещества при переходе его из стандартного в данное состояние определяется уравнением

$$\Delta F^\circ = RT \ln a = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ,$$

где  $a$  — активность вещества в данном состоянии;

$\Delta H^\circ$  — приращение энтальпии;

$\Delta S^\circ$  — приращение энтропии.

Константа равновесия связана с приращением свободной энергии уравнением

$$-4,575 \lg K = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ.$$

Увеличение (приращение) энтропии при растворении происходит по двум причинам: во-первых, вследствие разбавления растворенного вещества от чистого состояния до данной концентрации  $N$  (в растворе это приращение энтропии для одного моля вещества равно  $-R \ln N$ ); во-вторых, изменение энтропии может быть вызвано взаимодействием растворенного вещества с растворителем. Для идеальных и так называемых регулярных растворов второе слагаемое равно нулю.

Состав шлаковой фазы, находящейся в равновесии с раскисленной сталью, значительно влияет на раскисляющее действие того или иного элемента.

При раскислении окислы элемента-раскислителя вступают в соединение с окислами железа, со шлаком и с материалом футеровки печи, образуя шлаковую фазу нового состава. Расплавленные шлаки состоят из ионов (катионов и анионов) и из ионных пар, образующихся в результате электростатического притяжения ионов с противоположными зарядами. Ионные пары существуют в течение короткого промежутка времени, так как ионы в растворе беспорядочно меняются местами. Следовательно, какая-то часть ионов в шлаке связана в ионные пары и не участвует в реакции.

Активность окислов элементов-раскислителей в шлаковых расплавах может быть выражена уравнением

$$a_{E_y O_x} = \gamma_{E_y O_x} \cdot (E_y O_x),$$

где  $a_{E_y O_x}$  — активность окисла в шлаковом расплаве;

$\gamma_{E_y O_x}$  — коэффициент активности окисла в данном расплаве;

$E_y O_x$  — концентрация окисла в шлаковом расплаве.

Значения термодинамических величин для реакций раскисления стали приведены Н. Н. Доброхотовым [5], О. Кубашевским и Э. Эвансом [6]. В обоих этих руководствах содержатся современные и одинаковые данные<sup>1</sup>.

Для расчета реакций раскисления стали алюминием нет общепризнанных термодинамических уравнений, вследствие трудности с достаточной точностью определить те чрезвычай-

<sup>1</sup> В книге О. Кубашевского и Э. Эванса «Термохимия в металлургии», изданной в 1951 г. и переведенной на русский язык в 1954 г., как и во многих других книгах, приведены устаревшие термодинамические данные, которыми не следует пользоваться. *Прим. ред.*

но малые количества алюминия и кислорода, которые остаются в стали после раскисления.

Термодинамический расчет осложняется еще тем, что не известно, как изменяется свободная энергия при растворении в жидкой стали жидкого алюминия в той малой концентрации (0,01—0,03% по весу), в какой он обычно находится в стали после раскисления и, следовательно, точно не известна его активность в жидкой стали.

При растворении малых количеств алюминия (0,01—0,03%) в жидкой стали он, по всей вероятности, вступает во взаимодействие с азотом (нитридом железа) по реакции  $\text{Fe}_4\text{N} + \text{Al} = 4\text{Fe} + \text{AlN}$ , вследствие чего тепловой эффект растворения алюминия должен возрастать с увеличением отношения содержания азота к содержанию алюминия в стали. Учитывая это, Н. Н. Доброхотов [7] рекомендует тепловой эффект растворения малых количеств алюминия в жидкой стали принять равным 26700 кал/моль, т. е. на 15000 кал больше, чем принимали, исходя из условия, что при растворении грамм-атома алюминия в жидкой стали выделяется 11700 кал. Высказанное допущение требует экспериментального уточнения, но подтверждается тем, что термодинамический расчет раскисления алюминием в этом случае будет соответствовать опытным данным и практике раскисления стали. Для раскисления стали алюминием получаем:

$$(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2 [\% \text{Al}] + 3 [\% \text{O}];$$

$$\Delta F = -4,575 \lg \frac{[\% \text{Al}]^2 \cdot [\% \text{O}]^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 262800 - 93,7 \cdot T;$$

откуда

$$\lg \frac{[\% \text{Al}]^2 \cdot [\% \text{O}]^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{-57460}{T} + 20,48^1,$$

где  $[\% \text{Al}]$  — весовое содержание алюминия в стали, %;

$[\% \text{O}]$  — весовое содержание кислорода в стали, %;

$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  — активность глинозема в продуктах раскисления, находящихся в равновесном состоянии в жидкой стали, доли единицы.

Пользуясь приведенным уравнением для равновесия алюминия и кислорода в жидкой стали и продуктов их взаимодействия, можно определить, что, например при  $t=1600^\circ$  в случае, если жидкая сталь находится в равновесии с неметаллическими шлаковыми включениями, состоящими из 100% глинозема, и содержание растворенного в жидкой стали кислорода равно

<sup>1</sup> Это и другие уравнения равновесия раскисления стали даны для температуры сталеплавильного процесса.

0,005%, количество растворенного в жидкой стали алюминия равно 0,0225%.

Равновесие растворенных в жидком железе кремния и кислорода с активным кремнеземом в продуктах раскисления определяется следующим уравнением:



Для определения константы равновесия этой реакции следует рекомендовать уравнение

$$\lg \frac{[\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2}{a_{\text{SiO}_2}} = \frac{-31300}{T} + 12,152,$$

где  $[\% \text{Si}]$  — весовое содержание кремния в стали, %;  
 $[\% \text{O}]$  — весовое содержание кислорода в стали, %;  
 $a_{\text{SiO}_2}$  — активность кремнезема в продуктах раскисления, находящихся в равновесном состоянии с жидким железом, доли единицы.

При температуре  $t = 1600^\circ$  значение константы равновесия получается равным

$$\begin{aligned} \lg \frac{[\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2}{a_{\text{SiO}_2}} &= \frac{-31300}{1873} + 12,152 = \\ &= -16,705 + 12,152 = -4,553. \\ \frac{[\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2}{a_{\text{SiO}_2}} &= 2,8 \cdot 10^{-5}. \end{aligned}$$

Если, например, имеем 0,3%  $[\text{Si}]$ , 0,005%  $[\text{O}]$  и  $t = 1600^\circ$ , то активность кремнезема в шлаковой фазе, находящейся в равновесии с расплавленным железом, должна быть равна:

$$a_{\text{SiO}_2} = \frac{0,3 \cdot 0,005^2}{2,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{3 \cdot 25 \cdot 10^{-7}}{2,8 \cdot 10^{-5}} = 0,27.$$

Если сталь раскисляют кремнием в плавильной печи (мартеновской или электрической) с основной футеровкой, активность кремнезема в шлаковой фазе значительно меньше единицы; вследствие этого раскисляющее действие кремния в основной печи больше, чем в кислой печи или в сталеразливочном ковше, где образующиеся продукты раскисления содержат больше кремнезема.

Равновесие растворенных в жидком железе марганца и кислорода с закисью марганца в шлаковой фазе определяется следующим уравнением:  $(\text{MnO}) = [\text{Mn}] + [\text{O}]$ .

Обозначим через  $a_{\text{MnO}}$  активность (в долях единицы) закиси марганца в продуктах раскисления, находящихся в равновесном состоянии с жидким железом.

Равновесие марганца между металлом и любым шлаком характеризуется следующим уравнением:

$$\lg \frac{[\% \text{Mn}] \cdot [\% \text{O}]}{\gamma_{\text{MnO}} \cdot (\text{MnO})} = \frac{-12760}{T} + 5,684,$$

где  $\gamma_{\text{MnO}}$  — коэффициент активности закиси марганца в шлаке, причем стандартным принимается состояние закиси марганца в шлаке, в котором  $\text{FeO} + \text{MnO} = 100\%$ .

Шлак, состоящий из  $\text{FeO} + \text{MnO} = 100\%$ , является идеальным раствором для которого справедливо правило Рауля, т. е. активность закиси марганца в нем равна ее молярной доле или ее весовой концентрации в шлаке (выраженной в долях единицы). Жидкая закись марганца растворяется в жидкой закиси железа без какого-либо теплового эффекта.

Равновесие марганца между шлаком и металлом в сталеплавильных процессах хорошо изучено. Для системы металл — основной мартеновский шлак это равновесие выражено уравнением

$$\lg \frac{[\% \text{Mn}] \cdot [\% \text{O}]}{(\text{MnO})} = \frac{-10487}{T} + 4,592.$$

Равновесие марганца между металлом и кислым сталеплавильным шлаком определяется уравнением

$$\lg \frac{[\% \text{Mn}] \cdot [\% \text{O}]}{(\text{MnO})} = \frac{-14591}{T} + 6,045,$$

где  $(\text{MnO})$  — весовая концентрация закиси марганца в шлаке в долях единицы.

Из приведенных уравнений вычитанием находим, что величина коэффициентов активности закиси марганца выражается уравнениями:

$$\lg \gamma_{\text{MnO}} = \frac{2273}{T} - 1,092$$

для основного сталеплавильного шлака (при  $T = 1873^\circ \text{K}$  получаем  $\gamma_{\text{MnO}} = 1,25$ ) и

$$\lg \gamma_{\text{MnO}} = \frac{-1831}{T} + 0,361$$

для кислого сталеплавильного шлака (при  $T = 1873^\circ \text{K}$  получаем  $\gamma_{\text{MnO}} = 0,25$ ).

Следовательно, в основном сталеплавильном шлаке активность растворенной в нем закиси марганца при одинаковой ее весовой концентрации в 1,25 раза больше, чем в шлаке, состоящем только из закиси железа и закиси марганца. Это происхо-

дит потому, что катионы кальция вытесняют катионы марганца; последние становятся более свободными и их активность возрастает при увеличении концентрации катионов кальция в основном шлаке.

В кислом сталеплавильном шлаке активность растворенной в нем закиси марганца (катионов марганца) при одинаковой весовой концентрации последней значительно меньше, чем в шлаке, состоящем только из закиси железа и марганца, приблизительно в четыре раза, т. е. коэффициент активности закиси марганца в кислом сталеплавильном шлаке равен приблизительно  $\gamma_{\text{MnO}} = 0,25$ . Это происходит потому, что катионы марганца в кислом шлаке образуют прочные группы с кремнекислородными анионами; катионы марганца становятся менее свободными и их активность уменьшается с повышением концентрации кремнезема в шлаке.

Вследствие большого значения коэффициента активности закиси марганца в основном шлаке марганец как раскислитель действует слабее в присутствии основного шлака. Поэтому величина отношения

$$K_{\text{MnO}} = \frac{[\% \text{Mn}] \cdot (\Sigma \text{Fe})}{(\Sigma \text{Mn})}$$

в основном сталеплавильном процессе получается примерно в пять раз больше, чем в кислом. Здесь  $(\Sigma \text{Fe})$  и  $(\Sigma \text{Mn})$  — весовые содержания железа и марганца в шлаках, находящихся в равновесии с жидкой сталью.

Углерод хотя и является сильным раскислителем (при условии малого противодействия образующейся окиси углерода), однако полностью сталь не раскисляет, так как при отсутствии других раскислителей оставшийся кислород при затвердевании стали выделяется в виде пузырьков окиси углерода, и отливки получают пористыми. Чем меньше противодействие (активность) образующейся окиси углерода, тем сильнее раскисляющее действие углерода. При выплавке стали в вакууме в условиях непрерывного удаления окиси углерода из сферы реакции и с понижением в связи с этим активности окиси углерода в газовой фазе раскисляющее действие углерода проявляется особенно полно. В этом случае углерод соединяется не только с кислородом, растворенным в металле, но и с кислородом содержащихся в стали неметаллических включений, восстанавливая их. Благодаря сильному раскисляющему действию углерода при вакуумной плавке сталь получается свободной от неметаллических включений.

Уравнение равновесия растворенных в жидкой стали углерода и кислорода с газообразной окисью углерода по реакции

$\text{CO} = [\text{C}] + [\text{O}]$  имеет следующий вид:

$$\frac{[\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}]^2}{P_{\text{CO}}} = 0,0018 + 0,002 [\% \text{C}]^2.$$

Для основного мартеновского процесса на основании опытных данных выведена зависимость:

$$[\% \text{C}] \cdot [\% \text{O}] = 0,0028 + 0,011 [\% \text{C}].$$

Активность закиси железа в шлаковых включениях, равновесных с кислородом, растворенным в жидкой раскисленной стали, определяется уравнением

$$\lg \frac{[\% \text{O}]}{a_{\text{FeO}}} = \frac{-6320}{T} + 2,734,$$

где  $a_{\text{FeO}}$  — активность (в долях единицы) закиси железа в шлаке, равновесном с кислородом в жидкой стали.

Например, при  $t = 1600^\circ$  и содержании кислорода 0,005% активность закиси железа во включениях, равновесных с жидкой сталью, будет равна

$$\lg \frac{[\% \text{O}]}{a_{\text{FeO}}} = \frac{-6320}{1873} + 2,734 = \bar{1},36,$$

отсюда

$$\frac{[\% \text{O}]}{a_{\text{FeO}}} = 0,229, \quad a_{\text{FeO}} = \frac{0,005}{0,229} = 0,022.$$

При равновесии с чистой закисью железа, т. е. когда активность закиси железа  $a_{\text{FeO}} = 1$ , содержание кислорода в жидком железе будет равно:

$$\text{при } t = 1600^\circ [\% \text{O}] = 0,229 \quad a_{\text{FeO}} = 0,229\%;$$

$$\text{при } t = 1500^\circ [\% \text{O}] = 0,15 \quad a_{\text{FeO}} = 0,15\%.$$

Наиболее важным положением теории раскисления стали является то, что раскисляющая способность каждого элемента, растворенного в жидкой стали, зависит от активности (активной концентрации) окисла этого элемента в шлаковой или газообразной фазе, находящейся в равновесии с жидкой сталью. Например, раскисляющая способность кремния значительно больше в основной ванне, чем в кислой, так как активность кремнезема  $a_{\text{SiO}_2}$  в основном шлаке меньше, чем в кислом. Раскисляющая способность марганца, наоборот, больше в кислой ванне, так как активность закиси марганца в кислом шлаке значи-

<sup>1</sup> Это уравнение справедливо для стали с содержанием углерода примерно до 1%.

тельно меньше (приблизительно в пять раз), нежели в основном сталеплавильном шлаке при той же весовой концентрации.

Если активность закиси марганца в шлаковой фазе, находящейся в равновесии с жидкой сталью, сделать очень малой, то раскисляющее действие марганца станет больше, чем кремния, находящегося в равновесии с шлаковой фазой, состоящей из свободного кремнезема. В этом случае марганец будет восстанавливать кремний из шлаковой фазы до тех пор, пока между металлической и шлаковой фазами не установится равновесие.

Приводимые в литературе диаграммы, характеризующие раскисляющую способность элементов при условии, что активности их окислов равны единице, не имеют никакого практического значения, так же как не имеют практического значения сведения об упругости диссоциации чистых окислов. В практике приходится иметь дело с окислами, растворенными в жидкой или газообразной фазе; в зависимости от условий протекания сталеплавильных процессов активности окислов могут резко различаться.

Если в жидкий металл (чугун или сталь), содержащий кремний и марганец, ввести небольшое количество кислорода, то из металла начнут выделяться не отдельно окислы железа, марганца и кремнезема, а сразу железо-марганцовистый силикат. Химический состав этого силиката будет соответствовать законам равновесия с металлической фазой: чем больше концентрация марганца и кремния в металле, тем большей будет активность их окислов в образующейся шлаковой фазе.

Если в сталеразливочный ковш с жидкой сталью, содержащей растворенный кислород, ввести марганец, кремний и алюминий, то из жидкой стали будет выделяться марганцовистый алюмосиликат, состав которого соответствует химическому составу стали; чем больше концентрация того или иного элемента в жидкой стали, тем больше активность окислов этого элемента в образующейся шлаковой фазе. Численное значение этой активности будет определяться вышеприведенными уравнениями равновесия.

При введении в ковш со сталью большого количества кремния и алюминия продукты раскисления (алюмосиликаты) получаются с малым содержанием катионов железа и марганца (или с малым содержанием закиси железа и марганца — по терминологии, принимающей молекулярное строение шлаков).

Продукты раскисления с очень малым содержанием закиси железа и марганца имеют высокую температуру плавления и находятся в жидкой стали в твердом виде.

Введение в жидкий металл большого количества кремния и алюминия ведет к уменьшению содержания в стали растворенного кислорода. Кремний и алюминий являются сильными рас-

кислителями, уменьшающими содержание закиси железа в продуктах раскисления. При раскислении стали алюминием и кремнием совместно с марганцем продукты раскисления получаются легкоплавкими, укрупняются и не запутываются механически в металле. На рис. 3 показано влияние марганца на раскислительную способность кремния и алюминия. При добавлении в металл, раскисленный кремнием или алюминием, 0,5% Mn раскислительная способность кремния возрастает на 30—50%, а раскислительная способность алюминия — в 2—3 раза [7]. Общее количество кислорода, содержащегося в стали, после раскисления

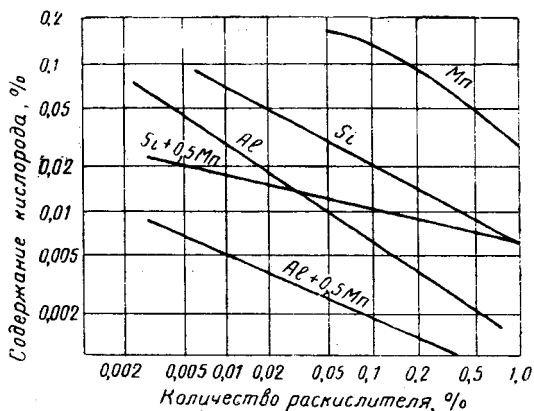


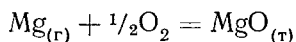
Рис. 3. Влияние марганца на раскислительную способность кремния и алюминия

марганцем резко уменьшается в результате удаления из металла продуктов раскисления (марганцовистых алюмосиликатов).

Кроме кремния, алюминия, марганца и углерода, в сталеплавильных процессах принимают участие другие элементы. Титан, бор, цирконий, ванадий, хром не могут служить раскислителями и являются лишь легирующими примесями. Кальций и магний являются слабыми раскислителями по той причине, что их концентрация в жидкой стали ничтожно мала, так как они в стали не растворяются.

Температура кипения магния 1107°, следовательно, магний, введенный в жидкую сталь, находится в газообразном состоянии.

Свободная энергия образования окиси магния при температуре плавки стали по реакции



равна

$$\Delta F^\circ = \Delta H - T \Delta S = -176500 + 47,5 T.$$

Отсюда

$$-4,575T \lg \frac{a_{\text{MgO}}}{P_{\text{Mg}} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}} = -176500 + 47,5T,$$

или

$$\lg \frac{P_{\text{Mg}} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}}{a_{\text{MgO}}} = -\frac{176500}{4,575T} + \frac{47,5}{4,575} = -\frac{38600}{T} + 10,38.$$

Равновесие между кислородом газообразным и растворенным в жидкой стали определяется уравнением

$$\lg \frac{[\% \text{O}]}{P_{\text{O}_2}^{0,5}} = \frac{6100}{T} + 0,1245.$$

Складывая два предыдущих уравнения, получаем:

$$\lg \frac{P_{\text{Mg}} \cdot [\% \text{O}]}{a_{\text{MgO}}} = \frac{32500}{T} + 10,5045.$$

Предполагая, что активность окиси магния ( $a_{\text{MgO}}$ ) в продуктах раскисления спокойной стали (т. е. раскисленной кремнием и алюминием) получается равной 0,2, содержание кислорода [O] составляет 0,005% и  $T = 1873^\circ \text{K}$ , получим

$$\begin{aligned} \lg P_{\text{Mg}} &= \lg \frac{a_{\text{MgO}}}{[\% \text{O}]} - \frac{32500}{T} + 10,5045 = \lg 40 - \\ &- \frac{32500}{1873} + 10,5045 = 1,602 - 17,35 + 10,5045 = \bar{6},7565, \end{aligned}$$

отсюда

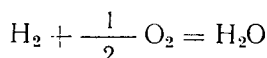
$$P_{\text{Mg}} = 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ атм.}$$

Приведенный расчет показывает, что парциальное давление газообразного магния в пузырьках, выделяющихся из жидкой стали, раскисленной кремнием, алюминием и магнием, ничтожно мало. Это свидетельствует о высокой раскисляющей способности магния.

Однако вследствие весьма малой растворимости магния в жидкой стали нет возможности получить молекулярную степень перемешивания магния со сталью, поэтому магнием не в состоянии раскислять жидкую сталь.

Газообразный водород, обладающий в обычных условиях сильным сродством к кислороду, при температурах плавки стали не является, однако, раскислителем. Это подтверждается термодинамическим расчетом раскисляющей способности водорода.

Изменение свободной энергии при образовании водяного пара при 1873° К по реакции



равно

$$\Delta F^\circ = -60180 + 13,93T.$$

Отсюда

$$-4,475T \lg \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}} = -60180 + 13,93T,$$

или

$$\lg \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{-60180}{4,475T} + \frac{13,93}{4,475} = \frac{-13150}{T} + 3,0455.$$

Известно, что равновесие между кислородом газообразным и растворенным в стали выражается уравнением

$$\lg \frac{[\% \text{O}]}{P_{\text{O}_2}^{0,5}} = \frac{6100}{T} + 0,1245.$$

Складывая эти уравнения, получаем

$$\lg \frac{P_{\text{H}_2} \cdot [\% \text{O}]}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{-7050}{T} + 3,17.$$

Приняв  $T = 1873^\circ \text{K}$ ,  $[\% \text{O}] = 0,005\%$  (сталь, раскисленная кремнием и алюминием), получим

$$\begin{aligned} \lg \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} &= -\lg [\% \text{O}] - \frac{7050}{T} + 3,17 = \lg 200 - \\ &- \frac{7050}{1873} + 3,17 = 1,706, \end{aligned}$$

откуда

$$\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = 50.$$

Такое соотношение концентраций водорода и водяного пара получается в пузырьках, зарождающихся в жидком железе, раскисленном кремнием и алюминием; фактически пузырьки будут состоять почти из чистого водорода. При высоком содержании кислорода в жидкой стали во время кристаллизации растворимость водорода резко уменьшается и он выделяется из металла. В готовых слитках и прокате в этом случае обнаруживается газовая пористость.

Для подсчета активностей компонентов, принимающих участие в реакции, необходимо знать концентрацию этих компонентов в шлаковой или газообразной фазе и значения коэффициентов активностей для конкретных условий. Определение численных значений коэффициентов активности элементов-раскислителей, кислорода и продуктов раскисления в реальных условиях является сложной и трудновыполнимой задачей и в настоящее время их точные значения для многих металлургических реакций неизвестны.

Коэффициент активности кислорода в присутствии элемента-раскислителя в пределах низких концентраций последнего может быть принят равным единице. При значительных концентрациях элемента коэффициент активности кислорода изменяется. В большинстве случаев коэффициент активности кислорода

Таблица 1

Значения логарифмов активностей кислорода, растворенного в жидком железе, при наличии третьего элемента в концентрации 1% по весу

Третий элемент	$\lg f_o$	Третий элемент	$\lg f_o$
C	-0,41	Al	-12
Mn	0	P	-0,8
Cr	-0,041	S	+1,0
V	-0,27	Ni	+0,005
Si	-0,02		

уменьшается в присутствии другого элемента. В табл. 1 приведены данные Чипмена о влиянии различных элементов на активность кислорода, растворенного в жидком железе, полученные расчетным путем на основании экспериментальных данных ряда авторов.

В расплавах железа, углерода и кислорода, содержащих до 1% углерода, коэффициенты активности углерода и кислорода можно принять постоянными

величинами, равными единице. При концентрации углерода выше 1% или близко к этому пределу активность углерода резко возрастает. Даже в раскисленной кремнием и алюминием стали он может реагировать с кислородом, образуя окись углерода. Этим объясняется, например, вспучивание полностью раскисленной высокоуглеродистой стали (шарикоподшипниковой, инструментальной) при кристаллизации этой стали в пробной изложнице.

Коэффициент активности алюминия, растворенного в стали в пределах низких концентраций алюминия (0,01—0,03% по весу), чрезвычайно мал ( $\gamma^o=0,0008$  при 1600°). Это может быть объяснено только тем, что часть алюминия прочно связана в виде нитрида алюминия. Образование нитрида алюминия играет важную роль в сталеплавильном производстве, так как с этим процессом связано старение металла и размеры аустенитного зерна.

Элементы-раскислители при введении их в сталь изменяют активность азота, серы и углерода, растворенных в металле. Влияние концентрации различных элементов на активность компонентов в трехкомпонентных растворах железа показано на рис. 4 [8]. Из этих данных следует, что кремний, углерод, алюминий повышают активность серы, растворенной в железе, т. е. способствуют обессериванию стали. Поэтому обессеривание в ковше трансформаторной стали с 4% Si синтетической смесью из соды, извести и плавикового шпата происходит успешно, в

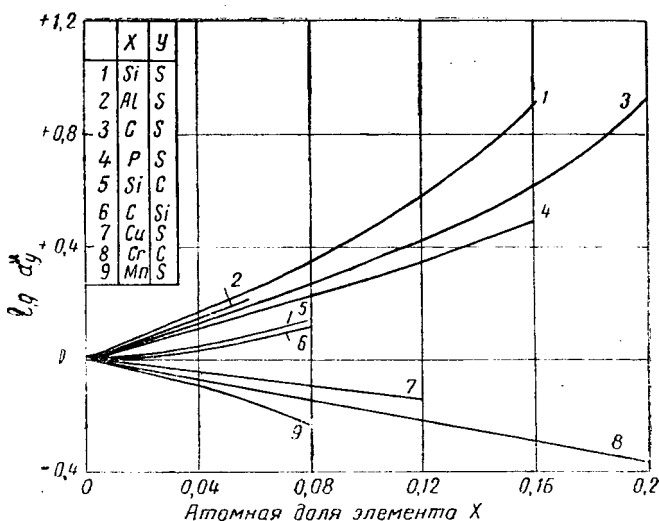


Рис. 4. Влияние концентрации элемента X на активность компонента Y ( $a_Y^x$ ) в тройных системах с железной основой

то время как в стали с обычной концентрацией кремния понизить содержание серы подобным методом не удастся. По той же причине легко осуществляется обессеривание чугуна обработкой его каустической содой или известью. Хорошо известно графитизирующее действие кремния, который повышает активность углерода, вытесняя его из раствора.

Термодинамические уравнения равновесия реакций раскисления устанавливают количественную зависимость между четырьмя величинами: содержанием растворенного в жидкой стали кислорода, содержанием в стали данного химического элемента, активностью окисла этого элемента в продуктах раскисления металла, находящихся в равновесии с жидкой сталью, и температурой жидкой стали.

Термодинамика дает довольно точные сведения о количестве остающегося в стали после раскисления растворенного кислорода и, следовательно, о количестве неметаллических включений, выделяющихся в момент затвердевания стали. Термодинамика дает также достаточные сведения о химическом составе неметаллических включений, выделяющихся из стали, когда она находится в сталеразливочном ковше и когда затвердевает в изложницах. Однако термодинамика ничего не может сказать о скорости протекания реакции, например, о скорости всплывания из стали шлаковых включений, о количестве включений, застрявших в виде суспензии в жидкой стали.

Термодинамика дает возможность глубже, яснее и правильнее понять процесс раскисления стали.

Наиболее важные термодинамические уравнения сталеплавильных процессов приведены в табл. 2.

### КИСЛОРОДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В СТАЛИ

В горячей стали кислород присутствует в виде твердых включений, представляющих собой простые и сложные окислы, силикаты или алюмосиликаты элементов, присаженных в металл для раскисления или легирования. По своему происхождению кислородные включения разделяются на следующие типы:

1. Продукты реакций раскисления и легирования, образовавшиеся в жидком металле и не успевшие удалиться при охлаждении и кристаллизации слитков или отливок. Включения этого типа составляют основную массу всех включений и характерны для отдельных сортов стали и способа выплавки.

2. Продукты разрушения огнеупорных материалов, попадающие в жидкую сталь вследствие их размывания и ошлакования.

Главными видами этого типа включений являются глинозем и кремнезем, а также соединения глинозема и кремнезема с окислами элементов, растворенных в стали.

3. Окислы элементов и их соединения, образующиеся в результате взаимодействия жидкой стали с атмосферой во время выпуска и разливки.

4. Окислы, вносимые ферросплавами.

5. Частички печного шлака, запутавшиеся в жидком металле.

Включения первого типа зарождаются внутри самого металла в результате процессов, происходящих при выплавке и разливке, и поэтому их называют эндогенными. Включения прочих типов называют экзогенными, так как они попадают в металл извне. В жидкой стали различные типы включений могут реагировать между собой, образуя сложные включения как по происхождению, так и по своему составу.

## Термодинамические уравнения сталеплавильного процесса

Реакции	Уравнения реакций	Константа равновесия K	Зависимость логарифма константы равновесия от температуры lg K	Изменение свободной энергии реакции $\Delta F = \Delta F_2 - \Delta F_1 = -4,575 \lg K$
Реакции раскисления	$(\text{FeO}) = [\text{Fe}] + [\text{O}]$	$\frac{[\% \text{O}]}{a_{\text{FeO}}}$	$-\frac{6320}{T} + 2,734$	$28900 - 12,51T$
	$(\text{MnO}) = [\text{Mn}] + [\text{O}]$	$\frac{[\% \text{Mn}] \cdot [\% \text{O}]}{a_{\text{MnO}}}$	$-\frac{12760}{T} + 5,684$	$58400 - 26T$
	$(\text{SiO}_2) = [\text{Si}] + 2[\text{O}]$	$\frac{[\% \text{Si}] \cdot [\% \text{O}]^2}{a_{\text{SiO}_2}}$	$-\frac{31300}{T} + 12,14$	$143000 - 55,6T$
	$(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2[\text{Al}] + 3[\text{O}]$	$\frac{[\% \text{Al}]^2 \cdot [\% \text{O}]^3}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}$	$-\frac{57460}{T} + 20,48$	$262800 - 93,7T$
Реакции взаимодействия марганца с кислородом	Для основного процесса $(\text{MnO}) = [\text{Mn}] + [\text{O}]$	$\frac{[\% \text{Mn}] \cdot [\% \text{O}]}{(\text{MnO})^*}$	$-\frac{10487}{T} + 4,592$	$48000 - 20,93T$
	$(\text{MnO}) + [\text{Fe}] = (\text{FeO}) + [\text{Mn}]$	$\frac{[\% \text{Mn}] \cdot [\Sigma \text{FeO}]^{***}}{[\text{MnO}]^{**}}$	$-\frac{5900}{T} + 2,88$	$27000 - 13,25T$
	Для кислото процесса $(\text{MnO}) = [\text{Mn}] + [\text{O}]$	$\frac{[\% \text{Mn}] \cdot [\% \text{O}]}{(\text{MnO})^*}$	$-\frac{14591}{T} + 6,045$	$66900 - 27,65T$
	Для шлаков, в которых $(\text{FeO}) + (\text{MnO}) = 100\%$ $[\text{Fe}] + (\text{MnO}) = [\text{Mn}] + (\text{FeO})$	$\frac{[\% \text{Mn}] \cdot (\text{FeO})^{***}}{(\text{MnO})^{**}}$	$-\frac{640}{T} + 2,95$	$29600 - 13,496T$
Реакция растворения кислорода в жидком желе	$\frac{1}{2} \text{O}_2 = [\% \text{O}]$	$\frac{[\% \text{O}]}{P_{\text{O}_2}^{0,5}}$	$-\frac{6100}{T} + 0,1245$	$27930 + 0,57T$

\* Концентрация закиси марганца в долях единицы.

\*\* Концентрация закиси марганца, %.

\*\*\* Концентрация окислов железа, %.

Для успешной борьбы с неметаллическими включениями необходимо знать их свойства и температуру плавления.

В табл. 3 приведены значения температур плавления чистых окислов элементов, встречающихся в стали.

Таблица 3

Значения температур плавления некоторых чистых окислов

Окисел	Температура плавления, °С	Окисел	Температура плавления, °С
Закись железа . . . . .	1370	Окись титана . . . . .	1825
Закись марганца . . . . .	1785	Окись ванадия . . . . .	1970
Кремнезем (кварц, кварцевое стекло) . . . . .	1710	Окись хрома . . . . .	2280
Глинозем (корунд) . . . . .	2050	Окись кальция . . . . .	2570
		Окись магния . . . . .	2800

Чистые окислы всех элементов (за исключением железа) имеют температуру плавления выше температуры плавления стали и должны присутствовать в жидком металле в твердом состоянии.

Взаимодействуя между собой, простые окислы образуют сложные соединения, температура плавления которых ниже температуры плавления жидкой стали. Эти соединения могут находиться в расплавленном металле в жидком состоянии. На рис. 5 приведена диаграмма состояния системы  $Al_2O_3 - SiO_2 - MnO$ . Заштрихованный участок на диаграмме — область тройной эвтектики  $MnO - SiO_2 - Al_2O_3$ , температура плавления которой  $1150^\circ$ .

Удельный вес неметаллических включений меньше удельного веса жидкой стали и колеблется в зависимости от состава включений в пределах  $2,5-5 \text{ г/см}^3$ . Вследствие меньшего удельного веса неметаллические включения стремятся всплыть из металла. Процесс всплывания включений зависит от температуры жидкой стали, размера и природы включений. Чем выше температура стали и чем больше размер включений, тем быстрее они всплывают из металла.

При выборе элементов-раскислителей, кроме раскисляющей способности элементов, необходимо учитывать строение и форму образующихся при этом продуктов раскисления; последние, оставаясь в металле, оказывают существенное влияние на его свойства.

Основная масса кислородных включений, встречающихся в стали, представляет собой продукты раскисления. Изучение этих включений является одной из главных задач металлургов и поэтому приводятся сведения только об этих включениях. Ха-

характеристики всевозможных типов экзогенных включений в этом разделе не приведены.

Изучение вида, характера и свойств включений лучше всего производить на полированных нетравленных шлифах литой стали под микроскопом. На рис. 6 представлены включения закиси

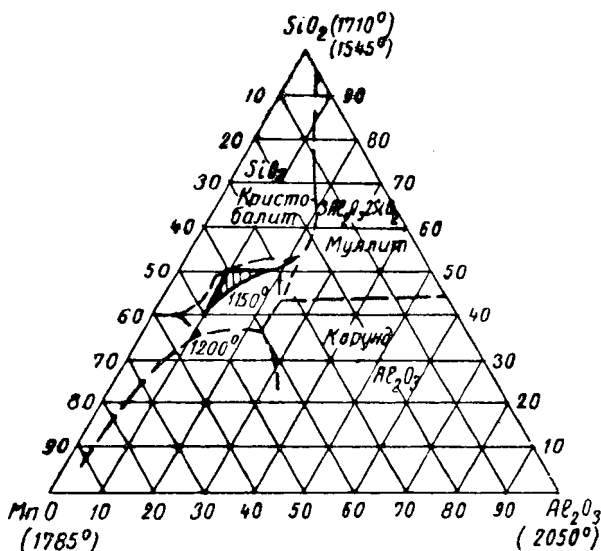


Рис. 5. Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{MnO}$

железа в литом металле при рассмотрении в светлом поле зрения. Включения закиси железа в расплавленной стали находятся в жидком состоянии и поэтому в затвердевшем металле имеют вид глобулей. В светлом поле зрения включения закиси железа имеют серую окраску. На рис. 7 показаны включения закиси марганца. Чистая закись марганца в жидкой стали находится в твердом состоянии, поэтому в затвердевшем металле включения получаются в виде кристаллов неправильной формы. Цвет включений темно-серый. Сложные включения, состоящие из закиси железа и закиси марганца, имеют переменный состав. С увеличением доли закиси марганца во включениях они становятся темнее, а форма их делается более неправильной, приближаясь к виду включений чистой закиси марганца. Включения, состоящие из закиси железа и закиси марганца, в светлом поле зрения показаны на рис. 8. Такие включения встречаются в кипящей стали, которая не раскисляется кремнием и алюминием. В спокойных сталях они не обнаруживаются.

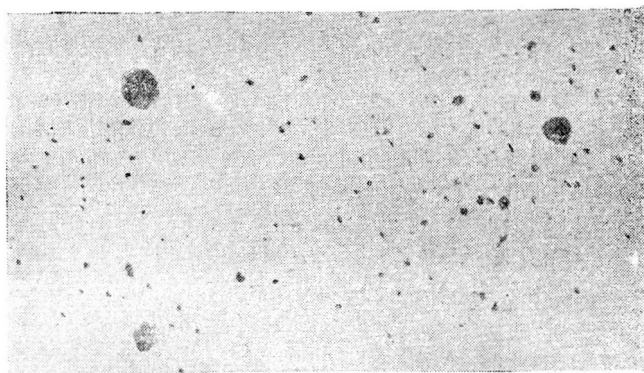


Рис. 6. Включения закиси железа в литой стали ( $\times 100$ )

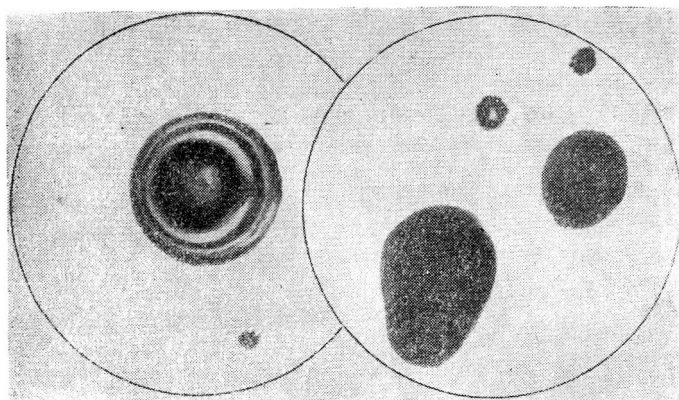


Рис. 7. Включения закиси марганца в литой стали ( $\times 100$ )



Рис. 8. Включения  $\text{FeO} - \text{MnO}$  в литой стали ( $\times 450$ )

На рис. 9 представлены включения железомарганцовистых силикатов. В первом случае силикат содержит мало закиси железа и закиси марганца, имеет глобулярную форму и стекловидное строение. Цвет включения темно-серый. В случае чистого кремнезема глобулы стекла получают почти светлыми с характерным кольцевым отсветом. Во втором случае силикат содержит много закиси железа и закиси марганца, имеет неправильную форму и кристаллическое строение. Силикаты железа



1

2

Рис. 9. Включения железомарганцовистых силикатов в литой стали ( $\times 500$ ):

1 — силикат с высоким содержанием кремнезема; 2 — силикат с высоким содержанием закиси железа и закиси марганца

и марганца присутствуют во всех спокойных сталях (а иногда в кипящих) и имеют весьма разнообразное строение и форму. В металле они располагаются в виде отдельных включений или образуют скопления.

Характерными для спокойных сталей являются включения глинозема, алюминатов и алюмосиликатов. Эти включения располагаются в металле обычно гроздьями, состоящими из кристаллических частиц неправильной формы различного размера. Частицы имеют цвет и различные оттенки в зависимости от состава. На рис. 10 показаны включения алюминатов в литом металле в светлом поле зрения. Подобную картину представляют собой включения глинозема и алюмосиликатов.

Окислы хрома и ванадия с другими окислами образуют скопления хромитов и ванадитов, которые состоят из кристаллических включений светло-серого цвета, имеющих правильную форму квадратов, шестигранников и треугольников. Включения хромитов в литой стали показаны на рис. 11 (в светлом поле

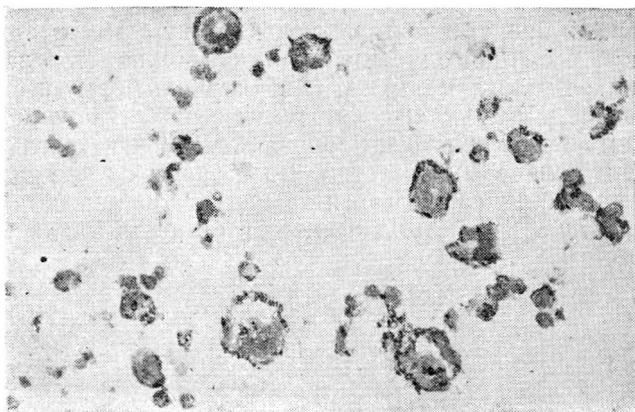


Рис. 10. Включения алюминатов в литой стали ( $\times 450$ )

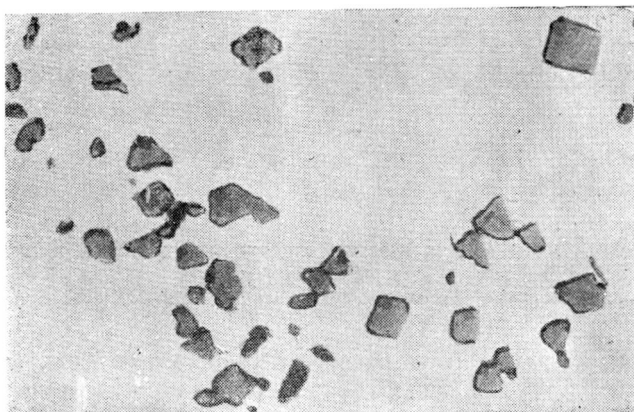


Рис. 11. Включения хромитов в литой стали ( $\times 450$ )

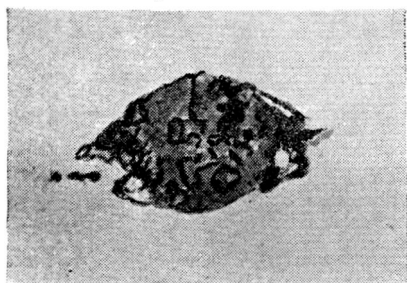


Рис. 12. Сложное кислородное включение в литой стали ( $\times 500$ )

зрения). Такие включения характерны для высоколегированных хромистых сталей. В обычных конструкционных сталях они встречаются реже. Включения ванадитов встречаются в сталях, легированных ванадием.

В жидкой стали включения находятся в непрерывном движении и сталкиваются друг с другом. При этом твердые включения алюминатов, хромитов, глинозема и алюмосиликатов могут слипаться с жидкими включениями силикатов, образуя сложные включения, представляющие собой конгломерат из включений различного типа. На рис. 12 показан пример такого включения.

В процессе горячей механической обработки неметаллические включения вытягиваются вдоль направления прокатки иликовки. Одни включения при этом пластически деформируются и образуют нити, а другие раздробляются и образуют строчки из обломков первоначальных включений. Некоторые включения совсем не изменяют свою форму и размеры. Сложные включения могут частично деформироваться, частично разрушаться, а частично оставаться без изменения в зависимости от соотношения составляющих, из которых образовались эти включения. В табл. 4 приведены сведения о поведении включений при пластической деформации металла.

Таблица 4

Поведение кислородных неметаллических включений в процессековки и прокатки

Деформируются, образуют нити	Разобщаются на отдельные частицы, образуют строчки	Не деформируются
Закиси железа и марганца Хромиты Силикаты железа и марганца	Глинозем Алюминаты Алюмосиликаты	Кремнезем Окись хрома Ванадиты

Эти сведения могут быть приняты лишь как приближенные, так как деформируемость включений зависит не только от их природы, но и от внешних условий, таких, как обжатие, температура прокатки, профиль изделия и др.

Оксисные включения в катаной стали показаны на рис. 13.

### ОКСИСУЛЬФИДНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ В СТАЛИ

Сера, растворенная в металле, при кристаллизации реагирует с железом и другими элементами, образуя с ними сульфиды, выпадающие в виде отдельной фазы из раствора. Чем мень-

ше в стали содержится серы, тем меньше образуется сернистых включений. Для успешного проведения десульфурации необходимо, чтобы содержание кислорода в металле было как можно ниже. Между содержанием серы и содержанием кислорода, растворенными в раскисленной электростали, обычно получается такая зависимость

$$\frac{[\%S]}{[\%O]} \approx 4.$$

В твердой стали присутствуют сульфид железа  $FeS$ , сульфид марганца  $MnS$  и сульфид алюминия  $Al_2S_3$ . В никелевых сталях возможно образование сульфида никеля  $NiS$  или  $Ni_2S_3$ , в сталях

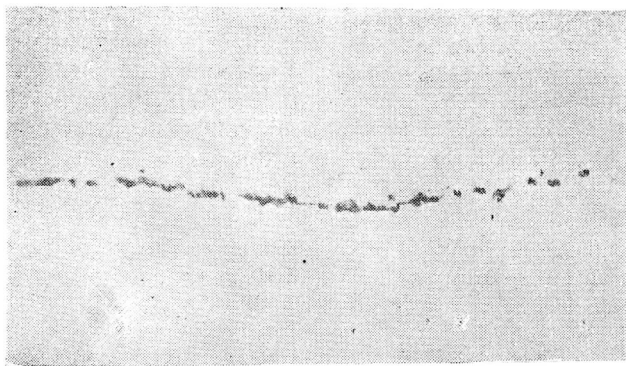


Рис. 13. Окисные включения в катаной стали ( $\times 100$ )

с добавкой титана может образоваться сульфид титана  $TiS$  или  $TiS_2$ . При раскислении стали сплавами, содержащими кальций, возможно образование сульфида кальция  $CaS$ .

В углеродистых и легированных сталях сульфиды металлов в чистом виде встречаются очень редко и только при повышенном содержании серы. Обычно образуются твердые растворы сульфидов железа и марганца или сложные соединения окси-сульфидов, состоящие из сульфидов и оксидов железа и марганца. Образование этих включений в стали происходит в соответствии с диаграммой состояния системы  $FeO-MnO+FeS-MnS$ , показанной на рис. 14. Состав таких включений в общем случае выражается формулой  $(Mn, Fe)S \cdot (Mn, Fe)O$ .

С увеличением количества вводимого в сталь алюминия возрастает доля сульфида алюминия в образовавшихся включениях [9]. При этом изменяется характер расположения сульфидных включений. В некоторых случаях они располагаются в литой

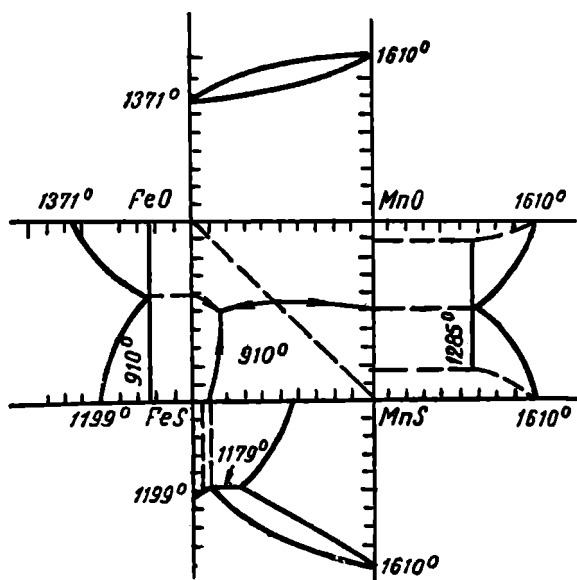


Рис. 14. Диаграмма состояния системы FeO — FeS — MnO — MnS

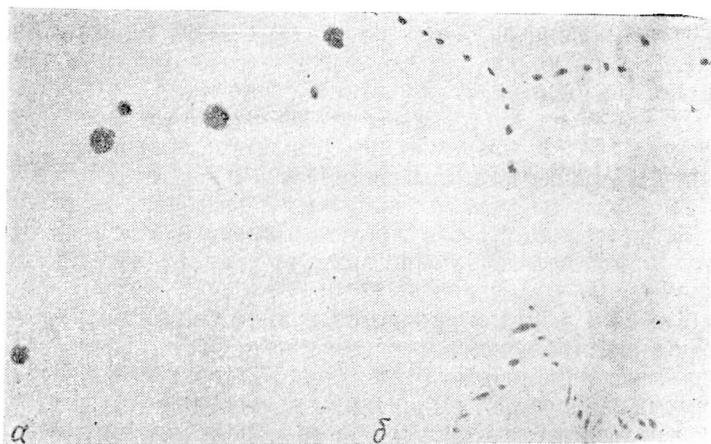


Рис. 15. Различные случаи расположения сульфидов в литой стали ( $\times 100$ )

стали беспорядочно в виде разрозненных глобулей, а в других— в виде цепочек по границам зерен аустенита.

Различные случаи расположения сульфидов в литой стали приведены на рис. 15.

Наряду с описанными типами сульфидсодержащих включений в стали присутствуют сложные двухфазные включения, в состав которых входят силикатное ядро и оболочка, состоящая из сульфидов и окислов марганца и железа. По данным Мчедлишвили [10], ориентировочно можно принять следующий состав ядра и оболочки этих включений в стали, не раскисленной алюминием, %:

	SiO <sub>2</sub>	MnO	FeO
Ядро . . . . .	35—40	50—60	5—8
Оболочка . . . . .	Следы	Около 100	Следы

В оболочке включений содержится сера, но процентное содержание ее установить не удалось.

Можно высказать следующие предположения о механизме образования окисульфидных гетерогенных частиц в спокойной стали.

1. На поверхности образовавшихся жидких или твердых частиц алюмосиликатов в жидкой стали концентрируется поверхностно активная закись марганца, образующая оболочку вокруг ранее возникшей алюмосиликатной частицы. При охлаждении металла во время кристаллизации из раствора выделяются сульфиды марганца и железа, которые кристаллизуются на частицах, не успевших всплыть из жидкой стали. При изменении температуры вследствие взаимодействия между ядром и оболочкой и адсорбции новых частиц изменяются состав и оболочки и ядра; степень гетерогенности частиц возрастает.

2. В жидкой стали образуются сложные алюмосиликатные включения. При охлаждении металла на их поверхности оседают окисульфидные частицы типа  $(Fe, Mn)S \cdot (Fe, Mn)O$ . Снижение температуры металла вызывает расслоение жидких алюмосиликатных частиц, в результате чего на их поверхности появляется слой, обогащенный закисью и сульфидом марганца (оболочка).

Пока не имеется достаточного количества данных для того, чтобы отдать предпочтение одной из этих гипотез, но экспериментально установлено, что включения гетерогенны. Исследование состава включений, выделенных из готовой стали, выплавленной в крупных мартеновских печах, показало, что в составе ядра преобладают кремнезем, глинозем и закись марганца; в состав оболочки входит сульфид марганца, закись марганца и частично закись железа и сульфид железа, а также сульфид алюминия.

Чистые сульфиды в литой стали находятся в виде глобулей или включений неправильной формы. Двойные оксисульфидные включения образуют глобулы различного размера. На рис. 16 показаны включения двойного сульфида  $FeS \cdot MnS$  в светлом поле зрения, а на рис. 17 — гетерогенные оксисульфидные включения, выделенные из литой углеродистой стали методом электролитического растворения.

Размер и характер расположения сульфидных включений зависят от скорости затвердевания металла, от растворимости сульфидов в жидкой стали и от их диффузии в твердой стали. Чем больше скорость затвердевания металла и чем ниже содержание серы, тем меньше количество и размеры сульфидных включений, обнаруживаемых в готовой стали.

Сульфидные и оксисульфидные включения железа, марганца, кремния и алюминия обладают высокой пластичностью и легко деформируются при ковке и прокатке. В деформированной стали сульфидсодержащие включения имеют вид нитей и полосок, поэтому их легко отличить от других видов включений при металлографическом исследовании нетравленных шлифов. Включения сульфидов в катаной стали показаны на рис. 18.

#### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В СТАЛИ

Отбор проб для определения содержания кислорода в жидком металле во время плавки производится непосредственно из ванны печи специальными закрытыми пробницами, что исключает попадание шлака в них вместе с металлом. Если в пробницу попадает шлак, пробы обычно содержат повышенное количество кислорода. Завышенные результаты получаются также в случае, если пробница наполняется жидким металлом вне печи и раскисление производят алюминием в ложке или в пробном стаканчике.

Разъемная пробница состоит из двух симметричных частей. Горловину пробницы перекрывают медной или латунной пластинкой толщиной 0,25—0,4 мм, расплавляющейся в металле после погружения пробницы в ванну печи. Внутрь пробницы помещают спираль из очищенной алюминиевой проволоки диаметром 1—1,5 мм. Количество алюминия должно составлять не менее 0,5—0,8% от веса пробы при определении содержания кислорода глиноземным методом, и 0,15—0,25% — при определении методом плавления в вакууме.

Пробницу заклинивают в кольцо с длинной рукояткой. При погружении в ванну рекомендуется пробницу сначала повернуть медной фольгой вниз, а после прохождения слоя шлака повернуть для заполнения металлом. Для отбора проб жидкого ме-



Рис. 16. Включения двойного сульфида  $\text{FeS} - \text{MnS}$  в литой стали ( $\times 450$ )

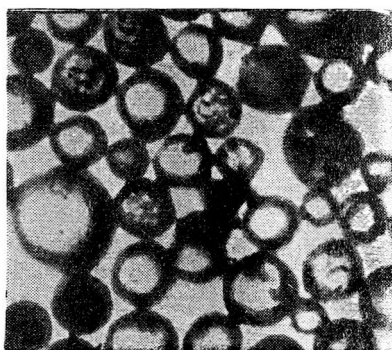


Рис. 17. Оксисульфидные включения, выделенные из литой углеродистой стали ( $\times 100$ )

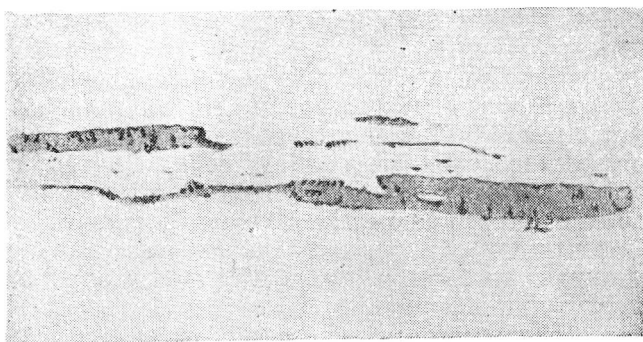


Рис. 18. Включения сульфидов в катаной стали ( $\times 450$ )

талла лучше применять неразъемные пробницы с полостью в виде усеченного конуса. Вместо металлических пластинок для защиты от попадания шлака пробницы можно накрывать дощечками из сухого дерева, закрепляемыми железной проволокой. В этом случае особенно важно погружать пробницу в перевернутом состоянии и быстро проходить сквозь слой шлака. При погружении холодной пробницы в жидкую сталь в последней возникает реакция  $C + O = CO$ , вследствие чего содержание кислорода в металле, затекающем в пробницу, получается несколько меньшим.

В момент заполнения пробницы сталью растворенный в ней кислород, взаимодействуя с алюминием, образует глинозем, остающийся в твердой пробе в виде включений. Содержание глинозема может быть определено химическим методом и пересчитано на кислород. Общее содержание кислорода в металле можно определить методом плавления в вакууме на установке, описанной в разделе «Методы определения водорода и азота в стали». Это определение основано на том, что углерод тигля, в котором расплавляется образец, восстанавливает при температуре 1900—2000° все окислы элементов-раскислителей (в том числе алюминия), находящиеся в стали. Образующуюся при этом углекислоту вымораживают в ловушке и определяют ее объем. После этого рассчитывают весовое содержание кислорода в стали.

Результаты, полученные обоими методами, как правило, совпадают, что свидетельствует о практически полном восстановлении имевшихся в металле окислов избыточным количеством введенного алюминия.

Глиноземный метод определения кислорода достаточно прост, не требует сложной аппаратуры и применяется на заводах для определения содержания кислорода в жидкой стали. Им, однако, нельзя определять содержание кислорода в прокатных изделиях. Метод вакуум-плавления в заводских условиях используется редко, так как применение его связано с дорогостоящей, сложной аппаратурой, которая часто выходит из строя вследствие поломки стеклянных частей.

Существует спектральный метод определения кислорода в стали [11]. При применении этого метода на Сталинском металлургическом заводе получена хорошая сходимость с результатами других методов. Следует ожидать, что спектральный метод определения кислорода в стали получит широкое распространение в ближайшее время.

Определение содержания кислорода по ходу плавки дает возможность изучить процесс выгорания углерода и факторы, влияющие на окисленность металла. Определение содержания кислорода в готовой стали характеризует собой лишь общее ко-

личество кислородных включений, но не может дать ответ о составе включений и их расположении в металле. На последний вопрос дают ответ методы определения неметаллических включений в стали.

Для определения включений в стали применяются в основном три метода: химический, петрографический (микроскопический) и металлографический.

Сущность химического метода сводится к тому, что образец стали путем электролиза подвергают анодному растворению, а выделенные из металла включения собирают в виде осадка в коллодиевый мешочек или специальный сосуд. Полученный осадок после обработки его соответствующими реактивами анализируют.

При массовых определениях для растворения используют медную ванну специальной конструкции [12]. Во время электролиза корпус ванны служит катодом, а медная шина, к которой присоединяют образцы, — анодом; в результате электролиза образец растворяется, а включения выпадают. При единичных анализах для растворения образцов применяют стеклянные стаканы. Выделение включений обычно производят из образцов круглого сечения диам. 15—20 мм и длиной 150—120 мм, помещаемых в специальные коллодиевые мешочки.

После окончания электролиза образцы вместе с коллодиевыми мешочками выгружают из ванны высушивают, взвешивают и определяют вес растворенного металла. Полученный осадок отмывают от электролита и используют для химического или петрографического анализа, а также для определения общего веса включений.

Вместе с неметаллическими включениями в осадок выпадают гидроксид железа, образующаяся от частичного окисления железа образца, и карбиды, количество которых обычно значительно больше, чем включений, поэтому осадок должен быть предварительно очищен от этих и от других загрязнений.

Для очищения от карбидов осадок последовательно обрабатывают слабыми растворами различных солей и кислот. После обработки осадок фильтруют через беззольный фильтр, остаток сжигают вместе с фильтром, прокаливают до постоянного веса и окончательно взвешивают на микровесах. Полученный вес характеризует общее количество включений в стали. Химический состав осадка исследуется микрохимическим или полумикрохимическим методом.

При разрушении карбидов растворяется и часть окисных включений, так как многие из них неустойчивы против действия даже слабых кислот, поэтому при очищении осадка подобные включения разрушаются полностью или частично, что искажает результаты анализа.

Специальным исследованием процесса растворимости включений под действием электролиза и при последующей обработке осадка установлено селективное растворение различного типа включений [13].

Для исследования были взяты включения состава: 26—28%  $\text{SiO}_2$ ; 50—55%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 12—15%  $\text{MnO}$  и 2—2,5%  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ . Эти включения выделялись из спокойной стали при разливке и оседали в верхней части каналов сифонных кирпичей. Включения помещали в коллодиевые мешочки и подвергали электролизу по режимам, применяющимся для анодного растворения стали, а затем — обработке различными реактивами по схеме, принятой для разрушения карбидов. Результаты определений показали, что в процессе электролиза теряется до 15%  $\text{SiO}_2$ , до 7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , до 25%  $\text{MnO}$  и до 9%  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ . В процессе разрушения карбидов получают еще дополнительные потери кремнезема, глинозема и окислов железа. Особенно велики потери закиси марганца.

К результатам химического анализа неметаллических включений, выделенных электролитическим методом, надо подходить критически, так как этот анализ не дает представления об истинном составе включений, находящихся в металле. Кроме того, химический метод анализа не может дать сведений о форме включений, их распределении в металле, способности деформироваться и других характеристиках, иногда более важных для металлургов, чем состав включений.

Частично эти сведения можно получить, исследуя очищенный осадок с небольшим количеством воды под микроскопом. Сначала в проходящем (обычном) свете отмечают все имеющиеся виды включений, описывают их форму, цвет и прозрачность, а затем при скрещенных николях и при вращении столика микроскопа наблюдают наличие эффекта анизотропии у каждого вида включений и устанавливают их показатель преломления. Для исследования используют поляризационный микроскоп. Исследование производят на часовом стекле.

Наблюдение под микроскопом позволяет установить изменение частиц выделенных включений под действием различных реагентов, определить форму и размер включений, а иногда и их состав. Применяя петрографический метод исследования в комплексе с металлографическим можно получить более полную характеристику включений, содержащихся в металле.

Металлографическое исследование включений производят на металлмикроскопах. Характеристику включений определяют на полированных шлифах литого или деформированного металла в светлом поле зрения, темном поле зрения и поляризованном свете.

Если такое исследование оказывается недостаточным, то определяют микротвердость включений и используют метод по-

следовательного травления их различными реактивами при комнатной температуре или при нагревании (тепловое травление).

Шлифы для исследования должны изготавливаться тщательно во избежание выкрашивания включений из плоскости шлифа. Полированная поверхность шлифа не должна иметь рисок, загрязнений и других следов шлифовки.

Определение включений начинают с рассмотрения всей поверхности шлифа при увеличении в 100—150 раз и нахождения мест с характерными типами неметаллических включений. После тщательного просмотра шлифа переходят к изучению встретившихся видов включений при увеличении в 400—500 раз. В случае необходимости, включения рассматривают при большом увеличении с иммерсионным объективом.

Металлографический метод исследования позволяет быстро определить форму, размеры и распределение включений без выделения их из металла, т. е. в естественном виде. Этим методом можно определить количество включений с распределением их по типам. При большом увеличении можно обнаружить мельчайшие включения, которые могут остаться незамеченными при других методах исследования. Металлографический метод менее сложен и требует меньше времени, чем другие, и поэтому удобен в производственных условиях для массового контроля качества металла.

Существует несколько упрощенных методов количественного определения включений металлографическим способом, которые сводятся в одном случае к подсчету включений на нетравленном шлифе в определенном количестве полей зрения микроскопа, а в другом — к сравнению загрязненности шлифа включениями с эталонными шкалами.

*Сущность метода подсчета* заключается в том, что на определенной площади нетравленного шлифа при стократном увеличении микроскопа подсчитывают общее количество включений и определяют их размеры. В зависимости от размера поперечного сечения включений их относят к различным группам, подсчитывают общую площадь включений и, принимая, что все включения распределены в металле равномерно, находят процентное содержание включений. Отношение удельного веса стали к среднему удельному весу включений принимают равным 3. По этому методу определяют общее содержание включений без деления их на отдельные виды. Для получения достаточной для практики точности необходимо производить определение не менее чем в двадцати точках площади каждого шлифа на 10—12 образцах от плавки.

*Сущность метода количественного определения включений по эталонным шкалам* заключается в том, что загрязненность каж-

дого места всей площади шлифа, охватываемой полем зрения микроскопа, сравнивают с эталонами стандартной шкалы, составленной из разных видов включений, и выражают в баллах этой шкалы. Для определения загрязненности стали этим методом существуют три способа: 1) способ максимального балла, 2) способ оценки всей площади шлифа по точкам, охватываемым полем зрения микроскопа, 3) способ среднего балла.

Способ максимального балла заключается в том, что на шлифе отыскивают наиболее загрязненное каждым видом включений место, охватываемое одним полем зрения микроскопа, и оценивают его в баллах шкалы. По шкале ГОСТ 801—47 для шарикоподшипниковой стали оценивается балл по трем видам включений: оксидам, обозначаемым индексом *O*, сульфидам и пластичным силикатам, обозначаемым индексом *S* и глобулярным включениям, обозначаемых индексом *D*. Для других конструкционных сталей оценку загрязненности производят по шкале ГОСТ 1778—42. На практике при пользовании этими шкалами те включения, которые имеют вид строчек и раздробиться в процессе пластической обработки металла, относят к оксидам, а те, которые имеют вид черточек и деформировались при обработке металла давлением, — к сульфидам. Поэтому в группу сульфидов попадают пластичные силикаты, загрязненность стали которыми связана с режимом раскисления стали, а не с содержанием серы.

При этом способе оценкой загрязненности стали является наличие или отсутствие на просмотренных шлифах включений, оцениваемых баллом, условно допустимым по каждому виду включений в отдельности; никаких численных (весовых) характеристик загрязненности металла не дается.

Метод оценки всей площади шлифа по точкам, охватываемым полем зрения микроскопа заключается в том, что всю площадь шлифа последовательно просматривают по точкам и каждую точку оценивают в баллах эталонной шкалы. Обычно просматривают не менее 10 шлифов с 5000 полями зрения. О загрязненности металла этим способом судят по процентному содержанию каждого встретившегося балла во всех просмотренных полях зрения. Этот метод дает более полное представление о загрязненности металла включениями, чем предыдущий, но он длителен и требует тщательного выполнения, а поэтому не применим для массового контроля в заводских условиях.

По методу среднего балла оценка загрязненности образца производится путем сравнения наиболее загрязненного поля зрения шлифа со стандартной шкалой при увеличении в 100 раз. Эталонная шкала, разработанная в ЦНИИЧМ, предусматривает определение балла трех типов включений: хрупких,

пластичных и недеформирующихся глобулярных [14]. К крупным включениям относятся глинозем и хрупкие силикаты, к пластичным — сульфиды и деформирующиеся силикаты, к недеформирующимся — некоторые типы легкоплавких силикатов. При составлении шкалы принято во внимание различное влияние включений на качество стали. Первому баллу соответствуют оксиды и глобулярные включения, занимающие площадь  $2,7 \times 10^{-4} \text{ мм}^2$ ; хрупкие силикаты, занимающие площадь  $3,7 \times 10^{-4} \text{ мм}^2$ ; пластичные включения, занимающие площадь  $5 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^2$ . При переходе от балла к баллу площадь включений удваивается. Наибольшую загрязненность включениями оценивают пятым баллом.

Для оценки загрязненности стали определяют средний балл как среднее арифметическое из оценок каждого образца для каждого типа включений. Если загрязненность какого-либо шлифа не может быть оценена одним из двух соседних баллов, то ее оценивают промежуточным баллом с округлением до 0,5.

При оценке загрязненности методом среднего балла необходимо в каждом отдельном случае оговаривать допустимое количество образцов с максимальным баллом, которые являются браковочным признаком для данного вида изделий. Точность определения по методу среднего балла повышается с увеличением количества образцов. Во всех случаях контроль качества металла производят на продольных шлифах площадью около  $400 \text{ мм}^2$ .

Все методы количественного определения неметаллических включений металлографическим способом являются приближенными. На практике часто получается несоответствие между оценкой загрязненности стали, выполненной этими методами, и ее действительным качеством.

Методика определения загрязненности стали включениями на различных заводах различна. Это вызывает затруднения при оценке качества сталей одних и тех же марок, выплавленных различными заводами. Бывают случаи, когда разные организации, определяя загрязненность неметаллическими включениями одной и той же стали, одним и тем же методом, получают различные результаты. Поэтому необходимо усовершенствование существующих и разработка новых способов определения неметаллических включений металлографическим методом.

### **ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА СВОЙСТВА И КАЧЕСТВО СТАЛИ**

Содержание кислорода в стали колеблется в широких пределах. В спокойной стали, раскисленной кремнием и алюминием, содержание растворенного кислорода не превышает 0,01%. В кипящей стали содержание кислорода достигает 0,05—0,07%.

Повышенное содержание кислорода и образование легкоплавких окиссульфидных включений вызывает красноломкость стали при температурахковки и прокатки. Поковки и заготовки получаются при этом с большим количеством трещин и рванин. Расходные коэффициенты металла на единицу годной продукции увеличиваются.

Повышение красноломкости металла наблюдается с возрастанием содержания серы, которая подобно кислороду, образует с железом легкоплавкие соединения: сульфид железа и эвтектику  $Fe - FeS$ . При температурахковки или прокатки эти включения находятся в полужидком состоянии и по местам их скоплений происходит разрыв сплошности металла. С увеличением содержания кислорода и окислов железа уменьшается глубина вытяжки готовых листов из малоуглеродистой спокойной и кипящей сталей при штамповке.

Повышенное содержание кислорода в виде закиси железа или оксидов приводит к преждевременному старению стали. Уже через 2—3 месяца стареющая сталь заметно теряет пластические свойства и приобретает повышенную твердость.

При увеличении содержания неметаллических включений в спокойных сталях уменьшается ударная вязкость и понижается (в среднем, на 10% на каждый балл условной шкалы неметаллических включений) величина сужения поперечных образцов.

Характер включений имеет не меньшее значение, чем их общее количество. Увеличение доли вытянутых и цепочкообразных включений даже при одинаковом общем количестве включений в стали понижает ее пластические свойства как в горячем состоянии, так и при комнатной температуре.

При металлографическом исследовании природы возникновения трещин в процессахковки и прокатки установлено, что в основании многих трещин, выходящих на поверхность изделий, располагаются цепочки неметаллических включений. В других случаях трещины проходят вблизи включений. Это указывает на то, что скопления неметаллических включений могут явиться непосредственной причиной возникновения трещин и рванин. Такое явление наблюдается как в спокойных, так и кипящих сталях при производстве сортового проката.

При производстве листов из кипящей и спокойной сталей часто встречаются с явлением расслоения металла. Расслой листа низкоуглеродистой кипящей и спокойной стали вызывается скоплением экзогенных неметаллических включений силикатного типа, прослойки которых при травлении листов насыщаются водородом. Опыт завода «Красный Октябрь» показывает, что брак по расслою уменьшается при переходе с сифонной разливы на разливу сверху [15].

Своеобразным видом расслоя стали являются внутренние

плены, образующиеся на внутренней поверхности цельнокатанных труб большого диаметра. Внутренние плены могут образовываться из-за недоброкачества инструмента, применяемого при прошивке заготовок. Как правило, они возникают в местах скопления неметаллических включений, образовавшихся в результате раскисления стали большим количеством алюминия [16]. Уменьшение количества вводимого в сталь алюминия позволяет уменьшить величину брака труб по внутренним пленам.

Крупные неметаллические включения выявляются в виде песочин на обточенной поверхности бандажей, цельнокатанных колес, на шейках осей железнодорожных вагонов, в стальном литье. Источником песочин являются экзогенные неметаллические включения, запутавшиеся в металле вблизи поверхности слитков в процессе разливки сифоном, как результат заворота корочки, плавающей на поверхности металла. В стальном литье обнаруживаются продукты разрушения песчаных форм, образующиеся при заливке расплавленного металла. Для борьбы с песочинами в бандажной и осевой сталях рекомендуется проводить разливку этих сталей с высокими температурой и скоростью, обеспечив при этом необходимые условия, предотвращающие возникновение горячих трещин.

К порокам, вызываемым экзогенными включениями, относят волосовины, обнаруживаемые на поверхности рельсов. Волосовины, расположенные во внутренних слоях металла и обнаруживаемые при контроле ступенчатых образцов методом магнитной дефектоскопии, вызываются эндогенными включениями. Наличие волосовин на поверхности ответственных деталей, изготовляемых из конструкционной стали, не допускается. При горячей штамповке таких деталей на поверхность изделия могут выходить сердцевинные слои слитка, наиболее загрязненные неметаллическими включениями. В результате на чистой поверхности обработанных деталей выявляются волосовины. Чем больше алюмосиликатных включений, характеризующихся общим содержанием кислорода, содержится в стали, тем выше брак деталей по волосовинам. С увеличением содержания кислорода в хромоникельмолибденовой стали с 0,004% до 0,007% брак возрастает с 20 до 100% [17]. Метод магнитной дефектоскопии ступенчатых образцов не дает объективной оценки качества металла. Для установления зависимостей между качественными показателями и технологией производства стали иногда целесообразно производить стопроцентный контроль деталей, изготовляемых из металла данной плавки.

Неметаллические включения различного типа неравномерно распределены по слитку. Количество и размер всех типов включений возрастают от периферии к центру слитка. В нижней части

слитка содержится большее количество алюмосиликатных включений, а в верхней — оксисульфидных, выделяющихся при кристаллизации стали. На рис. 19 показано распределение включений различных типов в слитке шарикоподшипниковой стали весом 2,6 т. Оценку загрязненности производили в баллах на шлифах, отбираемых от штанг диам. 45 мм [18]. Аналогично распределяются включения в слитках других сталей. В связи с неравномерным распределением включений в слитке качество деталей, изготовленных из различных частей слитка, различно.

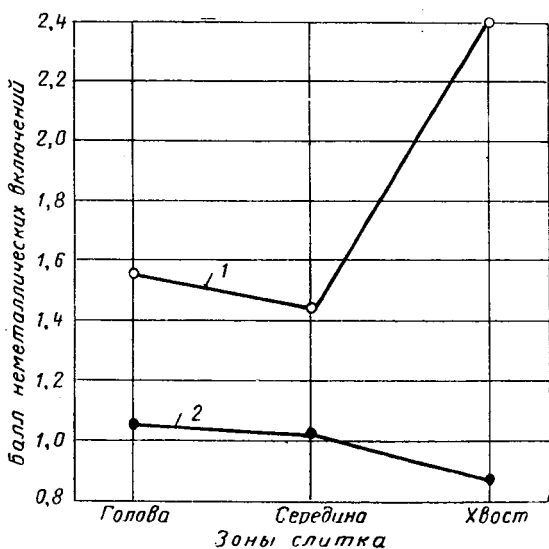


Рис. 19. Распределение неметаллических включений по высоте слитка стали ШХ15 весом 2,6 т. Шлифы от штанг диам. 45 мм:  
1 — алюмосиликаты; 2 — оксисульфиды

При изготовлении шатунов для двигателей внутреннего сгорания из хромоникельмолибденовой стали брак по волосовинам составил для верха слитка 1%, для середины слитка — 1,6%, для нижней части слитка — 8,8% [17]. В некоторых случаях контролируют чистоту внутренней поверхности изделий. В этом случае также не удается установить четкой связи между отбраковкой деталей по волосовинам, результатами контроля металла методом магнитной дефектоскопии и оценкой загрязненности стали неметаллическими включениями по эталонным шкалам.

Наличие неметаллических включений в шарикоподшипниковой стали является причиной преждевременного разрушения и выхода из строя подшипников качения. Неметаллические вклю-

чения на полированной поверхности качения являются центрами, где зарождаются трещины, вызывающие разрушение шарика или кольца подшипника; при этом происходит так называемое шелушение металла. Особенно вредное влияние на службу подшипников качения оказывают крупные включения глинозема и алюмосиликатов и сульфидные и окисульфидные включения, деформирующиеся при прокатке и ковке. На рис. 20 показано влияние загрязненности шарикоподшипниковой стали неметаллическими включениями, определенной методом подсчета, на предел усталости, число ударов до разрушения и износ при трении качения. С увеличением загрязненности стали уменьшается предел усталости и число ударов до разрушения; износ при этом остается без изменения. На рис. 21 показано влияние загрязненности шарикоподшипниковой стали включениями, определенной методом подсчета, на пластичность, прочность и ударную вязкость. С увеличением загрязненности стали включениями ухудшаются как прочностные, так и пластические свойства [19]. Получение шарикоподшипниковой стали с минимальной засоренностью неметаллическими включениями и на сегодняшний день остается весьма актуальной и в то же время трудно разрешимой задачей.

Неметаллические включения, содержащиеся в трансформаторной стали, ухудшают ее электротехнические характеристики. На рис. 22 показано влияние содержания кислорода, характеризующего количество включений, на электротехнические свойства трансформаторной стали [20]. С увеличением содержания кислорода уменьшается начальная и максимальная магнитная проницаемость, повышается коэрцитивная сила и потери на гистерезис, а следовательно, возрастают ваттные потери.

Повышенное содержание неметаллических включений является причиной возникновения межкристаллического излома металла. В большинстве случаев границы аустенитных зерен обладают большей прочностью, чем плоскости легчайшего сдвига внутри зерен, потому в обычных условиях разрушение доброкачественного металла происходит по телу зерен, давая так называемый вязкий излом.

При исследовании межкристаллического излома, связанного с хрупкостью и пониженной прочностью металла, удалось обнаружить, что причиной этого явления являются скопления неметаллических включений, имеющих форму пластинок и представляющих собой сложные силикаты.

Включения, содержащие сульфиды, являются очагами, в которых начинается процесс ржавления и коррозии металла.

В некоторых случаях кислород и неметаллические включения придают металлу полезные свойства. При механической обработке стали на станках большое значение имеет ее обрабаты-

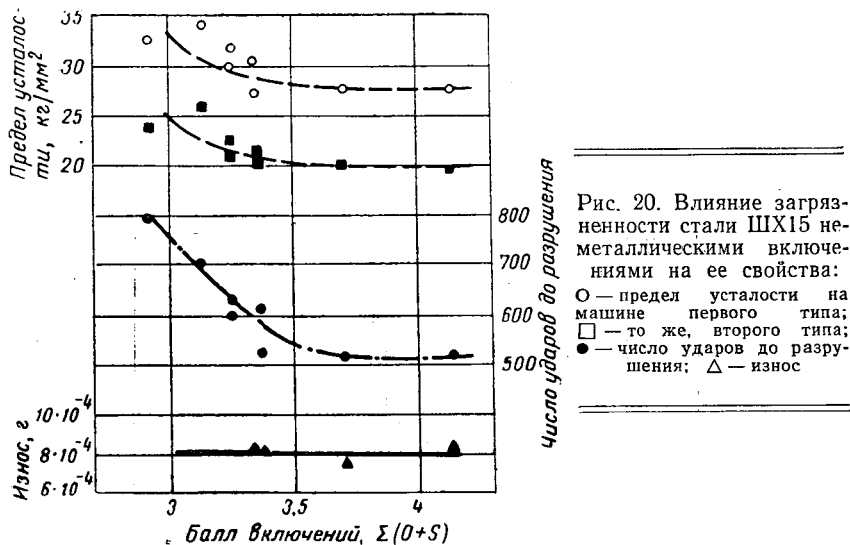
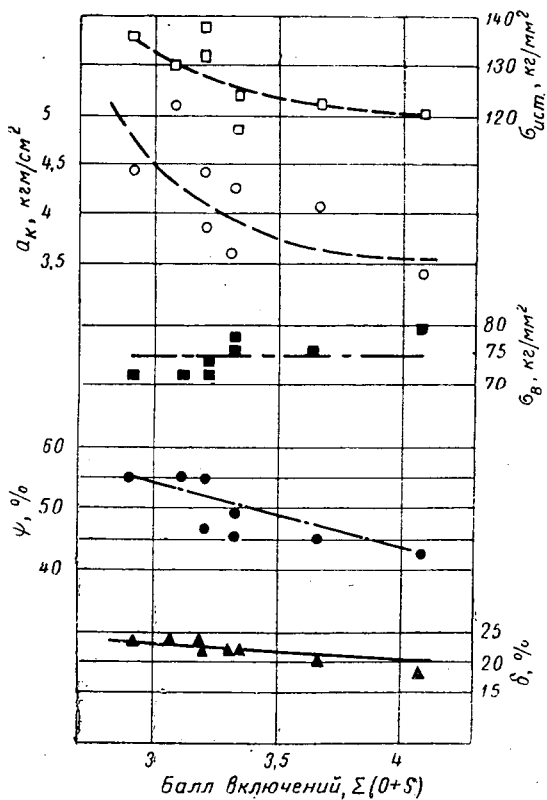


Рис. 20. Влияние загрязненности стали ШХ15 неметаллическими включениями на ее свойства:

О — предел усталости на машине первого типа;  
 □ — то же, второго типа;  
 ● — число ударов до разрушения;  
 △ — износ

Рис. 21. Влияние загрязненности стали ШХ15 включениями на ее механические свойства:

□ — истинное напряжение  $\sigma_{ист}$ ; О — ударная вязкость  $a_k$ ;  
 ■ — предел прочности  $\sigma_B$ ; ● — относительное сужение  $\psi$ ;  
 — относительное удлинение  $\delta$



ваемость. Для улучшения обрабатываемости к стали добавляют серу и фосфор. Сульфидные и фосфидные включения придают металлу хрупкость и стружка легко обламывается. Содержание серы в автоматной стали достигает 0,2%; в гаечной стали содержится по 0,1% серы и фосфора.

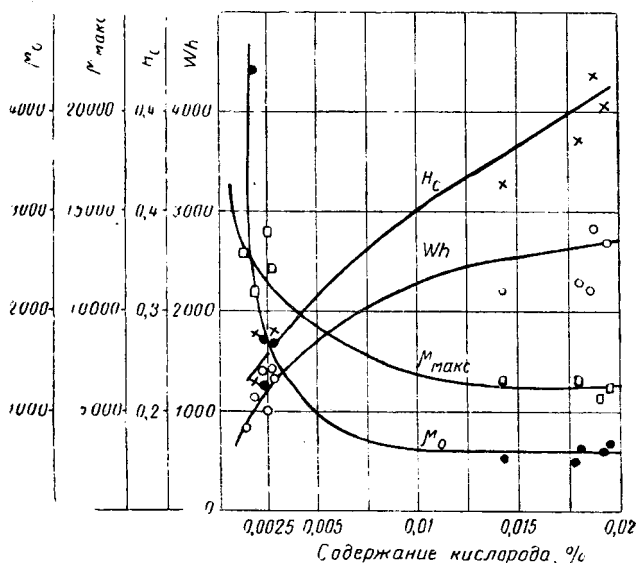


Рис. 22. Влияние содержания кислорода на магнитные свойства трансформаторной стали:

$\mu_0$  и  $\mu_{\max}$  — начальная и максимальная магнитная проницаемость, гс/эрст;  $H_c$  — коэрцитивная сила, эрст;  $Wh$  — потери на гистерезис, эрг/см<sup>3</sup>

### ПОДГОТОВКА ВАННЫ К РАСКИСЛЕНИЮ

При выплавке стали в основных мартеновских печах подготовка ванны к раскислению начинается после проведения периода рудного кипения и удаления из металла фосфора и части углерода. Подготовка ванны к раскислению заключается не в достижении минимально возможного содержания кислорода в металле к моменту раскисления, а в удалении из металла серы, нагреве его до высокой температуры, получении шлака надлежащих вязкости и химического состава (основности и содержания окислов железа).

Во время плавки происходит кипение металла и выгорание из стали углерода, конечное содержание которого определяется маркой выплавляемой стали.

В случае выплавки стали в электропечах окисление углерода производится введением в печь окислителя (железной руды или кислорода), так как атмосфера электропечей не является окислительной по отношению к металлу. В нужный момент окисление прекращают, окислительный шлак убирают из печи и приступают к раскислению металла.

В конвертерах окислителем является воздух или чистый кислород. Реакция окисления углерода в конвертерных процессах протекает бурно (вследствие огромной реакционной поверхности) и заканчивается быстро.

В условиях мартеновского процесса окисление углерода, сопровождающееся выделением газообразной окиси углерода и кипением ванны, происходит непрерывно, начиная с момента расплавления шихты и до конца плавки. В случае раскисления металла в печи кипение прекращается незадолго до выпуска. В начале периода доводки углерод окисляется кислородом железной руды, вводимой в печь, а при достижении высокой температуры и получении сформировавшегося шлака этот процесс протекает самопроизвольно, в результате поступления кислорода к ванне из печной атмосферы. Самопроизвольное кипение ванны в мартеновском процессе выделяют в особый период, называемый периодом чистого кипения. Началом этого периода принято считать закипание ванны ровным пузырьком на  $\frac{2}{3}$  всей поверхности ванны. Кипение вызывает интенсивное перемешивание металла и шлака, в результате чего ускоряется теплопередача от факела к ванне и выравнивается состав и температура металла. Без этого мартеновский процесс был бы невозможен и нерентабелен. В последние годы для интенсификации мартеновского процесса применяют кислород, продувая им жидкий металл или вводя его в факел для улучшения условий сжигания топлива и повышения окислительной способности печей.

Для образования пузырьков в объеме жидкой стали согласно уравнению, данному Н. Н. Доброхотовым [21], необходимо, чтобы давление газов, находящихся внутри пузырька, было больше суммы атмосферного давления и давления, создаваемого слоем металла и шлака и поверхностным натяжением металла.

$$P_{\text{пуз}} > P_{\text{атм}} + \gamma_{\text{м}} \cdot h_{\text{м}} + \gamma_{\text{ш}} \cdot h_{\text{ш}} + \frac{2\sigma}{r} \cdot 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ кг/см}^2,$$

- где  $P_{\text{пуз}}$  — давление внутри пузырька,  $\text{кг/см}^2$ ;  
 $P_{\text{атм}}$  — давление печной атмосферы,  $\text{кг/см}^2$ ;  
 $\gamma_{\text{м}}$  и  $\gamma_{\text{ш}}$  — удельный вес металла и шлака,  $\text{кг/см}^3$ ;  
 $h_{\text{м}}$  и  $h_{\text{ш}}$  — высота слоя металла и шлака над образующимся пузырьком,  $\text{см}$ ;  
 $\sigma$  — поверхностное натяжение жидкой стали,  $\text{дин/см}$ ;  
 $r$  — радиус образующегося пузырька,  $\text{см}$ .

Поверхностное натяжение жидкой стали на границе пузырек — мегалл около  $1000\text{--}1300$  дин/см. При радиусе пузырька  $0,001$  см давление в нем на глубине  $0,5$  м в момент зарождения должно быть около  $8$  кг/см<sup>2</sup>. В момент зарождения пузырьков их размеры, по-видимому, еще меньше, а требуемое давление внутри во много раз больше. Отсюда становится понятным, что вероятность образования пузырьков в объеме металла ничтожно

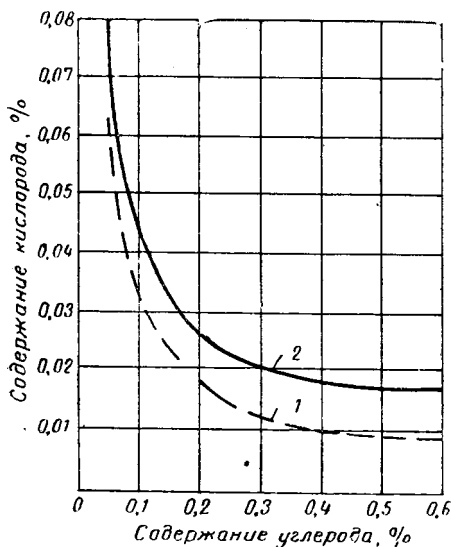


Рис. 23. Зависимость между содержанием углерода и кислорода в жидкой стали:  
1 — равновесное состояние; 2 — в условиях мартеновской печи

мала. Минимальные размеры зародышей устойчивых пузырьков, образующихся на твердой поверхности, меньше, чем при образовании пузырьков внутри объема жидкости, и тем меньше, чем больше краевой угол смачивания и меньше поверхностное натяжение на границе газ — жидкость. Краевой угол смачивания для жидкой малоуглеродистой стали на твердой магнетитовой футеровке равен  $130\text{--}140^\circ$ , а на ошлакованной футеровке (подине) —  $90\text{--}100^\circ$  [22]. Следовательно, на ошлакованной подине пузырьки окиси углерода зарождаются труднее. Этим объясняется тот факт, что на ошлакованной подине металл кипит хуже, чем на новой, имеющей много шероховатостей и углублений, на которых легко происходит зарождение пузырьков окиси углерода. Однако и в этом случае металл должен быть в некоторой степени пересыщен углеродом и кислородом, т. е. при данном содержании углерода концентрация кислорода в металле должна быть выше равновесной. На рис. 23 показана зависимость между содержанием углерода и кислорода в жидкой стали. Кривая 1 характеризует соотношение между этими элементами при равновесии с окисью углерода для случая  $P_{CO} = 1$  ата, а кривая 2 — в условиях мартеновской плавки. Аналогичная зависимость сохраняется и в окислительный период электроплавки.

С уменьшением содержания углерода в жидкой стали повышается содержание кислорода.

Установлено, что содержание кислорода в металле в период активного кипения ванны определяется только содержанием углерода [23].

Зависимость между содержанием кислорода и углерода в сталеплавильной ванне выражается формулой

$$[\%O] = \frac{0,0028}{[\%C]} + 0,011$$

и справедлива в любой момент периода активного кипения при содержании углерода 0,1—1,0%. На абсолютное содержание кислорода в металле в условиях мартеновской плавки не влияют тип и температура процесса, емкость печи, основность шлака, содержание марганца в металле, содержание окислов железа в шлаке, скорость выгорания углерода. Однако скорость выгорания углерода зависит от основности шлака, содержания окислов железа в нем, температуры металла, окислительной способности печи и ее емкости.

В печи с хромомагнитовым сводом скорость выгорания углерода на 15—20% выше, чем в печах той же емкости с динасовым сводом, что объясняется более быстрым нагревом металла и большей окислительной способностью этих печей. Так как скорость выгорания углерода не влияет на содержание кислорода в металле (ранее считали наоборот), то абсолютное значение ее может быть любым, но не меньше определенного предела, зависящего от местных условий работы мартеновской печи и ее емкости. Верхний предел скоростей выгорания углерода для печей данного типа зависит от их тепловой мощности. Чем выше скорость выгорания углерода в период активного кипения при соблюдении всех остальных технологических требований, тем выше качество выплавляемой стали. В горячо работающих мартеновских печах средней емкости с хромомагнитовым сводом скорость выгорания углерода достигает 0,008—0,01%С/мин.

Еще большая скорость выгорания углерода получается при продувке жидкого металла кислородом. Кислород подводят к ванне железными трубками, погружаемыми в металл, или через специальные водоохлаждаемые фурмы, опускаемые через свод печи. Давление кислорода составляет 10—12 атм. В начале продувки интенсивное газовыделение наблюдается только в месте подвода кислорода. Через некоторое время кислород путем диффузии распространяется по объему металла и ванна интенсивно закипает ровным пузырем по всей поверхности. После прекращения подачи кислорода интенсивное кипение продолжается некоторое время, а потом постепенно затухает и переходит в нормальное. Содержание кислорода в металле сразу после про-

дувки несколько выше, чем при обычном методе ведения плавки (рис. 24). Эта разница исчезает через 5—10 мин. и содержание кислорода соответствует обычно наблюдаемому при активном кипении [24]. В первые моменты продувки в местах подвода кислорода наблюдается более высокое содержание его, чем в других местах ванны. Постепенно кислород аккумулируется ванной и концентрация его выравнивается по всему объему металла.

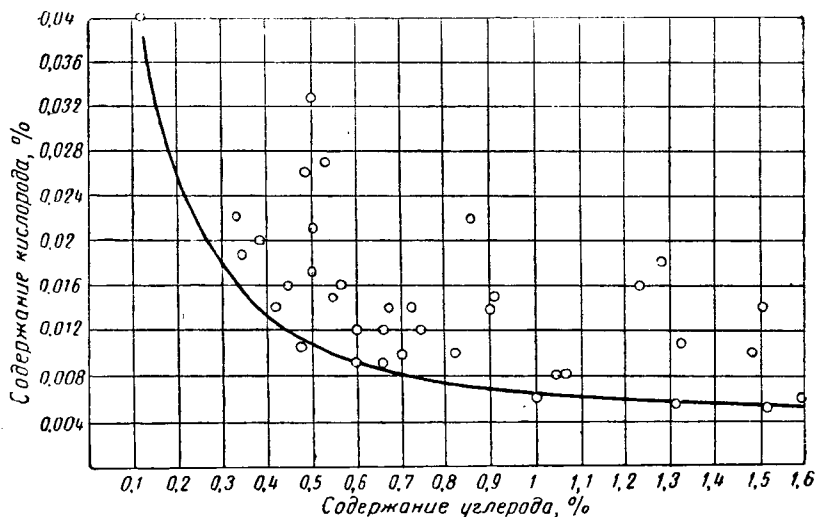


Рис. 24. Содержание кислорода в металле после продувки ванны кислородом (основная мартеновская печь). Кривая показывает соотношение между углеродом и кислородом в металле при обычном процессе

Момент окончания продувки следует согласовывать с продолжительностью активного кипения и качеством выплавляемой стали.

Качество металла, выплавляемого в мартеновских печах емкостью 370 т с подачей кислорода не позднее чем за 60 мин. до раскисления при выплавке рельсовой стали и за 30 мин. при выплавке кипящей стали, не отличается от металла, выплавленного без применения кислорода [25].

При продувке ванны кислородом местом преимущественного протекания реакции обезуглероживания становится середина ванны, так как в месте подвода кислорода создаются весьма благоприятные условия для зарождения пузырьков непосредственно в объеме металла (высокая концентрация кислорода, местное повышение температуры, наличие готовых газовых полостей). Спустя некоторое время после окончания продувки процесс кипения протекает так же, как в плавках, проводимых

без применения кислорода, т. е. на подине. Продувка ванны кислородом сопровождается выделением большого количества пыли (в 10—40 раз больше, чем при обычном процессе), состоящей почти целиком из окислов железа [26]. Для понижения температуры в зоне реакции кислорода с металлом и уменьшения количества пыли в струю кислорода добавляют воду. Это снижает

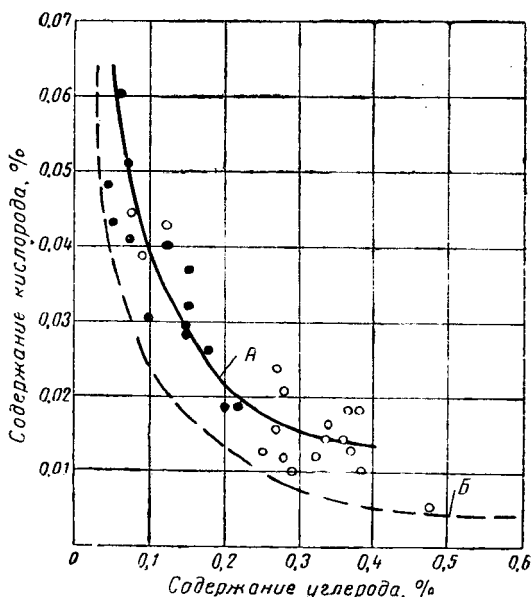


Рис. 25. Зависимость между содержанием кислорода и углерода в жидкой стали перед удалением окислительного шлака (кривая А) в сопоставлении с равновесной концентрацией (кривая Б).

Основные дуговые печи садкой 20—40 т:

● — плавки с кислородом; ○ — плавки с рудой

количество пыли в 3—4 раза. Наилучшие результаты получают в случае подачи в струю кислорода 40—50% (по отношению к общему весу смеси) воды [27].

Опыт выплавки стали различных марок в дуговых печах с применением кислорода показывает (рис. 25), что содержание кислорода в металле в конце окислительного периода (перед удалением окислительного шлака) не зависит от способа окисления углерода (газообразным кислородом или железной рудой). Шлаки окислительного периода при продувке металла кислородом менее окислены, чем при окислении рудой [28]. Следовательно, при окислении ванны газообразным кислородом не происходит «переокисления» металла и не надо применять ка-

ких-либо специальных мер для усиленного раскисления металла.

Содержание кислорода, растворенного в стали, выплавленной в конвертере с продувкой кислородом сверху, определяется концентрацией углерода. В табл. 5 приведены данные, характеризующие зависимость содержания кислорода в конвертерной стали от содержания углерода в случае продувки сверху [29]. Пробы металла для определения кислорода во всех случаях отбирали до раскисления. Исследование выполняли на 8-т конвертере.

На рис. 26 данные, приведенные в табл. 5, сопоставлены с теоретической кривой равновесия между углеродом и кислоро-

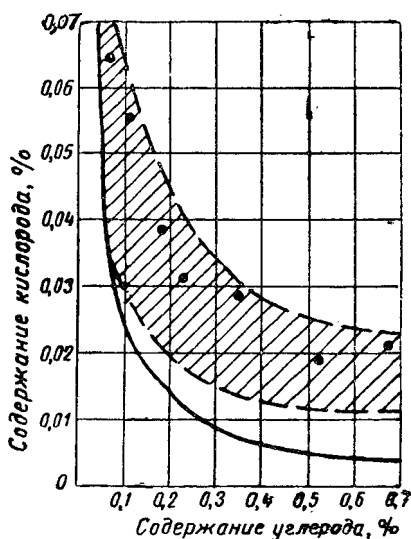


Рис. 26. Зависимость между содержанием кислорода и углерода в бесемеровской стали (продувка кислородом сверху):

сплошная кривая — в условиях равновесия; заштрихованная область — действительные содержания кислорода в ванне мартеновской печи; точки — содержание кислорода в бесемеровской стали

Таблица 5

Зависимость содержания кислорода от количества углерода в конвертерном металле

Содержание углерода, %	Количество плавов	Среднее содержание кислорода, % (в скобках — пределы колебаний)
0,04—0,10	20	0,064 (0,032—0,085)
0,10—0,14	6	0,055 (0,023—0,065)
0,14—0,22	17	0,039 (0,017—0,054)
0,22—0,30	7	0,031 (0,020—0,050)
0,31—0,40	8	0,029 (0,016—0,035)
0,41—0,55	6	0,019 (0,012—0,033)
0,56—0,78	69	0,022 (0,009—0,035)

дом (при  $P_{CO} = 1 \text{ ата}$  и  $t = 1600^\circ$ ) и с областью действительных содержаний кислорода в ванне мартеновской печи. Содержание кислорода в металле, выплавленном с продувкой кислородом сверху, находится в области действительных значений этого содержания для ванны мартеновской печи. В рельсовом бессемеровском металле перед раскислением содержание кислорода колеблется от 0,018 до 0,042%, а в мягком кипящем металле — от 0,047 до 0,11%.

Содержание кислорода в металле к моменту раскисления зависит от содержания углерода. В высоко- и среднеуглеродистых сталях содержание кислорода невелико и изменяется в узких пределах. Содержание кислорода в металле может достигать 0,05—0,08% только при выплавке низкоуглеродистых сталей с содержанием углерода ниже 0,1%.

Содержание окислов железа в шлаке, характеризуемое общей концентрацией в шлаке железа, пересчитанного на закись железа ( $\Sigma FeO$ ), изменяется в зависимости от концентрации углерода в металле и основности шлака.

В табл. 6 приводится зависимость между содержанием в шлаке  $\Sigma FeO$  и содержанием углерода в металле перед раскислением для 185-т мартеновских печей, работающих скрап-рудным процессом (основность шлака 2,5—3) [23].

Для средне- и высокоуглеродистых сталей (при 0,2% С и выше) содержание  $\Sigma FeO$  в шлаке перед раскислением колеблется в узких пределах. Значительное повышение содержания  $\Sigma FeO$  в шлаке наблюдается только при низких концентрациях углерода.

Другим фактором, определяющим концентрацию окислов железа в шлаке, является его основность ( $CaO/SiO_2$ ).

Увеличение основности конечного шлака с 2,4 до 5,2 при выплавке стали с 0,28 до 0,35% С вызывает необходимость повышения содержания  $\Sigma FeO$  с 12 до 20%. Это объясняется тем, что с повышением основности увеличивается связанность железокислородных анионов катионами кальция с образованием в шлаке ферритов кальция.

Третьим фактором, влияющим на содержание  $\Sigma FeO$  и закиси марганца в шлаке, которая, как и окислы железа, определяет окисленность шлака, является температура металла. Чем выше температура металла, тем сильнее раскислительная способность

Таблица 6  
Содержание углерода и ( $\Sigma FeO$ ) в шлаке перед раскислением, %

Углерод	$\Sigma FeO$
0,05—0,07	21
0,08—0,09	18
0,10—0,12	17,5
0,13—0,15	15
0,16—0,19	13,5
0,20—0,30	11,5
0,30—0,40	10

углерода, тем меньше будет в шлаке железа и марганца. Чем меньше  $\Sigma(\text{FeO} + \text{MnO})$  в шлаке перед раскислением, тем выше качество выплавляемой стали [30]. Для стали с содержанием углерода около 0,2% величина  $\Sigma(\text{FeO} + \text{MnO})$  не должна превышать 22%. Для сталей с более высоким содержанием углерода величина эта должна быть еще меньше. Сумма закиси железа и закиси марганца в шлаке является химическим «пирометром» плавки. Низкое ее значение свидетельствует о хорошем нагреве металла и о нормальном протекании мартеновского процесса.

При подготовке ванны к раскислению нет необходимости получать к концу периода кипения затухающую скорость выгорания углерода. Это устарелое требование основывалось на ошибочном представлении о протекании реакции окисления углерода в жидком металле, которое заключалось в том, что с увеличением скорости выгорания углерода якобы повышается окисленность металла.

Во время активного кипения скорость выгорания углерода может быть любой величины, характерной для печей данного типа и емкости [31]. Однако при проведении рудного кипения надо согласовывать добавки руды с температурным режимом плавки. В противном случае, температура металла может упасть и, хотя во время активного кипения скорость выгорания углерода будет высокой, вся плавка в целом окажется недоброкачественной.

При плавке стали в электропечах подготовка ванны к раскислению заключается в удалении из металла фосфора и углерода и нагреве металла до температуры, несколько превышающей температуру выпуска. После введения последней порции руды производят выдержку, в течение которой ванна продолжает некоторое время кипеть; затем окислительный шлак удаляют из печи, в случае необходимости науглероживают металл, наводят новый шлак из извести, плавикового шпата и шамотного боя и приступают к проведению восстановительного периода.

В случае применения кислорода для продувки ванны все процессы протекают значительно быстрее, однако нет необходимости в принятии каких-либо специальных мер по подготовке ванны к раскислению, так как через некоторое время после окончания продувки ванна приходит в такое же состояние, как при обычном методе ведения плавки. Таким образом, все сказанное выше справедливо и для выплавки стали с применением кислорода.

## РАСКИСЛЕНИЕ СПОКОЙНОЙ МАРТЕНОВСКОЙ СТАЛИ

Спокойную сталь разливают в изложницы, уширяющиеся сверху, с утепленными прибыльными надставками. В верхней части слитка формируется сосредоточенная усадочная раковина, вследствие чего головную часть слитка (16—18%) отрезают и

впоследствии переплавляют. Спокойная сталь может быть простой углеродистой или легированной.

По старой технологии выплавки спокойной стали в основных мартеновских печах предусматривалось проведение предварительного раскисления металла в печи кремнийсодержащими сплавами и окончательное его раскисление в ковше богатым ферросилицием и алюминием. Ферромарганец во всех случаях присаживали в печь до или после введения доменного ферросилиция. Необходимость предварительного раскисления металла в печи обосновывали тем, что при раскислении доменным ферросилицием или силикомарганцем в металле образуются продукты раскисления, всплывающие из ванны во время выдержки, и якобы этим достигается удаление части растворенного кислорода из жидкой стали. Ошибочно считали, что при последующем раскислении такого металла в ковше образуется меньшее количество продуктов раскисления и сталь в целом получается чище. Другим доводом, который обычно выдвигался в пользу предварительного раскисления металла в печи доменным ферросилицием, является остановка процесса выгорания из металла углерода и создание, тем самым, более спокойных условий работы для плавильного мастера, отвечающего за соответствие химического состава стали заданному.

Отрицательными сторонами применения предварительного раскисления металла в печи кремнийсодержащими сплавами являются:

- а) насыщение металла водородом при выдержке спокойной ванны после введения ферросплавов;
- б) восстановление фосфора из шлака в металл;
- в) удлинение продолжительности плавки на 10—20 мин. и снижение вследствие этого производительности печей;
- г) большой расход ферросплавов из-за высокого угара элементов;
- д) повышение себестоимости выплавляемой стали;
- е) общее ухудшение качества выплавляемого металла.

Одно время в практике заводов, выплавляющих в основных мартеновских печах качественную легированную сталь, нашел распространение метод диффузионного раскисления металла. Согласно этому методу в конце плавки производили значительное раскисление шлака ферросилицием и молотым коксом, в печи создавалась восстановительная атмосфера, ванна выдерживалась в спокойном состоянии продолжительное время. Такая технология приводила к затягиванию плавки, к снижению производительности печей, к чрезмерному расходу ферросилиция, к большим затратам рабочей силы; уменьшалась стойкость футеровки, усложнялось ведение плавки. Проведенные на многих заводах в большом производственном масштабе сравнительные

опыты показали, что, если применять правильную технологию выплавки стали в мартеновских печах, диффузионное раскисление не ведет к получению стали более высокого качества, тем более, что в этом случае металл сильнее насыщается водородом. В настоящее время в мартеновских цехах диффузионный способ раскисления не применяется.

Нецелесообразность предварительного раскисления стали в печи доменным ферросилицием была впервые убедительно обоснована Доброхотовым, предложившим раскислять спокойную сталь, вводя весь ферросилиций в ковш [30].

В последующие годы это предложение нашло подтверждение в экспериментальных исследованиях процесса предварительного раскисления стали в основных мартеновских печах [32, 33, 34, 35, 36].

Количество устойчивых неметаллических включений в готовой стали, выплавленной с раскислением в печи доменным ферросилицием и с введением только одного ферромарганца, приведено в табл. 7. Содержание включений определялось методом анодного растворения. В плавках без предварительного раскисления содержание неметаллических включений получается меньшим для сталей всех марок [33]. Для каждого варианта технологии и марки стали исследовалось по пять плавков.

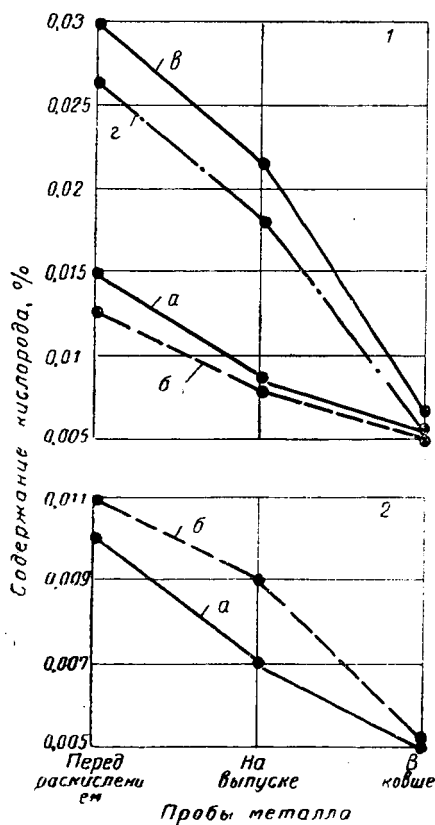


Рис. 27. Изменение содержания кислорода в металле при различных методах раскисления в 190-т (1) и 380-т (2) печах:

*а* — рельсовая сталь, обычное раскисление; *б* — то же, без доменного ферросилиция; *в* — низкоуглеродистая сталь, обычное раскисление; *г* — то же, без доменного ферросилиция

Кривые изменения содержания кислорода в металле при различных методах раскисления приведены на рис. 27 [34]. Независимо от метода раскисления в печи содержание кислорода в рельсовой и низкоуглеродистой стали в сталеразливочном ковше получается одинаковым и составляет 0,005—0,007%. Это объяс-

Таблица 7

Содержание неметаллических включений в готовой стали

Марка стали	Содержание устойчивых неметаллических включений в металле, % (вес.)	
	без предварительного раскисления	с предварительным раскислением
Ст. 4 . . . . .	0,033	0,043
Трубная «Д». . . . .	0,024	0,035
36Г2С . . . . .	0,053	0,065

няется тем, что при выпуске из маргеновской печи не раскисленной кремнием стали происходит ее самораскисление углеродом на желобе. Кислород, избыточный сверх равновесного с окисью углерода, находящейся под давлением одной атмосферы, удаляется из металла в виде окиси углерода в количестве примерно 0,01—0,015%. Выделение окиси углерода является результатом перехода металла из неравновесного состояния в равновесное вследствие большой турбулентности потока металла на желобе. Выделяющаяся окись углерода сгорает, образуя пламя над желобом, что является хорошим признаком. Такое же примерно количество кислорода удаляется из металла при раскислении стали в печи кремнием.

Если раскисление металла производится только в ковше, то качество его получается во всех отношениях лучше. Иллюстрацией к этому служит табл. 8, где приведены результаты разбраковки рельсовой стали, выплавленной с применением различных вариантов раскисления.

Таблица 8

Тип рельсов	Производилось ли предварительное раскисление	Количество плавок	Выход годного		Общий брак %
			1-й сорт	2-й сорт	
Р-43	Да	11	92,2	7,4	0,42
	Нет	10	94,7	5,0	0,41
Р-50	Да	6	92,2	7,1	0,67
	Нет	9	91,0	5,7	0,40
Р-65	Да	4	89,3	8,4	2,30
	Нет	5	89,5	9,0	1,50

В случае введения в печь одного ферромарганца уменьшается общее количество брака и повышается выход рельсов первого

сорта. Аналогичный результат получается при выплавке без предварительного раскисления трубной стали. Данные о качестве трубной стали различных марок в зависимости от варианта раскисления приведены в табл. 9. Из этих данных следует, что при выплавке стали без предварительного раскисления уменьшается брак цельнокатаных труб и выход изделий второго сорта.

Таблица 9

## Качество трубной стали

Марка стали	Размер труб, дюймы	Производилось ли предварительное раскисление	Количество плавок	Отходы, вызванные образованием плен, %		Переведено во второй сорт из-за наличия плен, %	
				внутренних	наружных	внутренних	наружных
Трубная «Д»	5	Нет	30	1,0	0,84	1,1	1,04
		Да	В. п.	1,4	1,06	1,5	1,8
Ст. 4	6	Нет	60	1,54	0,44	5,8	1,65
		Да	В. п.	1,75	0,51	7,9	1,75
36Г2С	6	Нет	6	1,95	0,37	0,5	0,37
		Да	В. п.	2,4	1,57	0,85	0,40
Трубная «Д» марганцовистая	5	Нет	16	5,28	0,61	4,92	0,5
		Да	В. п.	11,6	2,26	4,94	0,5

Примечание. В. п. — данные валового производства.

Переход на выплавку стали без предварительного раскисления позволил улучшить механические свойства топочной стали 3Т [35]. Эти данные (по валовому производству) приведены в табл. 10.

Таблица 10

## Механические свойства топочной стали 3Т

Способ раскисления	Механические свойства			
	предел прочности $кг/мм^2$	относительное удлинение %	Ударная вязкость, $кг/см^2$	
			до старения	после старения
Предварительное раскисление . . . . .	45,4	26,4	9,8	4,8
Без предварительного раскисления . . . . .	44,0	27,1	12,3	7,3

Подробное изучение большого числа плавов на разных заводах показало, что спокойная углеродистая сталь, выплавленная без предварительного раскисления в печи, не хуже, а по некоторым показателям даже лучше стали, выплавленной с предварительным раскислением в печи.

Отмена предварительного раскисления в печи доменным ферросилицием дает снижение себестоимости углеродистой стали на 3—5% и повышение производительности печей на 2—3%.

Кузнецкий металлургический комбинат перешел в 1956 г. к массовому раскислению всех углеродистых сталей, включая рельсовые, без использования доменного ферросилиция. Новый метод раскисления позволил комбинату при производстве спокойных углеродистых сталей сократить продолжительность плавки в среднем на 13 мин., снизить себестоимость стали на 2,6—4,9 руб/т, улучшить свойства стали и повысить выход первых сортов. Кроме того, освободились значительные мощности в доменном производстве для увеличения выплавки передельного чугуна [36].

Из практики Челябинского металлургического завода, в течение нескольких лет выплавляющего спокойную сталь без предварительного раскисления, следует, что продолжительность выплавки в 100-т печах сокращается примерно на 3%, расход ферросплавов уменьшается, а себестоимость стали снижается на 2,5 руб/т. Качественные показатели металла при переходе на этот метод выплавки не ухудшились [37].

В 1954 г. завод им. Петровского полностью перешел на выплавку без раскисления в печи трубной стали марок сталь 10, 20, 25, 35 и углеродистых сталей Ст. 3—5, судовых, мостовых для сортового проката и листов. При этом продолжительность плавки сократилась примерно на 5%. На основании длительной работы без раскисления металла в печи завод пришел к выводу, что этот метод технологически и экономически себя оправдывает [38].

Техническое управление Министерства черной металлургии СССР лишь в 1956 г. приняло решение о внесении в типовую технологическую инструкцию пункта, разрешающего выплавку углеродистой спокойной стали в основных маргеновских печах без предварительного раскисления доменным ферросилицием [39].

При изготовлении в основных маргеновских печах конструкционной стали, содержащей хром, феррохром обычно вводят в предварительно раскисненную ванну. После введения феррохрома производят выдержку металла в печи в течение 15—30 мин. Отрицательные стороны такой технологии, присущие углеродистой стали, проявляются в этом случае еще в большей степени.

Выплавка хромсодержащей стали без предварительного раскисления доменным ферросилицием не вызывает трудностей при обеспечении заданного состава металла. Сначала в кипящий ме-

талл вводят феррохром, а затем — ферромарганец. Металл выдерживают с хромом в печи в течение 10—15 мин. Раскисление стали ферросилицием и алюминием производят в ковше во время выпуска. Данные о качестве поверхности проката стали 40X и 12MX для различных вариантов раскисления приведены в табл. 11.

Таблица 11

Качество поверхности проката конструкционной стали

Марка стали	Вариант технологии	Количество плавков	Распределение проката по качеству поверхности, %		
			I группа	II группа	брак
40X	С предварительным раскислением в печи	20	58,5	35,8	5,7
	Без предварительного раскисления	20	87,5	9,3	3,2
12MX	С предварительным раскислением в печи	19	53,6	42,2	3,4
	Без предварительного раскисления	19	79,6	18,7	1,4

Механические свойства стали 40X в продольном направлении имели высокие значения и практически не изменились при переходе на выплавку стали без предварительного раскисления. Неоднородность механических свойств стали 12MX в продольном и поперечном направлениях при этом несколько уменьшилась, что иллюстрируется данными табл. 12.

Таблица 12

Неоднородность механических свойств стали 12MX

Вариант технологии	Количество плавков	$\frac{\delta_{\text{спопер}}}{\delta_{\text{спрод}}}$	$\frac{\psi_{\text{спопер}}}{\psi_{\text{спрод}}}$	$\frac{a_{\text{кспопер}}}{a_{\text{кспрод}}}$
С предварительным раскислением в печи . . .	45	0,83	0,76	0,51
Без предварительного раскисления . . . . .	51	0,86	0,81	0,55

При переходе на выплавку этих марок стали без предварительного раскисления случаи возникновения флокенов в стали 40X прекратились. Количество темплетов стали 12MX с газовыми

пузырями уменьшилось в 1,5 раза. Засоренность неметаллическими включениями стали 12МХ (оксидами и сульфидами) характеризуется данными рис. 28, показывающими, что сталь, выплавленная без предварительного раскисления, получается чище.

Следовательно, при выплавке хромсодержащей стали в основных мартеновских печах без предварительного раскисления

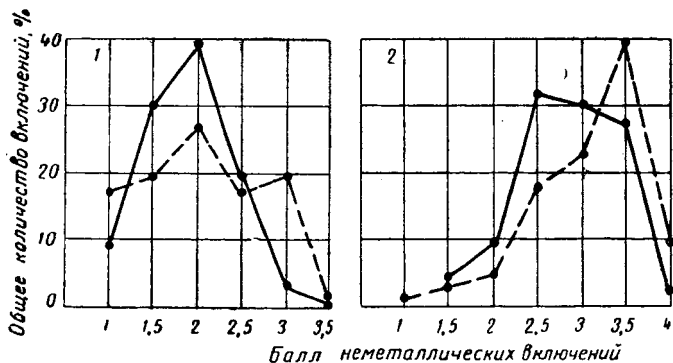


Рис. 28. Загрязненность неметаллическими включениями стали 12МХ:

1 — алюмосиликаты; 2 — оксисульфиды; пунктирная линия — раскисление в печи; сплошные линии — раскисление в ковше

достигается улучшение ее качества. При этом сокращается суммарный расход ферросплавов и уменьшается длительность плавки на 10—15 мин., а производительность печей повышается на 2—3%. Себестоимость одной тонны стали снижается на 2—2,5 руб.

Введение феррохрома и ферромарганца в нераскисленный металл вызывает повышенный угар хрома и марганца; одновременно с этим сокращаются потери кремния. Угар элементов в зависимости от технологии раскисления характеризуется средними величинами, приведенными в табл. 13 [40].

В 1953 г. Н. Н. Доброхотов предложил при выплавке углеродистых и низколегированных сталей все раскислители и ферросплавы вводить только в ковш в твердом виде. В этом случае никаких добавок в мартеновскую печь не производится. При достижении заданного содержания углерода плавку выпускают. Во время выпуска в ковш вводят приготовленные ферросплавы. Величина кусков ферромарганца и ферросилиция не должна превышать 100 мм в поперечнике. При массовой выплавке стали таким методом необходимо механизировать процесс подачи ферросплавов к выпускному желобу и процесс введения их в ковш во время выпуска плавки [41]. Качество углеродистой стали, выплавленной с раскислением в печи обычным методом и с раскислением

Таблица 13

Средний угар элементов при различных вариантах раскисления

Марка стали	Вариант технологии	Угар элементов, %		
		Si	Mn	Cr
40X	С предварительным раскислением в печи . .	46*	30	20
	Без предварительного раскисления . . . . .	20	40	30
12MX	С предварительным раскислением в печи . .	60	35	20
	Без предварительного раскисления . . . . .	25	60	42

\* Суммарный угар кремния в печи и в ковше.

только в ковше твердыми ферросплавами, при массовом производстве характеризуется следующими данными [42]:

а) засоренность стали марок 40—50 неметаллическими включениями типа S (сульфидсодержащие) уменьшается, а засоренность включениями типа O (алюмосиликаты) остается без изменения, что иллюстрируется частотными кривыми, приведенными на рис. 29;

б) распределение макроструктуры по характерным дефектам и количеству дефектных темплетов не изменяется;

в) общее количество брака не изменяется, а в пределах отдельных групп брака наблюдаются незначительные колебания, что иллюстрируется данными табл. 14;

Таблица 14

Брак углеродистой стали в прокатных цехах

Вариант технологии	Количество металла, т	Суммарный брак, %	Распределение брака по видам, %				
			дефекты макро-структуры	поверхностные загрязнения	расслоения	усадка	волошевины, рванины, трещины
Раскисление в печи . . . . .	2680	0,12	0,021	0,007	0,05	0,02	0,022
Раскисление в ковше . . . . .	3240	0,12	—	0,012	0,072	—	0,036

г) качество поверхности слитков при раскислении в печи и в ковше получается практически одинаковым.

Качественные характеристики углеродистой стали, выплав-

ленной с раскислением только в ковше, не хуже, а в некоторых случаях даже лучше, чем при выплавке с раскислением в печи. Угар марганца уменьшается при этом в 1,5 раза и составляет около 20%. Уменьшение уга­ра марганца позволяет сократить

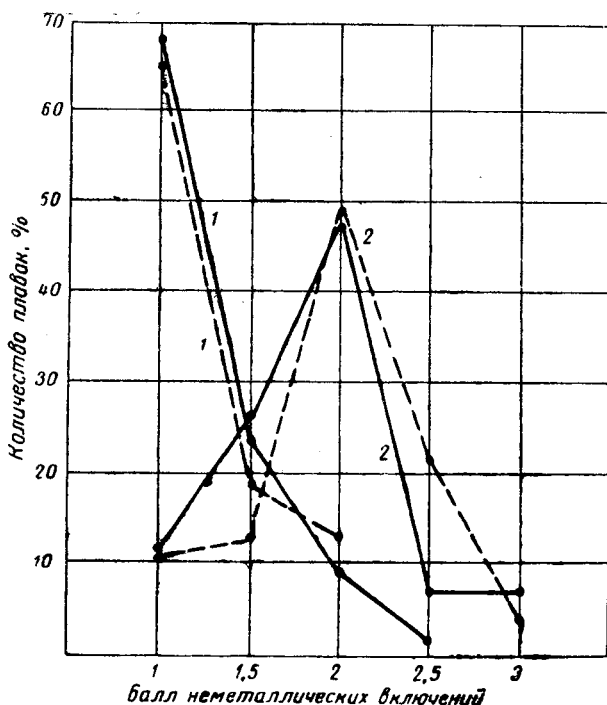


Рис. 29. Частотные кривые распределения неметаллических включений в стали 45—50. Пунктирные линии — раскисление в печи; сплошные линии — раскисление в ковше:

1 — алюминосиликаты; 2 — оксисульфиды

расход ферромарганца на 20—25%. При выплавке низкоуглеродистой стали экономия ферромарганца получается еще большей. Опыт заводов, выплавляющих сталь с раскислением только в ковше, показывает, что этот метод не вызывает производственных затруднений [43]. При выплавке стали с повышенным содержанием марганца в крупных печах для введения ферросплавов целесообразно применять бункера со встряхивающим механизмом. Это устройство дает возможность регулировать скорость подачи ферросплавов и вводить их равномерно по мере наполнения ковша жидким металлом [44]. Если сталь выпускается в два ковша, то в один ковш можно вводить ферросилиций и ферромарга-

нец и получать спокойную сталь, а в другой — только ферромарганец и получать кипящую сталь [45].

Мартеновскую сталь раскисляют в ковше алюминием, который кусками весом не более 2—3 кг вводят под струю металла во время выпуска плавки. Введение алюминия в металл должно быть закончено задолго до появления шлака. В противном случае, алюминий, плавающий на поверхности металла, может запутаться и сгореть в шлаке, не оказав раскисляющего действия на металл.

Количество алюминия, потребное для раскисления, зависит от марки выплавляемой стали. Оно определяется содержанием углерода в конечном металле и требованиями, предъявляемыми к готовым изделиям.

Для определения количества алюминия, вводимого в ковш, целесообразно пользоваться формулами, выведенными на основании опытных данных по большому количеству плавов. Если требуется сталь с мелким аустенитным зерном и при этом готовые изделия не подвергаются контролю на засоренность неметаллическими включениями, то пользуются следующей формулой:

$$\% \text{Al} = \frac{0,01}{[\% \text{C}]} + 0,035,$$

где  $[\% \text{C}]$  — содержание углерода в стали.

Если техническими условиями оговорено получение крупного зерна аустенита (сталь для котлов и других тепловых агрегатов), то количество алюминия, вводимого в сталь, следует определять по формуле

$$\% \text{Al} = \frac{0,006}{[\% \text{C}]} .$$

В последнем случае во избежание появления рыхлости и большой ликвации элементов необходимо принимать меры к снижению содержания водорода в выплавляемой стали.

При расчете потребного количества металлического алюминия необходимо учитывать содержание алюминия в ферросилиции, ферротитане и других ферросплавах. В случае введения большого количества алюминия в жидкой кремнистой стали образуется много тугоплавких продуктов раскисления (муллит, глинозем, алюминаты), которые повышают вязкость металла. При разливке такого металла создаются условия для образования плен и заворотов на поверхности слитка, раковин, расслоений и пустот в серединных слоях слитка, что приводит к значительной отбраковке проката. Муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) кристаллизуется в виде нитей; такие включения, находясь в жидкой стали, сцепляются между собой и образуют плавающие рыхлые прослойки. При вытекании стали из ковша эти во-

локнистые включения прилипают к поверхности стакана и вызывают его затягивание, особенно в случае применения магнетитовых стаканов, обладающих повышенной теплопроводностью. Затягивание стакана при разливке происходит иногда даже при очень горячем металле и создает большие неудобства. Для устранения этого явления надо уменьшить количество алюминия, вводимого в ковш. Например, при выплавке сталей, в которые вводится большое количество ферросилиция (хромансиль, рессорная сталь, трансформаторная сталь) или ферротитана (18ХГТ, 30ХГТ и др.) дополнительное введение алюминия не требуется, так как в составе этих ферросплавов уже содержится достаточное для раскисления металла количество алюминия. При отказе от дополнительного введения алюминия в указанные сорта стали случаи затягивания стакана во время разливки прекратились, качество слитков улучшилось, а количество брака сократилось [46].

В зависимости от количества введенного в сталь алюминия изменяется характер расположения в затвердевшей стали сульфидных включений. При малом количестве алюминия оксисульфидные включения имеют вид разрозненных глобулей, далеко отстоящих друг от друга (рис. 15, а). При большом количестве введенного в сталь алюминия оксисульфиды образуют мелкие разобщенные глобулы, располагающиеся в металле беспорядочно как внутри, так и по границам зерен. При некотором среднем количестве алюминия оксисульфидные включения располагаются в виде легкоплавкой эвтектики по границам аустенитных зерен и имеют форму цепочек и пленок (рис. 15, б). Такое расположение оксисульфидов является нежелательным для металла, так как усиливает склонность его к образованию трещин и рванин при прокатке и ковке [47]. Количество алюминия, вводимого в сталь, при котором большинство оксисульфидных включений выпадает в виде цепочек и пленок по границам зерен, называется «критическим». Это количество различно для сталей разных марок. На рис. 30 показано влияние алюминия, присаживаемого в ковш для раскисления, на количество цепочкообразных включений в структуре литой стали [48].

Критическое количество алюминия составляет 800 г/т для стали 20; 900 г/т для стали 10; 500 г/т для среднеуглеродистой стали. Количество алюминия, вводимого в металл, не должно равняться критическому и определяется требованиями, предъявляемыми к готовым изделиям. Расчет оптимального количества алюминия производят по вышеприведенным формулам.

В сталь для фасонного литья либо для производства катаных изделий, подвергающихся электросварке или испытаниям на старение, следует вводить алюминий в ковш в количестве 1—2 кг/т.

Плокингер и Розегер исследовали раскисление углероди-

стой стали кремнием и различным количеством алюминия [49]. Они сообщают, что в случае раскисления одним кремнием или кремнием и алюминием в количестве 400 г/т содержание неметаллических включений в стали составляет 0,07—0,13‰ по весу, а сами включения получаются крупными. В случае раскисления той же стали кремнием и алюминием в количестве 2 кг/т или одним алюминием в количестве от 1,8 до 6,5 кг/т содержание неметаллических включений в стали составляет только 0,01—0,02‰. В этом случае включения получаются весьма мелкими

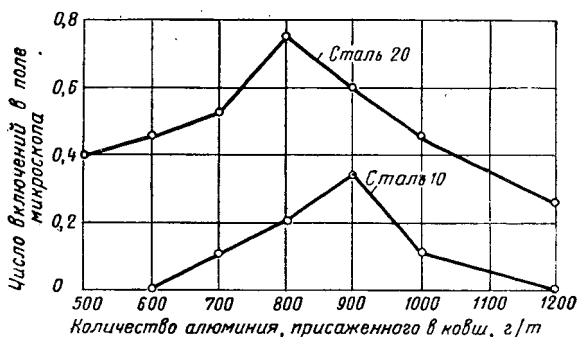


Рис. 30. Влияние алюминия, присаженного в ковш для раскисления, на количество цепочкообразных включений в структуре литой стали

и равномерно распределяются по высоте слитка. Авторы исследования делают вывод, что введение в металл большого количества алюминия (до 6,5 кг/т) не только не увеличивает загрязненность стали, а наоборот, способствует очищению ее от неметаллических включений. Это может быть объяснено тем, что в результате раскисления стали большим количеством алюминия образующиеся продукты раскисления либо состоят из чистого глинозема, либо содержат большое количество глинозема. Такие включения плохо смачиваются жидкой сталью, а поэтому легко и быстро всплывают, в результате чего металл получается весьма чистым по оксидным включениям. Сульфидные включения измельчаются и становятся разрозненными, что снижает склонность стали к образованию горячих трещин и рванин. Эти интересные исследования показывают, что сложившиеся взгляды на процесс раскисления стали алюминием должны быть пересмотрены и норма алюминия для ряда сталей может быть увеличена до 1,5—2,0 кг/т.

В некоторых случаях для улучшения качества металла применяют вместо алюминия в качестве раскислителя основной стали силикокальций. В табл. 15 приведены сравнительные дан-

ные о браке колесного металла, раскисленного алюминием и силикокальцием [50].

Таблица 15

Брак цельнокатаных колес для разных вариантов раскисления стали

Раскислитель	Количество раскислителя кг/т	Количество плавок	Распределение брака колес по видам, %		
			общий брак + некондиция	неметаллические включения	пузыри
Si Ca	1,0	109	1,62	0,64	0,57
Al	0,3	216	4,32	2,98	3,40

В случае раскисления стали силикокальцием суммарный брак колес уменьшается.

На Макеевском металлургическом заводе им. Кирова проведено испытание раскисления основной мартеповской стали ферроалюминием, полученным сплавлением чугуна с алюминием в дуговой электропечи емкостью 5 т [51]. Выплавляли углеродистые стали марок Ст.5—6, трубную сталь 10 и др. Было установлено, что применение ферроалюминия для раскисления спокойной стали в ковше имеет следующие преимущества по сравнению с раскислением алюминием:

а) лучшее усвоение алюминия и снижение его расхода примерно в два раза;

б) уменьшение количества неметаллических включений и улучшение пластических свойств стали поперек волокон;

в) получение более мелкого природного зерна при одинаковом расходе алюминия (вследствие лучшего его усвоения);

г) возможность точно дозировать присадку алюминия в ковш.

Методика раскисления кислой мартеповской стали отличается от раскисления основной мартеповской стали. Кислая сталь содержит в 1,5—2 раза меньше водорода, чем основная. Малое содержание водорода уменьшает общую газонасыщенность металла, вследствие чего кислая сталь в незначительной степени склонна к образованию газовой пористости в слитках. Это позволяет отказаться от введения в кислую сталь таких больших количеств алюминия, как в основную.

Количество алюминия, присаживаемого в кислую сталь, зависит от типа процесса. На заводе «Красный Октябрь» длительное время выплавляли шарикоподшипниковую сталь в кислой мартеповской печи кремневосстановительным процессом. Для получения стали, чистой по неметаллическим включениям, алюминий вводили в количестве всего 70—80 г/т [52]. На заводе им. Серова ту же сталь выплавляют активным процессом. В этом случае оптимальное количество алюминия составляет 250 г/т [53]. Количе-

ство алюминия, присаживаемого в конструкционные и углеродистые стали, выплавляемые в кислых печах, составляет 200—300 г/т.

Вследствие низкого содержания водорода кислая сталь менее флокеночувствительна, менее загрязнена неметаллическими включениями оксидного характера и обладает более высокими пластическими свойствами в тангенциальном или поперечном направлениях, чем основная. Совершенно неверно объяснять преимущество кислой стали ее якобы меньшей окисленностью, т. е. меньшим содержанием кислорода. Содержание кислорода в кислородной нераскисленной стали такое же, как в основной, и определяется содержанием углерода.

В кислых мартеновских печах сейчас выплавляют только высококачественную конструкционную сталь ответственного назначения и шарикоподшипниковую сталь. Плавку ведут активным или кремневосстановительным процессом. При активном процессе кремний восстанавливается до 0,1%, а при кремневосстановительном — до 0,25% и выше. При ведении плавок активным процессом заданное содержание кремния получают путем введения в ковш 45%-ного ферросилиция. Ферромарганец также вводят в ковш.

Кислые мартеновские печи сохранились сейчас только на некоторых, главным образом машиностроительных заводах.

### РАСКИСЛЕНИЕ КИПАЮЩЕЙ И ПОЛУСПОКОЙНОЙ МАРТЕНОВСКОЙ СТАЛИ

В настоящее время кипящую сталь выплавляют с содержанием углерода 0,02—0,27%. Из кипящей стали изготавливают листы, трубы, сортовой прокат, проволоку, арматурное железо. Изделия из кипящей стали предназначены для изготовления неотчетственных конструкций, используемых в условиях малых напряжений и низких скоростей. Выплавляют кипящую сталь преимущественно в основных мартеновских печах. В слитке кипящей стали нет сосредоточенной усадочной раковины, поэтому разливают ее в изложницы, уширяющиеся книзу, без утепляющих прибыльных надставок.

Под раскислением кипящей стали следует понимать снижение содержания растворенного в металле кислорода до пределов, обеспечивающих нужную интенсивность реакций образования газообразной окиси углерода при кристаллизации металла в изложнице. От протекания этой реакции зависит строение слитка кипящей стали и качество готовой продукции. Обычно кипящую сталь раскисляют только марганцем, раскисляющее действие которого проявляется преимущественно в процессе кристаллизации слитка. На некоторых заводах для регулирования процесса кипения стали в изложницах в ковш добавляют небольшое количество алюминия, в среднем 50 г/т.

Дробленый алюминий забрасывают на поверхность зеркала крупных слитков, ограничивая длительность кипения металла. Это дает возможность уменьшить степень ликвации элементов и химическую неоднородность слитка.

Основными требованиями, предъявляемыми к строению слитков кипящей стали, являются:

а) залегание сотовых пузырей на глубине 12—20 мм от наружной поверхности слитка, б) минимальная величина рослости и отсутствие усадки головной части слитка, в) незначительная химическая неоднородность металла (сегрегация серы, фосфора и углерода).

Все перечисленные факторы определяются кипением металла в изложнице. Установлена связь между толщиной здоровой корки слитка и величиной рослости головной части (рис.31). С увеличением рослости слитка глубина залегания сотовых пузырей уменьшается. Величина рослости головной части слитка может служить, при прочих равных условиях (способ разливки, размер слитка, марка стали, скорость наполнения изложниц), косвенным показателем для оценки глубины залегания сотовых пузырей. Слитки кипящей стали могут давать усадку («голенище») или застывать почти без изменения первоначальной высоты, полученной в процессе наполнения слитка (нормальное застывание).

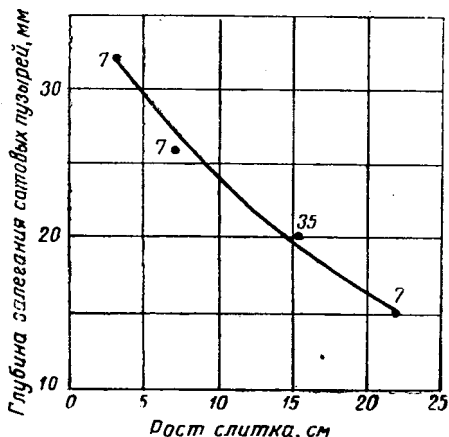


Рис. 31. Взаимосвязь между рослостью кипящего слитка и глубиной залегания сотовых пузырей (цифры у точек — количество плавок)

Следовательно, содержание марганца в металле должно быть таким, чтобы сталь в изложницах кипела интенсивно, обеспечивая застывание слитков без рослости и без усадки.

Чем выше содержание углерода в кипящей стали, тем ниже содержание кислорода, но тем не менее с увеличением содержания углерода реакция образования окиси углерода протекает интенсивнее при охлаждении металла, поступающего в изложницу. Регулирование интенсивности кипения металла в изложнице достигается поддержанием концентрации марганца в стали на определенном уровне. В изложницах металл кипит, окисляясь кислородом воздуха и кислородом, растворенным в металле.

В стали с высоким содержанием углерода процесс кипения приходится сдерживать, так как углерод при повышенном его содержании (0,2—0,25%) интенсивно окисляется кислородом воздуха. В малоуглеродистой стали процесс кипения лимитируется недостатком углерода. Для сталей марок 3кп, 4кп содержание марганца должно находиться в пределах 0,30—0,40%. В малоуглеродистых кипящих сталях марок 08кп и Ст.2 марганец при содержании выше 0,40% заглушает кипение стали в изложницах, сотовые пузыри в слитке выходят близко к поверхности, и в металле возникают трещины и рванины. При слишком низком содержании марганца в стали образуются легкоплавкие, оксисульфидные включения, способствующие возникновению трещин и рванин на слитках. Таким образом, содержание марганца в кипящей стали должно колебаться в определенных узких пределах. При выборе оптимального содержания марганца в стали необходимо учитывать, каким способом производят разливку. При разливке кипящей стали сверху содержание марганца должно быть ниже, чем при разливке сифоном, так как вследствие более быстрого нарастания столба жидкого металла кипение в изложнице будет задерживаться.

По опыту завода «Запорожсталь», содержание марганца в малоуглеродистой кипящей стали для глубокой вытяжки, разливаемой сифоном в крупные слитки, должно находиться в пределах 0,33—0,43%. Чем выше остаточное содержание хрома в стали, тем ниже должно быть содержание марганца.

По опыту завода им. Петровского, для нормального кипения металла в изложницах при содержании хрома около 0,3% содержание марганца должно быть около 0,2%; при содержании хрома 0,15% содержание марганца должно составлять примерно 0,4%. Во всех случаях разливку кипящей стали следует производить при высокой температуре.

Развитие химической неоднородности в слитках кипящей стали зависит от длительности кипения металла в изложнице. Чем дольше кипит сталь в изложницах, тем выше получается сегрегация серы, фосфора и углерода. Для снижения степени химической неоднородности слитка длительность кипения металла в изложнице ограничивают, искусственно замораживая головную часть слитков и изолируя тем самым глубинные слои металла от проникновения кислорода воздуха. Для замораживания головной части слитков, кроме раскисления металла алюминием, изложницы накрывают чугунными крышками, поливают зеркало жидкого металла водой или применяют изложницы бутылочного типа. Оптимальную длительность кипения стали в изложнице определяют опытным путем, исходя из конкретных условий производства.

Ферромарганец для раскисления кипящей стали раньше пол-

ностью вводился в печь. В 1942 г. Дубров провел обширные заводские опыты по выплавке кипящей стали с введением всего ферромарганца в ковш [54]. Этими опытами было убедительно показано, что при введении ферромарганца в ковш качество кипящей стали не изменяется, но сокращается расход ферромарганца и возрастает производительность печей. Целесообразность этого метода впоследствии многократно подтверждалась многими исследователями, но лишь в 1956 г. в технологические инструкции был введен пункт, разрешающий производить присадку ферромарганца в ковш при выплавке кипящей стали [39]. В настоящее время метод выплавки кипящей стали с введением ферромарганца в ковш успешно применяется отечественными заводами.

При введении ферромарганца в ковш марганец и углерод распределяются равномерно как в жидком, так и в твердом металле. Содержание углерода в ковшовой пробе получается таким же, как и в последней пробе перед выпуском. Характер наполнения изложниц и поведение металла при разливке не меняются по сравнению с раскисленным в печи металлом как при выплавке сталей рядовых марок, так и при выплавке мягких сталей для глубокой вытяжки. При раскислении кипящей стали в ковше ферромарганцем желательно, чтобы содержание кремния в нем не превышало 2%. При перенесении процесса раскисления кипящей стали из печи в сталеразливочный ковш расход ферромарганца на одном заводе сократился с 6,6 до 3,4 кг/т для стали 3кп и с 14,2 до 5,2 кг/т для сталей 08, 2кп и 08кп [46]. Продолжительность плавки при этом сократилась на 7—10 мин. По данным другого завода, расход ферромарганца при переходе на новую технологию сократился с 6,5 до 3,8 кг/т при выплавке малоуглеродистой стали и с 5,3 до 3,2 кг/т при выплавке среднеуглеродистой стали [55]. На третьем заводе, выплавляющем сталь в 370-т и 185-т печах, расход ферромарганца сократился на 2,6 кг/т [56].

На заводе им. Петровского [45] при переходе на раскисление кипящей стали только в ковше расход ферромарганца снизился на 3,9 кг/т. Загрязненность стали неметаллическими включениями и механические свойства остались на прежнем уровне. На этом заводе освоена добавка феррохрома в ковш. При выплавке кипящей стали Ст.2 и Ст.3 феррохром в кусках крупностью до 100 мм добавляют в ковш после наполнения его металлом на  $\frac{1}{4}$  высоты. По сравнению с добавкой в печь, расход феррохрома при этом меньше на 0,7 кг/т.

Исследования показали, что хром распределяется в металле равномерно. Сталь с содержанием хрома 0,15—0,30% кипит в изложницах нормально (слиток 4,5—5,0 т) и хорошо прокатывается.

Процесс добавления ферромарганца в ковш необходимо механизировать. Для этого используют бункера, подвешиваемые

к крюку малого подъема разливочного крана, качающиеся лотки для введения ферромарганца в желоб или стационарные устройства для введения его в ковш. Размер кусков ферромарганца не должен превышать 100 мм в поперечнике.

Полуспокойная сталь по степени раскисленности занимает промежуточное положение между спокойной и кипящей сталью. При кристаллизации слитка полуспокойной стали выделяется небольшое количество окиси углерода, достаточное, однако, для устранения развития сосредоточенной усадочной раковины. В то же время отсутствие энергичного кипения металла в изложницах резко уменьшает сегрегацию примесей в слитке. Полуспокойную сталь, так же как и кипящую, разливают в расширяющиеся книзу изложницы без прибыльных надставок.

При недостаточном раскислении полуспокойной стали газовые пузыри могут выходить на поверхность, а чрезмерное раскисление приводит к образованию развитой усадочной раковины. Для обеспечения высокого качества полуспокойной стали требуется тщательный контроль степени раскисления металла, что сопряжено с определенными трудностями. Указанные обстоятельства ограничивают производство полуспокойной стали.

Полуспокойная сталь идет на изготовление штрипсов, сутунки, толстых листов и строительных профилей. Она содержит 0,1—0,3% С, 0,3—0,6% Мп и до 0,10% Si. При выплавке полуспокойной стали раскисление в печи не производится.

Раскисление полуспокойной стали производят ферромарганцем и ферросилицием в ковше, присаживая также алюминий и ферротитан. Количество раскислителей следует изменять в зависимости от содержания углерода. Корректировка раскисленности металла производится в изложницах алюминием в количестве 0,018—0,05 кг/т. Полуспокойную сталь, по данным зарубежного опыта, целесообразно отливать в изложницы бутылочной формы [23].

## РАСКИСЛЕНИЕ КОНВЕРТЕРНОЙ СТАЛИ

Использование в конвертерных процессах воздушного дутья, обогащенного кислородом, или парокислородного дутья позволяет снизить содержание азота в стали и приблизить ее по своим свойствам к мартеновской. В связи с этим экономичные конвертерные процессы получают все большее развитие как самостоятельные процессы или в виде дулекс-процессов (конвертер — электропечь).

В настоящее время в бессемеровских конвертерах выплавляют различные марки кипящей стали и спокойную рельсовую сталь.

При выплавке кипящей стали металл продувают, доводя содержание углерода до 0,05—0,06%. Содержание марганца колеблется при этом в пределах 0,02—0,1%, а содержание крем-

ния — от следов до 0,03%. При более высоком содержании остаточного кремния металл в изложницах кипит вяло, что вызывает снижение его качества. Раскисление кипящей бессемеровской стали производят твердым ферромарганцем либо в конвертере [57], либо вводя его в ковш под струю металла при сливе из конвертера. Наименьшее количество брака по рванинам наблюдается у кипящей стали состава 0,06—0,10% С; 0,3—0,4% Mn;  $\leq 0,04\%$  S.

При выплавке спокойной стали продувку останавливают на содержании углерода около 0,5%. Содержание марганца в конце продувки колеблется в пределах 0,20—0,25% и кремния — от следов до 0,2%. Раскисление стали производят жидким ферромарганцем, подаваемым на струю металла при сливе его из конвертера в ковш. При подаче жидкого раскислителя в струю качество рельсов получается лучше, чем при введении в конвертер. При введении раскислителя в конвертер у горловины образуются большое количество жидкого шлака, перемешивающегося с металлом при сливе в ковш. Часть шлака запутывается в металле и ухудшает качество готовых рельсов. В табл. 16 приведены данные о влиянии способа введения жидкого ферромарганца на количество дефектов, обнаруженных при прокатке слитков [58].

Таблица 16

Зависимость качества стали от способа введения жидкого ферромарганца

Способ введения ферромарганца	Количество рельсов второго сорта (%) из-за наличия:			Брак по копровой хрупкости, %
	рванин	плен	волосовин	
В конвертер перед сливом . . . . .	4,7	6,7	6,3	6,4
На струю при сливе металла . . . . .	1,8	3,7	3,5	0,8

Кроме ферромарганца в ковш вводят также 45%-ный ферросилиций и часть алюминия. Остальное количество алюминия вводят в центровые (при разливке металла сифоном) или в изложницы (при разливке сверху).

Количество добавляемого алюминия и метод его введения оказывают существенное влияние на качество бессемеровской стали. Бессемеровская сталь по своей природе кислая, а потому, как и для кислой мартеновской стали, чрезмерная добавка алюминия отрицательно сказывается на ее свойствах и качестве. С увеличением количества алюминия, присаживаемого в ковш, с 200 до 400 г/т количество рельсов с волосовинами возрастает

с 6,5 до 10,0% [59]. Уменьшение количества алюминия способствует улучшению качества рельсового металла. В табл. 17 приведены данные о влиянии количества алюминия, присаженного в ковш, на качество рельсов [60].

Таблица 17

## Влияние алюминия на качество рельсов

Количество введенного алюминия, г/т	Количество рельсов с дефектами, %			
	рванины	плены	волосовины	песочины
275	0,78	5,37	5,07	4,33
150	0,55	2,36	3,32	2,21
110	0,40	1,80	1,80	1,70

## Влияние метода введения алюминия на

Введено алюминия, г/т		Число осмотренных рельсов	Выход 1-го сорта %	Распределение	
в ковш	в центровую			рванины	плены
60	70	1900	87,0	0,1	1,7
70	40	5120	83,4	0,1	2,3

В результате раскисления стали образуются включения алюмосиликатов с высоким содержанием глинозема или чистого глинозема, которые сильно сгущают металл.

Во время разливки сифоном такого металла на поверхности зеркала образуется грубая корка, которая прилипает к стенкам изложницы, заворачивается и заливается жидким металлом. В результате рельсы из головной части слитков приходится браковать. Кроме того, продукты раскисления располагаются в металле неравномерно и в результате прокатки растягиваются, создавая продольное расслоение рельса, обычно по головке. Для уменьшения вязкости стали при раскислении алюминием в ковше целесообразно вводить его после ферросилиция, а еще лучше — непосредственно в процессе разливки. В табл. 18 приведены данные о влиянии метода введения алюминия на качество рельсовой стали при разливке ее сифоном.

С увеличением доли алюминия, вводимого в центровую, качество рельсов улучшается. Количество слитков с «белыми пят-

нами» сокращается в 3,5 раза. Решающее влияние на образование «белых пятен» в донной части слитка оказывает метод разлива. При переходе с сифонной разлива на разлива сверху этот дефект полностью устраняется [61].

С целью уменьшения загрязненности бессемеровской стали неметаллическими включениями раскисление ее следует производить жидким чугуном после остановки продувки. При раскислении жидким чугуном в количестве 12—15 кг на тонну стали содержание кислорода в ней снижается более чем на 50%. Такая технология раскисления позволяет вводить в металл большое количество алюминия без опасения чрезмерного угара и тем самым уменьшить склонность к старению низкоуглеродистой стали.

Раскисление конвертерной стали, выплавленной с продувкой кислородом сверху, производится обычным способом.

На заводе им. Петровского мягкие кипящие стали раскисляют в ковше ферромарганцем. Многие плавки раскисления не тре-

Таблица 18

качество рельсовой бессемеровской стали

дефектов металла по видам, ‰					Количество слитков с «белыми пятнами», %
волосовины	песочины	макродефекты	заворот корки	трещины	
4,8	2,6	1,2	0,2	1,1	2,6
6,7	2,2	2,3	0,1	0,5	9,6

буют, так как в процессе плавки марганец восстанавливается до нужных пределов [62]. Рельсовую сталь раскисляют ферромарганцем и ферросилицием в ковше. Алюминий присаживают в ковш или в струю металла во время разлива.

### РАСКИСЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАЛИ

Стали, выплаваемые в основных электропечах, раскисляют восстановительным шлаком («карбидным» или «белым») в период рафинировки. Методика раскисления электростали зависит от марки выплаваемой стали и от требований, предъявляемых к конечной продукции.

Чем меньше кислорода содержится в шлаке, тем меньше будет его концентрация в металле. Поэтому содержание закиси железа и закиси марганца в шлаке снижают до 0,2—0,3%; содержание кислорода в металле понижается при этом до 0,008—0,012%. При диффузионном раскислении реакции идут не в ме-

талле, а на поверхности раздела «металл — шлак». Так как процессы диффузии протекают очень медленно, то для хорошего раскисления стали приходится восстановительный период растягивать до 1,5—2 час., что снижает производительность печей и повышает удельный расход электроэнергии.

Длительность периода восстановления может быть сокращена путем увеличения скорости реакций обессеривания и раскисления металла, которая зависит от величины удельной поверхности и скорости диффузии, определяемой степенью перемешивания металла и глубиной ванны. Удельная поверхность соприкосновения металла со шлаком может быть увеличена в результате эмульгирования шлака при выпуске его и металла в ковш с большой высоты (3—5 м).

Разработана технология электроплавки шарикоподшипниковой, конструкционных хромоникелевых и хромистых сталей с обработкой металла восстановительными шлаками в ковше [63]. При разработке технологии решили сократить окислительный период плавки путем уменьшения количества выгоревшего углерода до 0,2—0,3% вместо 0,4—0,5% по старой технологии. В восстановительный период плавки ферросплавы присаживают на голое зеркало металла. Шлак раскисляют вначале смесью кокса и 75%-ного ферросилиция, а затем — смесью извести, молотого 75%-ного ферросилиция и кокса. Содержание закиси железа в шлаке перед выпуском должно быть не более 0,4%, а основность шлака — в пределах 2,5—3. Общее количество шлака в печи должно составлять 4—5% от веса плавки. После доведения до заданного значения химического состава и температуры плавку выпускают с таким расчетом, чтобы металл в ковше интенсивно перемешивался со шлаком. Вследствие этого содержание серы снижается с 0,02 до 0,01%, а коэффициент распределения серы между шлаком и металлом поднимается с 12 до 50.

В результате работы по новой технологии достигнуто сокращение длительности плавки на 50-т печах на 1 ч. 15 мин., что увеличило производительность печей на 15—20%. При этом расход электроэнергии снижается на 100—120 квт·ч на тонну выплавляемой стали. Качество металла опытных плавов было таким же, как и плавов, проведенных по старой технологии.

Ускорение реакций раскисления и обессеривания может быть достигнуто применением электромагнитного перемешивания металла в печах. При этом длительность периода рафинировки сокращается на 30—40 мин., ускоряются обессеривание и раскисление стали (табл. 19).

Электромагнитное перемешивание ванны следует применять на дуговых печах садкой 20 т и более.

В случае раскисления металла карбидным шлаком кокс вво-

Таблица 19

Сравнительные данные по удалению серы и кислорода из металла

Характеристика плавки	Содержание серы в металле, %		Скорость десульфурации [% S/час]	Содержание кислорода в металле, %		Скорость раскисления стали [% O]/час.
	при скачивании шлака	перед выпуском		в начале раскисления	перед выпуском	
Без электромагнитного перемешивания . . .	0,029	0,020	0,006	0,037	0,006	0,04
С электромагнитным перемешиванием . . . . .	0,030	0,016	0,009	0,040	0,004	0,105

дят сразу после расплавления шлакообразующей смеси, а не вместе с известью и плавиковым шлатом. При введении кокса в чистом виде быстрее образуется карбид кальция в шлаке и уменьшается науглероживание металла. Это объясняется тем, что кокс сразу усваивается хорошо нагретым жидким известковистым шлаком. При введении кокса в печь в смеси с известью и плавиковым шлатом образование карбида кальция затрудняется. В последнем случае частицы кокса, оседающие на кусках извести и шпата, проникают через шлак и науглероживают металл. Куски извести и шпата, попадая одновременно с коксом в шлак, охлаждают его и этим затрудняют быстрое образование карбида кальция. После выдержки ванны под карбидным шлаком приступают к раскислению порошковым ферросилицием, последовательно увеличивая добавляемые порции. Карбидные шлаки имеют большую смачивающую способность, что полезно, когда плавка находится в печи, и очень вредно при выпуске плавки. Поэтому незадолго до выпуска плавки электростали любой марки карбидный шлак надо непременно переводить в белый.

Нужное содержание кремния в металле при диффузионном раскислении достигают введением порошкового ферросилиция. При выплавке кремнистых сталей незадолго до выпуска в ванну добавляют кусковой ферросилиций.

В процессе выпуска и разлива жидкая сталь окисляется закисью железа, содержащейся в шлаке, и кислородом воздуха. Заметное окисление металла происходит лишь в том случае, если шлак содержит много закиси железа. Если же металл перемешивается с хорошо раскисленным белым шлаком, то это не только не вредно, а, как указывалось выше, даже полезно для

качества стали. В первую очередь окисляются растворенные в металле кремний и алюминий, в результате чего сталь загрязняется неметаллическими включениями, которые взаимодействуют с футеровкой ковша, образуя сложные по происхождению включения. При отсутствии в стали во время выпуска алюминия получающиеся в результате окисления неметаллические включения всплывают из металла в ковш. Поэтому целесообразно выпускать сталь нераскисленной алюминием, а после продолжительной выдержки в ковше раскислять, вводя алюминий на штангах через шлак. Обычно при выплавке шарикоподшипниковой стали алюминий вводится в ванну перед выпуском плавки на штангах в количестве 400 г/т. Снижение нормы алюминия приводит к образованию крупных частиц полухрупких силикатов, которые определяют высокое значение балла по глобулярным включениям.

При увеличении количества алюминия, вводимого в шарикоподшипниковую сталь, до 1—2 кг/т, загрязненность ее неметаллическими включениями снижается.

В табл. 20 приведены данные о загрязненности стали ШХ15 неметаллическими включениями при раскислении ее большим количеством алюминия.

Таблица 20

Влияние алюминия на загрязненность стали ШХ15 неметаллическими включениями

Добавка алюминия в печь кг/т	Профиль мм	Проконтролировано		Средний максимальный балл включений			Содержание включений % (вес.)
		плавков	образцов	оксиды	сульфиды	глобули	
0,22	40—45	10	158	1,85	1,75	2,35	0,0118
1	40—45	8	100	1,35	1,35	1,0	0,0094
2	40—45	9	108	1,05	0,85	0,8	0,0045

Сталь выплавляли в 20-т основных электропечах. Алюминий во всех случаях вводили в металл на штангах перед выпуском из печи.

Температура стали на выпуске, определенная платина-платинородиевой термопарой погружения, находилась в пределах 1540—1560°. Наиболее чистый металл получается в случае введения алюминия в количестве 2 кг/т. Средний максимальный балл по оксидам и сульфидам становится меньше почти в два раза, а для глобулей — почти в три раза, чем при введении обычного количества алюминия. Общее количество включений,

определенное методом электролитического растворения, снижается в два раза и составляет примерно 0,005% по весу.

Частотные кривые загрязненности стали ШХ15 неметаллическими включениями при раскислении различным количеством алюминия представлены на рис. 32.

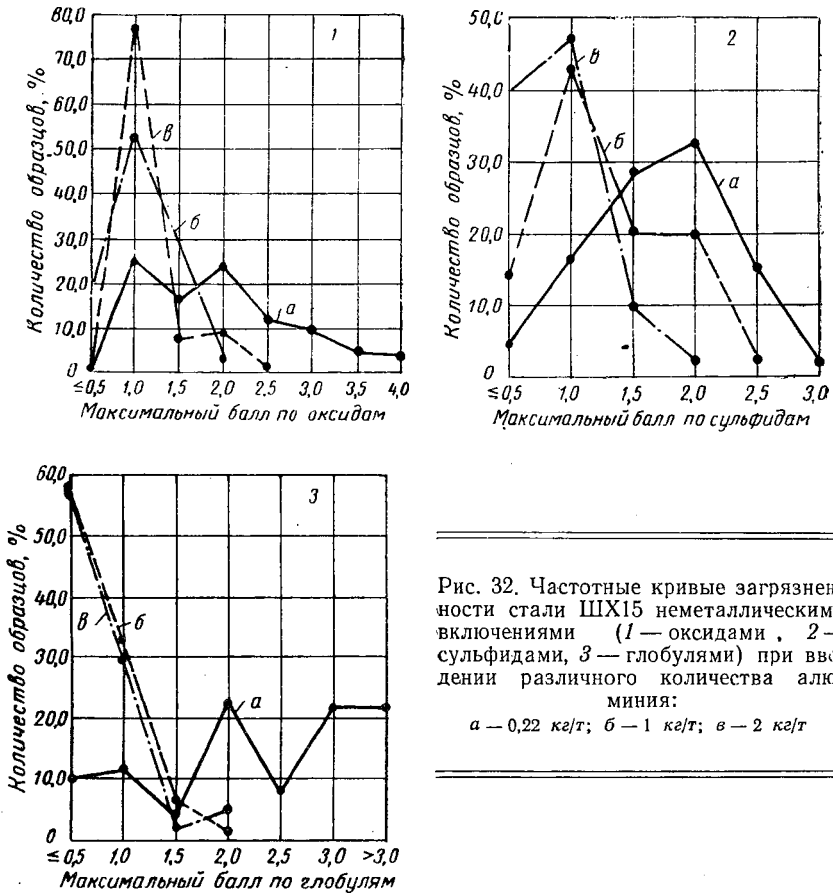


Рис. 32. Частотные кривые загрязненности стали ШХ15 неметаллическими включениями (1 — оксидами, 2 — сульфидами, 3 — глобулями) при введении различного количества алюминия:

а — 0,22 кг/т; б — 1 кг/т; в — 2 кг/т

В случае раскисления 2 кг алюминия на тонну максимум частотных кривых смещается в сторону низких значений балла включений. Высший балл включений, обнаруженный на шлифах из стали, раскисленной 2 кг алюминия на тонну, не превышает браковочного значения. Особенно это важно для глобулярных включений, которые являются основной причиной забракования шарикоподшипниковой стали. Увеличение количества алюминия, вводимого в металл, до 2 кг/т позволяет получать сталь,

ШХ15 высокого качества и свести к минимуму брак из-за чрезмерной засоренности ее неметаллическими включениями.

Эндогенные включения, образующиеся при раскислении стали большим количеством алюминия, по-видимому, легко удаляются из металла. Очищение стали ШХ15 от включений при введении большего количества алюминия может быть объяснено тем, что вследствие изменения химического состава включений, взаимодействие их с жидкой сталью подчиняется иным закономерностям, чем при обычном режиме раскисления. Такие включения состоят почти из чистого глинозема и поэтому слабо смачиваются жидкой сталью, т. е. являются «феррофобными». Несмотря на незначительные размеры этих включений в момент образования, уже в процессе разливки наблюдается интенсивное их всплывание, и на поверхности металла, подымающегося в изложнице при сифонной разливке, образуется плотная корочка из окислов. Другой причиной быстрого образования плотной корочки является окисление кислородом воздуха жидкого металла с повышенным содержанием алюминия. Для предотвращения образования заворотов корочки и получения слитков с хорошей поверхностью сталь, раскисленную 1—2 кг алюминия на тонну, необходимо разливать со скоростью в два раза большей, чем сталь, раскисленную обычным количеством алюминия.

Загрязненность конструкционных сталей, в том числе и шарикоподшипниковой, неметаллическими включениями в меньшей степени зависит от способа раскисления металла и шлака, чем от того, с каким шлаком перемешивается металл во время выпуска. На одном из заводов испытывались следующие варианты раскисления стали ШХ15: диффузионное раскисление под карбидным и затем белым шлаком; осадочное раскисление 45%-ным ферросилицием в печи и выпуск в ковш под слабокарбидным шлаком; осадочное раскисление в печи и выпуск в ковш под белым шлаком; раскисление 45%-ным ферросилицием и алюминием в ковше. Во всех случаях количество включений, видимых в поле зрения шлифа, и крупность их практически не менялись. Иной результат получился при испытании различных вариантов выпуска металла из печи.

Испытывались следующие варианты выпуска металла: раздельный выпуск шлака и стали; перемешивание металла с карбидным шлаком; перемешивание металла с белым шлаком; перемешивание металла с глиноземистым шлаком.

Наименьшее количество неметаллических включений наблюдается при перемешивании металла с глиноземистым шлаком, несколько больше — при перемешивании металла с белым шлаком. В случае перемешивания с карбидным шлаком или выпуска в ковш без перемешивания металла со шлаком количество включений было наибольшим.

Высоколегированные стали с большим содержанием хрома и низким содержанием углерода (нержавеющие, жаропрочные) выплавляют под магнезиально-глиноземистыми шлаками с применением газообразного кислорода. После продувки ванны вводят порошок ферросилиций, силикокальций или силикохром и раскисляют ванну. Основная цель раскисления ванны при выплавке высокохромистых сталей заключается не в снижении концентрации растворенного в стали кислорода, а в максимальном восстановлении хрома, выгоревшего при окислении металла кислородом.

Раскисление высоколегированных хромоникелевых аустенитных сталей алюминием производить не следует. Присаживать алюминий для уменьшения пористости этих сталей нет необходимости, так как азот и водород, содержащиеся в них, почти не выделяются из металла при кристаллизации, а растворенный в стали кислород связан в прочные соединения хрома, марганца и кремния.

Высокохромистые ферритные стали более склонны к образованию пористости, так как в их состав не входит никель, повышающий растворимость водорода и азота в твердом металле. Эти стали необходимо раскислять алюминием в количестве 600—800 г/т.

При кислой электроплавке обычно после окончания окислительного периода в печь присаживается кусковой ферросилиций. Ферромарганец в раздробленном виде присаживается в ковш. Алюминий присаживают в ковш в минимальном количестве (100—200 г/т). Если в стальном фасонном литье при этом обнаруживается газовая пористость, то количество алюминия должно быть увеличено до 1 кг/т. Промежуточное (критическое) количество алюминия вызывает резкое ухудшение механических свойств металла. Для литой стали 35 оно составляет 200 г/т [9].

В случае выплавки в основной электропечи стали для фасонного литья улучшения механических свойств металла достигают путем раскисления в ковше алюминием, залитом в металлические тонкостенные трубки [65]. При раскислении методом «трубок» углеродистой стали марки Ст.5 алюминием в количестве 300—600 г/т увеличивается предел текучести, предел прочности, сжатие поперечного сечения и удлинение, в сравнении с металлом, раскисленным алюминием по обычному методу. Содержание кислорода в опытном металле примерно в два раза ниже, чем в обычном, а содержание серы меньше на 0,01—0,025%. Зерно аустенита во всех случаях соответствовало баллу 7—8 против балла 4—5 при обычном методе раскисления. Это свидетельствует о высокой степени усвоения алюминия жидкой сталью.

## РАСКИСЛЕНИЕ СТАЛИ В ИЗЛОЖНИЦАХ

Для уменьшения величины угара алюминия и для снижения нормы его расхода сталь раскисляют не в ковше, а во время разливки [66]. При разливке сверху алюминий в виде небольших кусочков добавляется непосредственно в изложницы под струю металла, а при сифонной разливке — в центральной литник. Кусочки алюминия засыпают из специальных совков в лейку сбоку струи или под струю подставляют алюминиевый пруток, который размывается жидкой сталью.

В изложницах раскисляют рельсовую бессемеровскую сталь, колесную и бандажную мартеновские стали. Алюминий добавляют в изложницы при производстве стали мягких марок, если норма расхода алюминия, вводимого в ковш, определяется из условий получения крупного зерна аустенита. Если вводить алюминий в сталь во время разливки, то его количество должно быть в 2,5 раза меньше, чем при введении в ковш. Например, если в ковш следует добавить 1000 г алюминия на тонну жидкой стали, то в изложницы достаточно ввести лишь 400 г/т алюминия. Иногда необходимое для раскисления стали количество алюминия распределяют между ковшом и изложницами, придерживаясь указанного соотношения.

Влияние переменного количества алюминия, вводимого в центровые, на качество трубной стали 20П исследовалось следующим образом: при достижении необходимого содержания в металле углерода в печь присаживали ферромарганец и плавку выпускали. В ковш вводили 45%-ный ферросилиций и алюминий по 300 г/т. Во время разливки в центровые добавляли алюминий из расчета дополнительного введения на первом сифоне по 200 г/т, на втором — по 150 г/т, на третьем — по 100 г/т и на последующих — по 50 г/т. Кусочки алюминия по 50—100 г забрасывали равномерно по мере наполнения изложниц в лейку сифона.

Загрязненность стали неметаллическими включениями контролировалась металлографическим способом по методу среднего максимального балла. Контрольные образцы отбирались на каждом сифоне. На рис. 33 показано, как влияет изменение количества алюминия, добавляемого в центровые, на общую загрязненность слитка неметаллическими включениями. Засоренность металла сульфидами почти не изменяется в зависимости от величины добавки алюминия. Средний балл по оксидам возрастает по мере увеличения добавок алюминия от 50 до 150 г/т. Дальнейшая добавка алюминия не изменяет величину балла по оксидам.

Можно предположить, что существует какое-то предельное количество алюминия, вводимого в центровую, выше которого

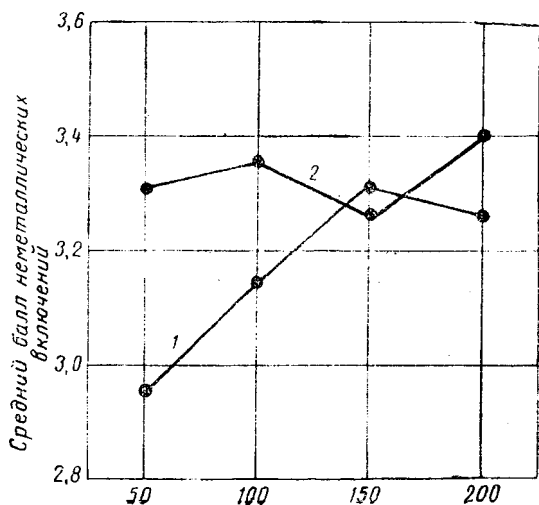


Рис. 33. Влияние количества алюминия, добавляемого в центровую, на общую загрязненность стали 20Г неметаллическими включениями:

1 — алюмосиликаты; 2 — оксисульфиды

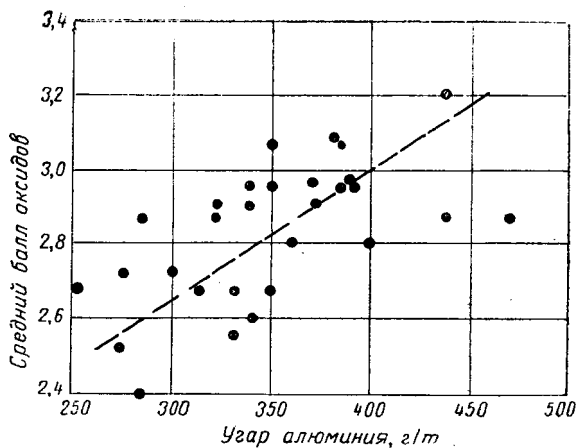


Рис. 34. Зависимость между количеством выгоревшего алюминия и величиной балла оксидов стали 20Г

загрязненность металла оксидными включениями уже не меняется. Если алюминий добавляется в центровую, то окисление его, по-видимому, происходит главным образом кислородом воздуха, инжектируемого струей металла в центровую. В самом металле кислорода содержится весьма мало и он не может вызвать значительного угара алюминия. Можно предположить, что при одинаковых условиях разливки стали (диаметр струи металла, скорость наполнения изложниц и т. д.) в центровую будет инжектироваться одинаковое количество воздуха, которым определяется максимальная величина угара алюминия. Поэтому при добавлении 150 кг алюминия на тонну стали засоренность оксидными включениями (алюмосиликатами) достигает предельного значения и при дальнейшем увеличении добавки алюминия не возрастает.

С увеличением суммарного количества выгоревшего алюминия загрязненность неметаллическими включениями оксидного характера возрастает (рис. 34). Чем меньше алюминия введено в сталь, тем меньшее количество его может выгореть и тем чище получается сталь. Целесообразно в ковш вводить минимальное количество алюминия, а остальной алюминий добавлять в изложницы. Количество алюминия, добавляемого в центровые или изложницы дополнительно к алюминию, вводимому в ковш, должно составлять для малоуглеродистых сталей 80—100 г/т, а для средне- и высокоуглеродистой — 50—70 г/т. Раскисление алюминием в изложницах позволяет сократить расход алюминия и получать более чистую сталь.

В случае добавления алюминия в центровые раскисление стали происходит в струе. При прохождении по сифонным проводкам часть включений сразу после образования выделяется из стали и отлагается на литниках. В табл. 21 приведена характеристика таких шлаковых отложений.

Аналогичные шлаковые отложения на литниках обнаруживал Аристов [67]. С увеличением количества добавляемого алюминия увеличивается толщина слоя шлака, а также количество глинозема в его составе. Содержание кремнезема и закиси марганца несколько уменьшается. Это доказывает, что образование шлаковых отложений связано с расходом алюминия. При попадании в сталь алюминия, содержащиеся в ней включения обогащаются глиноземом. Включения с высоким содержанием глинозема, по-видимому, плохо смачиваются жидкой сталью и поэтому легко всплывают из металла при прохождении его по сифонным проводкам.

Алюмосиликатные включения почти не растворимы в жидкой стали и поэтому находятся в ней во взвешенном состоянии. Сульфидные и окисульфидные включения выделяются из жидкой стали при охлаждении и формируются лишь в процессе

Таблица 21

## Характеристика шлаковых отложений на литниках

Номер плавки	Номер сифона	Химический состав, %					Характеристика шлака	Толщина слоя шлака мм
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1	II	61,7	23,2	11,2	4,3	—	Плотный, кристаллический	10
	III	56,7	26,3	13,4	3,2	—	То же	7
	IV	54,9	28,0	14,5	2,6	0,4	Стекловидный, блестящий	2—3
2	I	54,8	27,0	15,7	2,8	0,9	Плотный, кристаллический	12
	II	53,5	26,5	14,2	3,2	0,6	То же	10
	III	52,1	27,2	15,8	2,6	0,6	» »	8
	IV	50,6	28,6	17,2	3,3	—	Стекловидный, блестящий	5

кристаллизации слитка. Поэтому алюминий, добавленный в центровые, оказывает влияние на загрязненность металла оксидными включениями, изменяя их химический состав, и не оказывает влияния на загрязненность стали сульфидными включениями.

Содержание алюмосиликатных включений можно уменьшить введением в центровые дробленого сухого плавикового шпата, который, реагируя с кремнеземом включений, образует алюминаты кальция, легче всплывающие из металла, чем алюмосиликатные включения. Размер кусочков плавикового шпата должен составлять 3—5 мм.

Количество добавляемого плавикового шпата должно составлять 800—1000 г/т. Опыты по введению плавикового шпата в шарикоподшипниковую сталь показали, что максимальный балл по оксидам снижается на 0,3—0,5, а балл по сульфидам остается без изменения. При введении в сталь плавикового шпата наблюдалось выделение газообразного четырехфтористого кремния. На поверхности металла в изложницах образовывался жидкоподвижный шлак, предохраняющий сталь от окисления и образования корочки.

В последних порциях металла, долго находившихся в ковше под шлаком, алюминий выгорает и его содержание в металле уменьшается, вследствие чего последние слитки при разливке могут получиться пузырчатыми. Во избежание этого при разливке последних слитков спокойной стали в изложницы надо обязательно добавлять небольшое количество алюминия.

### УКРУПНЕНИЕ И ВСПЛЫВАНИЕ ИЗ СТАЛИ ПРОДУКТОВ РАСКИСЛЕНИЯ

В результате раскисления в жидкой стали образуется большое количество неметаллических частичек, размер которых в момент зарождения ничтожно мал, но под влиянием поверхностного натяжения и взаимного притяжения происходит их слияние и укрупнение.

Укрупнение включений происходит двумя путями: 1) несколько отдельных образований сливаются в одно более крупное с исчезновением разделяющих поверхностей; этот процесс носит название коалесценции; 2) отдельные мелкие образования спекаются или слипаются друг с другом, причем разделяющие их поверхности полностью не исчезают; по своему строению такие

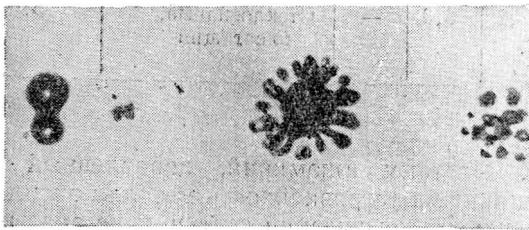


Рис. 35. Коалесценция  
частиц силикатов железа  
( $\times 300$ )

включения напоминают конгломерат; этот процесс называется коагуляцией.

Коалесценция имеет место при укрупнении взвесей жидких включений в металле, причем сливающиеся капельки жидких включений могут быть одинакового или различного состава. Коагуляция происходит при встрече двух или более твердых включений, а также при встрече капель взаимно малорастворимых жидкостей.

На рис. 35 представлен процесс укрупнения частиц силикатов железа путем коалесценции. Эти включения обнаружены в железе, раскисленном кремнием. Процесс слипания и укрупнения мелких частиц в более крупные играет огромную роль в очищении стали от этих включений, так как чем больше размер частицы, тем легче удаляется она из металла.

Чем выше температура металла в момент раскисления, тем полнее протекает процесс очищения жидкой стали от включений.

Если металл мало перегрет над температурой ликвидуса, процессы смешивания, коагуляции и всплывания примесей задерживаются и готовая сталь получается грязной.

Скорость всплывания микроскопических шлаковых частичек в жидкой стали определяется формулой Стокса

$$\omega = \frac{2}{9} g \frac{d_1 - d_2}{\eta} r^2,$$

где  $g = 981 \text{ см/сек}^2$ ;  
 $r$  — радиус частички,  $\text{см}$ ;  
 $\eta$  — вязкость стали, равная  $0,03\text{—}0,06 \text{ г/сек}$ ; она тем меньше, чем больше перегрев стали над ее температурой ликвидуса;  
 $d_1 - d_2$  — разность удельных весов жидкой стали и всплывающей частички,  $\text{г/см}^3$ .

Влияние температуры на кинематическую вязкость жидкой стали исследовали при помощи круглиного вискозиметра [68]. Результаты измерения кинематической вязкости стали некоторых марок (рис. 36) показывают, что эта характеристика физического состояния металла мало изменяется с изменением его химического состава. Вблизи температуры ликвидуса вязкость приблизительно равна одному сантистоксу, а при  $1600^\circ$  составляет  $0,6$  сантистокса. Хотя в абсолютных величинах значение вязкости изменяется мало, но относительное изменение ее значительно: почти в два раза.

Следовательно, перегрев стали на  $100^\circ$  над температурой ликвидуса увеличивает интенсивность всплывания включений тоже в два раза.

Если принять, что удельный вес жидкой стали равен  $7 \text{ г/см}^3$ , а средний вес неметаллических включений (продуктов раскисления) равен  $3,5 \text{ г/см}^3$ , то скорость всплывания частицы диаметром  $0,01 \text{ мм}$  в жидкой стали будет равна

$$\frac{2}{9} \cdot 981 \cdot \frac{7 - 3,5}{0,045} \cdot 0,005^2 = 0,4235 \text{ см/сек} = 25,4 \text{ см/мин.}$$

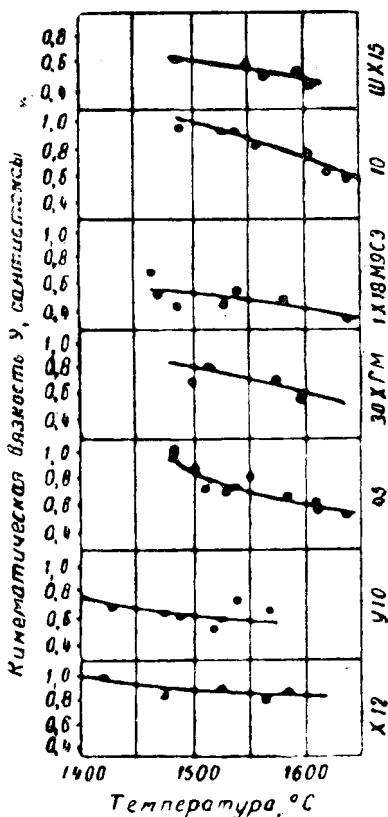


Рис. 36. Влияние температуры на вязкость некоторых сталей в жидком состоянии

Такое значение скорости всплывания частички будет в том случае, если она не смачивается жидкой сталью. В действительности же шлаковая частичка в той или иной степени смачивается жидкой сталью и покрывается оболочкой из жидкой стали, вследствие чего удельный вес образовавшейся частички приближается к весу окружающей жидкости и разность  $d_1 - d_2$  становится очень малой. Например, шлаковые частички диам. 0,01 мм при разности  $d_1 - d_2 = 1 \text{ г/см}^3$  будут всплывать в жидкой стали со скоростью, условно рассчитанной по формуле Стокса и равной

$$\frac{2}{9} \cdot 981 \cdot \frac{7-6}{0,045} \cdot 0,005^2 = 0,121 \text{ см/сек} = 7,26 \text{ см/мин.}$$

Расчет показывает, что за время выдержки стали в сталеразливочном ковше перед разливкой в течение 10 мин. включения диам. 0,01 мм, не смачиваемые жидкой сталью, всплывут на высоту, приблизительно равную 2,5 м, и перейдут в шлак. Включения такой же величины, но смачивающиеся жидкой сталью, успеют всплыть только на высоту около 0,7 м и останутся в жидкой стали. Приведенный пример позволяет считать, что на практике во время выдержки металла в ковше всплывают только включения размером больше 0,01 мм. Основная же масса мелких включений, которые смачиваются жидкой сталью, остается в металле. Образующиеся в объеме жидкой стали, находящейся в ковше, конвективные и циркуляционные потоки увлекают с собой включения и не позволяют им удалиться из металла.

Следовательно, выдержка жидкой стали в ковше перед разливкой способствует очищению стали только от сравнительно крупных включений и от мелких включений, не смачивающихся жидкой сталью. Однако длительная выдержка металла в ковше вызывает понижение температуры стали, что может привести к неприятным последствиям при разливке металла в формы и изложницы.

Процесс укрупнения и всплывания из стали продуктов раскисления в большой степени зависит от химического состава образующихся неметаллических частиц и от того, в жидком или в твердом состоянии находятся эти включения в расплавленной стали. Слияние мелких включений в более крупные определяется межфазным натяжением на поверхности соприкосновения неметаллических частиц с жидкой сталью и температурой плавления этих частиц.

Чем больше величина межфазного натяжения на границе раздела жидкая сталь — неметаллическое включение, тем выше способность частиц к укрупнению и, следовательно, лучше условия для очищения стали от продуктов раскисления.

Микиашвили, Самарин и Цылев исследовали межфазное на-

тяжение на границе алюмосиликатного шлака с жидким железом и поверхностное натяжение расплавов системы закись марганца—кремнезем—глинозем [69]. Они сообщают, что межфазное натяжение на границе шлак — жидкое железо повышается с увеличением содержания кремнезема и глинозема в шлаке и с уменьшением концентрации закиси марганца. Из этих данных следует, что для увеличения межфазного натяжения на границе жидкая сталь — включение и создания благоприятных условий для укрупнения и всплывания включений следует увеличивать концентрацию кремнезема и глинозема в продуктах раскисления и уменьшать концентрацию закиси марганца.

Форма частиц неметаллических включений, которая обусловлена температурой плавления образующихся при раскислении окисных соединений, оказывает влияние на жидкотекучесть стали. При одной и той же температуре стали остроугольные включения неправильной формы в большей степени снижают жидкотекучесть стали, чем глобулярные включения<sup>1</sup>.

Температура жидкой стали имеет огромное значение для получения металла, чистого от всех видов неметаллических включений. Если металл мало перегрет над температурой ликвидуса, процессы смешивания, коагуляции и всплывания примесей задерживаются и готовая сталь получается грязной.

---

<sup>1</sup> Раскисление стали — процесс уменьшения содержания в стали кислородных включений (окислов). Однако, чтобы правильно вести этот процесс, следует учитывать, что одновременно протекают процессы и уменьшения, и увеличения содержания в стали кислородных включений.

Увеличение засоренности раскисленной стали оксидами не случайное. а обычное явление, почти всегда имеющее место в практике разливки стали. Это происходит, во-первых, вследствие вторичного окисления раскисленной стали кислородом воздуха (на поверхности рассеяной струи жидкой стали, на ее открытой поверхности в изложницах при медленной разливке, при подкачке в центровую при сифонной разливке и проч.).

Во-вторых, сталь непременно засоряется окислами при разливке с «корочкой», образующейся на открытой поверхности жидкой стали в изложницах. «Корочка» представляет собою образовавшиеся или всплывшие из стали окислы, которые в случае перемешивания с жидкой сталью попадают в нее в виде крупных или мелких частичек и загрязняют ее.

Недопонимание важности этого распространенного явления ведет к неправильному практическому проведению процессов раскисления стали. Например, надо понимать, что тугоплавкие продукты раскисления с большим содержанием глинозема и с малым содержанием закиси марганца быстрее всплывают из стали, чем легкоплавкие, но могут легко и в большей степени запутываться в стали в случае их перемешивания со сталью.

Снижение количества алюминия, вводимого для раскисления стали, ведет к увеличению засоренности стали «эндогенными» оксидами, но уменьшает засоренность стали «экзогенными» включениями.

Для одновременного снижения содержания тех и других включений, надо раскислять сталь большим количеством алюминия, но разливать сталь «без корочки». *Прим. ред.*

## РАСКИСЛИТЕЛИ

Почти все раскисляющие элементы вводятся в жидкий металл в виде ферросплавов и лишь немногие — в относительно чистом виде.

Основное требование, предъявляемое к ферросплавам, — высокая концентрация легирующего элемента (или элементов в комплексном сплаве) и минимальное содержание в них вредных примесей (серы и фосфора). Желательно, чтобы ферросплавы содержали минимальное количество углерода, однако это связано с их удорожанием, вследствие чего применение малоуглеродистых сплавов не всегда экономически целесообразно. Ферросплавы не должны быть загрязнены шлаками ферросплавного процесса.

Очень важными свойствами ферросплавов являются удельный вес и температура плавления, с которыми связана их способность проникать в металл через шлаковый покров и способность плавиться и растворяться в жидкой стали. При раскислении ферросплавы присаживаются в металл в кусках определенного размера, поэтому необходимо, чтобы они сравнительно легко дробились и измельчались.

Наиболее распространенными раскислителями являются марганец, кремний, алюминий, кальций, титан, которые применяются в сталеплавильном производстве в виде сплавов с железом и другими элементами-раскислителями, а некоторые из них и в чистом виде.

Марганец для раскисления стали наиболее часто применяют в виде высокоуглеродистого ферромарганца. Этот сплав выплавляют в доменных и электрических печах путем восстановления марганцевой руды твердым углеродом. Кроме доменного ферромарганца, в сталеплавильном производстве используют зеркальный чугуны, выплавляемый в доменных печах, а также мало- и среднеуглеродистый ферромарганец, получаемый в электрических печах путем окисления силикомарганца марганцевой рудой или путем восстановления марганцевой руды ферросилицием.

В табл. 22 приведен состав некоторых сплавов, содержащих марганец.

Для выплавки высоколегированных сталей с содержанием углерода меньше 0,1% и для безуглеродистых сплавов применяют металлический марганец, получаемый путем восстановления высокомарганцовистого шлага ферросилицием в электрических печах или восстановлением марганцевой руды алюминием. Особо чистый марганец получают путем электролиза марганцевых солей в жидких растворах. Содержанием марганца в алюминотер-

Таблица 22

## Состав сплавов, содержащих марганец

Наименование сплава	Марка	Химический состав, %				
		Mn	C	Si	P	S
				не более		
Доменный ферромарганец . . . . .	Mn5	Не менее 75	6,5—7,5	2,0	0,45	0,03
Зеркальный чугуи . . . . .	ЗЧ1	20—25	4,5—5,5	2,0	0,22	0,03
Малоуглеродистый ферромарганец . . . . .	Mn0	Не менее 80	Не более 0,5	2,0	0,30	0,03
Среднеуглеродистый ферромарганец . . . . .	Mn2	Не менее 80	1,5	2,0	0,30	0,03

мическом металлическом марганце колеблется от 85 до 95%, содержание кремния—от 1,0 до 4,5%, содержание алюминия—от 0,5 до 3,0%, содержание углерода составляет 0,1—0,2%.

Сплавы, содержащие марганец, хорошо дробятся, имеют низкую температуру плавления и большой удельный вес, а поэтому быстро усваиваются жидкой сталью, даже если вводятся в металл, покрытый слоем шлака.

К р е м н и й для раскисления спокойных сортов стали применяют в виде ферросилиция. Состав основных марок ферросилиция приведен в табл. 23.

Таблица 23

## Состав ферросилиция промышленных сортов

Наименование сплава	Марка	Химический состав, %				
		Si	Mn	S	P	Cr
				не более		
Доменный ферросилиций . . . . .	Сп15	13	3,0	0,04	0,15	—
	Сп10	и более 13	3,0	0,04	0,15	—
Ферросилиций электротермический . . . . .	Сп90	87—95	≤0,5	0,04	0,05	<0,2
	Сп75	72—78	≤0,7	0,04	0,05	<0,5
	Сп45	43—50	<0,8	0,04	0,05	<0,5

Доменный ферросилиций ранее широко использовался для предварительного раскисления стали в мартеновских печах. Большой удельный вес доменного ферросилиция позволяет вводить его в ванну в виде чушек, получаемых на чугуноразливочной машине. Электротермический ферросилиций имеет малый удельный вес и его в раздробленном виде вводят в ковш под струю мегалла. Позднее введение ферросилиция в ковш приводит к большому угару кремния, вследствие окисления шлаком. Добавки электротермического ферросилиция с содержанием кремния 75 и 90% не снижают температуру жидкой стали, а наоборот, разогревают металл. Доменный ферросилиций выплавляют из руд с высоким содержанием кремнезема. Электротермический ферросилиций получают в электропечах. Сырьем для его производства служат кварциты и стружка углеродистых сталей. В качестве восстановителя используют коксик.

Кроме ферросилиция и ферромарганца, для раскисления стали используют комплексные кремнемарганцовистые сплавы — силикомарганец и силикошпигель. Силикошпигель выплавляют в доменных печах. Примерный его состав: 9—13% Si, 18—24% Mn, не более 0,20% P и 0,03% S. Силикомарганец изготавливают в электропечах путем восстановления марганцевой руды, богатых марганцем шлаков и кварцитов. Восстановителем служит углерод. Для раскисления стали в настоящее время применяют три марки силикомарганца, состав которых приведен в табл. 24.

Таблица 24

Химический состав силикомарганца

Марка	Химический состав, %			
	Si	Mn не менее	P	C
			не более	
Симн 20 . . . . .	≥ 20	65	0,1	1,1
» 17 . . . . .	17—20	65	0,1	1,75
» 14 . . . . .	14—17	60	0,2	2,5

Силикомарганец дробится труднее, чем ферромарганец. Он легче ферромарганца, но все же хорошо проникает сквозь шлак и поэтому его применяют обычно для раскисления стали в печи. При раскислении стали силикомарганцем уменьшают количество ферросплавов, вводимых в металл. Продуктами раскисления являются в этом случае жидкие силикаты марганца, которые легко укрупняются и быстро всплывают из металла. Особенно хорошо происходит укрупнение включений при отношении марганца к

кремнию в сплаве, равном  $6 \div 7$  (в стандартном силикомарганце это отношение составляет  $3,5 \div 4,5$ ). Силикомарганец с высоким отношением марганца к кремнию целесообразно применять при выплавке кремнемарганцовистых или марганцовистых сталей с повышенным содержанием марганца и для обычных сталей в случае работы на маломарганцовистых чугунах. Если марганец по ходу плавки восстанавливается до  $0,35-0,4\%$ , то при выплавке углеродистых сталей приходится вводить небольшое количество сплава. Эффект от введения малого количества сплава получается ничтожным.

Алюминий для раскисления стали применяют либо в виде металлического алюминия, либо в виде комплексных сплавов алюминия с кремнием (силикоалюминий) или с кремнием и марганцем (сплавы АМС, симанал). Наиболее чистый (первичный) алюминий употребляют при выплавке легированных алюминием и ответственных по назначению марок стали. Для выплавки обычных марок качественной стали используют менее чистый (вторичный) алюминий.

Состав алюминия, применяемого для раскисления, приведен в табл. 25.

Таблица 25

Состав алюминия, применяемого для раскисления стали

Марка	Al, % не менее	Примеси, %, не более						
		Si	Fe	Si + Fe	Cu	Zn	Mn+Ni+ +Sn+Pb	Σ примесей
АЧ1	96,0	1,5	2,0	3,0	0,05	—	—	3,5
АЧ2Ф	92,0	1,0	—	—	4,0	0,8	2,0	8,0
АЧ2	91,0	3,0	—	—	4,0	0,8	2,0	9,0
АЧ3	87,0	—	—	—	5,0	1,5	30	13,0

Содержащиеся в алюминии цинк, олово и другие примеси при введении в жидкую сталь частично испаряются и окисляются, образуя газообразные окислы, которые создают вокруг кусков алюминия паровую рубашку. Образование паровой рубашки уменьшает контакт алюминия с металлом и приводит к его плохой усвояемости жидкой сталью. Алюминий следует вводить в струю металла во время выпуска в кусках весом  $2-3$  кг. Для больших печей вес кусков может быть увеличен до  $5-7$  кг и даже больше. Алюминий, применяемый для легирования, вводят в сталь в жидком и твердом виде.

Сплав АМС содержит  $1-1,5\%$  С,  $9-12\%$  Mn,  $9-12\%$  Si и  $4,5-6\%$  Al. Этот сплав чаще всего выплавляют в дуговых печах. Другой сплав — симанал — содержит около  $20\%$  Si,

20% Mn, примерно 20% Al, остальное — железо. Сплавы алюминия с марганцем и кремнием имеют низкую температуру плавления, легко дробятся. Комплексный сплав силикоалюминий, содержащий около 20% алюминия и 40% кремния, находит все более широкое применение при производстве стали.

Титан применяют как раскислитель и как легирующий элемент. Его вводят в сталь в виде ферротитана. Состав ферротитана приведен в табл. 26.

Таблица 26

Состав ферротитана

Марка	Ti, %, не менее	Содержание элементов, %, не более					
		C	Si	Al	Cu	S	P
Ти1	18	≤0,2	≤3,5	5	3	0,05	0,05
Ти2	18	≤0,2	≤5,0	5	3	0,08	0,08
Ти3	18	≤0,2	≤6,0	8	4	0,1	0,1

Ферротитан изготовляют алюмотермическим способом и поэтому он содержит много алюминия и кремния, что необходимо учитывать при раскислении и легировании стали ферротитаном. Ферротитан обычно вводят в ковш во время выпуска металла. Ввиду малого удельного веса ферротитана куски его плавают на поверхности металла в ковше и окисляются кислородом воздуха. Использование титана при введении его в ковш составляет в среднем 50%.

Кальций применяют в сталеплавильном производстве главным образом в виде силикокальция. Состав силикокальция, применяющегося для раскисления стали, приведен в табл. 27.

Таблица 27

Состав силикокальция

Марка	Содержание элемента, %				
	Ca	Ca + Si	Al	S	P
	не менее		не более		
CaSi0	31	90	1,5	0,04	0,05
CaSi1	28	90	2,5	0,04	0,05
CaSi2	23	85	3,0	0,04	0,05

Кроме этого, в сплаве содержится около 10% железа и 0,15—0,20% магния. Силикокальций в количестве 1—3 кг на тонну стали вводят в ковш во время выпуска плавки. При раскислении стали силикокальцием следует учитывать содержащиеся в нем кремний и алюминий. Силикокальций легко дробится и хорошо усваивается жидкой сталью. Температура кипения кальция 1487°. При введении силикокальция в ковш кальций испаряется и поэтому из ковша поднимается белый дым, представляющий собой мельчайшие частички окиси кальция, алюминия и кремния. Остаточное содержание кальция в стали получается ничтожным и химическим анализом обычно не обнаруживается. Кальций входит также в состав комплексного раскислителя КМК (13% Mn, 70% Si и 15,5% Ca).

Ванадий используют в металлургии в виде феррованадия (содержание ванадия не менее 35%).

Ванадий является весьма слабым раскислителем, а стоимость его высока. Поэтому его применяют только в качестве легирующего элемента.

Цирконий вводят в сталь в виде ферроциркония или силикоциркония. Ферроцирконий содержит до 40% Zr, около 10% Si и 8—10% Al; силикоцирконий — от 20 до 50% Zr и от 20 до 50% Si. Цирконий является сильным раскислителем, но стоит очень дорого, и поэтому на практике для раскисления применяется редко.

В последние годы для раскисления и модифицирования стали все шире используют сплавы редкоземельных элементов [70]. Эти сплавы имеют разнообразный химический состав и известны под общим названием мишметалла. Примерный состав наиболее распространенного мишметалла следующий: 50—52% Ce; 12—14% La; 14—17% Nd; 8% Pr; другие редкоземельные элементы — около 3%, остальное — железо. Сплавы редкоземельных элементов получают из отходов титано-магниевого руд (моначита) химико-металлургическим способом.

Все элементы-раскислители, вводимые в сталь, частично соединяются с кислородом, серой, азотом и другими примесями, а оставшаяся часть растворяется в металле, придавая ему необходимые технологические и механические свойства. Подробное влияние легирующих элементов на свойства стали рассматривается в разделе «Легирование стали».

Ферросплавы с одним элементом-раскислителем содержат в себе много железа, которое хотя и увеличивает выход жидкой стали, но требует много тепла на усвоение сплава. Это количество тепла отбирается у расплавленного металла. Поэтому в сталеплавильном производстве большое распространение находят комплексные ферросплавы, в состав которых входят два или несколько элементов.

## II. ДЕГАЗАЦИЯ СТАЛИ

### РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА И АЗОТА В ЖЕЛЕЗЕ И СТАЛИ

Железо и его сплавы растворяют азот и водород как в твердом, так и в жидком состоянии. Количество растворенного газа зависит от температуры и состава металла и от парциального давления газа в атмосфере, равновесной с металлом. При одной и той же температуре и давлении растворимость газа меняется в зависимости от структурного строения металла.

Объемное или весовое количество газа, содержащегося в 100 г металла, насыщенного при данной температуре и приведенного к 0° при парциальном давлении газа в 760 мм рт. ст., называют растворимостью газа в металле.

На рис. 37 приведены кривые растворимости водорода и азота в чистом железе в зависимости от температуры при давлении газов 1 атм. При достижении температур структурного превращения металла растворимость обоих газов скачкообразно изменяется. Это объясняется тем, что в объемноцентрированной решетке железа ( $Fe_{\alpha}$  и  $Fe_{\delta}$ ) растворимость азота и водорода меньше, чем в гранецентрированной решетке ( $Fe_{\gamma}$ ). Растворимость азота в  $\gamma$ -железе с повышением температуры убывает, а в  $\alpha$ - и  $\delta$ -железе возрастает. Растворимость водорода с повышением температуры возрастает как в  $\alpha$ - и  $\delta$ -железе, так и в  $\gamma$ -железе. Растворимость водорода и азота в сплавах железа при переходе металла из жидкого состояния в твердое обычно уменьшается, но имеются исключения. Так, растворимость азота в высоколегированной хромоникелевой стали при ее кристаллизации остается неизменной.

Растворимость газов в металлах обычно подчиняется закону «квадратного корня» (закону Сивертса), математически выражаемого уравнением

$$S_r = k \sqrt{P_r},$$

$S_r$  — концентрация газа, растворенного в металле, %;

$P_r$  — парциальное давление газа, атм;

$k$  — константа пропорциональности.

Константа  $k$  зависит от температуры, а также от природы газа и металла. Для растворимости водорода и азота в жидком

и твердом железе температурная зависимость изменения константы  $k$  определена экспериментально, о чем подробно будет сказано ниже.

Химические элементы, присаживаемые в сталь в качестве раскислителей и легирующих, изменяют способность металла растворять азот и водород как в твердом, так и в жидком состоянии.

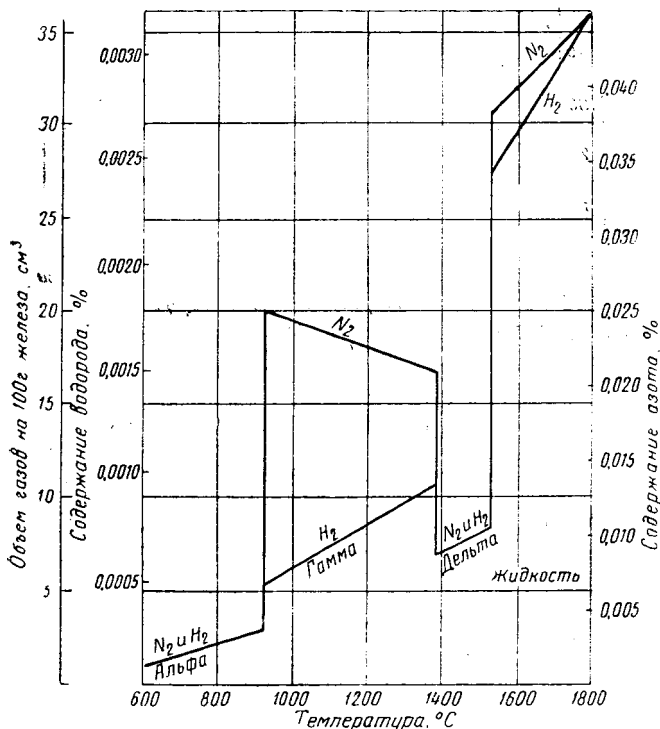


Рис. 37. Растворимость водорода и азота в чистом железе при давлении 1 атм [132]

На рис. 38 и 39 приведены кривые растворимости водорода и азота в жидких бинарных сплавах железа с некоторыми элементами. Эти и другие данные позволяют сделать следующее заключение о влиянии легирующих элементов и раскислителей на растворимость газов в жидких расплавах:

1. Хром в концентрации до 20% практически не влияет на растворимость водорода в жидком железе; при превышении указанных пределов содержания хрома растворимость водорода увеличивается. Растворимость азота в жидком сплаве с повышением содержания хрома увеличивается.

2. Никель в концентрации до 20% не изменяет растворимости водорода; при более высоких концентрациях никеля в расплавах растворимость водорода возрастает. Никель не влияет на

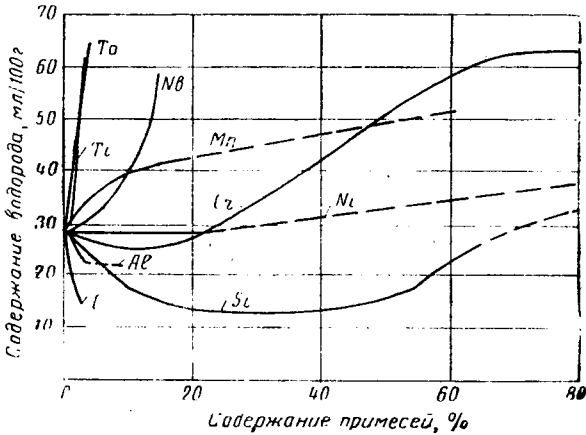


Рис. 38. Растворимость водорода в жидких бинарных сплавах железа при 1600° [75, 132]

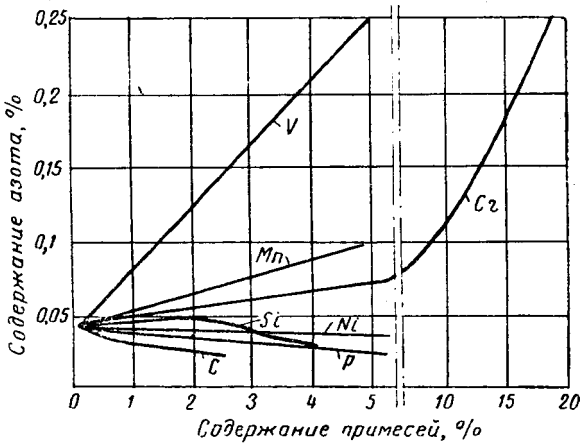


Рис. 39. Растворимость азота в жидких бинарных сплавах железа при 1600° [75, 132]

растворимость азота в жидкой стали и резко повышает его растворимость в твердой стали.

3. Марганец увеличивает растворимость в стали водорода и азота.

4. Кремний понижает растворимость водорода в сплавах железа с кремнием, по одним данным, до весовой концентрации

кремния 33% (образование соединения FeSi), а по другим данным, до концентрации кремния 15%. При дальнейшем увеличении концентрации кремния растворимость водорода несколько повышается. Растворимость азота в жидкой стали с увеличением содержания кремния до 2% несколько увеличивается, а при дальнейшем увеличении содержания кремния резко уменьшается как в жидкой, так и в твердой стали.

5. Углерод понижает растворимость азота в жидких железоуглеродистых сплавах. Растворимость водорода при постоянной температуре с увеличением содержания углерода примерно до 4,3% падает, а затем возрастает.

6. Титан и ниобий резко повышают растворимость водорода.

7. Ванадий повышает растворимость водорода и азота.

8. Фосфор снижает растворимость азота.

9. Алюминий снижает растворимость водорода в жидких сплавах железа с алюминием и повышает растворимость азота.

10. Молибден и вольфрам уменьшают растворимость водорода в железомолибденовых и железомолибденово-ванадиевых сплавах.

В обычных сталях, выплавляемых в мартеновских и электропечах, содержание хрома, никеля, марганца, кремния, углерода не превышает 1,5—2%, а содержание титана и ванадия составляет несколько сотых, иногда десятых долей процента. Естественно, что в таких концентрациях они не будут оказывать заметного влияния на растворимость азота и водорода в жидкой стали и поэтому при изучении содержания газов в простых углеродистых и конструкционных сталях не следует принимать во внимание влияние легирующих элементов. При выплавке стали типа 38ХМЮА с содержанием алюминия до 1% необходимо учитывать увеличение растворимости азота.

В сложных, высоколегированных электросталях (таких, как нержавеющие, жароупорные, быстрорежущие, сталь Гадфильда, специальные сплавы), содержание отдельных элементов составляет 10—20%, а иногда и больше. В этом случае растворимость водорода и азота определяется химическим составом жидкого металла, что следует учитывать в практической работе.

При переходе стали из жидкого состояния в твердое растворимость в ней газов обычно резко падает. Различие между растворимостью водорода в твердом и жидком металле является причиной важных явлений, происходящих при кристаллизации стальных слитков и отливок. Если сталь кристаллизуется с образованием объемноцентрированной решетки, то в ней остается меньше газов, чем в стали, кристаллизующейся с образованием гранцентрированной решетки. Оставшиеся в твердой стали газы определяют ее свойства, поэтому важно знать, какое количество газов усваивается той или иной сталью при кристаллизации.

и остывании. По этому вопросу в настоящее время имеются лишь ограниченные данные.

Курочкин, Явойский и Гельд [71] исследовали растворимость водорода в жидком и твердом сплавах железа с различным содержанием хрома и углерода (рис. 40). Результаты этого исследования показывают, что увеличение содержания углерода уменьшает растворимость водорода в жидкой и твердой стали при постоянной температуре. С увеличением содержания углерода уменьшается разность между растворимостью

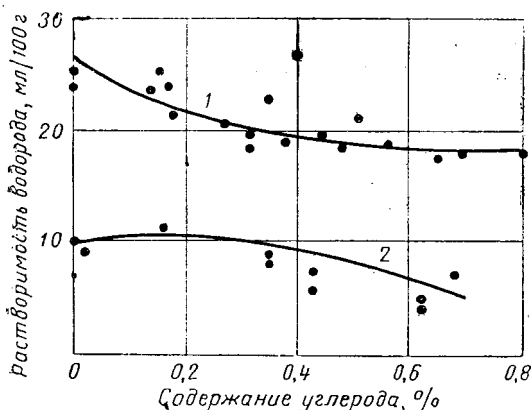


Рис. 40. Растворимость водорода в сплавах Fe-Cr-C при 1560—1575° и остаточное содержание водорода после кристаллизации: 1 — растворимость водорода в жидких сплавах, содержание хрома от 0 до 7%; 2 — остаточное содержание водорода в сплавах, содержание хрома от 0 до 1,5%

водорода в жидкой и твердой стали, а начиная с 0,3% углерода, эта разность остается почти постоянной. Содержание хрома в исследованных пределах практически не влияет на растворимость водорода в жидкой и твердой стали.

Азот является полезной примесью в высоколегированной стали. Исследование растворимости азота в нержавеющей стали [72] с 18% Cr и 8% Ni показало, что в жидкой стали при температуре 1600° и давлении азота в 1 ат растворимость его составляет 0,22%. В твердой стали этого состава растворимость азота остается такой же, что имеет большое практическое значение для получения беспузыристых слитков и отливок. В жароупорной стали с 17% Cr, но без никеля, при тех же условиях в жидком состоянии растворяется тоже 0,22% N, а в твердом — только 0,15%. Сталь с 12% Cr в жидком состоянии растворяет 0,15% N, а в твердом — только 0,10%. Никель, практически не влияющий

на растворимость азота в жидкой стали, резко повышает его растворимость в твердой стали.

Влияние кислорода на растворимость водорода и азота в жидкой стали точно не выяснено. Морозов [73] установил, что при заданной температуре соблюдается постоянство выражения  $[H] \times \times [O]$  для чистого железа. Галактионова [74] также указывает на снижение концентрации водорода при повышении окисленности металла. Явойский [75] пришел к выводу, что окисленность металла обычно не сказывается на содержании водорода в металле для большинства марок стали; лишь при выплавке малоуглеродистого железа намечается обратная зависимость между концентрациями кислорода и водорода.

Тейлор и Чипмен [1] указывают, что растворимость азота в расплавленном чистом железе уменьшается с увеличением содержания кислорода, особенно при высоком содержании последнего.

Водород растворяется в жидком железе и стали в виде протона  $H^+$ . Впервые к этому выводу пришел Красников [76]. Изучая вторичные рентгеновские спектры металла, насыщенного водородом, он не обнаружил линий, соответствующих атомарному водороду. Наоборот, тонкая структура изученных спектров указывала на то, что водород растворяется в металлах в виде протонов. Протоны внедряются во внутренние уровни электронных оболочек атомов металла и вызывают заметные изменения энергетического состояния последних.

Существование водорода в жидких металлах в виде протона подтверждается опытами Явойского и Баталина [77]. Есть все основания предполагать, что в твердой стали водород также находится в виде протона.

На рис. 41 приведена условная диаграмма состояния железо—водород, характеризующая количество водорода, способного раствориться в чистом железе в зависимости от давления газа, температуры и структурного состояния металла. Из приведенной диаграммы видно, что водород с железом не образует соединений или твердых растворов, т. е. находится в железе в свободном состоянии. Большинство легирующих элементов и раскислителей не образуют с водородом прочных соединений. Только гидриды титана, ниобия и тантала являются относительно прочными. Этим объясняется повышение растворимости водорода в сплавах железа с указанными элементами.

Азот с цирконием, титаном и алюминием, растворенными в стали, образует нитриды, обладающие различной стойкостью к повышению температуры.

С железом азот образует нитрид  $Fe_4N$  и твердые растворы, подобно углероду. На рис. 42 приведена часть диаграммы состояния системы железо—азот (до 0,4% N), имеющая практиче-

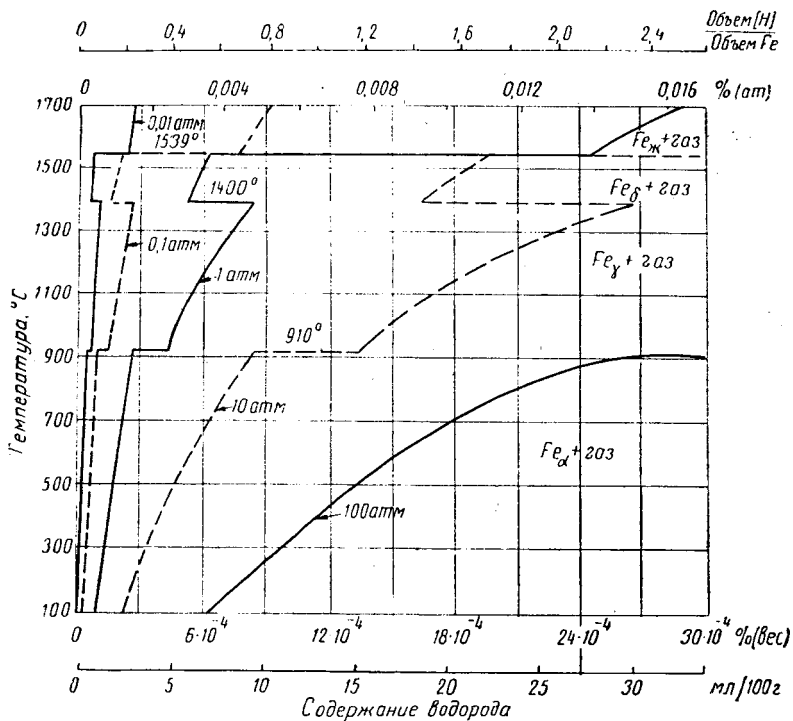


Рис. 41. Диаграмма состояния системы железо — водород

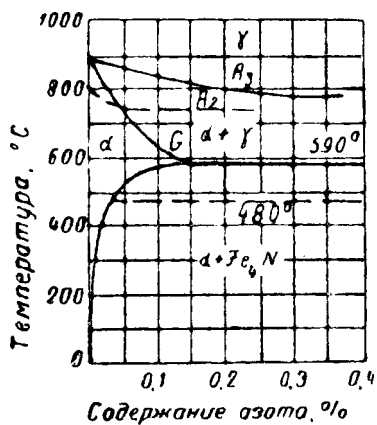


Рис. 42. Диаграмма состояния системы железо — азот

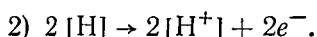
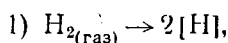
ское применение. Применение этой диаграммы ограничивается температурой 650—700°, при которой нитрид железа разлагается и перестает существовать.

При температурах жидкой стали устойчивы нитриды циркония и алюминия, поэтому в сталь, предназначенную для азотирования, вводят в большом количестве алюминий. Содержание алюминия в такой стали составляет 0,7—1,0%. Нитриды хрома, титана, ниобия образуются в стали при ее кристаллизации и охлаждении и их можно наблюдать под микроскопом при металлографическом исследовании стали на полированных шлифах.

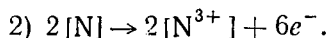
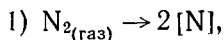
### ТЕРМОДИНАМИКА ПОВЕДЕНИЯ ВОДОРОДА И АЗОТА В СТАЛИ

При растворении газообразных водорода и азота в железе и стали из одной молекулы газа на границе раздела газ — металл образуются два атома, которые ионизируются и усваиваются металлом.

Процесс растворения водорода в металле может быть представлен следующим образом:



Процесс растворения азота в металле может быть описан аналогично:



Растворение азота и водорода в железе и стали обычно сопровождается поглощением тепла, вследствие чего с повышением температуры растворимость этих газов увеличивается. Исключение составляет изменение растворимости азота в  $\gamma$ -железе с повышением температуры. Вследствие разложения нитрида железа с повышением температуры растворимость азота в  $\gamma$ -железе убывает.

Изменение растворимости водорода и азота в железе зависит от температуры, а также от структурного и агрегатного состояния железа. В табл. 28 приведены уравнения зависимости константы растворимости азота и водорода в железе от температуры для различного состояния твердого и жидкого железа.

Уравнения изменения свободной энергии при растворении водорода и азота в железе в расчете на одну грамм-молекулу  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  приведены в табл. 29.

Первый член уравнений представляет собой изменение тепло-содержания системы при растворении газа и является числен-

Таблица 28

Зависимость константы растворимости азота и водорода в железе от температуры

Состояние железа	$\lg \frac{[H\%]}{\sqrt{P_{H_2}}}$	$\lg \frac{[N\%]}{\sqrt{P_{N_2}}}$
$\alpha$ - и $\delta$ -железо	$\frac{-1575}{T} - 2,156$	$\frac{-1575}{T} - 1,01$
$\gamma$ -железо	$\frac{-1585}{T} - 2,037$	$\frac{450}{T} - 1,955$
Жидкое железо	$\frac{-1670}{T} - 1,68$	$\frac{-561}{T} - 1,095$

Примечание. Давление газов — в *атм*; содержание газов в металле — в весовых процентах.

Таблица 29

Изменение свободной энергии при растворении водорода и азота в железе

Состояние железа	$\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \cdot T$ ккал./моль для реакции $N_{2(g)} = 2 [H\%]$	$\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \cdot T$ ккал. моль для реакции $N_{2(g)} = 2 [N\%]$
$\alpha$ - и $\delta$ -железо	$14460 + 19,64 \cdot T$	$14460 + 9,25 \cdot T$
$\gamma$ -железо	$14520 + 18,6 \cdot T$	$-4120 + 17,94 \cdot T$
Жидкое железо	$15000 + 15,36 \cdot T$	$5160 + 10,04 \cdot T$

ным выражением теплового эффекта реакции растворения  $H_2$  и  $N_2$  в железе, взятым с обратным знаком. Анализ данных, приведенных в табл. 29, показывает, что с повышением температуры растворимость азота и водорода в  $\alpha$ - и  $\delta$ -железе изменяется по одинаковому закону. В  $\gamma$ -железе растворимость водорода возрастает, в то время как растворимость азота уменьшается с повышением температуры.

Растворимость водорода в жидком железе существенно увеличивается с повышением температуры, а растворимость азота — лишь незначительно.

Водород, как уже указывалось, не образует с железом и легирующими элементами прочных соединений, в то время как нитриды некоторых элементов существуют иногда даже при температурах сталеплавильного процесса. В табл. 30 приведены состав

и изменение свободной энергии образования нитридов некоторых металлов при температуре плавки стали [5].

Таблица 30

Состав нитридов металлов и изменение свободной энергии при их образовании

Реакция образования нитрида	Содержание азота в нитриде %	Изменение свободной энергии при образовании нитрида $\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ \cdot T$ ккал/моль
$Zr_{(T)} + 1/2 N_2 = ZrN_{(T)}$	13,4	$-8220 + 22,0 \cdot T$
$Ti_{(T)} + 1/2 N_2 = TiN_{(T)}$	22,8	$-80300 + 21,0 \cdot T$
$Al_{(ж)} + 1/2 N_2 = AlN_{(T)}$	34,4	$-62300 + 30,1 \cdot T$
$V_{(T)} + 1/2 N_2 = VN_{(T)}$	21,7	$-43000 + 21,4 \cdot T$
$B_{(T)} + 1/2 N_2 = BN_{(T)}$	56,0	$-27700 + 10,4 \cdot T$
$3 B_{(ж)} + N_2 = B_3N_2_{(T)}$	51,0	$-133500 + 40,6 \cdot T$
$3 Si_{(ж)} + 2 N_2 = Si_3N_4_{(T)}$	56,0	$-208600 + 97,2 \cdot T$

Приведенные формулы и уравнения могут быть использованы для решения с достаточной точностью задач, связанных с определением растворимости азота и водорода в стали.

### СОДЕРЖАНИЕ ВОДОРОДА И АЗОТА В ПРОМЫШЛЕННЫХ СТАЛЯХ

Водород поступает в сталь из влаги, содержащейся в руде, известня, боксите, из шихты и ферросплавов, из влаги футеровки желоба, ковша, сифонного припаса и стенок изложниц (в случае охлаждения их водой), из шлаков, водяных паров, содержащихся в атмосфере печи и воздуха.

Основным источником поступления в жидкий металл азота является воздух; другие источники — шихта, ферросплавы, шлаки.

В зависимости от способа выплавки стали и типа процесса содержание газов в жидком металле колеблется в широких пределах. Например, в стали, выплавленной в кислых печах, содержание газов меньше, чем в основной стали. Это объясняется низким содержанием газов в кислых шлаках и их лучшими защитными свойствами вследствие высокой вязкости. Содержание водорода в конвертерной стали определяется влажностью дутья и способом его введения в конвертер. Содержание азота зависит от типа процесса и от способа введения дутья. Так как при переделе высокофосфористых чугунов имеется период передувки, содержание азота в томасовской стали выше, чем в бессемеровской.

Таблица 31

## Содержание водорода и азота в жидкой стали

Технологический процесс и типы стали	Содержание водорода в стали % · 10 <sup>4</sup>	Содержание азота в стали % · 10 <sup>2</sup>
<b>Основная мартеновская печь:</b>		
кипящая сталь . . . . .	3—5	4—6
спокойная углеродистая сталь . . . . .	4—6	4—6
низколегированная сталь (конструкционная)	6—8	4—6
<b>Кислая мартеновская печь:</b>		
спокойная углеродистая сталь . . . . .	3—5	4—5
низколегированная сталь (конструкционная)	4—6	5—6
<b>Основная электропечь:</b>		
низколегированная конструкционная сталь	4—7	7—14
высоколегированная сталь (специального назначения) . . . . .	8—11	15—20
<b>Кислая электропечь:</b>		
низколегированная сталь (конструкционная)	3,5—5	8—10
высоколегированная сталь (специального назначения) . . . . .	5—8	10—14
<b>Основной конвертер:</b>		
с боковой продувкой воздухом . . . . .	3—5	3—6
с нижней продувкой воздухом . . . . .	4—6	10—17
с нижней продувкой кислородом или смесью кислорода с углекислым газом . . . . .	4—6	2—5
с верхней продувкой кислородом . . . . .	3—5	2—4
<b>Кислый конвертер:</b>		
с боковой продувкой . . . . .	3—5	3—5
с нижней продувкой . . . . .	4—6	8—15
<b>Роторный процесс . . . . .</b>	3—5	3—5

В табл. 31 приведены данные о конечном содержании азота и водорода в жидком металле для различных сортов стали, выплавленной разными способами. Содержание водорода и азота в стали, приведенное в табл. 28, наблюдается на практике для обычных случаев ведения процесса без применения специальных мероприятий по борьбе с газами. Если сталь выплавляют дулекс-процессом, то содержание газов в готовом металле составит среднее значение содержания газов в металле, выплавленном в каждом сталеплавильном агрегате. Например, если в кислую мартеновскую печь заливается полупродукт из основной мартеновской печи, то содержание водорода в конечной стали будет несколько выше, чем в кислой, но меньше, чем в основной. Если в основной мартеновской печи переделывать полупродукт из кислого конвертера, то содержание азота в конечной стали получится несколько выше, чем в мартеновской. Вопреки распространенному мнению о более высоком содержании водорода в

электростали основная мартеновская низколегированная сталь содержит такое же, а иногда даже несколько большее количество водорода.

Наивысшее содержание водорода наблюдается в высоколегированной стали, выплавленной в основной электропечи. Вследствие высокой растворимости водорода в этой стали в твердом состоянии вредное действие его проявляется в меньшей степени, чем, например, в конструкционной стали с более низким содержанием водорода. Наименьшее количество водорода содержится в кислой электростали.

Высокое содержание азота наблюдается в конвертерной стали. Это объясняется тем, что при непосредственном контакте с воздухом азот хорошо усваивается расплавленным металлом.

Применение конвертеров с боковым дутьем, а также с кислородным или комбинированным дутьем, позволяет получать металл с меньшим содержанием азота, которое определяется степенью чистоты кислорода. По данным Афанасьева и Шумова [29], содержание азота в конвертерном металле с продувкой кислородом сверху уменьшается с 0,007 до 0,004% при повышении степени чистоты кислорода с 98,5 до 99,1%.

Водород и азот, содержащиеся в стали в больших количествах, оказывают заметное влияние на свойства и качество стали, вызывая ряд нежелательных явлений. Если водород во всех случаях снижает качество стали, то азот в некоторых случаях улучшает свойства металла и применяется в качестве легирующего элемента.

### **ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СВОЙСТВА И КАЧЕСТВО СТАЛИ**

Водород, растворенный в стали, оказывает существенное влияние на ее свойства и качество. При понижении температуры водород, находящийся в стали в виде протонов, самопроизвольно диффундирует и выделяется из раствора (вследствие снижения растворимости), накапливаясь в микропустотах металла в молекулярном состоянии. В пустотах металла водород развивает повышенное давление, облегчающее хрупкое разрушение металла. Выделение водорода из стали продолжается и при комнатных температурах.

Известно, что при механических испытаниях термически необработанной среднеуглеродистой катаной стали часто механические свойства металла получаются ниже требуемых значений. После вылеживания тех же самых образцов в течение нескольких дней или при выдержке их при температуре около 200° в течение нескольких часов показатели пластических свойств металла получаются вполне удовлетворительными. Это объясняется тем, что в образцах, испытанных вскоре после выплавки ста-

ли, содержится водород, который ухудшает свойства металла. При вылеживании образцов избыточное количество водорода удаляется из металла и результаты испытаний изменяются.

На рис. 43 показано изменение величины сжатия поперечного сечения и удлинения отожженных образцов среднеуглеродистой стали в зависимости от содержания водорода и длительности отжига полосы толщиной 100 мм [78]. Резкое повышение пластичности металла наблюдается при снижении содержания

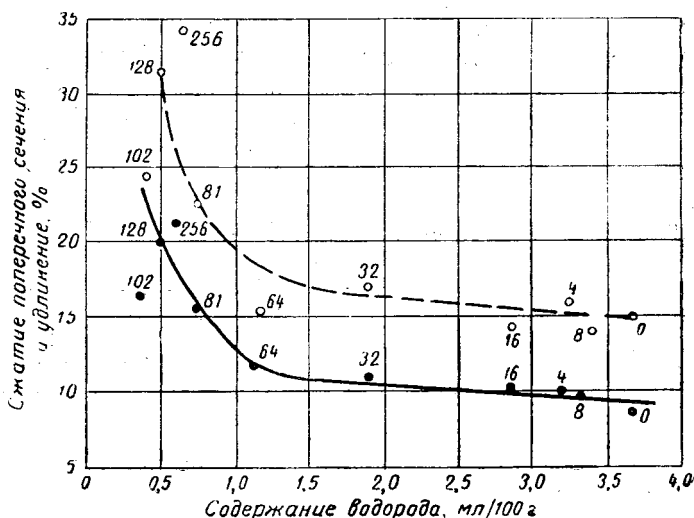


Рис. 43. Влияние водорода на пластические свойства катаной стали (цифры у точек — длительность отжига в часах):

O — сжатие поперечного сечения; ● — удлинение

водорода до 1 мл/100 г. Это достигается путем длительного отжига в течение 100—120 час. Из тонких сечений водород выделяется во много раз быстрее, поэтому сталь приобретает необходимые механические свойства при вылеживании стандартных образцов в течение двух-трех суток. Вредное влияние водорода на механические свойства стали усиливается с увеличением поперечного сечения заготовок и с усложнением состава металла. Механические свойства большинства конструкционных сталей испытываются согласно ГОСТу на термически обработанных образцах, поэтому при испытании этих сталей влияние водорода обычно не проявляется.

Дубовой и Романов подробно изучали влияние водорода на механические свойства стали [79]. Образцы металла электролитически насыщались водородом в 5%-ном растворе серной кислоты при комнатной температуре. После насыщения образцы не-

медленно подвергались механическим испытаниям, а затем анализировались на водород. Эти исследования показали, что водород сильно понижает относительное сужение и относительное удлинение стали и в меньшей степени снижает предел прочности и ударную вязкость. При некотором содержании водорода, различном для сталей разных марок и их структурного состояния, образцы разрываются без образования шейки и при полном отсутствии относительного удлинения; сталь совершенно теряет свои пластические свойства и ее разрушение происходит на пределе упругой деформации.

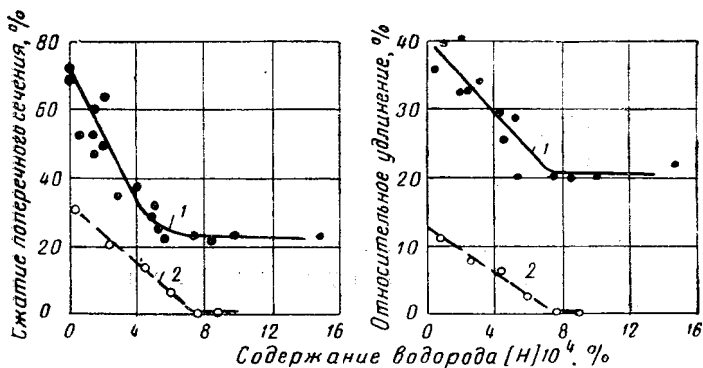


Рис. 44. Влияние водорода на пластические свойства сталей:  
1 — сталь 20; 2 — ШХ15

На рис. 44 приведены данные о влиянии водорода на относительное сжатие поперечного сечения и относительное удлинение различных сталей. Кривая 1 показывает влияние водорода на свойства стали 20, а кривая 2 — на свойства стали ШХ15 [80]. В обоих исследованиях испытывались образцы катаной стали после электролитического насыщения водородом.

Аналогично проявляется влияние водорода на свойства литой стали. На рис. 45 показано влияние водорода, поступившего в металл во время плавки, на сжатие поперечного сечения литой углеродистой стали [78]. Сравнение рис. 44 и 45 показывает, что с увеличением содержания водорода примерно до 5 мл/100 г показатели пластических свойств металла снижаются до минимума.

Водород, растворенный в стали, является основной причиной возникновения таких пороков, как флокены, газовые пузыри и шиферный излом. Повышенное содержание водорода способствует увеличению краснеломкости стали, что вызывает возрастание количества поверхностных дефектов при ковке и прокатке слитков.

Флокенами называют различно ориентированные волосные трещины длиной до нескольких десятков миллиметров, которые выявляются при макроконтроле продольных или поперечных

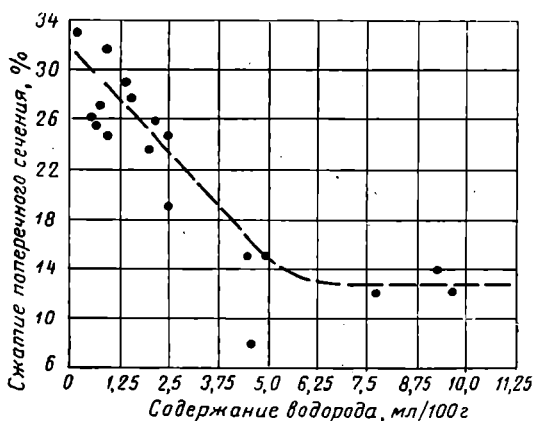


Рис. 45. Влияние водорода на сжатие поперечного сечения литой углеродистой стали

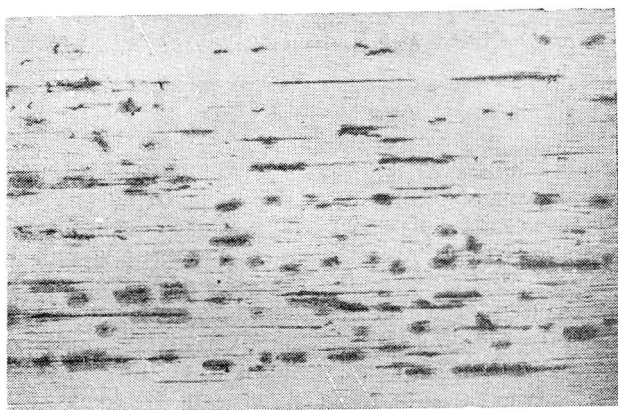


Рис. 46. Флокены на продольном макротемплете головки рельсов

темплетов заготовок или поковок. В изломе флокены имеют вид округлых белых пятен. На рис. 46 видны флокены на продольном макротемплете головки рельса, а на рис. 47 — флокены в изломе инструментальной углеродистой стали. В обычных углеродистых сталях флокены встречаются при содержании углерода не ниже 0,4—0,5% (рельсовые, бандажные, инструменталь-

ные и другие стали), в то время как почти все легированные стали склонны к образованию флокенов. Особенно склонны к образованию флокенов хромоникелевые, хромоникельмолибденовые и хромоникельвольфрамовые конструкционные стали, в которых в результате охлаждения может образоваться структура с небольшим количеством мартенсита. В быстрорежущей, высокохромистой ферритной стали и в высоколегированных хромоникелевых аустенитных сталях флокены не образуются.

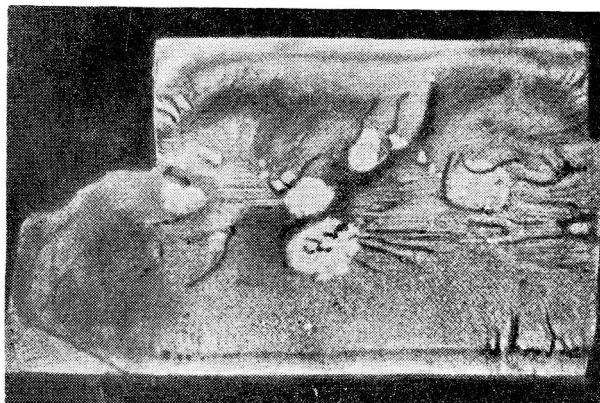


Рис. 47. Флокены в изломе. Сталь У10

Механизм образования флокенов в стальных изделиях до сих пор точно не установлен, хотя был предложен ряд гипотез и теорий. В настоящее время установлено, что для образования флокенов в стальных изделиях необходимо сочетание двух условий: 1) присутствие в стали достаточного содержания водорода и 2) наличие структурных превращений (распад аустенита), приводящих к образованию структуры с небольшим содержанием мартенсита и сохранение этой структуры при охлаждении до комнатной температуры. Поэтому возможность совпадения этих двух условий должна быть устранена.

Флокены образуются при температурах ниже  $200^{\circ}$ , причем образование их происходит не сразу после окончания прокатки или ковки металла, а через длительный промежуток времени, исчисляемый иногда десятками дней. Поэтому на практике бывают случаи, когда металл, проконтролированный на флокены на заводе-изготовителе и признанный годным, завод-потребитель бракует из-за наличия флокенов, которые возникли при длительном вылеживании изделий. Период времени от момента изготовления изделий до момента образования в них флокенов назы-

вают инкубационным (скрытым). Длительность этого периода зависит от состава стали, сечения заготовки, первоначального содержания водорода и условий хранения металла.

Образование флокенов может быть объяснено следующим образом: при понижении температуры растворимость водорода в стали уменьшается и водород, первоначально растворенный в решетке  $\gamma$ -железа, при охлаждении стремится выделиться из раствора. Особенно резко понижается растворимость водорода в точке  $A_{c3}$  при превращении  $\gamma$ -решетки в  $\alpha$ -решетку. Вследствие

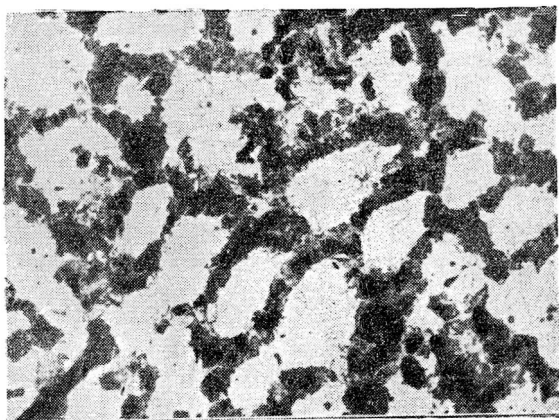


Рис. 48. Микроструктура литой конструкционной хромоникелевой стали

химической микронеоднородности стали это превращение происходит не одновременно во всем объеме металла. В качестве примера химической микронеоднородности на рис. 48 приводится микроструктура литой стали, содержащей 0,21% С, 3% Ni, 0,8% Cr и охлажденной в печи с температуры 870°. Светлые участки представляют собой оси кристаллов, а темная сетка — междуосные пространства, кристаллизующиеся в последнюю очередь. В междуосных пространствах концентрация ликвидируемых примесей, в том числе углерода и водорода в 3—4 раза выше, чем среднее их содержание в металле. В междуосных пространствах аустенит более устойчив, что приводит к запаздыванию в этих участках структурных превращений, которые происходят не по схеме аустенит → феррит + карбиды, а по схеме аустенит → мартенсит. Охлажденный до комнатной температуры мартенсит медленно распадается при вылеживании металла с образованием феррита и карбидов. При этом выделяется водород, который при низкой температуре не в состоянии продиффундировать

к поверхности изделия и удалиться в атмосферу. Этот водород накапливается в микропорах, создавая огромное давление. Кроме того, вследствие неоднородности структурных превращений в различных объемах стали возникают дополнительные напряжения, сочетание которых с напряжениями, созданными выделившимся водородом, вызывает разрыв сплошности металла. Разрушение металла происходит в первую очередь по плоскостям, проходящим по междоусным промежуткам кристаллитов, обладающим большей хрупкостью, чем участки, соответствующие осям кристаллитов.

Создаваемое водородом давление внутри металла определяется объемом внутренних пустот. Пластически деформированный металл более уплотнен, чем литой, поэтому флокены чаще образуются в катаных и кованных изделиях, чем в слитках и отливках.

Растворимость водорода в аустените значительно выше, чем в феррите, а скорость диффузии меньше, и при низких температурах водород из аустенитных сталей практически не выделяется. Этим отчасти объясняется отсутствие флокенов в таких сталях. В ферритных сталях растворяется незначительное количество водорода, который легко удаляется из ферритной структуры путем диффузии без образования флокенов. Процесс образования флокенов в аустенитных и ферритных сталях затруднен также отсутствием в этих сталях структурных превращений. В быстрорежущей стали отсутствие флокенов, по всей вероятности, объясняется адсорбцией водорода на сложных карбидах подобно тому, как в чугунах имеет место адсорбция водорода на графите.

Флокены не образуются в прокате и поковках тонкого поперечного сечения (толщиной до 50 мм). В крупных изделиях флокены обычно залегают в сердцевинных слоях. Периферийные слои поковок или проката большей частью не поражены флокенами. Это объясняется тем, что растворенный в стали водород во время охлаждения в значительном количестве удаляется из тонких изделий и только частично успевает удалиться из наружных слоев крупных изделий.

На практике с флокенами можно бороться двумя способами: 1) уменьшением исходного содержания водорода в жидкой и твердой стали; 2) применением специальной термической обработки с целью сведения к минимуму структурных напряжений и получения металла с однородной структурой по всему сечению изделия.

Уменьшение содержания водорода в жидкой стали может быть достигнуто путем изменения технологии выплавки и разлива стали или применением специальных средств, таких, как продувка металла инертным газом, применение вакуума и других мер, о которых будет сказано ниже. Металл с пониженным

содержанием водорода может охлаждаться после прокатки иковки на воздухе при условии, что концентрация водорода в нем ниже определенного предела, не вызывающего образования флокенов в стали данной марки. Содержание водорода в стали, ниже которого образование флокенов не происходит, называется критическим и может быть определено экспериментально.

На одном из заводов исследовали флокеночувствительность стали 40X в блюмсах сечением  $200 \times 200$  мм, прокатанных из слитков основной мартовенской стали весом 6 т. Сталь выплавляли в 120-т мартеновских печах. При определении флокеночувствительности испытываемые пробы охлаждали на воздухе. По истечении инкубационного периода в контрольных сечениях проверяли наличие флокенов. В табл. 32 приведены результаты этих опытов. Флокеночувствительность стали 40X сопоставляли с содержанием водорода в металле во время разливки.

Таблица 32

## Флокеночувствительность стали 40X

№ плавки	Режим охлаждения после прокатки	Содержание водорода на разливке мл/100 г	Наличие флокенов		
			в изломе	на продольном макрошлифе	на поперечном макрошлифе
1	В штабеле на воздухе . . . . .	8,3	Крупные	Крупные	—
2	То же . . . . .	7,0	—	7 мелких	—
3	Отдельно на воздухе . . . . .	6,8	Средние	—	Неясные
4	То же . . . . .	6,8	Нет	—	Нет
5	» » . . . . .	6,4	—	Нет	—
6	» » . . . . .	5,7	Нет	—	Нет
7	» » . . . . .	5,5	»	Нет	—

Первые две плавки выплавляли по обычной технологии с раскислением и легированием металла в печи, а на остальных плавках сталь выпускали из печи в кипящем состоянии.

Данные табл. 32 показывают, что при содержании водорода в металле ниже 6,5 мл/100 г флокены в исследуемой стали не образуются. По мере уменьшения содержания водорода в стали флокеночувствительность ее понижается.

Аналогичное исследование было проведено на другом заводе. Сталь 40X, выплавляемую в основных 40-т мартеновских печах, отливали в слитки весом 3 т и прокатывали на заготовку сечением  $120 \times 120$  мм. От заготовок, соответствующих головной части слитка, вырезали пробы длиной 350 мм и охлаждали их на воздухе. В средней части пробы по истечении инкубационного периода вырезали поперечные темплеты, в которых проверяли наличие флокенов. Результаты этих опытов приведены в табл. 33.

Таблица 33

## Флокеночувствительность стали 40X

№ плавки . . .	1	2	3	4	5	6	7
Содержание водорода на разливке мл/100 г . . .	6,8	6,3	6,3	6,1	5,7	5,5	5,2
Наличие флокенов . . . .	Имеются	Имеются	Имеются	Не обн.	Не обн.	Не обн.	Не обн.

Из данных табл. 33 следует, что во второй серии опытов флокены были обнаружены только в плавках, у которых содержание водорода на разливке превышало 6,1 мл/100 г. Количество флокенов в дефектных темплетах было минимальным. Следовательно, в условиях второй серии опытов критическое содержание водорода для стали 40X, прокатанной на заготовку сечением 120×120 мм, составляет примерно 6,0 мл/100 г. Несколькo меньшее значение критического содержания водорода для стали 40X во втором случае объясняется большей плотностью металла, вследствие большей степени обжария (4,7 против 3,3).

Зависимость флокеночувствительности стали 30XНМ от содержания водорода исследовал Симс [81]. Содержание водорода в стали изменяли, продувая жидкий металл водородом и азотом попеременно. Опытные слитки прокатывали на заготовки сечением 75×75 мм, от которых отбирали пробы и охлаждали их на воздухе. Результаты опытов Симса приведены в табл. 34. Эти опыты показывают, что для стали 30XНМ, прокатанной на заготовки сечением 75×75 мм и охлажденной на воздухе, критическое содержание водорода составляет 0,0006%, что соответствует 7 мл/100 г.

Аналогичные значения критического содержания водорода получил Дубовой при исследовании флокеночувствительности хромоникельмолибденовой стали в заготовке сечением 90×90 мм [82]. Им установлено, что при охлаждении указанной стали на воздухе флокены не образуются при содержании водорода 7,0—7,5 мл/100 г.

Большой интерес представляет исследование флокеночувствительности стали, отливаемой в крупные слитки для изделий с большим поперечным сечением. Сталь всех плавок имела пониженное содержание водорода, что достигалось изменением технологии выплавки стали в основных мартеновских печах. При

Таблица 34

## Флокеночувствительность стали 30ХНМ

№ пробы . . . . .	1	2	3	4
Содержание водорода на разливке, %·10 <sup>4</sup>	14	9,7	7,1	4,7
Количество обнаруженных флокенов	15	4	1	Не обн.

обжатию слитков опытных плавок под прессом отковывали пробы, длина которых была больше диаметра. Пробы послековки охлаждали на воздухе и по различным режимам в термических печах. После охлаждения пробы из средней части ее вырезали поперечные темплеты для контроля на флокены. Результаты контроля флокеночувствительности металла и краткая характеристика режима охлаждения проб послековки приведены в табл. 35.

В порядке возрастания флокеночувствительности исследованный металл можно разделить на три группы: никелевые, хромоникелевые и хромоникельмолибденовые стали. При выплавке этих сталей по обычной технологии содержание водорода составляет 7,0—7,5 мл/100 г и в металле всегда образуются флокены. Содержание водорода в металле опытных плавок колебалось в пределах 5,0—5,5 мл/100 г. Первые пять проб (табл. 35) охлаждали послековки на воздухе. В стали 40ХН с содержанием водорода 5 мл/100 г и диаметром заготовки около 400 мм флокены не образовывались, в то время как при том же содержании водорода и таком же сечении заготовки в стали 50ХН были обнаружены флокены. Склонность к флокенообразованию оценивали по количеству выявленных флокенов и по величине радиуса распространения их по сечению темплетта.

Сталь 43Н (проба № 2) менее флокеночувствительна, чем сталь 35ХНМ (проба № 4), при одинаковом поперечном сечении заготовки и почти одинаковом содержании водорода. Сравнение результатов контроля проб № 12 и 13 показывает, что флокеночувствительность стали возрастает с повышением содержания водорода при условии одинакового режима охлаждения проб послековки и одинакового сечения заготовок. Результаты контроля проб № 7, 8, 9 подтверждают вывод о том, что применение специальных режимов отжига с последующим замедленным охлаждением устраняет флокены в изделиях. Увеличение

Таблица 35

## Флокеночувствительность металла опытных плавок

Проба	Марка стали	Развес слитков мм	Содержание водорода на разливке мл/100 г	Диаметр пробы мм	Режим охлаждения пробы	Наличие флокенов
1	40ХН	6	5,0	390	Охлаждение на воздухе	Не обн.
2	43Н	103	5,0	640	То же	90
3	50ХН	11,5	6,0	420	» »	56
4	35ХНМ	36	5,2	630	» »	390
5	35ХНМ	36	5,9	800	» »	Свыше 1000
6	40ХН	6	5,0	380	После отжига охлаждение на воздухе	Не обн.
7	43Н	103	5,0	800	Выдержка при 650° 18 час., охлаждение с печью	То же
8	43Н	103	5,0	800	Сокращена выдержка при 650°, охлаждение с печью	5
9	43Н	103	5,0	800	То же, охлаждение на воздухе	20
10	50ХН	11,5	5,0	430	Рекристаллизационный отжиг, охлаждение с печью	4
11	50ХН	11,5	5,0	400	Обычный отжиг, охлаждение на воздухе	Не обн.
12	35ХНМ	36	5,2	650	Отжиг при 650° 30 час., охлаждение на воздухе	7
13	35ХНМ	36	5,9	650	То же	205
14	35ХНМ	36	5,9	800	» »	590

диаметра заготовки способствует развитию флокенообразования при одинаковом химическом составе металла (пробы № 13 и 14). Развес слитка, по-видимому, оказывает влияние на склонность стали к образованию флокенов. В крупных слитках ликвация водорода сильно развита, поэтому возможность возникновения флокенов в изделиях, изготовленных из крупных слитков, больше, чем у тех же изделий из слитков малого развеса.

Результаты описанных опытов показывают, что возникновение флокенов в изделиях крупного профиля определяется содержанием водорода в выплавляемом металле. При данном содержании водорода склонность к образованию флокенов зависит от химического состава стали, величины поперечного сечения заготовки, развеса слитка и режима охлаждения изделий после горячей пластической обработки. Достигнутое минимальное со-

держание водорода в результате усовершенствования технологии выплавки стали позволяет в некоторых случаях получать изделия без флокенов при охлаждении их послековки на воздухе или при отжиге по сокращенным режимам термической обработки (пробы № 1, 6, 7, 11). По-видимому, в этом случае содержание водорода было ниже критического. Приведенные данные из-за своей малочисленности не позволяют, однако, сделать окончательных выводов.

Результаты описанных исследований показывают, что критическое содержание водорода, ниже которого флокены не образуются, определяется местными условиями производства стальных изделий и определение его является сложной задачей.

Обычно катаные заготовки или поковки диам. 100—250 мм после горячей механической обработки помещают в специальные неотапливаемые колодцы (ямы), где они медленно охлаждаются. При таком медленном охлаждении металл некоторое время находится при температуре около 350°, что обуславливает полный распад аустенита в бейнит и исключает образование флокенов. Для сложных сталей типа хромоникелевых или хромоникельмолибденовых рекомендуется охлаждать изделия до температуры  $A_{r''}$  (300—400°), зависящей от химического состава стали, и производить изотермическую выдержку до тех пор, пока полностью не завершится распад аустенита и превращение его в бейнит. Если весь аустенит полностью превратится в бейнит без наличия мартенсита, то дальнейшая скорость охлаждения изделий может быть любой, и тем не менее флокены не образуются независимо от содержания водорода [83]. Для стали 40ХНМ оптимальной температурой является 315° и продолжительность выдержки составляет 2 часа.

При быстром охлаждении изделий из стали некоторых марок и получении структуры металла, состоящей полностью из мартенсита, возникают не флокены, а закалочные трещины. Флокены и закалочные трещины имеют различную природу и смешивать их не следует.

Из толстых изделий водород удаляют при помощи изотермического отжига при температуре несколько ниже точки  $A_{c_3}$  (650—670°). При этой температуре скорость диффузии водорода в  $\alpha$ -железе наибольшая и удаление водорода из металла происходит, хотя и медленно, но наиболее быстро из всех возможных вариантов. Длительность этого процесса пропорциональна квадрату толщины изделия. Изотермический отжиг изделий производят в нагревательных печах или отапливаемых колодцах. Таким способом на заводах обрабатывают рельсы.

Для крупных изделий из легированных сталей с поперечными размерами свыше 300 мм описанные методы борьбы с флокенами являются недостаточными вследствие сильного развития

химической неоднородности металла и чрезвычайно длительного удаления водорода из больших объемов металла. В этом случае применяют сложные методы термической обработки, состоящие обычно из трех следующих циклов: а) нагрев до 850—870° и выдержка при этой температуре с целью рекристаллизации структуры металла; б) охлаждение до 350° и выдержка при этой температуре с целью проведения распада аустенита в бейнит; в) нагрев до температуры несколько ниже  $A_{c3}$  и выдержка при этой температуре с целью удаления водорода. При правильном выборе длительности отдельных периодов последующее охлаждение изделий с 650—670° можно производить на воздухе, не опасаясь образования флокенов. На практике обычно окончательное охлаждение производят вместе с печью для облегчения последующей механической обработки.

Описанные методы термической обработки применяют на заводах, на которых слитки сразу после отливки (без промежуточного охлаждения) поступают в прокатку или ковку. На тех заводах, где после отливки слитки охлаждаются до комнатной температуры, флокеночувствительные стали проходят замедленное охлаждение в неотопливаемых колодцах, а затем поступают в дальнейший передел.

Предотвращение возникновения флокенов в стальных изделиях путем термической обработки требует значительных производственных площадей и устройства большого количества специальных печей и колодцев, что связано с огромными капитальными затратами. Увеличение производства легированных сталей, требующих термической обработки после прокатки иковки, создает на заводах в прокатных цехах производственные затруднения, нарушающие нормальную работу. Поэтому все большее значение приобретают методы снижения содержания водорода в жидком металле до пределов, позволяющих охлаждать изделия прямо на воздухе или сократить длительность термической обработки.

Водород является одной из причин образования шиферного излома стали. Шиферный излом наблюдается только на радиальных или поперечных образцах, вырезанных из проката толщиной свыше 100 мм. Углеродистые стали менее склонны к шиферному излому, чем легированные. С повышением содержания легирующих элементов, в частности хрома, склонность к образованию шиферного излома возрастает. Шиферность резче всего выражается во внутренних зонах слитка.

Влияние водорода на образование шиферного излома углеродистой стали подтверждено Хлебниковым [84], который искусственно получал шиферный излом путем продувки водородом жидкого металла, выплавленного в индукционной печи. В зависимости от условий продувки металла водородом и условий кри-

сталлизации слитков изменялась степень шиферности поперечного излома ковальной стали.

Механизм образования водородной шиферности можно предположительно представить следующим: в процессе кристаллизации металла при понижении температуры происходит резкое падение растворимости водорода, в особенности при переходе стали в твердое состояние. Поэтому водород еще в жидкой стали начинает диффундировать по направлению к участкам с повышенной растворимостью, т. е. к более горячим. В результате при повышенном общем содержании водорода в стали здесь образуются пузырьки молекулярного водорода (в особенности перед самым моментом затвердевания) и возникают места слабости в затвердевшем слитке. После образования пузырька водорода поверхностно активные элементы — углерод, сера, фосфор — начинают диффундировать в металле по направлению к границам пузырька, обогащая примесями имеющуюся на его поверхности пленку металла. В результате междендритные ликвационные пространства обогащаются примесями, что ослабляет эти участки.

Возможно, что распыленные в стали нерастворимые твердые и жидкие мельчайшие неметаллические включения, адсорбируя пузырьки водорода, участвуют в их движении к будущим границам дендритов и увеличивают загрязненность междендритных пространств после затвердевания стали.

В процессе горячей механической обработки междендритные участки вытягиваются, но пузырьки водорода в связи со значительным загрязнением их стенок включениями не завариваются или завариваются непрочно. При переходе через критический интервал температур вокруг неметаллических включений выпадает феррит, образуя так называемую вторичную полосчатость, что еще больше усиливает неоднородность стали по вытянутым зонам между раскатанными дендритами. При испытании поперечной пробы на излом такой металл обнаруживает шиферность, которую можно назвать водородной, так как главная роль в процессе ее образования принадлежит водороду.

В связи с появлением шиферного излома резко падают механические свойства в поперечных пробах, характеризующие пластичность металла. Особенно резко снижается значение сжатия поперечного сечения. Прочностные характеристики металла остаются без изменения.

Помимо водорода, причиной образования шиферного излома стали является повышенное содержание серы, глинозема и сложных оксисульфидных включений, а также другие причины, связанные с дальнейшей обработкой и эксплуатацией металла [85].

При достаточно высоком содержании водорода в стали возможно образование пузырей (газовой пористости) в верхних и

средних зонах слитка, возникновение которых объясняется резким уменьшением растворимости водорода при переходе металла из жидкого состояния в твердое.

Эти пузырьки обнаруживают при макроконтроле темплетов катаных изделий. Они образуются также в результате заворота корочки при разливке стали и располагаются на глубине до 30—40 мм от края заготовки: иногда пузырьки заполнены неметаллическим веществом.

Влияние содержания водорода на газовую пористость исследовали при производстве трубных заготовок хромомолибденовой стали, диам. 200—250 мм. С целью устранения подкорковых пузырей, вызванных нарушением технологии разливки стали, слитки перед прокаткой подвергались огневой зачистке в холодном состоянии на глубину 20—25 мм. При прокатке на крупносортном стане от заготовок отрезали поперечные темплеты для макроконтроля из верхней, средней и нижней частей слитка. Наличие газовой пористости сравнивали с содержанием водорода в металле на разливке. В табл. 36 приведены данные о содержании водорода в металле и о величине брака темплетов из-за газовой пористости по 15 опытным плавкам.

Таблица 36.

## Содержание водорода в стали и брак из-за газовой пористости

Количество плавков	Среднее содержание водорода на разливке мл/100 г	Количество проконтролированных темплетов	Количество забракованных темплетов	% забракованных темплетов
10	8,25	155	24	15,6
5	6,7	38	0	0

10 плавков с содержанием водорода 8,25 мл/100 г проводили по обычной технологии, а 5 плавков, имеющих среднее содержание водорода 6,7 мл/100 г, проводили по усовершенствованной технологии — без предварительного раскисления кремнием в печи. Данные табл. 36 показывают, что при повышенном содержании водорода в стали, равном 8,25 мл/100 г, процент темплетов, забракованных из-за газовой пористости, составил 15,6, в то время как при содержании водорода 6,7 мл/100 г темплетов с газовой пористостью не обнаружено. По-видимому, существует какое-то критическое содержание водорода, ниже которого газовая пористость металла не образуется. Для исследуемой марки стали и диаметра заготовки 200—250 мм оно близко к

7 мл/100 г. Проверка этого положения в массовом производстве подтвердила результаты опытных плавок.

Водород, растворенный в стали, увеличивает общее напряженное состояние металла, вследствие чего при обработке слитков давлением на поверхности поковок и проката возникают трещины и рванины. С увеличением содержания водорода в стали краснотомкость ее возрастает.

В табл. 37 приведены данные о зависимости между содержанием водорода в металле на разливке и ковкостью стали 55Х, отливаемой в крупные слитки. При оценке ковкости металла учитывали мелкие трещины и рванины, не подлежащие вырубке и крупные, требующие специальной вырубке.

Таблица 37

## Ковкость стали 55Х

Количество плавок	Среднее содержание водорода мл/100 г	Развес слитков т	Общее количество слитков	Количество слитков без трещин	Количество слитков с мелкими трещинами	Количество слитков с крупными трещинами
7	6,7	20—52	18	3	6	9
7	5,6	20—60	18	12	2	4

Данные табл. 37 показывают, что чем меньше содержание водорода в слитках стали 55Х, тем меньше образуется при ковке трещин и рванин.

На другом заводе исследовали склонность стали к образованию трещин и рванин при прокатке металла на блуминге и крупносортном стане. Исследование выполняли на сталях 40Х, 20Х, 20ХН и 40ХН. Сравнивали качество поверхности проката 10 плавок, выплавленных по усовершенствованной технологии, и 10 плавок, выплавленных в то же время на тех же печах, но по обычной технологии. Результаты контроля качества поверхности проката и содержание водорода в металле приведены в табл. 38.

Данные табл. 38 показывают, что при снижении содержания водорода в металле до 6,0 мл/100 г против 7,8 мл/100 г выход заготовок 1-й группы увеличивается, а брак из-за трещин и рванин уменьшается для проката крупного профиля более чем в 1,5 раза, мелкого профиля — более чем в три раза.

Следовательно, для улучшения поверхности проката и заготовок необходимо принимать меры для снижения содержания водорода в стали.

Водород, присутствующий в стали, отрицательно влияет на ее свойства, вызывая ряд нежелательных пороков и ухудшение ка-

Таблица 38

## Качество поверхности проката и содержание водорода в металле

Количество плавков	Среднее содержание водорода мл/100 г	Выход проката крупного профиля 1-й группы, %	Брак из-за трещин и рванин %	
			крупный профиль	мелкий профиль
10	7,8	56	4,9	1,65
10	6,0	68	2,9	0,46

чества стальных изделий. В литературе нет данных, указывающих на полезное действие водорода. Поэтому сталеплавильщик должен принимать все меры и использовать имеющиеся средства для получения стали с минимально возможным содержанием водорода.

## ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА СВОЙСТВА И КАЧЕСТВО СТАЛИ

С увеличением содержания азота в железе механические свойства сплава, характеризующие сопротивление деформации, — предел прочности, предел пропорциональности и твердость — возрастают, а свойства, характеризующие способность стали к деформации, — относительное удлинение, относительное сужение и ударная вязкость — понижаются. По характеру влияния на свойства стали азот сходен с фосфором и сурьмой — элементами, находящимися с ним в одной группе периодической системы элементов.

Влияние азота на предел прочности и предел текучести малоуглеродистой стали показано на рис. 49, а на ударную вязкость — на рис. 50. С возрастанием содержания азота в стали предел прочности повышается, а ударная вязкость падает. Влияние азота усиливается с повышением в стали концентрации фосфора.

Азот, подобно фосфору, вызывает хладноломкость стали. Это свойство азота особенно следует учитывать при производстве рельсов из бессемеровской стали, содержание азота в которой выше, чем в мартеновской и электростали.

Вследствие повышенного содержания азота обычная бессемеровская сталь хуже по своим свойствам мартеновской или электростали. Пластичность ее ниже, а прочность несколько выше. Эта сталь более хрупкая, чем мартеновская, и до последнего времени предназначалась только для изделий неотчетливого

назначения. Использование в бессемеровском процессе чистого кислорода или смеси кислорода с другими газами дает возможность снизить содержание азота в выплавляемой стали и приблизить ее свойства к мартеновской.

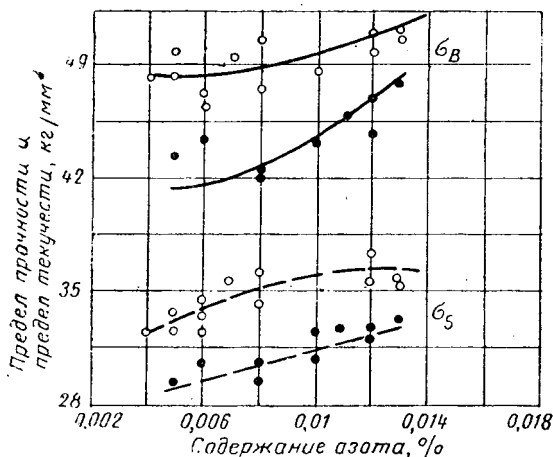


Рис. 49. Влияние азота на предел прочности ( $\sigma_s$ ) и предел текучести ( $\sigma_B$ ) низкоуглеродистой стали [133]:

○ — для стали с 0,096—0,123% P; ● — для стали с 0,012—0,02% P

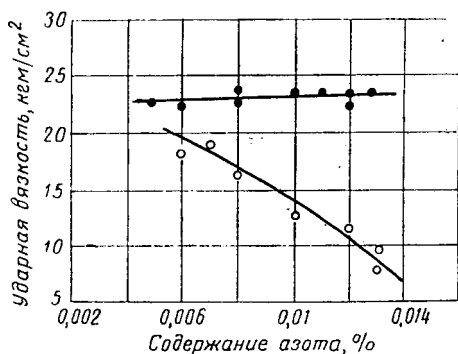


Рис. 50. Влияние азота на ударную вязкость низкоуглеродистой стали [133]:

○ — для стали с 0,096—0,123% P; ● — для стали с 0,012—0,02% P

Азот с железом образует нитрид железа  $Fe_4N$ . Этот нитрид дает при  $590^\circ$  эвтектид ( $\alpha$ -раствор +  $Fe_4N$ ), называемый браунитом (см. рис. 42). При комнатной температуре нитрид железа, растворенный в  $\alpha$ - или  $\gamma$ -фазах, находится в металле в пересыщенном состоянии. Механическая обработка, вылеживание или кратковременное нагревание металла при  $250$ — $300^\circ$  способствуют выделению нитрида из раствора в виде мелкодисперсной, субмикроскопической фазы, что сопровождается изменением физико-механических свойств стали. Этот процесс называется «старением» стали. При старении повышается твердость и хрупкость металла и изменяются его магнитные свойства: уменьшаются остаточный магнетизм и магнитная проницае-

мость, возрастают коэрцитивная сила, потери на гистерезис и электросопротивление.

Эффект старения тем значительнее, чем выше содержание азота в металле.

Старение металла приводит иногда к катастрофическим последствиям и проявляется чаще всего в малоуглеродистых конвертерных сталях. На рис. 51 приведены данные о влиянии азота на предел прочности малоуглеродистой стали, «остаренной» при 260°. Концентрация фосфора в металле колебалась в широких пределах. С возрастанием концентрации остаточного азота предел прочности стали повышается и, следовательно, увеличивается ее хрупкость.

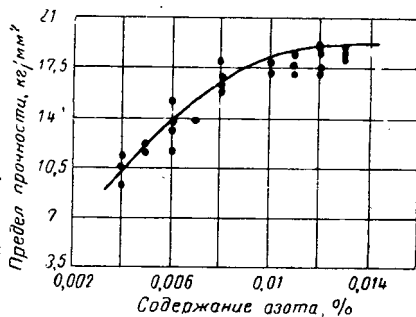
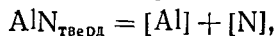


Рис. 51. Влияние азота на предел прочности малоуглеродистой стали с 0,012—0,123% P, подвергнутой старению при 250° [133]

Старение металла имеет особое значение для сварных швов. В процессе сварки открытой дугой и даже при сварке под слоем флюса содержание азота в металле шва может резко возрастать (до 0,2%). Такой шов при работе конструкции или машины претерпевает деформации, что ускоряет процесс выделения нитридов и вызывает старение металла, приводящее к хрупкому разрушению сварного изделия.

Действие азота на склонность стали к старению устраняют добавкой алюминия в количестве 1—2 кг на тонну стали. При введении алюминия в жидкий металл часть его реагирует с кислородом, растворенным в стали, а оставшееся количество соединяется с азотом, образуя прочное соединение AlN — нитрид алюминия.

Для реакции разложения нитрида алюминия



логарифм константы равновесия численно выражается соотношением:

$$\lg K = -\frac{7400}{T} + 1,95,$$

где  $K = [\text{Al}\%] \cdot [\text{N}\%]$ .

Нитрид алюминия — прочное соединение, присутствует как в жидкой, так и в твердой стали. Наличие в стали прочного нит-

рида алюминия предотвращает образование и выделение из раствора нитрида железа и тем самым ликвидирует эффект старения.

Исследованиями установлено, что марганец в стали замедляет скорость выделения нитридов железа из раствора. Это дает основания предполагать, что повышенное содержание марганца в стали уменьшает эффект старения.

Получение мелкого зерна аустенита в стали, раскисленной алюминием, можно объяснить образованием нитрида алюминия.

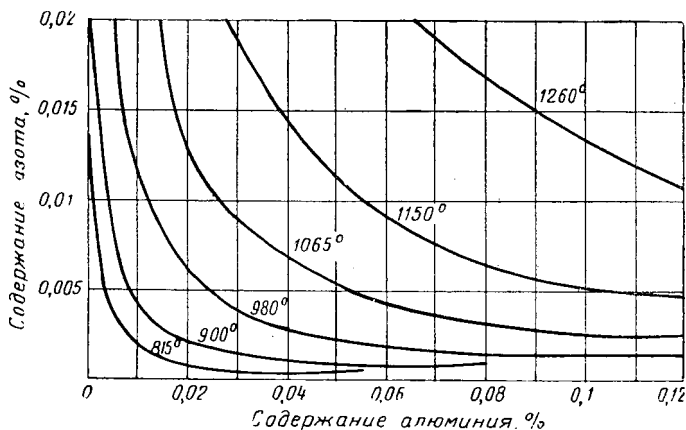


Рис. 52. Влияние алюминия и азота, содержащихся в стали, на температуру начала роста аустенитного зерна

Мелкодисперсные частички нитрида алюминия препятствуют росту зерен аустенита при нагреве и сталь получается мелкозернистой.

Чем больше в стали содержится нитрида алюминия, тем выше температура, при которой начинается рост зерна аустенита. На рис. 52 приведено семейство кривых температуры начала роста зерна аустенита для сталей с различным содержанием азота и алюминия. Каждая точка кривой характеризует концентрацию азота и алюминия в стали, при которой металл насыщен этими элементами и при охлаждении стали нитрид алюминия начинает выделяться в свободном состоянии.

При температуре выше  $980^{\circ}$  и содержании  $0,005\%$  N и  $0,025\%$  Al практически весь нитрид алюминия перейдет в твердый раствор и начнется рост зерна аустенита. При том же содержании алюминия и содержании азота  $0,01\%$  критическая температура перехода нитрида алюминия в раствор будет равна  $1065^{\circ}$ . При более высоком содержании азота, достигаемом специальной обработкой стали, температура роста аустенитного

зерна еще больше повышается. Следовательно, стали с повышенным содержанием азота и алюминия могут подвергаться нагреву при термической обработке до более высоких температур без опасения перегрева металла.

При высоком содержании нитрида алюминия и медленном переходе через критические точки он выделяется по границам кристаллитов, что приводит к образованию интергранулярного межзернистого излома литой стали (вид такого излома показан

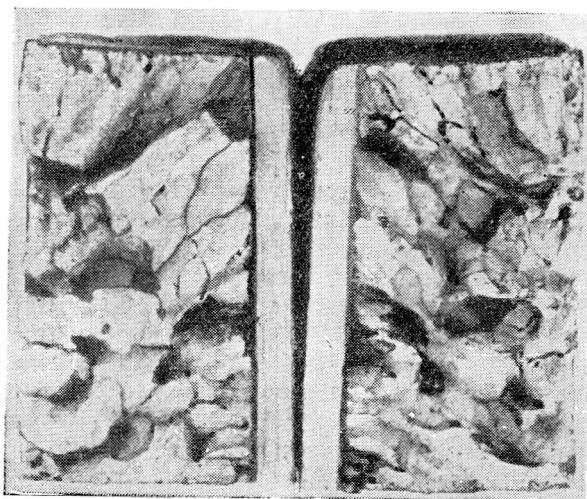


Рис. 53. Интергранулярный межзернистый излом литой стали ( $\times 1,5$ ) [134]

на рис. 53) и к понижению пластических свойств ковальной и катаной сталей. Однако, если кованую и катаную сталь охлаждать очень быстро во время прохождения критических температур выделения нитрида алюминия из аустенита (например, путем охлаждения в воде с  $1050^\circ$ ), то нитрид алюминия выделяется почти в молекулярно раздробленном виде. В этом случае нитрид алюминия является полезной примесью в стали: он значительно повышает ее прочностные свойства без понижения пластических свойств. На этом основано замачивание изделий из томасовской стали в воде после прокатного нагрева.

Наличием нитрида алюминия и скоплением его по границам аустенитных зерен объясняется возникновение в изломе templeтов стали типа хромансиль дефекта в виде «сколов», имеющих вид белых пятен или светловин. Для уменьшения этого дефекта, сталь типа хромансиль (30ХГС) следует выплавлять без дополнительной присадки алюминия.

Особую роль играет азот в качестве легирующего элемента при производстве хромистых, хромоникелевых и хромомарганцевых высоколегированных сталей. Содержание азота в этих сталях достигает 0,1—0,25%, а иногда и выше. При введении такого количества азота в высокохромистую ферритную сталь, содержащую 20—25% Cr, литая структура металла получается мелкокристаллической, вследствие чего повышается пластичность и облегчается обрабатываемость стали при высоких температурах.

Азот повышает устойчивость аустенита в высоколегированных хромоникелевых сталях. Добавка азота в количестве 0,15—0,2% делает сталь типа 1X18H9 полностью аустенитной без следов ферритной структуры.

В сталях, содержащих 20—25% Cr, азот в количестве 0,2—0,25% вызывает, подобно никелю, образование аустенита и частично может заменить дорогостоящий никель. В зависимости от содержания хрома в стали никель в количестве 2—4% может быть заменен азотом в количестве 0,1%; в другом случае, 2,5—6% никеля эквивалентны 0,25% азота.

Для кислотоупорной стали рекомендуется состав: 0,12% C; 21—25% Cr, 4,0—5,5% Ni и 0,22% N. Жароупорная сталь состава 0,15% C, 22% Cr, 13% Ni и 0,2% N эквивалентна стали X23H18. При работе в мало агрессивной среде можно полностью заменить никель марганцем и азотом и получить аустенитное строение стали состава 15% Cr, 15% Mn и 0,2% N. В стали с высоким содержанием азота нельзя вводить титан во избежание образования нитрида титана TiN, ухудшающего качество металла. Содержание хрома в азотистых сталях должно в 90—100 раз превышать содержание азота. При меньшем отношении содержания хрома к азоту отливки получают пористыми и дают трещины при горячей пластической обработке. При производстве азотистых сталей с пониженным содержанием никеля надо учитывать особенности изменения растворимости азота при кристаллизации металла, о чем говорилось выше.

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И АЗОТА В СТАЛИ

Количество водорода, растворенного в стали, обычными способами аналитической химии не определяют вследствие его весьма низкой концентрации. Современные методы определения водорода в стали основаны главным образом на измерении объема газа, выделившегося из металла при нагревании образца в вакууме. Согласно уравнению растворимости водорода, количество его в металле пропорционально корню квадратному из парциального давления водорода, равновесного с металлом. Если конечное содержание молекулярного водорода в газовой

фазе, равновесной с металлом, очень мало, то содержание водорода в металле также ничтожно. Таким образом, для извлечения водорода из металла и последующего определения его количества достаточно выдержать испытываемую пробу при весьма малом парциальном давлении водорода над металлом до установления в системе полного равновесия по водороду. Среди исследователей распространено мнение, что для полного извлечения водорода из металла необходимо иметь высокий вакуум порядка  $10^{-5}$  мм рт. ст. Наши наблюдения показали, что для успешного проведения анализа достаточно иметь вакуум  $10^{-2}$  мм рт. ст. (так называемый форвакуум). Более высокий вакуум создает дополнительные трудности при эксплуатации установок и является излишним. Извлечение водорода, а также кислорода и азота из стали в вакууме при нагревании или плавлении образца называется вакуумной экстракцией. Скорость и полнота выделения водорода из металла зависят от температуры экстракции.

Сталеплавильщикам необходимо знать содержание водорода в жидкой стали во время плавки и разливки, содержание водорода в слитках при кристаллизации, а также остаточное содержание водорода в поковках и прокате.

Как уже указывалось ранее, растворимость водорода в стали уменьшается при охлаждении металла. Резкое изменение растворимости имеет место при застывании металла. Кроме того, водород способен самопроизвольно диффундировать из стали при любой температуре. Все это изменяет содержание водорода в образцах, отобранных для анализа, как во время самого отбора проб, так и при хранении образцов, создавая определенные трудности при выполнении анализа.

Задача определения содержания водорода в стали сводится к тому, чтобы устранить или свести к минимуму выделение водорода из проб до их анализа и обеспечить наиболее полное выделение водорода из металла во время анализа.

Отбор проб твердого металла для определения содержания водорода заключается в механической обработке образца, вырезанного из определенного места проката, поковки или слитка. С целью сохранения первоначального содержания водорода подготовку проб к анализу необходимо производить тщательно и быстро, не допуская разогрева в процессе обработки.

При определении содержания водорода в жидком металле наибольшее распространение получил метод анализа быстроохлажденных тонких проб, который сводится к следующему.

Проба жидкого металла отбирается из печи хорошо ошлакованной ложкой, раскисляется алюминием и заливается в металлическую изложницу с внутренней полостью диам. 10—12 мм. Внутренняя полость может быть выполнена в виде гладкого ци-

цилиндрического стержня или в виде шариков, соединенных между собой перемычками меньшего диаметра. Конструкция изложницы, применяемой на многих заводах, изображена на рис. 54. Достоинством ее является то, что перемычки, за-

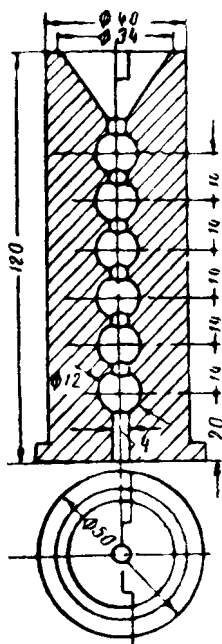


Рис. 54. Изложница для отбора проб жидкой стали

стывающие в первую очередь, препятствуют перераспределению водорода между отдельными шариками по высоте образца при его застывании. Наличие этих перемычек позволяет легко разламывать твердую закаленную пробу на отдельные шарики. Изложницу, состоящую из двух половинок, перед заливкой зажимают клещами или обвязывают тонкой мягкой проволочкой.

Значительная масса изложницы, изготовленной из чугуна или стали, обеспечивает мгновенную кристаллизацию заливаемого металла. Сразу же после заполнения изложницы металлом ее погружают в воду, где проба закаляется и охлаждается до комнатной температуры за несколько секунд. За такой короткий промежуток времени теряется ничтожное количество растворенного в жидкой стали водорода. Специальные исследования показали, что содержание водорода в твердой быстрозакаленной и охлажденной пробе практически не отличается от содержания водорода в жидкой стали, определенного по другой методике отбора проб (с заливкой металла в пробницу закрытого типа), учитывающей содержание водорода, оставшегося в закристаллизовавшемся металле.

При отборе проб металла на разливке лучше всего пробницу с полостью в виде цилиндрического стержня заполнять непосредственно из ковша, пуская сталь тонкой струей. В этом случае пробу закрепляют в особой державке. Наполнение пробниц из ложки приводит нередко к получению заниженных результатов вследствие контакта открытой поверхности металла в ложке с атмосферой, что исключено при отборе проб из печи, когда металл покрыт защитным слоем шлака.

Из кристаллизующихся слитков и отливок пробы жидкого металла для определения водорода засасывают в тонкую кварцевую трубочку, соединенную с резиновой грушей. Перед забором пробы из груши частично вытесняют воздух и создают разрежение, а при погружении в жидкий металл грушу отпускают и трубочка заполняется металлом. Сразу же после заполнения

трубочки металлом ее погружают в воду, где проба закаляется. Для предотвращения преждевременного попадания металла в кварцевую трубочку на погружаемый конец надевают обычно колпачок из медной или лагунной фольги. Для закрепления колпачка свободный конец трубочки оттягивают и создают перемычку. Полученные стержни металла можно легко разломать или разрезать тонким наждачным кругом на отдельные пробы, которые подвергают анализу. Для получения плотных проб в изложницу или в трубочку следует помещать тонкую алюминиевую проволочку.

Для получения надежных результатов определение водорода в отобранных пробах необходимо производить сразу же после их отбора. Если же это невозможно, то пробы следует хранить в твердой углекислоте, имеющей температуру  $-78,5^{\circ}$  и набранную в сосуд Дьюара. При такой низкой температуре диффузия водорода в металле протекает крайне медленно, что позволяет сохранять пробы в течение 10—12 час. без заметного уменьшения содержания водорода.

Собственно определение водорода в стали можно производить в вакуумных установках путем нагрева или плавления образца. Существующие в настоящее время вакуумные приборы можно разделить на три группы.

1. Приборы вакуумного плавления; рабочая температура  $1700-1900^{\circ}$ .
2. Приборы вакуумного нагрева; рабочая температура  $650-900^{\circ}$ .
3. Приборы форвакуумного нагрева; рабочая температура  $450-550^{\circ}$ .

Современные установки для определения водорода методом вакуумного плавления предложены Поляковым и Карасевым [86], а также Явойским, Лакомским и Баталиным [87]. Эти установки основаны на определении газов методом фракционного вымораживания с последующим определением давления газа в замкнутом объеме при комнатной температуре. В установках вакуум-плавления обычно определяют содержание в стали кислорода, азота и водорода. Для определения содержания кислорода и азота этот метод является вполне надежным. Определение же водорода в установках вакуумного плавления стало возможным только в последнее время после ряда усовершенствований и доведения холостой поправки установки по водороду до  $0,3-0,5$  мл на 100 г металла. Если холостая поправка на водород близка к  $1-1,5$  мл/100 г или превышает эти значения, метод вакуум-плавки для определения содержания водорода следует признать непригодным.

На рис. 55 приведена схема вакуумной установки для определения содержания газов в стали методом вакуумного плав-

ления. предложенная Явойским, Лакомским и Баталиным. Преимуществом этой установки, в сравнении с установкой Карасева и Полякова, является более простое ее конструктивное оформление и усовершенствование отдельных узлов и деталей установки.

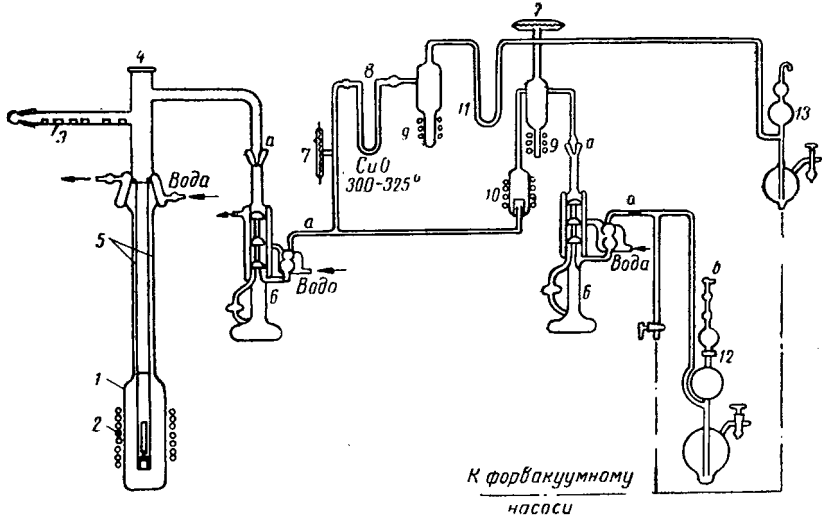


Рис. 55. Схема установки для определения содержания газов в стали методом вакуумного плавления:

- 1 — вакуумная печь; 2 — индуктор высокочастотного генератора; 3 — трубка для образцов; 4 — смотровое окно; 5 — нити подвески тигля; 6 — насос Лангмюра; 7 — вакуумметр Пирани; 8 — трубка с окисью меди; 9 — поплавковый затвор; 10 — колпачковый затвор; 11 — ловушка для улавливания паров воды и углекислого газа; 12 — насос Мак-Леода — Топлера; 13 — газовая бюретка; а — «мертвые» шлифы; б — угловой кран

Описываемая вакуумная установка состоит из кварцевой печи высокочастотного нагрева, в которую помещается графитовый тигель, двух-трехступенчатых кварцевых парортутных высоковакуумных насосов, U-образной трубки с окисью меди, насоса Мак-Леода — Топлера, ловушки для улавливания при температуре жидкого азота  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , полученных от окисления окиси углерода и водорода, мерной бюретки для определения количества этих газов, ртутных затворов и вакуумных кранов. Применение запаянных ртутных затворов с железными колпачками, управляемыми электромагнитами, вместо вакуумных кранов уменьшает возможность нарушения герметичности установки и облегчает уход за ней при эксплуатации.

Определение содержания газов в стали на установке производится следующим образом: в отросток через шлиф при снятой индукционной трубке загружают образцы, поверхность ко-

торых предварительно зачищают на мелком наждачном круге или напильником, взвешивают и последовательно промывают в четыреххлористом углероде, спирте и эфире. Затем надевают реакционную трубку и проводят дегазацию установки, начиная с тигля. При этом нагревают тигель до температуры на 150—200° выше температуры анализа. Колпачковый затвор открывают, а оба поплавковых закрывают. После окончания экстрагирования основной массы газов из нагретого тигля, что занимает 30—45 мин., включают печь с окисью меди, открывают все затворы и проводят дегазацию до тех пор, пока вакуум не повысится до третьего порядка. Общая продолжительность дегазации установки в зависимости от качества графита составляет 2—3 часа. По окончании дегазации закрывают колпачковый затвор и определяют холостую поправку. Для этого температуру тигля и печи с окисью меди снижают до рабочей температуры, поворотом двухходового крана отключают установку от форвакуумного насоса и, включив секундомер, надевают на ловушку сосуд Дьюара с жидким азотом. Через 10 мин. закрывают оба колпачковых затвора и открывают поплавковый, а на ловушку вместо сосуда Дьюара с жидким азотом надевают сосуд с эвтектической смесью твердой углекислоты и ацетона. Вследствие повышения температуры ловушки от —296° до —78° вымороженный углекислый газ испаряется, что хорошо видно по изменению давления в системе. Прежнее давление в замкнутой части установки достигается после того, как на замкнутый отросток мерной бюретки надевается маленький сосуд с жидким азотом; тем самым вымораживают углекислоту в этом отростке.

Подняв ртуть в мерной бюретке и сняв сосуд с отростка, измеряют количество углекислого газа холостой поправкой. Пары воды вымораживают в мерную бюретку, снимая с ловушки сосуд с эвтектической смесью твердой углекислоты и ацетона и надевая на этот же замкнутый отросток мерной бюретки маленький сосуд с жидким азотом. Затем, сняв этот сосуд, измеряют суммарное давление  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в газовой бюретке. Холостую поправку на азот определяют в насосе Мак-Леода — Топлера, после чего откачивают установку.

После определения величины холостой поправки очередной образец сбрасывают в графитовый тигелек, расплавляют и экстрагируют из него газы. Контроль за выделением газов из образца осуществляется по вакуумметру, стоящему за первым ртутным диффузионным насосом. Когда давление вновь становится таким, как до сбрасывания образца в тигель, т. е. ниже  $10^{-4}$  мм рт. ст., считают, что экстракция газов из образца закончилась. Обычно это отнимает 4—6 мин. Определение количества и состава газов, выделенных из образца, производят в такой же последовательности, как определение холостой поправки.

Продолжительность одного анализа, включая и время откачки установки, составляет 15—18 мин. За 8 час. можно проанализировать 20—24 образца (учитывая время, необходимое для дегазации установки перед началом проведения анализов).

Установки для определения газов методом вакуум-плавления, несмотря на постепенное их упрощение, все же являются сложными и требуют высокой квалификации обслуживающего персонала. Применение их необходимо в тех случаях, когда требуется определение содержания в стали кислорода, азота и водорода. Как будет показано ниже, содержание кислорода и азота в стали по ходу плавки можно определить достаточно точно другими методами, чисто химическими. Содержание же водорода лучше определять более простыми методами вакуумного или форвакуумного нагрева.

Из современных установок вакуумного нагрева более простой является установка, предложенная Морозовым [73], схема которой представлена на рис. 56. Установка состоит из реакционной кварцевой трубки с нагревателем, ртутно-диффузионного насоса, манометра Мак-Леода—Топлера, вакуумных кранов, трубопроводов и ртутного лифта, позволяющего загружать в установку образцы без нарушения вакуума.

Определение водорода в стали на этой установке производится в следующем порядке: тщательно очищенный и обезжиренный образец вводят щипцами в ртутный лифт, в котором благодаря разности удельных весов ртути и железа он медленно всплывает. Затем при помощи электромагнита образец переводят в горизонтальную трубку, где он находится 5—10 мин., в течение которых из установки удаляется воздух, внесенный с образцом через ртутный затвор. После этого образец поступает в печь для анализа.

Водород, выделившийся из образца, откачивается диффузионным насосом и собирается в манометре Мак-Леода—Топлера. После окончания выделения водорода давление его замеряется в калиброванном объеме и рассчитывается содержание в стали в весовых процентах или объемное содержание в  $мл/100 г$ .

После окончания анализа образец перемещают в правый отросток реакционной трубки, в установку вводят следующий образец и форвакуумным насосом откачивают воздух.

Количество образцов, которое можно проанализировать без нарушения вакуума в приборе, определяется длиной кварцевой трубки справа от нагревателя и составляет 10—12 штук. Длительность одного определения 50—60 мин. Холостая поправка очень мала и составляет  $3 \div 5 \cdot 10^{-4}$   $мл$  за час. Производительность установки 8—10 определений за 8 час.

Описанная установка сравнительно несложна и может быть применена для исследовательских целей в заводских условиях.

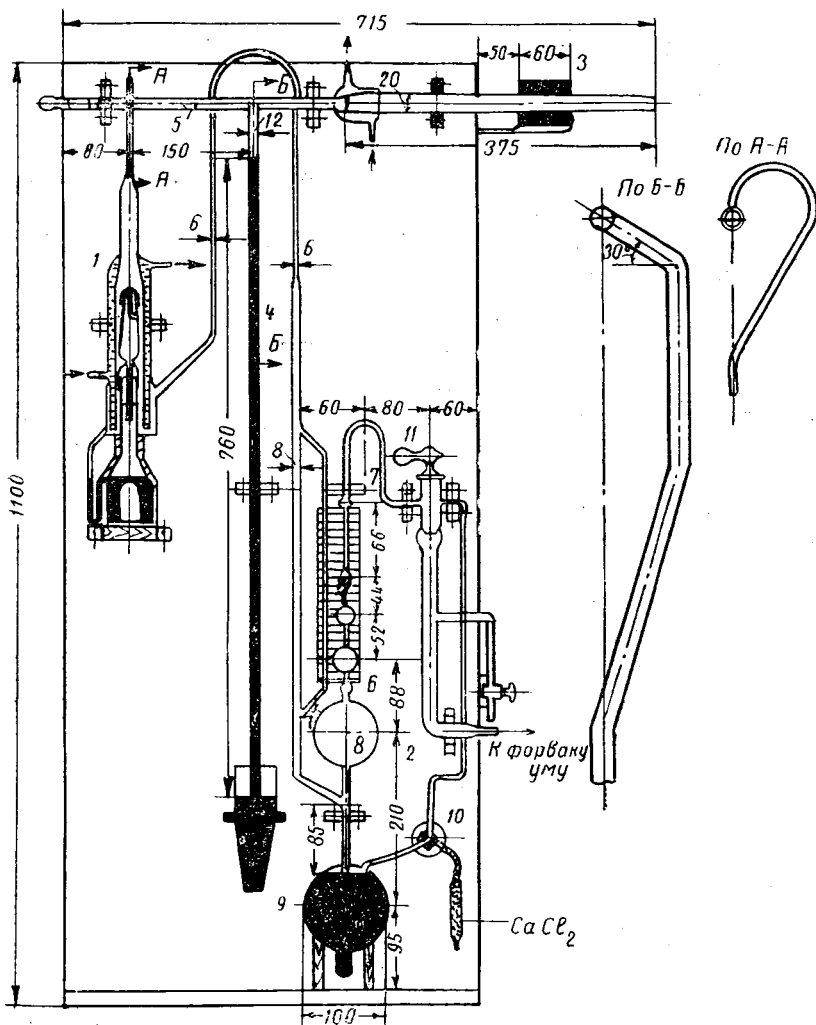


Рис. 56. Схема установки для определения водорода в стали методом вакуумного нагрева:

1 — диффузионный ртутный насос; 2 — насос Мак-Леода — Топлера; 3 — реакционная трубка; 4 — ртутный лифт; 5 — толкатель; 6 — измерительная бюретка; 7 — соединительная трубка; 8 — калиброванный объем; 9 — ртутный затвор; 10 — трехходовой кран; 11 — вакуумный кран

На некоторых заводах имеются установки такого или подобного типа, которые в большинстве случаев не работают из-за поломок стеклянных деталей. Кроме того, наличие высокого вакуума в системе требует тщательного обслуживания установок и постоянного внимания со стороны персонала. В связи с этим много времени затрачивается на обнаружение мест натекания воздуха и устранения течей.

Указанные недостатки отсутствуют у широко распространенного на наших заводах прибора Баталина [88] для определения водорода методом форвакуумного нагрева. Схема прибора приведена на рис. 57. Прибор состоит из реакционной трубки (1),

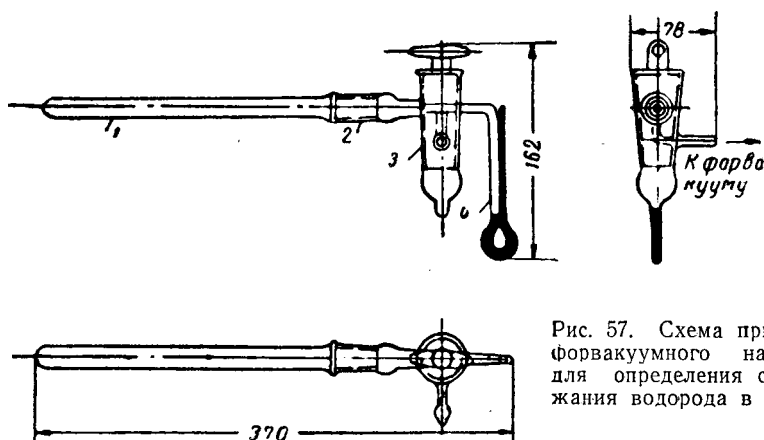


Рис. 57. Схема прибора форвакуумного нагрева для определения содержания водорода в стали

соединительного шлифа (2), трехходового вакуумного крана со смещенным средним отверстием (3) и U-образного манометра (4). Манометр приваривается к крану и составляет с ним одно целое. Реакционная трубка соединяется с трехходовым краном при помощи шлифа. Прибор полностью изготовляют из молибденового стекла. Чертежи отдельных деталей прибора показаны на рис. 58. Расположение ходов вакуумного крана позволяет легко отключить реакционную трубку от манометра, не нарушая вакуума в приборе, что дает возможность быстро обнаружить место натекания воздуха.

До начала определения внутренний объем прибора калибруют, в манометр вливают ртуть и закрепляют прибор на штативе. Для нагревания образцов применяют обычную трубчатую лабораторную нагревательную печь или нихромовый нагреватель собственного изготовления.

Определение содержания водорода в стали проводят следующим образом: очищенный от окалины, взвешенный и промытый в этиловом спирте, эфире и четыреххлористом углероде об-

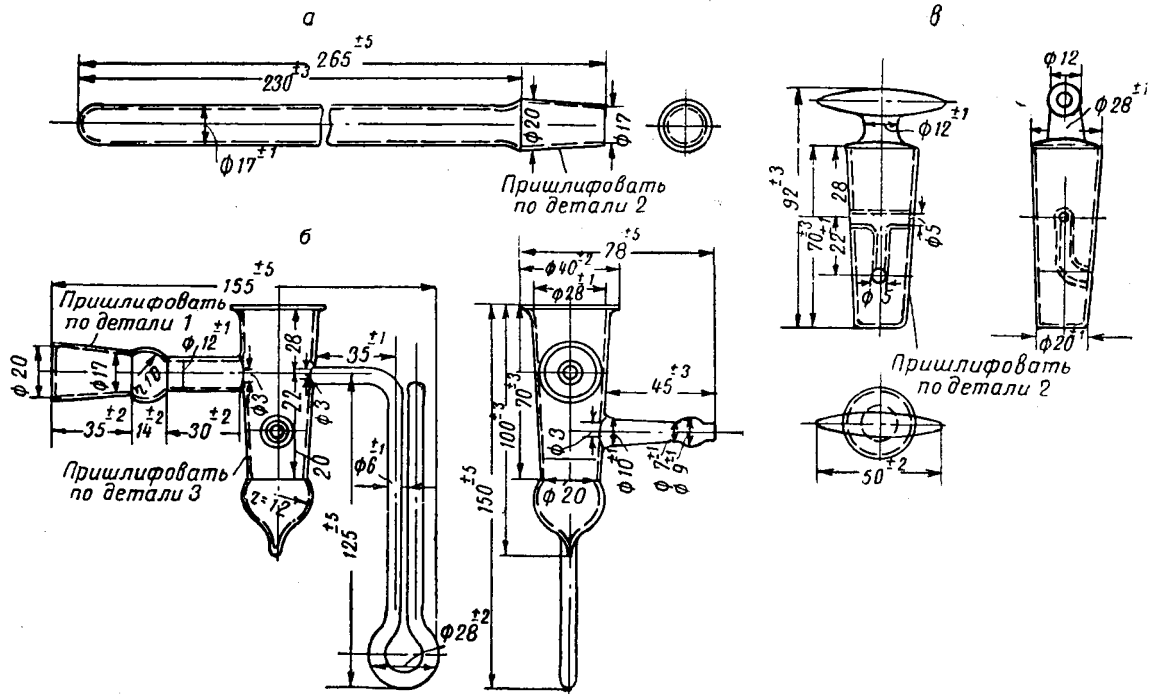


Рис. 58. Чертежи деталей прибора форвакуумного нагрева:  
 а — реакционная трубка; б — кран со шлифом и манометром; в — пробка вакуумного крана

разец весом 6—12 г помещается в запаянный конец реакционной трубки. Шлиф прогревают, подмазывают вакуумной смазкой и реакционную трубку соединяют с трехходовым краном. Воздух из прибора откачивают форвакуумным насосом до 0,01 мм рт. ст., перекрывают кран и в течение 10 мин. наблюдают за показаниями манометра. Если при этом давление в приборе не меняется, то приступают к выделению водорода из образца. Для этого реакционную трубку с образцом вдвигают в печь, нагретую до 500—550°. Выделяющийся при нагревании образца водород, находясь в замкнутом объеме, увеличивает давление в приборе, которое измеряют по разности уровней ртути в манометре. Изменение давления отмечают через равные промежутки времени. Для повышения точности отсчета давления пользуются лупой Бринеля. Установление постоянного давления в приборе показывает, что выделение водорода из образца закончилось. Затем выдвигают прибор из печи, охлаждают до комнатной температуры и замечают окончательное давление. Поворачивая в первоначальное положение трехходовой кран, впускают в прибор воздух, затем размыкают шлиф и приступают к анализу последующего образца.

Количество выделившегося водорода рассчитывают по формуле

$$v = \frac{V \cdot p \cdot T_0}{p_0 \cdot T_1 \cdot A} \cdot 100 \left[ \frac{\text{мл H}_2}{100 \text{ г стали.}} \right],$$

где  $v$  — количество водорода в мл/100 г стали;

$V$  — калиброванный объем прибора, мл;

$p$  — давление в приборе к концу опыта после охлаждения реакционной трубки, мм рт. ст.;

$A$  — вес образца, г;

$T_0 = 273^\circ$ ;

$T_1 = 273^\circ + t$  ( $t$  — комнатная температура);

$p_0 = 760$  мм рт. ст.

Из перечисленных величин, входящих в формулу, только значения  $p$  и  $A$  для каждого опыта различны. Остальные величины для данного прибора являются постоянными (комнатная температура практически постоянна, так как колеблется в пределах 18—25°). Приведенная выше формула, следовательно, может быть преобразована в простое выражение:

$$V_{\text{H}_2} = K \frac{p}{A} \text{ мл/100 г.}$$

Коэффициент пропорциональности  $K$  включает все постоянные величины и температуру окружающего воздуха и имеет различные значения для разных приборов. Длительность одного определения в приборе Баталина составляет 45—50 мин., вклю-

чая подготовительные операции. На одном приборе за 8 час. работы можно произвести до 10 определений.

Обычно в заводских условиях для контроля содержания водорода по ходу плавки устанавливают комплект из 4—6 приборов, обслуживаемых одним лаборантом. Это позволяет значительно повысить пропускную способность лаборатории газового анализа и производить контрольные и повторные определения без опасения потери водорода из-за длительного хранения образцов. Все приборы подсоединяют через обычный трехходовой кран к форвакуумному насосу, обслуживающему их одновременно. Трехходовой кран необходим для попеременного впуска воздуха в систему приборов или в форвакуумный насос при производстве анализов.

Определение водорода в приборе форвакуумного нагрева чрезвычайно просто и не требует высококвалифицированных лаборантов. Простота конструкции и легкость изготовления позволяет быстро производить ремонт стеклянных частей в обычной стеклодувной мастерской.

Содержание водорода в стали, определенное в приборе Баталина, хорошо согласуется с содержанием водорода, определенным на приборах вакуумного нагрева. На рис. 59 приведены сравнительные данные о содержании водорода в стали, определенном разными методами. Эти данные показывают, что при температуре нагрева от 300 до 500° в приборе Баталина выделяется такое же количество водорода, как и в приборах вакуумного нагрева при 650—670°. Чем ниже температура нагрева, тем больше время выделения из образца при практически одинаковом содержании водорода, что видно из рис. 60, характеризующего длительность и количество водорода, выделенного из образцов различной стали в приборе Баталина.

Надежность определения содержания водорода в приборе Баталина неоднократно проверяли на практике многие исследователи. Полученные результаты позволяют считать, что этот прибор является надежным в эксплуатации, простым по конструкции и вполне приемлемым для заводских условий.

Для определения содержания водорода в аустенитных и других высоколегированных сталях применяют реакционную трубку, изготовленную из прозрачного кварца; температуру нагрева повышают до 800—850°.

Прибор Баталина был реконструирован и усовершенствован Байковым [89]. Трехходовой вакуумный кран упразднен. Вакуумирование прибора производится через углубление шлифа реакционной трубки и через отросток в муфте шлифа. Сообщение прибора с вакуум-проводом и напускание воздуха в прибор производится поворотом реакционной трубки на 180°. Ртутный манометр заменен масляным; точность измерения при этом увеличи-

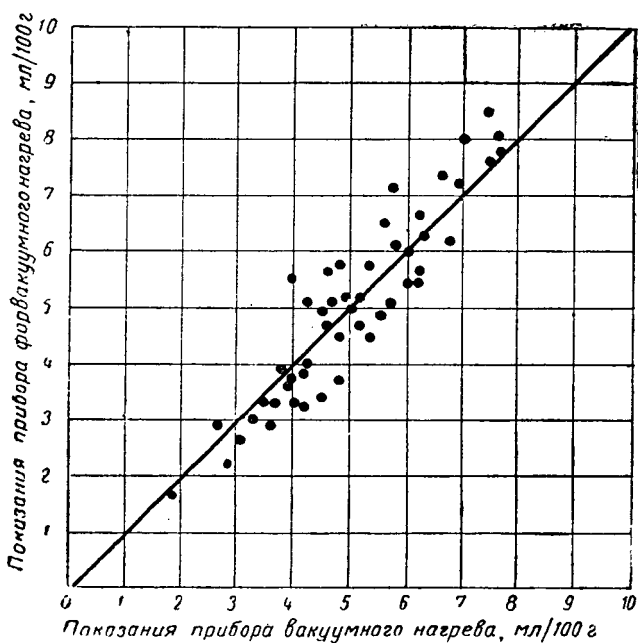


Рис. 59. Сравнительные данные содержания водорода в стали, определенного разными способами

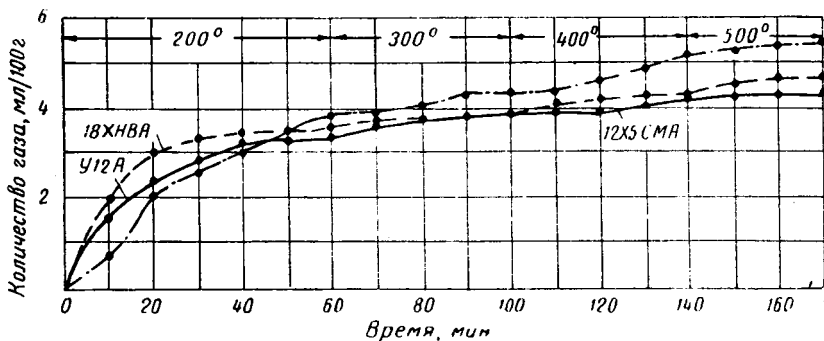


Рис. 60. Влияние температуры на время выделения и количество водорода, выделенного из различных марок стали в приборе форвакуумного нагрева

лась в 15 раз. Манометрические трубки масляного манометра для уменьшения влияния поверхностных явлений должны иметь внутренний диам. 7—10 мм. Для поглощения паров воды, выделяющихся при анализе, в прибор помещают лодочку с фосфорным ангидридом. Остальной выделившийся газ — водород. Этот метод назван автором безвлажным форвакуумным нагревом. Он дает более точные и сходимые результаты, чем прибор Баталина. Схема прибора показана на рис. 61.

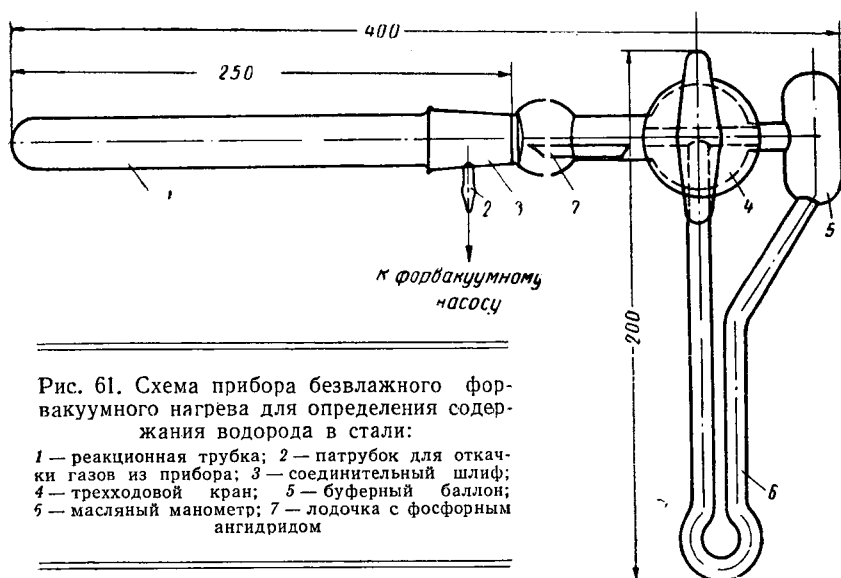


Рис. 61. Схема прибора безвлажного форвакуумного нагрева для определения содержания водорода в стали:

- 1 — реакционная трубка; 2 — патрубок для откачки газов из прибора; 3 — соединительный шлиф; 4 — трехходовой кран; 5 — буферный баллон; 6 — масляный манометр; 7 — лодочка с фосфорным ангидридом

Определение азота в сталях, не содержащих элементов, которые образуют труднорастворимые нитриды (титан, цирконий, ниобий), методом вакуумной плавки дает вполне надежные результаты. Если эти элементы содержатся в стали, то определение азота следует производить при возможно высоких температурах.

Не менее надежные результаты содержания азота в сталях дает метод растворения с последующей отгонкой аммиака, который основан на том, что нитриды железа, марганца, хрома и других элементов, входящих в состав стали, хорошо растворяются в разбавленной серной и соляной кислотах.

Для определения этим методом содержания азота в стали отбирают пробу жидкого металла и хорошо раскисляют алюминием или берут пробу от стального изделия. Отобранную пробу зашверливают или обтачивают на станке и определенное количество стружки растворяют в кислоте. Аммонийные соли, образующиеся

при растворении металла, разлагаются едким натром или известковым молоком, а выделяющийся аммиак отгоняют и улавливают титрованным раствором кислоты. Избыточное количество кислоты титруют щелочью. Количество аммиака, поглощенного кислотой, пересчитывают на азот [90].

Точность этого метода, как и всякого химического метода, определяется в первую очередь чистотой реактивов (в особенности воды и кислоты), а также конструкцией аппаратуры, используемой для отгонки аммиака. Поскольку в воздухе и применяемых реактивах всегда содержится азот, необходимо периодически производить холостой опыт и полученную поправку на азот учитывать при анализах.

Описанный метод определения азота не требует сложной вакуумной аппаратуры и доступен каждой лаборатории.

### ПОВЕДЕНИЕ ВОДОРОДА И АЗОТА ПРИ ВЫПЛАВКЕ СТАЛИ

Основное количество углеродистой и низколегированной стали выплавляют в основных мартеновских печах. На заводах с полным металлургическим циклом сталь выплавляют скрап-рудным процессом с использованием 65—70% жидкого чугуна в шихте, а на некоторых металлургических и машиностроительных заводах, не имеющих доменных печей, сталь выплавляют скрап-процессом с использованием 35—40% твердого чугуна в завалку. Большинство качественной низколегированной и конструкционной стали в настоящее время выплавляется скрап-процессом. Известно, что в спокойных сталях с низким содержанием углерода (0,10—0,15%), а также в кипящих сталях, содержится малое количество водорода при любой технологии ведения плавки. Поэтому представляет интерес рассмотрение поведения водорода при плавке углеродистых сталей со средним и высоким содержанием углерода, а также при плавке всех низколегированных сталей.

Содержание водорода в металле по расплавлению определяется качеством шихтовых материалов и длительностью периодов завалки и плавления. Обычно по расплавлению в мартеновской ванне содержится от 4 до 8 *мл*/100 *г* растворенного водорода при работе на твердом чугуне и от 3,5 до 5 *мл*/100 *г* при работе на жидком чугуне. Влияние качества шихтовых материалов на содержание водорода по расплавлению иллюстрируется данными табл. 39.

Наилучшей шихтой являются чистые обрезки листов, проката мелкого и среднего профиля и сутунки. Такая шихта содержит незначительное количество растворенного водорода вследствие того, что большая часть его удаляется из металла при многократном нагреве перед ковкой или прокаткой, а также в про-

Таблица 39

Влияние качества шихтовых материалов на содержание водорода в металле по расплавлению (скрап-процессе)

Группа стали	Шихта	Среднее содержание водорода, <i>мл/100 г</i> (по 10 плавкам)
Малоуглеродистые	Чистые обрезки листов, сунки и проката	4,5
Среднеуглеродистые легируемые	Смешанная	5,0
Низкоуглеродистые хромо-молибденовые	Крупный прокат, обрезь блумсов, слябов	6,0

цессе вылеживания и хранения металла. Смешанная, рядовая шихта приводит к получению среднего содержания водорода. Наибольшее содержание водорода получается, если шихтой служит обрезь блумсов или проката крупного сечения. Из крупных сечений растворенный в металле водород в значительной степени не успевает выделиться за время прокатки и переходит в металл следующей плавки. Применение в качестве шихты обрезки крупных поковок также вызывает увеличение содержания водорода в металле по расплавлению. На одном из машиностроительных заводов это привело к увеличению содержания водорода с 4—5 *мл/100 г* до 7—7,5 *мл/100 г*.

В связи с нехваткой на заводах кусковой шихты увеличивается использование стружки. Среди сталеплавильщиков распространено мнение, что увеличение количества стружки в шихте приводит к повышению содержания водорода по расплавлению вследствие усвоения металлом водорода, содержащегося в ржавчине, покрывающей стружку. Исследование этого вопроса показало, что даже при увеличении количества стружки до 40% от веса шихты содержание водорода по расплавлению практически не изменяется (рис. 62). Это можно объяснить тем, что при введении в печь стружки разложение ржавчины происходит при температуре более низкой, чем температура плавления металла. Влага, образовавшаяся при разложении ржавчины, уносится с печными газами и металлом не усваивается.

Увеличение длительности периодов завалки и плавления, как показано на рис. 63, приводит к получению большего содержания водорода в металле по расплавлению. Такой же результат получается при увеличении влажности мазута, применяемого для отопления мартеновских печей (рис. 64). Во время завалки и плавления при скрап-процессе металл в печи еще не покрыт

шлаком и насыщается водородом из печных газов. Поэтому длительность этих периодов необходимо сокращать. При скрап-рудном процессе периоды завалки и прогрева шихты сравнительно короткие, и после заливки чугуна ванна покрывается толстым слоем шлака, который надежно изолирует в этот период металл от печных газов. Вследствие этого после расплавления в металле при скрап-рудном процессе содержится меньше водорода, чем при скрап-процессе.

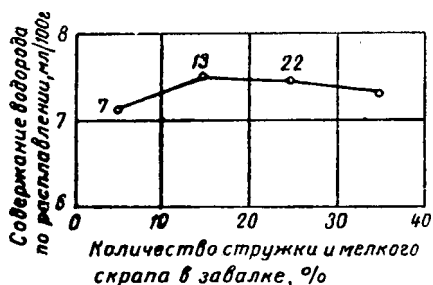


Рис. 62. Влияние количества стружки и мелкого скрапа в завалке на содержание водорода в стали по расплавлению (цифры у точек — количество плавов)

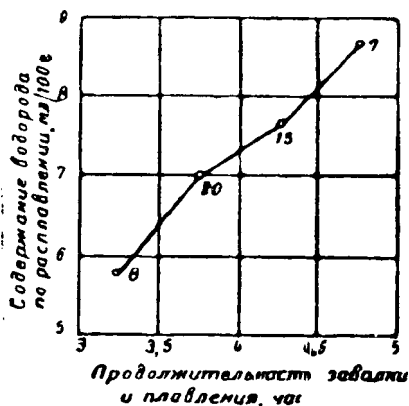


Рис. 63. Влияние продолжительности периодов завалки и плавления на содержание водорода в металле по расплавлению (цифры у точек — количество плавов)

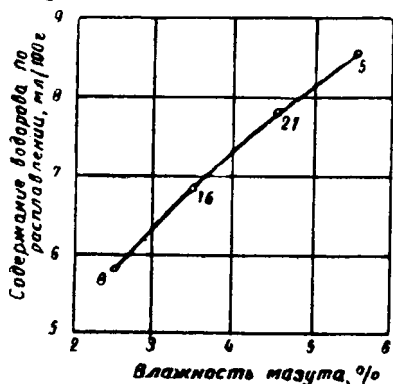


Рис. 64. Зависимость между содержанием влаги в мазуте и содержанием водорода в металле по расплавлению (цифры у точек — количество плавов)

При введении в печь железной руды во время периода дефосфорации и скачивания шлака содержание водорода в металле обычно понижается, что объясняется снижением скорости поступления газов в ванну из печной атмосферы вследствие вспенивания шлака и увеличения толщины шлакового слоя. Поступление кислорода в ванну из руды вызывает бурное выделение окиси углерода, способствующее удалению водорода

из металла. Интенсивность удаления водорода из ванны с пузырьками окиси углерода обычно превышает интенсивность поступления водорода из печных газов. На рис. 65 показана взаимосвязь между количеством добавленной железной руды и изменением содержания водорода в металле за период рудного кипения и удаления шлака \*. С увеличением количества железной руды возрастает количество водорода, удаленного из металла.

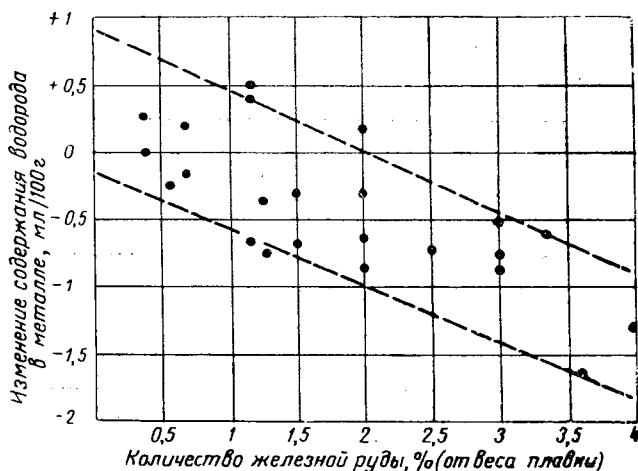


Рис. 65. Взаимосвязь между количеством введенной в печь железной руды и изменением содержания водорода в металле в период рудного кипения

Оптимальное количество железной руды с точки зрения удаления водорода и хорошего проведения периода полировки составляет 2—3% от веса плавки. Руду вводят в печь отдельными порциями; количество ее необходимо согласовывать с содержанием углерода в металле по расплавлению и с температурой металла.

Во время периода полировки скорость выгорания углерода изменяется скачкообразно при введении отдельных порций железной руды. Средняя скорость выгорания углерода в этот период не может характеризовать истинное протекание процесса дегазации, поэтому между средней скоростью выгорания углерода в период рудного кипения и изменением содержания во-

\* На этом и других графиках величина изменения содержания водорода в металле выражена как разность между конечным и начальным содержанием водорода в начале и в конце периода. Нулевое значение соответствует постоянному содержанию водорода за период. Начальное содержание водорода в какой-либо период от плавки к плавке колеблется незначительно и его можно считать постоянным.

дорода в металле не может быть определенной взаимосвязи. Это положение подтверждается данными рис. 66, характеризующими изменение содержания водорода в металле и величину средней скорости выгорания углерода в период рудного кипения.

Наводка нового шлака производится смесью извести и боксита или боя шамотного кирпича. Исследования [91] показали, что

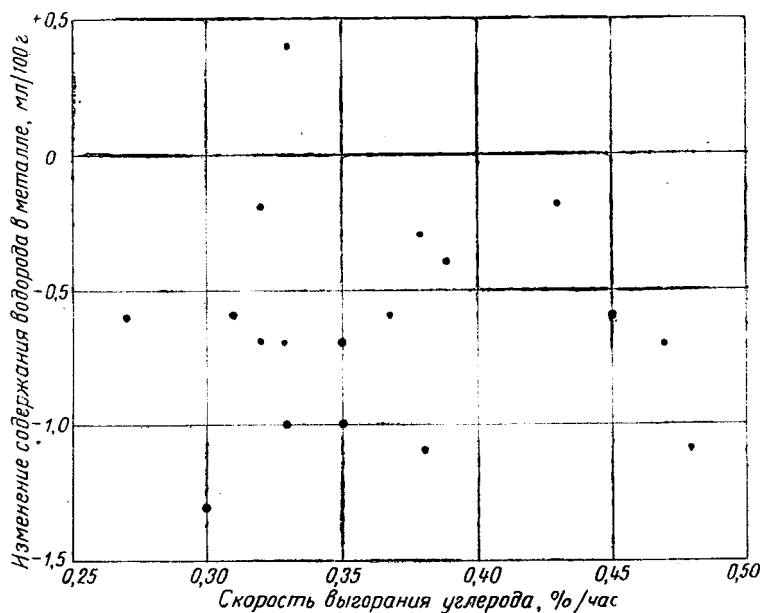


Рис. 66. Соотношение между средней скоростью выгорания углерода и изменением содержания водорода в металле в период рудного кипения

при введении в печь боксита даже в прокаленном виде содержание водорода в металле повышается до 1 мл/100 г вследствие высокого содержания влаги в боксите, входящей в его химический состав. Поэтому боксит при выплавке качественной стали применять не следует, тем более, что повышение содержания глинозема в шлаке ухудшает его обессеривающие и обесфосфоривающие свойства. Вместо боксита используют шамотный бой в количестве 10—15% от веса извести. Применяемая для наводки шлака известь должна быть свежееобожженной в кусках размером 70—120 мм. Применять старую разложившуюся известь при выплавке качественной стали не следует.

Обычно содержание водорода в металле после наводки шлака увеличивается на 0,5—0,8 мл/100 г при применении доброка-

чественных шлакообразующих материалов. В случае применения боксита или старой извести содержание водорода может повышаться на 1,0—1,5 мл/100 г.

Сформирование нового шлака и самопроизвольное закипание ванны ровным пузырем характеризует начало периода чистого кипения мартеновской плавки. Во время этого периода ванна кипит обычно самопроизвольно, металл и шлак нагреваются до высокой температуры и содержание углерода снижается до заданных пределов. Изменение содержания водорода в металле в

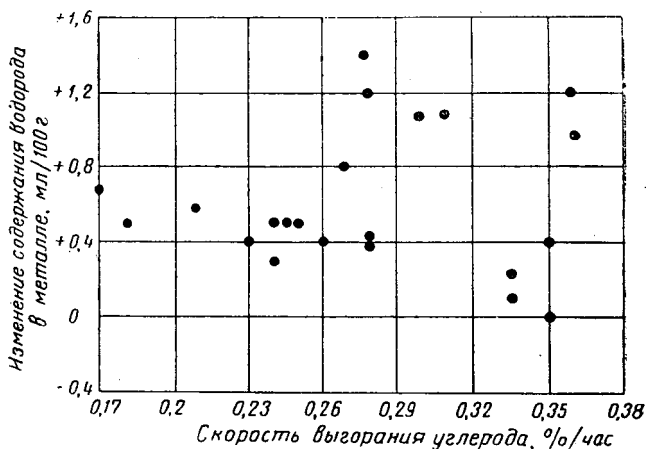


Рис. 67. Взаимосвязь между средней скоростью выгорания углерода и изменением содержания водорода в металле в период активного кипения

период активного кипения обуславливается скоростью поступления водорода в металл из печной атмосферы через шлак при повышении температуры и скоростью удаления водорода из металла с пузырьками окиси углерода при кипении. Так как выгорание углерода при активном кипении происходит только в результате поступления кислорода из печных газов через шлак, то средняя скорость выгорания углерода в этот период отражает действительное протекание процесса плавки. На рис. 67 приведены данные, характеризующие соотношение между величиной средней скорости выгорания углерода и изменением содержания водорода в металле во время активного кипения. Отсутствие взаимосвязи между этими параметрами объясняется тем, что одновременно с кислородом из печных газов в металл поступает водород. Чем больше скорость выгорания углерода, тем больше водорода удаляется из металла с пузырьками окиси углерода и тем больше его усваивается металлом из печных газов через шлак.

Интенсивность поступления водорода в металл во время активного кипения и интенсивность удаления его из металла изменяются с увеличением скорости выгорания углерода не одинаково, что приводит обычно к возрастанию содержания водорода в металле к концу периода активного кипения. На рис. 68 показано, что с увеличением продолжительности этого периода содержание водорода в металле повышается. Следовательно, надо стремиться сокращать период безрудного кипения, но не в ущерб

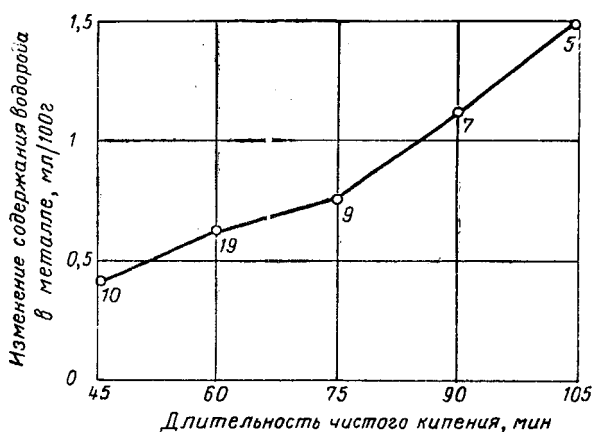


Рис. 68. Влияние длительности периода чистого кипения на изменение содержания водорода в металле (цифры у точек — количество плавов)

высокой степени нагрева металла. Длительность периода активного кипения на заводах необходимо устанавливать в соответствии с термической мощностью печей, их окислительной способностью, сортаментом выплавляемой стали и принятым методом разлива.

Растворимость водорода в жидком металле с повышением температуры увеличивается, поэтому к концу плавки содержание его в металле возрастает. На рис. 69 приведена зависимость между температурой металла, измеренной термометром погружения, и содержанием водорода в металле перед раскислением для плавов малоуглеродистой стали, выплавленных в постоянных условиях. Взаимосвязь между изменением температуры металла и изменением содержания водорода во время плавки установлена Прохоренко. Эта зависимость, представленная на рис. 70, показывает, что изменение содержания водорода в металле вызывается колебаниями температуры. Указанное явление имеет место при ведении плавов с одинаковым шлаковым режимом. Если же вязкость шлака от плавки к плавке колеблется, то на-

блюдается заметное изменение в поведении водорода во время периода активного кипения. На рис. 71 показано влияние жидкотекучести шлака на изменение содержания водорода в металле в период безрудного кипения. Чем больше жидкотекучесть шлака перед раскислением, тем больше водорода поглощается металлом из печных газов через шлак. Жидкий шлак оказывает малое сопротивление диффундирующим через него ионам гидроксила и поэтому сталь, выплавленная под шлаками малой

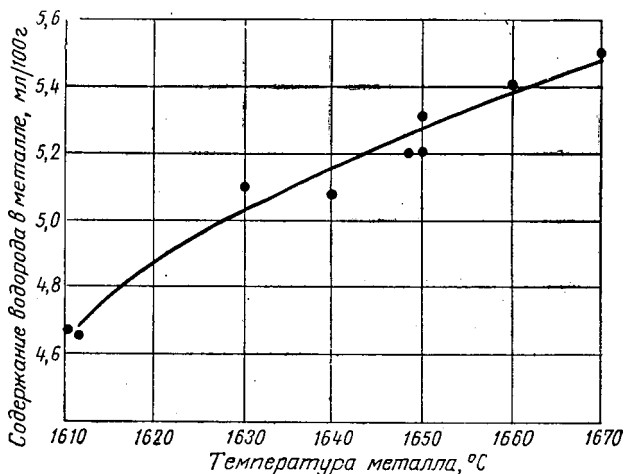


Рис. 69. Взаимосвязь между температурой металла перед раскислением и содержанием водорода в металле

вязкости, содержит больше водорода, чем сталь, выплавленная под вязким шлаком. В плавках, проведенных на шлаках повышенной вязкости, содержание водорода в металле перед раскислением всегда ниже, даже при меньшей скорости выгорания углерода. Это положение впервые было установлено Казариным [92].

После введения в мартеновскую ванну доменного ферросилиция для предварительного раскисления кипение металла прекращается, окись углерода из него не выделяется, распределение водорода между шлаком и жидкой сталью стремится к равновесному путем перехода водорода из шлака в металл, вследствие чего содержание его в металле увеличивается. Насыщение металла водородом после введения в ванну раскислителей происходит быстро, в течение нескольких минут, и тем быстрее, чем меньше вязкость шлака. Однако содержание его в металле сразу после раскисления ниже равновесного. Во время выдержки ванны после раскисления водород все еще продолжает поступать

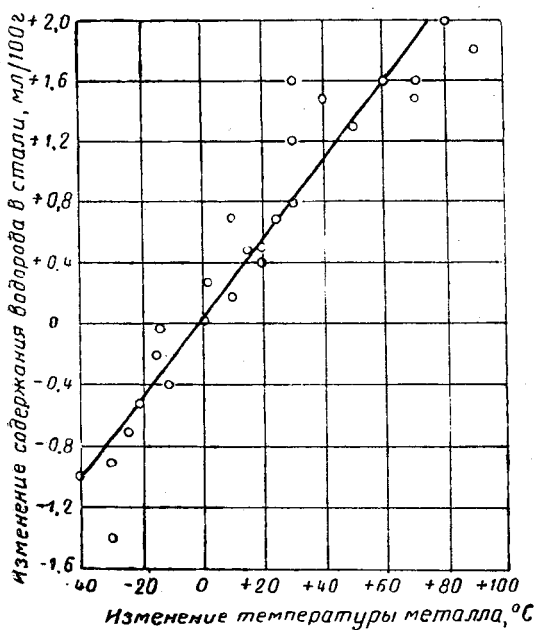


Рис. 70. Зависимость между изменением температуры металла и содержанием водорода в период доводки

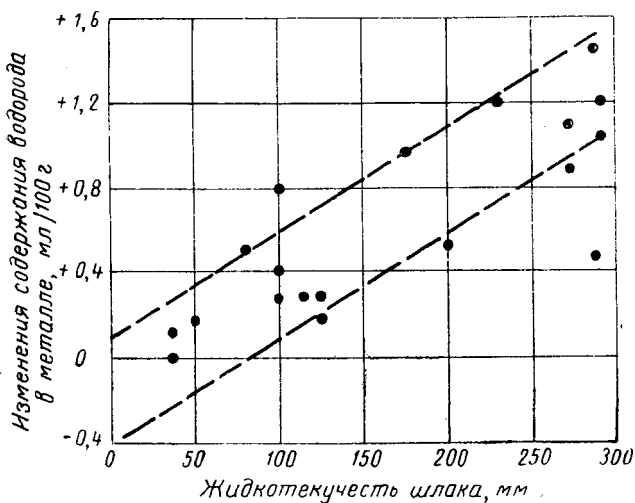


Рис. 71. Влияние жидкотекучести шлака на изменение содержания водорода в металле в период активного кипения

из печных газов в металл через шлак, и поэтому чем дольше находится успокоенный металл в мартеновской печи, тем выше содержание в нем водорода.

При раскислении и легировании металла в печи содержание водорода к выпуску обычно резко возрастает (на 1,5—3 мл/100 г) и достигает 7,5—8,5 мл/100 г. В некоторых случаях наблюдаются более высокие концентрации водорода. При выплавке углеродистых сталей прирост содержания водорода составляет 1—1,5 мл/100 г, а для низкоуглеродистых сталей содержание водорода может увеличиваться на 0,5—1,0 мл/100 г.

В связи с этим целесообразно сокращать длительность выдержки спокойной ванны после введения ферросилиция, а также перенести раскисление и легирование стали в сталеразливочный ковш, совершенно исключив раскисление и выдержку металла в печи.

Во время выпуска плавки содержание водорода в металле обычно понижается, но иногда наблюдается и обратное явление. На рис. 72 показана зависимость между изменением содержания водорода во время выпуска и его абсолютным содержанием перед выпуском. Все исследованные плавки разбиты на три группы: 1) низкоуглеродистая простая сталь, 2) стали, легированные хромом (40X, 12MX и др.), выплавленные с раскислением и легированием в печи; 3) те же стали, но выплавленные с раскислением и легированием в ковше. Изменение содержания водорода во время выпуска плавки зависит от содержания водорода в металле перед выпуском, характерного для каждой группы плавки. Если содержание водорода на выпуске ниже определенного значения, то его концентрация в металле за время выпуска возрастает, и наоборот. Предельное содержание водорода, при котором не происходит его изменения, определяется типом стали и принятой технологией выплавки. Изменение содержания водорода в металле зависит также от характера выпуска. При продолжительном выпуске стали из печи тонкой струей без перемешивания со шлаком содержание водорода обычно снижается. Если же металл во время выпуска перемешивается со шлаком, то содержание водорода повышается. На рис. 72 кружочками обозначены плавки, выплавленные в 130-т печах с глубиной ванны около 1 м, а точками — плавки, выплавленные в 40-т печах с глубиной ванны около 400 мм. При выпуске плавки из печей с глубокой ванной шлак начинает идти из отверстия только в конце выпуска, когда ковш почти заполнен металлом. При выпуске металла из печей с мелкой ванной он перемешивается со шлаком в большей степени в силу того, что шлак, увлекаемый металлом, раньше начинает вытекать из печи. Этим объясняется больший разброс точек по сравнению с кружочками.

Возрастание содержания водорода во время выпуска стали,

выплавленной в мартеновских печах небольшой емкости, наблюдал Прохоренко [93]. За время выпуска содержание водорода в металле повышалось до 1,5 мл/100 г. Аналогичные данные получены Пипером с сотрудниками [94] при изучении поведения водорода во время выпуска для мартеновской стали и электростали. Водород во время выпуска поступает в металл главным образом из шлака.

Влияние перемешивания металла со шлаком на увеличение содержания водорода во время выпуска иллюстрируется данными табл. 40.

Таблица 40

Влияние перемешивания металла со шлаком на изменение содержания водорода в металле

Номер плавки	Содержание водорода в металле, мл/100 г		
	перед выпуском плавки	из первого ковша (без шлака)	из второго ковша (со шлаком)
1	8,5	7,5	9,5
2	7,2	7,2	7,8
3	8,0	7,8	9,5
4	7,7	6,8	9,5
5	8,0	6,0	9,5

Исследование проводили на качающихся 350-т мартеновских печах. Плавки выпускали последовательно в два ковша: в первый — без шлака, а во второй — с большим количеством шлака. Из табл. 40 видно, что содержание водорода в пробах металла, отобранных из второго ковша, больше, чем в пробах, отобранных из печи перед выпуском и из первого ковша. Содержание водорода в металле первого ковша обычно ниже, чем содержание водорода в печи (это характерно для плавки в стационарных печах с глубокой ванной).

При выпуске из печи металл может обогащаться водородом. Тем не менее следует принимать все меры к снижению содержания водорода в стали во время плавки, так как при этом сталь, в конечном счете, содержит меньшее количество водорода.

Во время плавки в кислой мартеновской печи содержание водорода в металле изменяется весьма незначительно. В начальный период плавки содержание водорода в металле обычно снижается до 3—4 мл/100 г, а во время кипения остается постоянным. После введения ферросплавов наблюдается повышение содержания водорода в металле на 0,5—0,8 мл/100 г. Конечное содержание водорода в кислой мартеновской стали в полтора-два раза ниже, чем в основной мартеновской стали.

Этим объясняется меньшая ее флокеночувствительность. При любой технологии плавки в кислой мартеновской печи содержание водорода получается низким, поэтому изучение его поведения в этом сталеплавильном агрегате не представляет особого интереса.

Содержание водорода в металле во время плавки в основной дуговой печи обычно изменяется следующим образом: во время окислительного периода снижается, во время скачивания

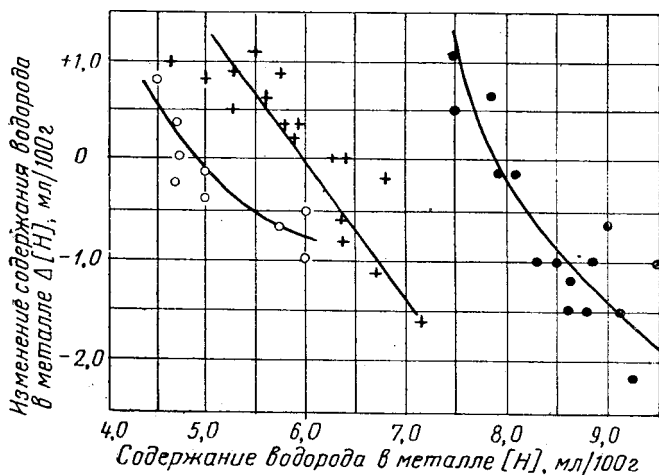


Рис. 72. Изменение содержания водорода в металле в процессе выпуска:

○ — низкоуглеродистая сталь, раскисление в печи; ● — низколегированная сталь, раскисление в печи; + — низколегированная сталь, раскисление и легирование в ковше

окислительного шлака и наводки нового шлака увеличивается и во время восстановительного периода практически не изменяется. Такая закономерность поведения водорода имеет место при ведении плавки на свежей шихте с окислением. Если же плавку ведут переплавом, то сразу же после расплавления производят обновление шлака и содержание водорода при этом повышается. Кривые изменения содержания водорода в металле при различном методе ведения плавки в основной электропечи приведены на рис. 73. Оптимальное количество углерода, выжигаемого рудой во время окислительного периода, приводящее к заметному снижению содержания водорода, составляет 0,30—0,35%. При меньшем и большем количествах удаленного углерода содержание водорода в металле во время окислительного периода почти не снижается. Содержание водорода в металле во время электроплавки определяется главным образом влажностью шлакообра-

зующих веществ, применяемых для наводки шлака. Чем меньше влаги содержится в этих материалах и в первую очередь в извести, тем меньше водорода поступает в металл при наводке шлака. Поэтому в электросталеплавильных цехах необходимо применять только свежееобожженную известь, а все остальные материалы перед употреблением прокалывать в специальных печах. При выплавке сложных высоколегированных сталей и сплавов содержание водорода определяется их химическим составом. С повышением температуры металла во время периода рафинировки содержание водорода в таких сталях обычно увеличивается и достигает 10—12 мл/100 г.

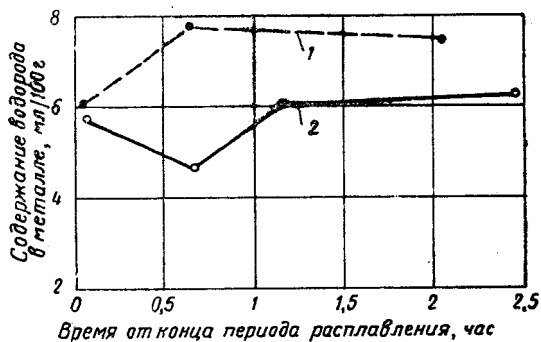


Рис. 73. Изменение содержания водорода в металле при основной электроплавке:  
1 — переплавом; 2 — с окислением

Конечное содержание водорода в металле во время продувки в бессемеровском и томасовском конвертерах зависит от влажности воздуха, используемого для продувки. В первой половине продувки обычно содержание водорода снижается, а к концу продувки — повышается и достигает максимального значения.

Следует отметить, что принудительное выжигание углерода рудой и воздухом и интенсивное кипение жидкого металла в любом сталеплавильном агрегате может снизить содержание водорода только до определенного предела: для мартеновской и дуговой печей — до 3,5—4,0 мл/100 г, а для конвертера — до 2—2,5 мл/100 г. Дальнейшее снижение содержания водорода в жидком металле может быть достигнуто путем применения кислорода для непосредственного выжигания углерода или в результате применения вакуума и других мер, о чем будет сказано ниже.

Содержание азота в мартеновской стали весьма низкое и не оказывает влияния на ее свойства. Поэтому рассмотрение пове-

дения азота в основной мартеновской стали не представляет интереса. В дуговых печах, в отличие от мартеновских, концентрация азота в стали может по ходу плавки в результате поглощения азота из атмосферы печи увеличиваться до пределов, оказывающих заметное влияние на качество металла. В окислительный период электроплавки содержание азота в металле снижается, а во время рафинировки обычно повышается вследствие

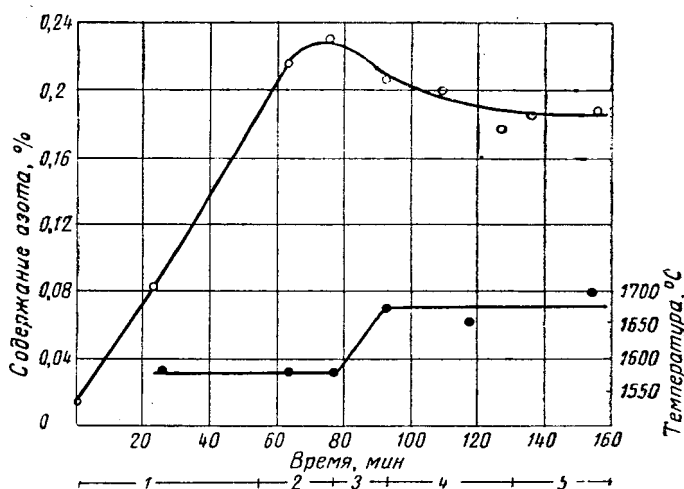


Рис. 74. Влияние температуры ванны на растворимость азота при выплавке азотированной нержавеющей стали в 1-т дуговой печи:

1 — добавка азотированного феррохрома; 2 — спокойная ванна; 3 — активное кипение; 4 — легкое кипение; 5 — спокойная ванна

поглощения атомарного азота в зоне электрических дуг. Особенно интенсивно азот поглощается из воздуха во время скачивания шлака и оголения зеркала жидкого металла. Карбидные шлаки, растворяющие значительное количество азота, могут передавать его металлу.

Особенно много азота содержится в легированных сталях с содержанием хрома 15—20% вследствие повышения растворимости азота в присутствии хрома. При выплавке азотированной стали азот вносится в металл азотистым феррохромом или азотистым металлическим марганцем. При высоком содержании азота (0,2—0,3%) содержание его в жидкой стали с повышением температуры падает. На рис. 74 показано, как изменялось содержание азота в стали в период рафинировки при повышении температуры с 1560 до 1670°. Нержавеющую сталь типа 18-8 выплавляли в однотонной дуговой печи [72]. Температуру за-

меряли термопарой погружения. Конечный металл содержал 0,19% N, отливки были плотные, без газовых пузырей. Следовательно, для повышения плотности отливок из азотистой высоколегированной стали металл в печи следует перегреть на 150—200° над температурой плавления. Это приводит к некоторой потере азота, но зато гарантирует получение плотных отливок, что весьма важно для производства.

В конвертерную сталь азот попадает из воздуха при взаимодействии мелкораспыленного дутья с жидким металлом. Это поглощение тем больше, чем больше длительность продувки и чем выше давление дутья. С повышением давления дутья улучшаются условия перемешивания воздуха с металлом. Содержание азота в томасовском металле вследствие наличия периода передувки всегда выше, чем в бессемеровском. Азот интенсивнее всего поступает в металл при продувке воздухом в конце операции. Уменьшение содержания фосфора и углерода в металле повышает растворимость азота. Для уменьшения концентрации азота в конвертерной стали применяют дутье, обогащенное кислородом, либо смесь кислорода с углекислым газом или водяным паром. Применяя такое дутье только в конце плавки, понижают содержание азота в стали до 0,008—0,01%. Использование в течение всей продувки металла чистого кислорода либо смеси кислорода с углекислым газом или с водяным паром позволяет получать конвертерный металл с содержанием азота 0,002—0,004%.

### РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА И АЗОТА В ШЛАКАХ

Водород растворяется в шлаке в виде электроразряженной гидроксильной группы OH<sup>-</sup>. Азот в сталеплавильных шлаках, по видимому, присутствует в виде простых или комплексных ионов.

Определение растворимости водорода и азота в сталеплавильных шлаках является весьма сложной задачей, поэтому нет достоверных данных о содержании газов в шлаковых расплавах различного состава.

При определении содержания водорода в шлаках наряду со свободным водородом обычно обнаруживают большое количество водяного пара. Суммарное содержание водорода в шлаке в 10—20 раз выше, чем в металле. Концентрация азота в шлаках превышает концентрацию азота в металле в 10—20 раз. Содержание азота и водорода в основных шлаках больше, чем в кислых.

Из всех компонентов основного шлака заметное влияние на растворимость и содержание водорода и азота оказывает только окись кальция. Влияние других составляющих шлака или не обнаруживается, или настолько мало, что не имеет практического значения. Повышение содержания окиси кальция в шлаке уве-

личивает его основность, поэтому изменение содержания водорода в шлаке связывают обычно с изменением основности шлака. На рис. 75 приведена зависимость между содержанием водорода в шлаке и его основностью для шлаков, отобранных в конце периода активного кипения мартеновской плавки.

Между содержанием водорода в металле и в шлаке во время плавки существует определенная взаимосвязь (рис. 76).

Водород распределяется в шлаке неравномерно. На поверхности шлака, соприкасающейся с печной атмосферой, содержание водорода выше, чем вблизи границы раздела между металлом и шлаком. Неравномерность распределения водорода в шлаке увеличивается с уменьшением жидкотекучести шлака.

В густом шлаке диффузия водорода из поверхностных слоев в глубинные затруднена: этим объясняется наблюдаемая картина распределения водорода в шлаке (рис. 77).

Способность основного мартеновского шлака растворять значительное количество водорода имеет большое значение для сталеплавильной практики. В высокоосновном шлаке повышенной вязкости содержится большое количество водорода, однако этот водород не проникает в металл, а задерживается в шлаке вследствие низкой скорости диффузии водорода.

С повышением температуры растворимость водорода и азота в шлаке несколько уменьшается. Уменьшается также коэффициент распределения водорода между шлаком и металлом во время плавки. На рис. 78 показано, как изменяется этот коэффициент во время плавки низкоуглеродистой спокойной стали в основной мартеновской печи. Плавки проводили на известково-глиноземистых очень жидких шлаках. В этом случае нами получена отчетливая взаимосвязь между коэффициентом распределения водорода и температурой. Для вязких или микрогетерогенных шлаков аналогичная зависимость не наблюдается вследствие неравномерного распределения водорода в самом слое шлака. Для получения весьма точных данных о растворимости и содержании водорода и азота в сталеплавильных шлаках необходимо создание совершенной аппаратуры и применение принципиально новых методов анализа.

Исследуя растворимость водорода в синтетических шлаках и в шлаках различных сталеплавильных процессов, Чипмен с сотрудниками [95] установил следующие положения: растворимость водорода в синтетических шлаках пропорциональна корню квадратному из парциального давления водяного пара в атмосфере, контактирующей со шлаком. Водород в шлаке растворяется в результате реакции между шлаком и водяным паром. В атмосфере, состоящей из чистого водорода, шлаки не растворяют значительных количеств водорода. Колебания температуры и состава

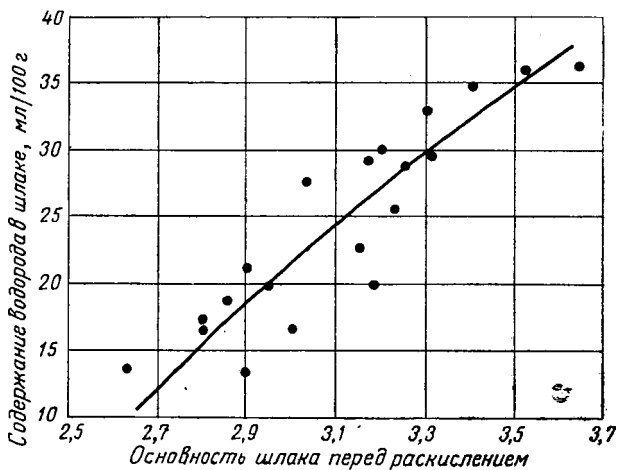


Рис. 75. Зависимость между содержанием водорода в шлаке и его основностью ( $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ) перед раскислением

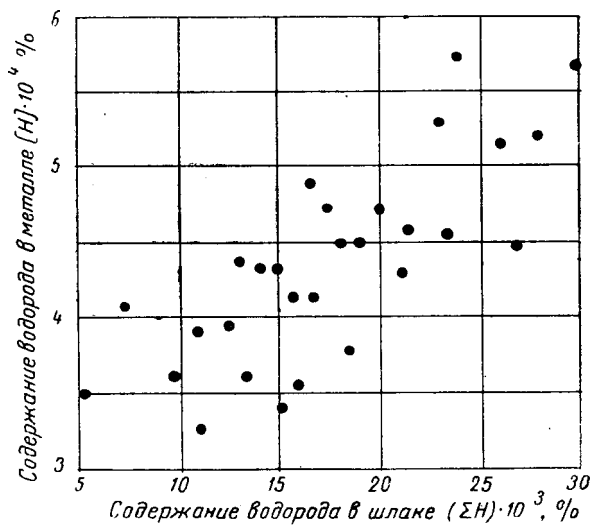


Рис. 76. Зависимость между содержанием водорода в шлаке и металле во время мартеновской плавки (низкоуглеродистая сталь)

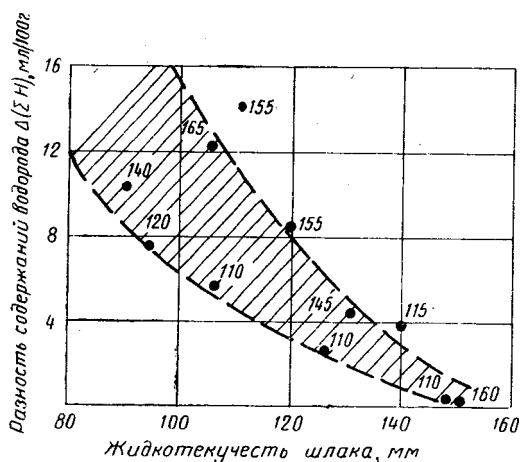


Рис. 77. Влияние жидкотекучести шлака на разность между содержанием водорода в верхних и нижних слоях шлака  $\Delta(\Sigma H)$ . Цифры у точек означают толщину слоя шлака, мм

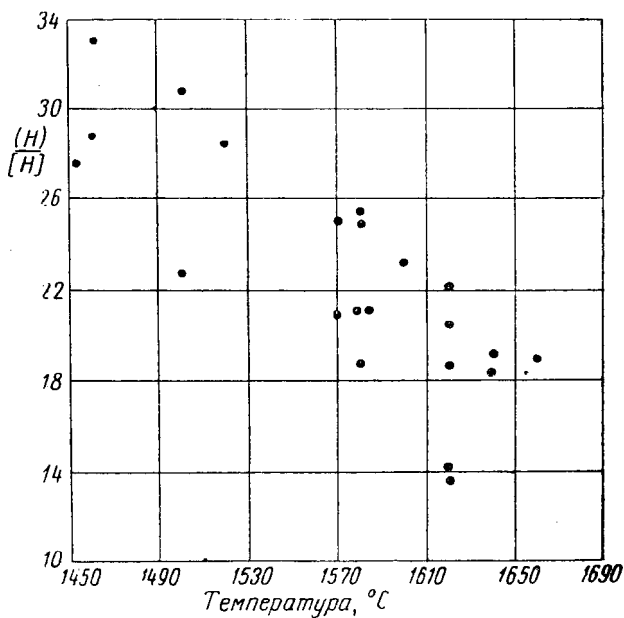


Рис. 78. Распределение водорода между шлаком и металлом в зависимости от температуры (низкоуглеродистая сталь)

шлака в пределах, имеющих место на практике, оказывают незначительное влияние на растворимость водорода в шлаках.

Кислые мартеновские шлаки содержат меньше водорода, чем основные. Содержание водорода в кислом шлаке далеко от равновесия с печной атмосферой во время плавки. В основных мартеновских шлаках содержание водорода перед выпуском плавки почти достигает равновесного значения с печной атмосферой. Шлаки основной электроплавки ближе к равновесию с печной атмосферой, чем мартеновские шлаки.

Во всех сталеплавильных процессах шлак не находится в равновесии с металлом по водороду, так как кипение ванны способствует некоторому удалению водорода из металла.

Кислые шлаки в меньшей степени растворяют водород и лучше предохраняют металл от насыщения водородом, чем основные шлаки. Это объясняется большой вязкостью кислых шлаков.

### РЕКОМЕНДУЕМЫЙ РЕЖИМ ПЛАВКИ В ОСНОВНОЙ МАРТЕНОВСКОЙ ПЕЧИ

Исследования, проведенные в последние годы, позволяют рекомендовать новый технологический режим ведения плавки в основной мартеновской печи, обеспечивающий получение стали с содержанием водорода на 20—25% ниже, чем в стали, выплавленной по обычной технологии.

Период рудного кипения и скачивания шлака проводят форсированно. Металл по расплавлению должен иметь температуру не ниже 1480—1500°. Количество руды составляет 2—3% от веса плавки. Руду присаживают в 2—3 приема. Присадки руды необходимо согласовывать с температурой металла. Шлак спускается самотеком. Количество спускаемого шлака определяет мастер в зависимости от состава и физического состояния шлака, температурного режима плавки и содержания фосфора в металле. Опасаться восстановления фосфора из шлака в металл не следует вследствие того, что сталь в печи не раскисляется. Применять боксит для разжижения шлака не рекомендуется. Скорость выгорания углерода в период рудного кипения должна быть максимально возможной и находиться в соответствии с нагревом металла.

Шлак наводят свежееобожженной известью. Для ускорения растворения извести можно применять бой шамотного кирпича. Количество извести составляет 1,0—1,5% от веса плавки; количество шамотного боя — 10—15% от веса извести.

Температура металла после наводки шлака — 1520—1540°. Период активного кипения проводят на шлаках повышенной вязкости (затекание по вискозиметру с горизонтальным каналом

диам. 6,4 мм должно быть в пределах 40—60 мм). Шлак сгущают добавками извести, доломита или магнезита, вводимыми в печь отдельными порциями за 20—30 мин., до выпуска. Скорость выгорания углерода должна быть максимальной. Длительность периода безрудного кипения должна быть как можно меньше, и не в ущерб высокой степени нагрева металла. Температура металла к выпуску находится в пределах 1600—1630° и зависит от марки выплавляемой стали и способа разливки металла.

При достижении заданного содержания углерода (с учетом углерода, вводимого ферросплавами) металл выпускают в сталеразливочный ковш. Все раскислители в кусках размером 70—100 мм из бункера, подвешенного на разливочном кране или установленного на краю рабочей площадки, вводят в струю металла во время выпуска. При выплавке стали со средним содержанием хрома до 1%, феррохром в кусках размером 70—100 мм также вводят в ковш в струю металла во время выпуска. После введения всех ферросплавов металл раскисляют алюминием. Расход алюминия зависит от марки выплавляемой стали и от назначения металла.

При выплавке стали с содержанием хрома выше 1%, феррохром вводят в печь без предварительного раскисления металла кремнедержащими сплавами. Длительность выдержки кипящего металла с феррохромом в печи зависит от производительности печи и от количества введенного феррохрома. Чем больше количество присаживаемого феррохрома и чем ниже производительность печи, тем продолжительнее выдержка металла. Раскислители присаживают в ковш во время выпуска стали.

После выпуска металл выдерживают в ковше 10—15 мин. для лучшего выравнивания состава по всему объему, а затем разливают по изложницам обычным методом.

Новый технологический режим ведения плавки в основной мартеновской печи многократно проверяли на ряде заводов, выплавляющих качественную сталь. В табл. 40 приведены усредненные данные о содержании водорода в стали, выплавленной по различной технологии. Для каждого варианта исследовалось по 10 плавов.

К первой группе (см. табл. 41) относятся среднеуглеродистые стали, легированные хромом, марганцем, кремнием, а ко второй — низкоуглеродистые стали, легированные хромом, никелем и молибденом. Более высокое содержание водорода в сталях второй группы может быть объяснено тем, что эти стали имеют на выпуске температуру несколько выше, чем среднеуглеродистые стали. Достигаемые при новом методе выплавки стали содержания водорода близки к критическим, безопасным для качества стали. Флокеночувствительность стали 40X, выплавленной таким методом, заметно снизилась. Сталь 12МХ (по-

Таблица 41

## Среднее содержание водорода в стали, выплавленной по различной технологии

Группа стали	Вариант технологии	Содержание водорода в металле мл/100 г		Уменьшение содержания водорода в металле			
		на выпуске	на разливке	мл/100 г		%	
				на выпуске	на разливке	на выпуске	на разливке
I	Раскисление и легирование в печи (обычная технология) . . . . .	8,6	7,8	—	—	—	—
	Раскисление в ковше, легирование хромом в печи	6,8	6,2	1,8	1,6	20	20
	Раскисление и легирование в ковше . . . . .	5,6	6,0	3,0	1,8	35	23
II	Раскисление и легирование в печи (обычная технология) . . . . .	8,7	8,15	—	—	—	—
	Раскисление в ковше, легирование хромом в печи	6,55	6,7	2,15	1,45	25	18
	Раскисление и легирование в ковше . . . . .	5,9	6,3	2,8	1,85	32	23

лучилась без мелких газовых пузырей, которые при обычной технологии выплавки часто обнаруживались в прокатных заготовках. Плотность слитков при выплавке стали по новому технологическому режиму повышается, а газовая ликвация и общая пористость уменьшается. Применение новой технологии выплавки позволяет снизить себестоимость основной мартеновской стали и сократить длительность плавки.

## ВОДОРОД И АЗОТ В СЛИТКАХ И ПРОКАТЕ

Азот и водород в стальных слитках и прокате распределяются неравномерно.

Однако в кипящей стали остаточное содержание водорода настолько незначительно (1—2 мл/100 г), что он не может повлиять на какие-либо свойства этой стали. Наблюдаемая разница содержания водорода в различных кристаллических зонах слитков кипящей стали не превышает 0,1—0,3 мл/100 г, т. е. практически водород в кипящей стали распределяется равномерно.

Азот в слитках кипящей стали распределяется аналогично фосфору. Концентрация азота увеличивается по направлению снизу вверх и от периферии к оси слитка [96]. Степень ликвации азота в слитке кипящей стали возрастает с увеличением абсолютной концентрации азота.

При кипении стали в изложницах часть азота и водорода удаляется из металла. При ограничении длительности кипения наряду с уменьшением ликвации серы, фосфора и углерода несколько уменьшается степень неравномерности распределения азота в слитке, но вместе с тем увеличивается среднее содержание азота. На рис. 79 приведены кривые изменения содержания азота в крупных слитках кипящей томасовской стали. Один слиток был отлит в обычную изложницу, а другой — в изложницу бутылочного типа [97]. В слитке, отлитом в бутылочную изложницу, ликвация азота меньше.

В слитках спокойной стали, в отличие от кипящей, имеет место значительная неравномерность распределения водорода как по высоте, так и в поперечном направлении.

Распределение водорода в крупных слитках и поковках из кислой стали характеризуется данными Гобсона и Сайкса [98], приведенными на рис. 80. Сплошная кривая показывает, как изменяется содержание остаточного водорода вдоль оси поковки, изготовленной из 190-т слитка углеродистой стали, а пунктирная кривая — содержание водорода в поперечном сечении поковки хромоникелевой стали, изготовленной из слитка весом 84 т. Пробы отбирали из нижней части слитка на расстоянии, равном  $\frac{1}{5}$  высоты слитка от основания.

Эти данные также показывают нарастание содержания водорода от верха слитка к низу и от края заготовки к центру. В верхней части слитка, соответствующей подрибыльной зоне, содержание водорода также повышенное. У краев заготовки в поперечном сечении имеются участки с повышенным содержанием водорода, что может быть объяснено быстрым замораживанием корковой зоны при кристаллизации металла в изложнице и фиксацией водорода в этих участках.

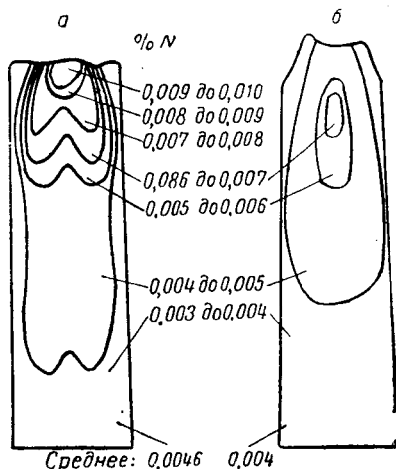


Рис. 79. Ликвация азота в слитках кипящей стали:

а — обычный слиток; б — слиток бутылочной формы

Характер распределения водорода в слитках и отливках зависит от скорости кристаллизации стали. В табл. 42 приведены данные о распределении водорода в слитках углеродистой и хромоникелевой аустенитной сталей при заливке металла в металлическую и песчаную формы. Пробы отбирали от поперечных разрезов слитков толщиной 100—150 мм. Из табл. 42 следует, что чем больше скорость кристаллизации отливок, тем выше степень неравномерности распределения водорода в поперечном сечении.

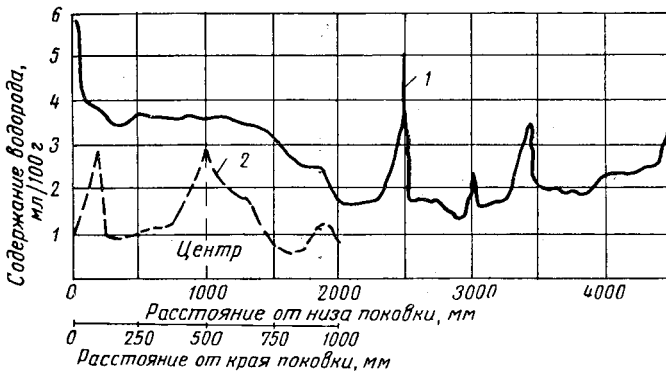


Рис. 80. Распределение водорода в поковках, изготовленных из крупных слитков кислой стали:

1 — поковка из слитка весом 190 т; 2 — поковка из слитка весом 84 т

Таблица 42

Распределение водорода в стальных отливках

Характер кристаллизации отливки	Сечение отливки мм	Содержание водорода, % · 10 <sup>4</sup>			
		в жидкой стали	в центре отливки	на середине радиуса	в корковой зоне
Углеродистая сталь:					
отливка в металлическую форму . . . . .	100	3,4	6,8	1,7	0,7
отливка в песчаную форму . . . . .	150	3,4	2,7	1,1	0,6
Хромоникелевая сталь:					
отливка в песчаную форму . . . . .	100	9,8	9,6	—	8,1

При длительной кристаллизации в песчаной форме часть водорода удаляется из сердцевинных слоев отливки, находящихся

долгое время в жидком состоянии. Этим и объясняется меньшая степень неравномерности распределения водорода в поперечном сечении отливки во втором случае. В хромоникелевой стали разница между содержанием водорода в центре и на периферии незначительная. Это объясняется тем, что при высоком содержании в стали никеля растворимость водорода в твердом металле повышается.

Распределение азота в слитках спокойной углеродистой стали аналогично распределению его в слитках кипящей стали. В легированных сталях азот с различными элементами образует прочные нитриды, которые распределяются в слитке неравномерно. При определении содержания азота в образцах, отобранных из слитков легированных сталей, вследствие местных скоплений нитридов получают ошибки, что не дает возможности установить истинную картину распределения азота.

При кристаллизации растворимость газов в стали снижается и часть их удаляется из изложницы. Основную массу газа, выделяющегося при кристаллизации спокойной стали, составляет водород. С выделением из металла водорода связано образование ликвационных дефектов в слитках (пятнистая ликвация, ликвационный квадрат, точечная ликвация, зональная ликвация).

По мере понижения температуры жидкого металла растворимость газов уменьшается и они постепенно диффундируют из глубинных слоев жидкого металла к верхнему его уровню, где концентрация газов непрерывно убывает. Вследствие резкого падения растворимости газов при переходе металла из жидкого в твердое состояние у фронта растущих кристаллов раствор всегда пересыщен газами (рис. 81).

Если содержание водорода в стали высокое и его снижение путем диффузии на границе фронта кристаллизации затруднено, то возможно образование пузырьков в отдельных точках кри-

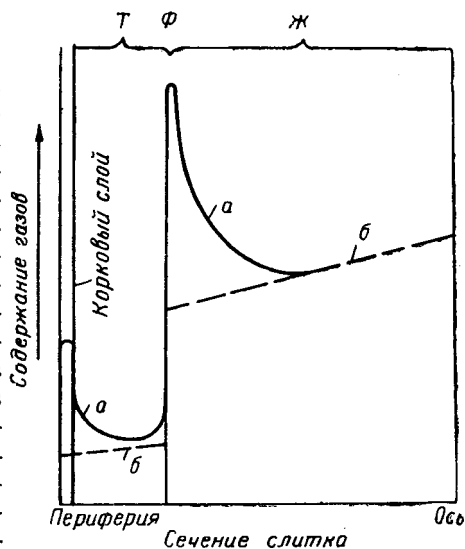


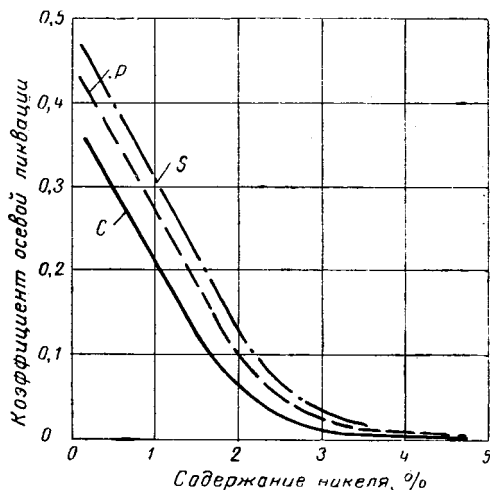
Рис. 81. Схема изменения содержания газов в сечении кристаллизующегося слитка:

*a* — вероятное содержание газов в процессе кристаллизации; *b* — равновесное содержание газов (*T* — твердый металл, *Ж* — жидкий металл; *Ф* — фронт кристаллизации)

сталлизирующегося металла. Образовавшиеся пузырьки всплывают в верхние слои слитков, увлекая за собой ликвирующие к пузырьку углерод и серу. След движения пузырьков в загустевающем металле фиксируется полосами — «волоконками» — ликвата. Количество и выраженность ликвационных дефектов растет с увеличением содержания водорода, разности растворимости водорода в жидком и твердом металле и размеров слитка.

С увеличением содержания никеля в стали ликвация уменьшается [99]. При содержании в стали более 3% Ni зональная ликвация углерода, серы и фосфора в слитках весом 3,6—4,6 т вообще не обнаруживается, что иллюстрируется кривыми коэффициента осевой ликвации (отношение концентрации элемента в осевой зоне к его концентрации в корковом слое в том же сечении слитка), приведенными на рис. 82. При этом также уменьшается пятнистая ликвация. По-видимому, это связано с влиянием никеля на растворимость водорода в твердой стали и на диффузию водорода в жидкой и твердой стали.

Рис. 82. Влияние концентрации никеля на коэффициент осевой ликвации углерода, фосфора и серы в слитке спокойной стали весом 4 т



В процессе охлаждения и последующей горячей механической обработки содержание водорода в прокате постепенно уменьшается благодаря способности водорода диффундировать в твердом металле. Содержание азота при этом остается практически неизменным, так как азот находится в стали главным образом в связанном состоянии в виде нитридов.

Остаточное содержание водорода в прокатных изделиях, прошедших полный цикл обработки, колеблется в пределах 1,5—4,0 мл/100 г; в пробах, отобранных вскоре после выплавки стали, содержание водорода выше. При длительном вылеживании проката содержание водорода в нем получается минимальным.

В прокатных заготовках водород так же, как и в слитке, распределен неравномерно. Концентрация водорода в центральной части заготовок может превышать содержание его в жидкой

стали или в периферийных слоях заготовки в 2—3 раза. Концентрация водорода в центре заготовки зависит от веса слитка, марки стали и условий охлаждения слитка и заготовки. В табл. 43 приводятся данные о неравномерном распределении водорода в заготовках мартеновской и электростали в зависимости от режима охлаждения слитков, из которых получали заготовки.

Таблица 43

Распределение водорода в катаных заготовках  
(сечением  $100 \times 100$  мм)

Сталь	Режим охлаждения слитка	Содержание водорода % · 10 <sup>4</sup>	
		в центре заготовки	в поверхност- ном слое
Мартенов- ская	На воздухе после разливки . . . . .	18,7	3,3
	На воздухе после нагрева в колодце	9,7	1,1
	На воздухе после разливки . . . . .	17,6	2,2
	В воде после нагрева в колодце . .	3,4	2,6
Электро- сталь	В воде после разливки . . . . .	3,8	2,15
	На воздухе после разливки . . . . .	4,0	0,9
	В воде после разливки* . . . . .	3,3	2,4
	В песке после разливки . . . . .	5,0	1,4

\* Сечение заготовки  $125 \times 125$  мм.

Из данных табл. 43 следует, что чем интенсивнее охлаждение слитков, тем меньше неравномерность распределения водорода в заготовках. В слитках, охлажденных на воздухе или в песке, содержание водорода в центре в несколько раз больше, чем на поверхности. В слитках, охлажденных в воде, содержание водорода в центре только на 40% больше, чем на поверхности. Перераспределение водорода между серединными и периферийными слоями заготовок происходит вследствие способности водорода диффундировать в металле.

### ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В СТАЛИ

Водород диффундирует в стали в виде протона, который легко проникает сквозь кристаллическую решетку металла вследствие своего очень малого размера. Ионный радиус протона равен  $0,3 \text{ \AA}$ . Этим обстоятельством объясняется относительно большая скорость диффузии водорода в железе и стали по сравнению с другими элементами. Диффузия водорода в твердом металле

происходит сквозь кристаллические зерна, а не по их границам; этим объясняется отсутствие зависимости скорости диффузии водорода от крупности зерна вторичной кристаллизации.

Скорость диффузии водорода зависит от кристаллического строения металла, его химического состава и температуры.

Коэффициент диффузии водорода в железе выражается следующими уравнениями [100]:

$$\text{в } \alpha\text{-железе } D_{H(\alpha)} = 0,76 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{2300}{1,99T}}$$

$$\text{в } \gamma\text{-железе } D_{H(\gamma)} = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{6000}{1,99T}}$$

Численные значения коэффициентов диффузии водорода в железе ( $\text{см}^2/\text{сек}$ ) при различной температуре приведены в табл. 44. Для сопоставления в табл. 44 приведены также численные значения коэффициентов диффузии азота и углерода в чистом железе. Скорость диффузии водорода в железе во много раз больше скорости диффузии углерода и азота.

Таблица 4

Коэффициенты диффузии водорода, азота и углерода в железе

Температура °C	Водород $\text{см}^2/\text{сек}$	Азот $\text{см}^2/\text{сек}$	Углерод $\text{см}^2/\text{сек}$
20	$0,15 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-17}$	$2,0 \cdot 10^{-17}$
100	$0,35 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-14}$	$3,3 \cdot 10^{-14}$
300	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$4,3 \cdot 10^{-10}$
500	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$
700	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$
950( $\alpha$ )	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
950( $\gamma$ )	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$0,65 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
1500( $\gamma$ )	$4,0 \cdot 10^{-4}$	—	—
1500( $\delta$ )	$5,0 \cdot 10^{-4}$	—	—

В гранцентрированной кубической решетке ( $\gamma$ -железо) скорость диффузии водорода, а также азота и углерода меньше, чем в объемноцентрированной кубической решетке ( $\alpha$ -железо). Это обстоятельство имеет важное значение при выборе температуры термической обработки проката и поковок с целью удаления водорода (водородный отжиг). С повышением температуры скорость диффузии водорода в железе увеличивается, если при этом не происходит структурных превращений в металле.

Отношение коэффициентов диффузии водорода, азота и углерода в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -железе при  $950^\circ$   $\frac{D_{950(\alpha)}}{D_{950(\gamma)}}$  равны соответственно 2,8; 50; 40.

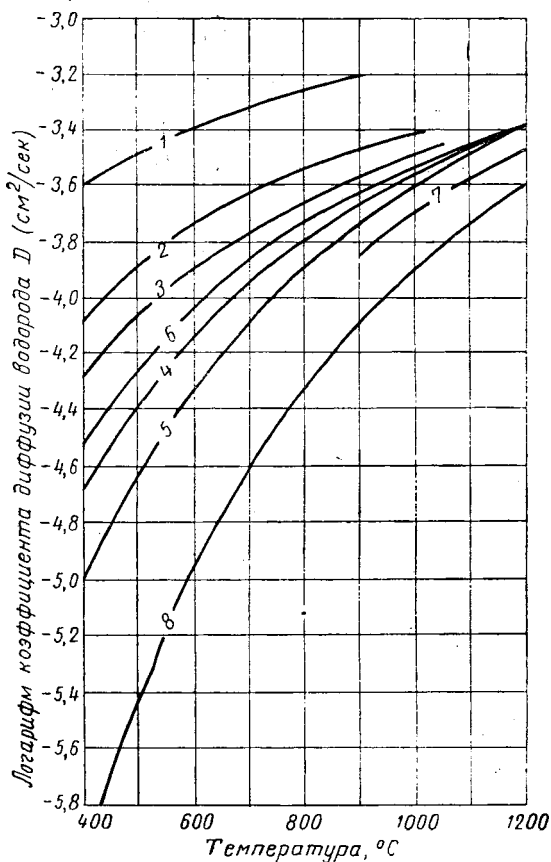


Рис. 83. Кривые изменения коэффициента диффузии водорода в твердом железе и в сплавах железа с кремнием, никелем и хромом:

1 —  $\text{Fe}_\alpha$  чистое; 2 —  $\text{Fe}_\alpha + 1,06\%$  Si; 3 —  $\text{Fe}_\alpha + 1,85\%$  Si;  
 4 —  $\text{Fe}_\alpha + 3,11\%$  Si; 5 —  $\text{Fe}_\alpha + 4,33\%$  Si; 6 —  $\text{Fe}_\alpha + 27,45\%$  Si;  
 7 —  $\text{Fe}_\gamma$  чистое; 8 —  $\text{Fe}_\gamma + 18\%$  Cr и  $8,9\%$  Ni

Добавление к железу различных примесей изменяет скорость диффузии водорода. На рис. 83 приведены кривые изменения коэффициента водорода в твердом железе и сплавах железа с кремнием и железа с хромом и никелем в зависимости от температуры

ры, кристаллической структуры и степени легированности сплавов [101]. Из этих данных следует, что коэффициент диффузии водорода для сплава железа с 4,3% Si с изменением температуры меняется согласно уравнению:

$$D_{H(a)} = 1,15 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{9950}{1,99T}};$$

для сплава железа с 18% Сг и 8,9% Ni аналогично

$$D_{H(\tau)} = 2,6 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{13450}{1,99T}}.$$

С повышением содержания углерода в железоуглеродистых сплавах коэффициент диффузии водорода, по данным Чуйко [102], уменьшается. По данным Балезина и Соловьева [103], коэффициент диффузии водорода через пластины листовой стали при травлении поверхности металла кислотой возрастает с повышением содержания углерода до 0,9%, а затем вновь снижается. Это объясняется тем, что пропорционально увеличению содержания углерода в стали увеличивается количество перлита в структуре, что облегчает диффузию водорода. С возрастанием содержания углерода выше 0,9% в заэвтектидной стали появляется структурно свободный цементит, замедляющий, по-видимому, диффузию водорода.

Надежных экспериментальных значений коэффициента диффузии водорода в жидкой стали нет; ориентировочно можно принять 0,025 см<sup>2</sup>/сек. [5].

Приведенные значения коэффициентов диффузии могут быть использованы при подборе режимов термической обработки стали с целью удаления водорода. Известно, что водород выделяется из стали даже при комнатной температуре, но этот процесс протекает очень медленно. На практике, как указывалось выше, применяют отжиг при 650—680° или замедленное охлаждение изделий в неотпливаемых колодцах. Для того чтобы флокены не образовывались, содержание водорода в стали должно быть меньше 2—3 мл/100 г. Обычно содержание водорода в стали составляет 6—7 мл/100 г. Для снижения содержания водорода до безопасных пределов требуется определенное время.

Используя математический аппарат, применяющийся для расчетов нестационарного диффузионного процесса, можно с достаточной точностью определить время, необходимое для снижения содержания водорода до задаваемых пределов [100, 102]. При одинаковых начальных и конечных содержаниях водорода время термической обработки изделий (длительность диффузии водорода) пропорционально квадрату поперечного размера заготовки. Замедленное охлаждение проката и поковок, применяемое на за-

водах, способствует значительному понижению содержания водорода только в тонких сечениях (до 100 мм). Из заготовок большего сечения (300—400 мм) удаление водорода происходит очень медленно и требует чрезвычайно длительного изотермического отжига. При изготовлении крупных поковок и отливок нужно стремиться понизить содержание водорода в стали до безопасных пределов в процессе ее выплавки и разливки.

Для снижения содержания газов в различных сплавах и сталях широко используют вакуум. Существуют разнообразные типы вакуумных печей для выплавки жидкого металла, а также несколько видов вакуумных камер и устройств для обработки стали и сплавов после выплавки их в обычных плавильных агрегатах. Описание вакуумных плавильных печей и вакуумных камер для обработки жидкого металла в ковшах можно найти в специальной литературе [104, 105, 106].

---

### III. ЛЕГИРОВАНИЕ СТАЛИ

#### ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА СВОЙСТВА СТАЛИ

Стали по химическому составу можно разделить на углеродистые и легированные. Сталь называют легированной, если в ней заданным составом обусловлено содержание элементов, отсутствующих в обычной углеродистой стали, в значительных количествах или имеется повышенное против допускаемого в углеродистой стали содержание кремния и марганца.

В состав обычной углеродистой стали входят следующие элементы: С, Si, Mn, Al, S, P, O, H и N. Содержание углерода обуславливает марку и свойства углеродистой стали. Кремний, марганец и алюминий вводят в эту сталь в незначительных количествах, главным образом для ее раскисления. Марганец и кремний обеспечивают также заданные механические свойства стали. Остальные перечисленные элементы попадают в готовую сталь из шихтовых материалов или из печных газов и являются вредными примесями. Кроме указанных элементов, в углеродистой стали всегда содержатся незначительные количества хрома, никеля, меди и молибдена, вносимых шихтой. В углеродистой стали, выплавленной на машиностроительных заводах или заводах, производящих в большом количестве легированные стали, содержание этих элементов выше.

Наиболее распространенными легирующими элементами являются Cr, Mn, Ni, Si, W, Mo, V, Ti, Cu, Co, Al, B, Nb, Zr, N, As, S, P. В современной практике особенно часто сталь легируют первыми восемью элементами. Ниже кратко излагается влияние различных элементов на свойства стали.

Углерод содержится в стали всех марок в количестве от 0,02 до 1,5%. С увеличением содержания углерода повышается твердость и прочность и понижается пластичность стали. Увеличение содержания углерода на каждую 0,1% в пределах до 0,85% С повышает предел текучести на 2,8 кг/мм<sup>2</sup>, предел прочности на 6,5 кг/мм<sup>2</sup>, снижает удлинение на 4,3% и сжатие поперечного сечения на 7,3%. При увеличении содержания углерода сверх 0,85% его влияние на механические свойства стали проявляется в меньшей степени. Углерод увеличивает режущую спо-

способность стали, повышает электросопротивление, коэрцитивную силу, несколько уменьшает плотность стали. Углерод понижает температуру плавления стали примерно на  $75^\circ$  на каждый процент углерода. В условиях сталеплавильного процесса углерод является раскислителем и определяет содержание кислорода, растворенного в жидкой стали. В твердой стали углерод образует с железом различные структурные составляющие, что определяет свойства стали и является основой для ее последующей термической обработки.

Марганец содержится во всех сортах стали, играя роль раскислителя или легирующего элемента. Марганец в виде ферромарганца широко используют в сталеплавильных процессах. Марганец облегчает горячую обработку стали давлением, образуя тугоплавкие соединения с серой и кислородом. Остаточное количество марганца ( $0,25$ — $1,0\%$ ), растворяясь в феррите и частично образуя карбиды, оказывает полезное влияние на механические свойства стали. В этих пределах марганец улучшает прокаливаемость стали, повышает предел текучести металла и почти не влияет на удлинение. В конструкционные легированные стали вводят до  $1,8$  Мп. Марганец является аустенитообразующим элементом. Высокоуглеродистая сталь с  $13\%$  Мп имеет в закаленном состоянии аустенитную структуру и хорошо сопротивляется истиранию при ударной нагрузке.

Кремний, являющийся более сильным раскислителем, чем марганец, вводят в сталь для раскисления в небольших количествах ( $0,2$ — $0,4\%$ ). При содержании более  $0,8\%$  кремний является уже легирующим элементом. В количествах около  $1\%$  кремний повышает предел прочности и предел текучести стали, не снижая заметно вязкости металла. Поэтому углеродистую сталь с указанным содержанием кремния применяют для изготовления ресор и пружин. Кремнемарганцовистые стали с содержанием кремния и марганца в пределах  $1$ — $1,3\%$  служат заменителями хромоникелевой стали. Кремний повышает магнитную проницаемость и электросопротивление, понижает потери на гистерезис; поэтому электротехнические стали содержат кремний ( $1,5$ — $2\%$  в динамной стали, до  $4\%$  — в трансформаторной). Кремний, являясь ферритообразующим элементом, повышает кислотостойкость металла. Сплав с содержанием до  $14\%$  Si (термосилид) применяется для кислотоупорного литья.

Алюминий — энергичный раскислитель. В сталь для раскисления и регулирования размера первичного зерна аустенита обычно вводят не более  $0,2\%$  Al. Алюминий предотвращает старение стали и повышает ее пластические свойства. В хромомолибденовые и хромистые стали, предназначенные для азотирования, вводят  $0,7$ — $1,2\%$  Al.

Сера в обычных сортах стали содержится в количестве 0,01—0,05% и почти полностью находится в виде неметаллических включений. Сера вызывает красноломкость стали, понижает механические свойства, увеличивает склонность стали к ржавлению и истиранию, снижает способность стали к глубокой вытяжке (штамповке). При более высоком содержании сера облегчает обрабатываемость стали на станках, поэтому в специальные сорта стали вводят 0,1—0,3% S (автоматная сталь).

Фосфор в стали обычно присутствует в количестве 0,02—0,1%. Фосфор вызывает хладноломкость стали. В средне- и высокоуглеродистых сталях это явление проявляется при более низких содержаниях фосфора, чем в низкоуглеродистых. В сталях, работающих только при повышенных температурах, допускается более высокое содержание фосфора. В гаечную и болтовую сталь для улучшения обрабатываемости вводят около 0,1% P. Фосфор повышает коррозионную стойкость стали и препятствует слипанию тонких листов при прокатке листового железа.

Хром является одним из наиболее распространенных легирующих элементов. Для легирования хром используется как самостоятельно, так и в комплексе с другими элементами. Содержание хрома в легированной стали колеблется от 0,5 до 30%. Хром является ферритообразующим элементом. Присадка хрома ведет к расширению температурного интервала затвердевания металла. При содержании 1,5% Cr увеличивает твердость и прочность стали, не снижая ее пластичности. Для улучшения механических свойств стали хром вводят в количестве около 1%. Хром повышает прочность стали при высоких температурах и увеличивает сопротивление окислению. Сталь, содержащая около 5% Cr, является теплостойкой. В кислотоупорной стали содержание хрома составляет 17—20%. Жаропрочные стали содержат 23—28% Cr. Хром увеличивает прокаливаемость стали и несколько уменьшает склонность к перегреву, увеличивает сопротивление стали истиранию; в количестве 0,15—0,3% предотвращает слипание тонких листов кипящей стали при прокатке пакетами.

Никель применяют для легирования стали в концентрации от 1 до 25%. Никель повышает прочность и особенно ударную вязкость стали. Никель является аустенитообразующим элементом. В кислотоупорную сталь вводят 8—12% Ni, в окалиностойкую сталь — 18—20% Ni. В этих сталях никель служит стабилизатором аустенитного состояния как при высоких, так и при низких температурах. Никель несколько повышает сопротивление окислению и мало влияет на прочность стали при высоких температурах; увеличивает прокаливаемость. В больших количествах никель применяют для производства сплавов, предназначенных для изготовления нагревательных элементов (нихромы). Ни-

кель — дорогой металл, поэтому постоянно ведут работы по изысканию сталей и сплавов, в которых никель был бы заменен другими элементами.

Молибден для легирования стали вводят в количестве от 0,2 до 5%. Молибден до 0,6% увеличивает прочность и твердость стали, а также пластические свойства. Молибден сильно увеличивает прокаливаемость стали и обладает свойством устранять отпускную хрупкость. В конструкционной стали содержится 0,2—0,4% Мо. Молибден повышает прочность стали при высоких температурах и поэтому его вводят в теплостойкие и жаропрочные стали. В жаропрочных сталях обычно содержится 2—5% Мо. Некоторые жаропрочные сплавы содержат более 5% Мо; в теплостойких сталях—0,4—0,6% Мо. Молибден очень дорогой и дефицитный металл, поэтому ведут большое количество исследований работ с целью замены молибдена в стали другими элементами.

Вольфрам применяют в сталях, работающих при высокой температуре и больших ударных нагрузках. В быстрорежущую инструментальную сталь вводят 8,5 и 18% W, в штамповые и инструментальные стали — 1—8% W, в жароупорные стали — 2—3% W. Вольфрам — карбидообразующий элемент, поэтому сталь, содержащая вольфрам, обладает большой прочностью и твердостью. Стоимость вольфрама очень высока, поэтому его применяют только для некоторых сталей.

Ванадий — карбидообразующий элемент, сильно измельчает зерно аустенита, повышает прочность и увеличивает вязкость. Сталь, содержащая ванадий, хорошо сопротивляется ударным нагрузкам. Конструкционная сталь содержит 0,15—0,4% V, а быстрорежущая инструментальная сталь — 1—2% V. Ванадий — дефицитный металл. При переработке железных руд, содержащих ванадий, он окисляется и переходит в шлак, который специально перерабатывают с целью извлечения ванадия.

Титан — сильно карбидообразующий элемент. На механические свойства стали влияет слабо; несколько повышает удлинение (конструкционные стали); сильно измельчает зерно аустенита, в малых количествах увеличивает, а в больших количествах уменьшает прокаливаемость. 0,4—0,7% Ti вводят в кислотоупорную сталь для связывания углерода в прочные карбиды, в результате чего уменьшается склонность этой стали к межкристаллитной коррозии. Конструкционные стали содержат 0,1—0,15% Ti. Титан вводят в сталь, предназначенную для электросварки с целью ликвидации самозакаливаемости.

Никобий — сильно карбидообразующий элемент. Повышает прочность и твердость низколегированной стали, а также заметно увеличивает сопротивление стали окислению при высокой

температуре. Ниобий присаживают в нержавеющую сталь для устранения склонности к межкристаллитной коррозии.

Медь повышает прочность феррита, а в количестве до 0,5% увеличивает пластичность стали в холодном состоянии. В количестве 0,2% повышает сопротивляемость стали атмосферной коррозии. Это действие меди увеличивается в присутствии фосфора. Медь вводят в сталь, предназначенную для изготовления корпусов кораблей, так как медь препятствует прилипанию водорослей и ракушек на подводную часть судна; кроме того, медь повышает предел текучести этих сталей. При содержании меди выше 0,3% в стали образуются участки эвтектического сплава, богатого медью и обладающего низкой температурой плавления. Этот сплав отлагается по границам зерен и вызывает красноточность металла при ковке и прокатке.

Бор в количестве 0,002—0,004% вводят в конструкционную сталь, предназначенную для термической обработки, с целью увеличения прокаливаемости. Влияние 0,002% В на увеличение прокаливаемости эквивалентно 0,2% Мо или 1% Ni. Количество марок стали, содержащих бор, с каждым годом возрастает.

Кобальт — дорогой металл. Быстрорежущая сталь, содержащая кобальт, остается очень твердой при высокой температуре (режущая кромка инструмента сохраняет свои свойства даже при температуре красного каления). Магнитотвердые сплавы (алнико) содержат до 24% Со. Кобальт повышает стойкость стали против окисления при высокой температуре, поэтому входит в состав сталей, из которых изготовляют лопатки турбин, выхлопные клапаны двигателей внутреннего сгорания и др. Содержание кобальта в промышленных сплавах доходит до 55%.

Цирконий влияет на свойства стали подобно алюминию, но вследствие большой стоимости применение его нецелесообразно. Цирконий улучшает свойства стали при низких температурах.

Свинец в количестве до 0,25% вводят в некоторые стали для облегчения обработки резанием. На механические свойства стали влияет очень мало. Свинец совершенно не растворяется в жидкой стали. Присадку свинца производят в изложницы. С металлом свинец образует эмульсию, а часть его испаряется при взаимодействии со сталью. Пары окислов свинца ядовиты, поэтому необходимо принимать меры к улавливанию его окислов.

Цинк применяют как покрытие тонколистовой стали для защиты ее от ржавления. В жидкую сталь не может быть введен, так как испаряется при температурах сталеварения.

Олово не применяют в качестве легирующего элемента, а используют как покрытие очень тонкой жести (белая жесь). В сталь олово попадает из шихты. Олово в количестве 0,06% вызывает хрупкость при температурахковки и прокатки (красноточность).

В количестве до 0,1% олово не оказывает влияния на механические свойства стали, однако в стали, предназначенной для глубокой вытяжки, содержание Sn не должно превышать 0,02—0,03%.

Мышьяк попадает в сталь из железных руд. Особенно много мышьяка содержится в стали, выплавляемой из чугуна, полученного из руд Керченского месторождения. Мышьяк в стали не является вредной примесью, и его действие похоже на действие не фосфора, как принято считать, а углерода, только в значительно меньшей степени. При содержании до 0,1% мышьяк повышает предел прочности и предел упругости стали (на каждую 0,01% увеличения содержания мышьяка — 0,4 кг/мм<sup>2</sup>). При этом пластичность и ударная вязкость снижаются незначительно. До 0,25% мышьяк не изменяет свариваемость стали. Мышьяк при затвердевании ликвирует подобно сере и фосфору. Присадка мышьяка несколько повышает сопротивляемость стали атмосферной коррозии.

Церий и лантан применяют в качестве модификаторов различных сталей. Одновременно они являются десульфураторами и дегазаторами стали. В металл вводят их в виде смеси редкоземельных элементов (мишметалл) или их окислов. Присадка в высоколегированную сталь X23H18 0,1—0,2% Се способствует измельчению литой структуры металла и улучшению ковкости и прокатываемости слитков [107]. Присадка в жидкую раскисленную сталь 40H 0,05—0,1% сплава редкоземельных металлов ослабляет внеосевую зональную неоднородность слитков и отливок; присадка 0,15—0,2% сплава практически предотвращает образование усов в этой стали [108].

Редкоземельные элементы не влияют на механические свойства ковальной стали X23H18 при высокой температуре, но улучшают свойства углеродистой стали. Мишметалл и смесь окислов редкоземельных элементов вводят в ковш во время выпуска.

Другие элементы периодической системы в виде примесей также могут присутствовать в стали, однако их содержание настолько ничтожно, что они не оказывают какого-либо заметного влияния на свойства металла. Интересно отметить, что даже в состав технического чистого железа входит около двадцати различных элементов, хотя их общее содержание не превышает 0,25% [109].

Температуры плавления железных сплавов при добавлении легирующих элементов снижаются. В табл. 45 приведены данные о понижении температуры плавления растворов железа некоторыми элементами.

Высоколегированная сталь, содержащая 50% легирующих примесей, имеет температуру ликвидуса почти на 100° ниже, чем малоуглеродистая обычная сталь. Процесс разлива такой стали

Таблица 45

Понижение температуры плавления растворов железа при добавлении  
1% элемента

Элемент	Понижение температуры °С	Элемент	Понижение температуры °С
Углерод . . . . .	73	Титан . . . . .	20
Кислород* . . . . .	60	Хром . . . . .	1
Сера . . . . .	30	Молибден . . . . .	3
Марганец . . . . .	3	Вольфрам . . . . .	1
Кремний . . . . .	12	Алюминий . . . . .	3
Фосфор . . . . .	30	Ванадий . . . . .	2
Медь . . . . .	7	Кобальт . . . . .	1,5
Никель . . . . .	3,5		

\* Предел растворимости 0,17%; максимальное понижение 10°.

по формам или в слитки во многом отличается от разливки обычных сталей.

При добавлении легирующих элементов изменяется жидкотекучесть и поверхностное натяжение жидкой стали вследствие непосредственного влияния этих элементов, а также вследствие образования соединений этих элементов с кислородом и азотом. Например, при введении титана, алюминия, хрома жидкотекучесть металла снижается, так как при раскислении титаном образуется большое количество нитридов и окислов титана. Такое же явление наблюдается при легировании стали алюминием. Хромистая сталь получается густой вследствие образования твердых частичек хромита железа. Марганцовистые и кремнистые стали, а также стали, содержащие молибден, вольфрам, никель, разливаются хорошо вследствие высокой жидкотекучести.

### СОРТАМЕНТ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Чрезвычайное разнообразие легированных сталей требует их подразделения на классы по тем или иным признакам. В СССР на все марки стали имеются специальные ГОСТы [110]. Кроме известного деления по химическому составу и по способу выплавки, легированная сталь классифицируется по следующим признакам [111]:

- 1) по структуре, полученной при ускоренном охлаждении стали на воздухе;
- 2) по структуре, полученной при медленном охлаждении стали (в равновесном состоянии);
- 3) по назначению, т. е. применению стали в реальных условиях эксплуатации.

По поведению во время затвердевания сталь подразделяется на спокойную, кипящую и полуспокойную.

Классификация по структуре, получаемой при охлаждении на воздухе, основывается на увеличении закаливаемости сталей по мере повышения в них содержания легирующих элементов. В соответствии с этой классификацией все легированные стали делятся на пять классов: перлитный, мартенситный, аустенитный, ферритный, карбидный. Эта классификация имеет большое значение для выбора рациональной технологии горячей механической и термической обработки. Структура стали определяет ее физико-механические свойства и обуславливает выбор данной марки стали для работы в тех или иных условиях.

Классификация легированных сталей по структуре, получаемой после медленного охлаждения (в равновесном состоянии), предусматривает разделение на четыре класса: доэвтектоидный, заэвтектоидный, ледебуритный и ферритный.

Классификация по назначению основывается на применении стали и предусматривает разделение на три группы:

1) конструкционная сталь, применяемая для изготовления деталей машин и механизмов, а также различных металлических конструкций;

2) инструментальная сталь, применяемая для изготовления высококачественного режущего, ударно-штампового и мерительного инструментов;

3) сталь с особыми физическими и химическими свойствами и в связи с этим имеющая особое специальное назначение в каждом отдельном случае.

Конструкционная сталь в подавляющем большинстве случаев относится к перлитному классу; сталь с особыми свойствами — к аустенитному или ферритному классу; инструментальная сталь — обычно к карбидному классу.

Для маркировки легированной конструкционной стали в СССР принята установленная ГОСТом буквенно-цифровая система, по которой содержащиеся в стали легирующие элементы обозначаются русскими буквами: Х — Cr, Н — Ni, М — Mo, Т — Ti, К — Co, В — W, Г — Mn, С — Si, Ф — V, Ю — Al, Д — Cu, Б — Nb; Р — В; количественное содержание углерода и легирующих элементов обозначается цифрами.

Первые две цифры в маркировке легированной стали по ГОСТ соответствуют среднему содержанию углерода в сотых долях процента. Содержание легирующих элементов, если оно превышает 1,5%, отмечается следующей за буквой элемента цифрой, величина которой указывает содержание элемента в стали в процентах. Цифра не ставится, если содержание элемента близко или меньше 1,5%.

Конструкционная сталь может быть как углеродистой, так и легированной.

Конструкционную углеродистую качественную сталь выплавляют в мартеновских и электрических печах.

Состав конструкционной углеродистой стали обуславливается ГОСТ 1050—57. Углеродистую сталь с низким содержанием углерода (до 0,1%) производят как спокойной, так и кипящей, а с более высоким содержанием углерода — спокойной. Примерные составы углеродистой конструкционной стали приведены в табл. 46.

Таблица 46

Состав конструкционной углеродистой стали

Марка стали	Химический состав, %					
	C	Mn	Si	S	P	Cr
				не более		
<i>Сталь с обычным содержанием марганца</i>						
08кп	0,05—0,12	0,25—0,5	До 0,03	0,04	0,04	0,15
10	0,07—0,15	0,35—0,65	0,17—0,37	0,045	0,04	0,15
30	0,27—0,35	0,5—0,8	0,17—0,37	0,045	0,04	0,3
50	0,47—0,55	0,5—0,8	0,17—0,37	0,045	0,04	0,3
<i>Сталь с повышенным содержанием марганца</i>						
15Г	0,12—0,2	0,7—1,0	0,17—0,37	0,045	0,04	0,3
40Г	0,35—0,45	0,7—1,0	0,17—0,37	0,045	0,04	0,3
30Г2	0,25—0,35	1,4—1,8	0,17—0,37	0,045	0,04	0,3

Конструкционную легированную качественную и высококачественную сталь выплавляют в электрических и мартеновских печах. В зависимости от химического состава и механических свойств сталь подразделяется на качественную и высококачественную, причем высококачественные стали, более чистые по сравнению с качественными в отношении серы и фосфора, обозначаются маркой с индексом А.

В соответствии с ГОСТом содержание в качественной стали как серы, так и фосфора, должно быть не более 0,04%; в высококачественной стали содержание серы не должно превышать 0,03%, а фосфора — 0,035%. Однако указанные пределы не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к металлу, и поэтому содержание серы и фосфора в качественной стали должно быть ограничено 0,02% для каждого элемента.

## Конструкционные легированные стали

Группа стали	Марка стали	Химический состав, %						
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	другие элементы
<i>Качественная сталь</i>								
Хромистая . . . . .	40X	0,35—0,4	0,17—0,37	0,5—0,8	0,8—1,1	≤0,4	—	—
Хромомолибденовая . . . .	12XM	≤0,16	0,17—0,37	0,4—0,7	0,8—1,1	≤0,3	0,4—0,55	—
Хромокремнистая . . . . .	40XC	0,37—0,45	1,2—1,6	0,3—0,6	1,3—1,6	≤0,4	—	—
Хромомарганцевая . . . . .	20XГ	0,15—0,25	0,17—0,37	0,9—1,2	0,9—1,2	≤0,4	—	—
Хромомарганцевая с титаном . . . . .	18XГТ	0,16—0,24	0,17—0,37	0,8—1,1	1,0—1,3	≤0,4	—	0,08—0,1 Ti
Хромокремнемарганцевая	30XГС	0,25—0,35	0,9—1,2	0,8—1,1	0,8—1,1	≤0,4	—	—
Хромоникелевая . . . . .	40XН	0,35—0,45	0,17—0,37	0,3—0,8	0,45—0,75	1,0—1,5	—	—
	12XН3	≤0,17	0,17—0,37	0,3—0,6	0,6—0,9	2,75—3,25	—	—
	12XН4	≤0,17	0,17—0,37	0,3—0,6	1,25—1,75	3,75—3,75	—	—
<i>Высококачественная сталь</i>								
Хромомолибденоалюминиевая . . . . .	38XMЮА	0,35—0,42	0,17—0,37	0,3—0,6	1,35—1,65	≤0,4	0,15—0,25	0,7—1,0 Al
Хромоникельвольфрамовая . . . . .	18XНВА	0,14—0,21	0,17—0,37	0,25—0,55	1,35—1,65	4,0—4,4	—	0,8—1,2 W
Хромоникельмолибденовая . . . . .	40XНМА	0,36—0,44	0,17—0,37	0,5—0,8	0,6—0,9	1,25—1,75	0,15—0,25	—
	33XНЗМА	0,29—0,37	0,17—0,37	0,5—0,8	0,8—1,1	2,5—3,0	0,2—0,3	—
Хромоникельмолибденованадиевая . . . . .	45XНМФА	0,42—0,5	0,17—0,37	0,5—0,8	0,8—1,1	1,3—1,8	0,2—0,3	0,1—0,2 V

Содержание остаточной меди должно быть не более 0,3% в качественной и 0,25% в высококачественной сталях. Химический состав конструкционной легированной стали обусловлен ГОСТ 4543—57.

В табл. 47 приведен состав некоторых качественных и высококачественных конструкционных легированных сталей.

Высококачественная сталь имеет более суженные пределы содержания углерода, чем качественная. В технически обоснованных случаях поставляется отборная сталь с разностью между верхним и нижним пределами содержания углерода всего 0,05%.

Легированные качественная и высококачественная стали широко применяются в народном хозяйстве для изготовления деталей автомобилей, самолетов, дорожных и строительных машин и станков и т. д.

Для изготовления подшипников качения применяется шарикоподшипниковая сталь, которую выплавляют в основных электрических или кислых мартеновских печах и поставляют потребителям в виде горячекатаных и холоднотянутых прутков, штанг и полос.

Состав шарикоподшипниковой стали марки ШХ15: 0,95—1,1% С; 0,2—0,4% Мп; 0,15—0,35% Si; 1,3—1,65% Cr;  $\leq 0,02\%$  S;  $\leq 0,027\%$  P.

К группе легированных качественных сталей относится автоматная сталь, выплавляемая в мартеновских печах и конвертерах. Горячекатаная и холоднотянутая автоматная сталь круглого, квадратного и шестигранного сечений имеет широкое применение при изготовлении деталей на высокоскоростных винторезных станках и автоматах. ГОСТ 1414—54 для автоматной стали составлен неправильно, так как предусматривает раскисление алюминием и кремнием. Присутствие кремния и алюминия вызывает образование алюмосиликатных включений, что ухудшает обрабатываемость автоматной стали на станках, поэтому не рекомендуется раскислять ее кремнием и алюминием. Примерный состав автоматной стали должен быть следующим [112]: 0,10—0,13% С; 0,9% Мп; 0,22% S; 0,08% P (без кремния и алюминия).

Особую группу качественных сталей составляют рессорно-пружинная качественная и высококачественная стали. Углеродистые и легированные рессорно-пружинные стали изготавливают в мартеновских печах. Высококачественные стали, более чистые по содержанию серы и фосфора, выплавляют в электропечах. Рессорно-пружинная сталь поставляется в виде прямоугольных двояковыгнутых желобчатых, трапециевидных полос и круглых и квадратных прутков.

Химический состав некоторых сталей этой группы (по ГОСТ 2052—53) приведен в табл. 48.

Таблица 48

## Рессорно-пружинная сталь

Группа стали	Марка стали	Химический состав, %					
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Другие элементы
Кремнистая . . . . .	55С2	0,52— 0,6	1,5— 2,0	0,6— 0,9	0,3	0,4	—
Хромокремневанадиевая . . . . .	60С2ФА	0,56— 0,64	1,4— 1,8	0,4— 0,7	0,9— 1,2	0,4	0,1—0,2V
Вольфрамокремнистая	65С2ВА	0,61— 0,69	1,5— 2,0	0,7— 1,0	0,3	0,4	0,8—1,2W
Никелькремнистая . .	60С2Н2А	0,56— 0,64	1,4— 1,8	0,4— 0,7	0,3	1,4— 1,7	—
Кремнемарганцовистая . . . . .	60СГ	0,55— 0,65	1,3— 1,8	0,8— 1,0	0,3	0,4	—

Содержание в стали остаточной меди не превышает 0,25%. По особому заказу поставляется отборная сталь с суженными до 0,05% пределами содержания углерода, с пониженными пределами содержания серы и фосфора.

Следующую большую группу качественных сталей составляют инструментальные стали, к которым относятся обычно стали, предназначенные для изготовления режущего и мерительного инструментов и штампов. В зависимости от химического состава инструментальная сталь разделяется на следующие три группы: 1) углеродистая, 2) легированная, 3) быстрорежущая. Углеродистую и легированную инструментальные стали применяют для изготовления режущего и измерительного инструментов и штампов. Быстрорежущая инструментальная сталь идет на изготовление режущего инструмента, работающего при высоких скоростях резания, с большим сопротивлением износу.

Углеродистую инструментальную сталь выплавляют в основных и кислых мартеновских и электрических печах. В зависимости от химического состава сталь подразделяется на качественную и высококачественную, более чистую по сравнению с качественной в отношении серы и фосфора. Марки углеродистой инструментальной стали с обычным и повышенным содержанием марганца изготавливаются в соответствии с ГОСТ 1435—54. В качественной стали допускаются остаточные примеси не более 0,2% Cr, не более 0,25% Ni, не более 0,25% Cu,

а в высококачественной — не более 0,15% Cr, не более 0,2% Ni и Cu. В табл. 49 приведен состав некоторых марок качественной углеродистой инструментальной стали.

Таблица 49

## Качественная углеродистая инструментальная сталь

Марка стали	Химический состав, %				
	C	Mn	Si	S	P
				не более	
У7	0,65—0,74	0,2—0,4	0,15—0,35	0,03	0,035
У10	0,95—1,04	0,15—0,35	0,15—0,35	0,03	0,035
У12	1,15—1,24	0,15—0,35	0,15—0,35	0,03	0,035

Сталь каждой марки имеет особые свойства и предназначена для изготовления определенных инструментов, работающих в тех или иных условиях.

Быстрорежущую инструментальную сталь выплавляют в основных дуговых печах. В СССР стандартизированы две марки быстрорежущей инструментальной стали: P18 и P9. Химический состав стали P18 (по ГОСТ 5952—51) приведен в табл. 50.

Таблица 50

## Быстрорежущая инструментальная сталь

Марка стали	Химический состав, %									
	C	Mn	Si	Cr	W	V	Mo	Ni	S	P
							не более			
P18	0,7—0,8	0,4	0,4	3,8—4,4	17,5—19,0	1,0—1,4	0,3	0,4	0,03	0,03

Если в стали содержится 0,3% Mo и более, то содержание вольфрама в ней снижают против указанного в таблице из расчета, что 1% Mo заменяет 2% W; к марке стали в этом случае добавляется буква М (P18M или P9M).

Содержание молибдена допускается в стали марки P18M в пределах 0,3—1,0%, а в стали марки P9M — 0,3—0,6%.

Легированные инструментальные стали выплавляют в мартеновских и дуговых печах. Некоторые марки стали этой группы в соответствии с ГОСТ 5950—51 приведены в табл. 51.

Легированная инструментальная сталь имеет широкое применение в народном хозяйстве. Из сталей перечисленных марок изготавливают всевозможные штампы, режущий и мерительный

инструменты, валки холодной прокатки, различные матрицы и пуансоны, пневматические зубила и т. д. Ни одно машиностроительное, горное, нефтяное, металлургическое или деревообрабатывающее производство не обходится без легированной инструментальной стали.

Особое место в народном хозяйстве занимают специальные высоколегированные стали, к которым в первую очередь следует отнести высококачественные нержавеющие, жаропрочные стали и сплавы с высоким омическим сопротивлением. Эти стали и сплавы в зависимости от их назначения и применения в промышленности в соответствии с ГОСТом 5632—51 делятся на три группы:

- 1) нержавеющая и кислотостойкая сталь;
- 2) окалиностойкая и жаропрочная сталь;
- 3) сплавы с высоким омическим сопротивлением.

К нержавеющим относятся стали марок 1X13, 2X13, 3X13, 4X13, X14, X18. Эти стали противостоят атмосферной коррозии.

Кислотостойкая сталь обладает высокой сопротивляемостью коррозии в условиях воздействия на нее различных агрессивных сред. К кислотостойким сталям относятся стали марок X17, X25, X28, X17H2, OX18H9, 1X18H9, 2X18H9, 1X18H9T, X18H11B, X13H4Г9, X18H12M2T, X18H12M3T. Кислотостойкая хромоникелевая сталь марок 1X18H9T и X18H9B с присадкой титана и ниобия не подвержена интеркристаллитной коррозии, поэтому ее рекомендуется применять для изготовления оборудования и конструкций, которые после сварки не могут быть термически обработаны.

Окалиностойкие и жаропрочные стали применяются в тех случаях, когда от готовых изделий требуется высокая стойкость против окалинообразования (газовой коррозии) и достаточная прочность при высоких температурах. К окалиностойким относятся стали следующих марок:

до 850—900°—X6C, X9C2, X12ЮС

до 1000—1100°—X25, X28, X25C3H, X25T, X23H13, X23H18, X20H14C2, X25H20C2, X1825C2.

Стали X6C, X9C2, X12ЮС, X25, X28, X25T применяются для деталей, работающих при высоких температурах без нагрузки. Хромоникелевые и хромоникелькремнистые стали этой группы обладают также жаропрочностью и применяются для деталей, имеющих при указанных выше температурах нагрузку до 0,5 кг/мм<sup>2</sup>.

К жаропрочным относятся стали следующих марок:

до 600—650°—X5M; X6CM, X7CM, X10C2M, 1X18H9T, X13H7C2;

до 700—800°—X18H12M3T, 4X14H14B2M, X14H14CB2M.

## Инструментальная

Группа стали	Марка	Химический	
		С	Мп
Хромистая . . . . .	X12	2—2,3	≤0,35
	X	0,95—1,1	≤0,4
Хромокремнистая . . . . .	9X	0,8—0,95	0,25—0,35
	9XC	0,85—0,95	0,3—0,6
Хромованадиевая . . . . .	8XФ	0,75—0,85	0,2—0,4
Хромовольфрамовая . . . . .	XВ5	1,25—1,5	≤0,3
Хромовольфрамкремнистая . . . . .	5XВ2С	0,45—0,54	0,2—0,4
Хромовольфрамомарганцевая . . . . .	XВГ	0,9—1,05	0,8—1,1
Хромоникельтитановая . . . . .	5XНТ	0,5—0,6	0,5—0,8

## Высоколегированные

Группа стали или сплава	Марка стали или сплава	Химический	
		С	Si
Хромистая . . . . .	1X13	≤0,15	0,6
	X17	≤0,12	0,8
	X28	≤0,15	1,0
Хромоникелевая . . . . .	1X18Н9Т	≤0,14	0,8
	X23Н18	≤0,2	1,0
Хромоникелькремнистая . . . . .	X25Н20С2	≤0,2	2—3
Хромомарганцевоникелевая . . . . .	X13Н4Г9	0,15—0,3	0,8
Хромокремнистомолибденовая . . . . .	X7СМ	≤0,15	1,5—2
Хромоникельмолибденотитановая . . . . .	X18Н12М2Т	≤0,12	0,8
Хромоникелевый сплав . . . . .	X20Н80	≤0,15	0,5
Хромоалюминиевый сплав . . . . .	1X17Ю5	≤0,12	1,2

Таблица 51

## легированная сталь

состав, %				
Si	Cr	W	V	Ti
≤0,4	11—13	—	—	—
≤0,35	1,3—1,6	—	—	—
0,25—0,45	1,4—1,7	—	—	—
1,2—1,6	0,95—1,25	—	—	—
≤0,35	0,5—0,8	—	0,15—0,3	—
≤0,3	0,4—0,7	4,5—5,5	0,15—0,3	—
0,5—0,8	1,0—1,3	2—2,5	—	—
0,15—0,35	0,9—1,2	1,2—1,6	—	—
≤0,35	0,9—1,25	1,4—1,8	—	0,08—0,15

Таблица 52

## стали и сплавы

состав, %					Примечание
Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	
0,6	12—14	≤0,6	—	—	Может быть без титана
0,7	16—18	≤0,6	—	—	
0,8	27—30	≤0,6	—	—	
2,0	17—20	8—11	—	(C—0,03)5	Остальное железо 4—6% Al
2,0	22—25	17—20	—	—	
1,5	23—27	18—21	—	—	Остальное железо 4—6% Al
8—10	12—14	3,5—5,0	—	—	
0,7	6,5—8	—	0,45—0,6	—	Остальное железо 4—6% Al
2,0	16—19	11—14	2—3	0,3—0,6	
1,5	20—23	75—78	—	—	Остальное железо 4—6% Al
0,7	16—19	0,6	—	—	

Стали этих марок наряду с жаропрочностью при указанных температурах обладают также окалиностойкостью.

К группе сплавов с высоким омическим сопротивлением относятся сплавы X13Ю4, IX17Ю5, IX25Ю5 OX25Ю5, X15H60, X20H80. Эти сплавы обладают высоким электросопротивлением, низким температурным коэффициентом и высоким сопротивлением окислению, поэтому они широко применяются в электронагревателях.

Химический состав некоторых высоколегированных сталей и сплавов приведен в табл. 52.

Развитие современной промышленности и техники невозможно без применения высоколегированных сталей и сплавов. Нержавеющие и кислотостойкие стали широко используются в химической, пищевой, нефтеперегонной, авиационной, горной и других отраслях промышленности. Окалиностойкие и жаропрочные стали применяются в котлостроении, турбостроении, моторостроении, в установках для пиролиза газов, конверсии метана, в теплотехнической промышленности. Сплавы с высоким омическим сопротивлением используются в качестве материала для нагревательных печей и электротехнических приборов.

К легированным сталям относятся электротехнические стали, предназначенные для изготовления постоянных магнитов, а также трансформаторов, электрических двигателей и генераторов.

Сталь для постоянных магнитов выплавляют в электропечах и поставляют в виде проката круглого, квадратного и полосового сечений.

Электротехническая тонколистовая сталь, применяемая в магнитных цепях электрических машин, аппаратов и приборов, по степени легирования ее кремнием, а также по магнитным и электрическим свойствам разделяется на отдельные группы в соответствии с ГОСТ 802—54;

- 1) слаболегированная сталь от 0,8 до 1,8% Si;
- 2) среднелегированная сталь от 1,8 до 2,8 Si;
- 3) повышенолегированная сталь:  
горячекатаная от 2,8 до 4,0% Si;  
холоднокатаная от 2,5 до 3,5% Si;
- 4) высоколегированная сталь от 4,0 до 4,8% Si.

Остальных элементов (C, S, P, O, N и H) в этих сталях должно быть как можно меньше.

К листам электротехнической стали предъявляют весьма высокие требования.

Электромеханическую кремнистую сталь выплавляют в мартеновских и дуговых печах.

За последние годы в СССР нашли широкое применение низколегированные стали, которые заменяют во всевозможных со-

оружениях и конструкциях углеродистую сталь марок Ст.3, Ст.4, 15, 25 и др. Низколегированная сталь по сравнению с углеродистой обладает более высоким пределом текучести, повышенной прочностью в горячекатаном состоянии, пониженной чувствительностью к старению и пониженной склонностью к хладноломкости, особенно в толстых сечениях, и лучшему сопротивлению абразивному износу. Низколегированные стали, предназначенные для ответственных сварных конструкций, обладают хорошей свариваемостью.

Замена углеродистых сталей низколегированными дает экономию металла; кроме того, конструкции, машины и оборудование из низколегированных сталей имеют меньший вес (на 15—30%).

В СССР нашли широкое применение низколегированные стали следующих марок: 10Г2, 14ХГС, МК, СХЛ1, НЛ2, СХЛ4, МС1 [113]. На низколегированную конструкционную сталь имеется ГОСТ 5058—57.

В отличие от нашей классификации легированные и высоколегированные стали в США разделяются на три категории: а) легированные стали; б) качественные стали; в) нержавеющие и жаростойкие стали [114, 115]. К категории легированных сталей относятся все стали, содержащие один или больше легирующих элементов, независимо от их назначения. Например, в эту группу входят шарикоподшипниковая, рессорно-пружинная и конструкционная стали. Легированные стали США, в отличие от наших сталей того же состава, имеют другие содержания марганца (0,7—1,0%) и кремния (0,2—0,35%). Легированные стали в США обозначают четырьмя цифрами; как правило, обозначения не содержат букв. Первая цифра означает группу стали (хромистая, хромоникелевая, марганцовистая и т. д.), вторая — среднее содержание главного легирующего элемента, а две последних — заданное содержание углерода. В последнее время в США нашли распространение легированные стали с бором (содержание бора не ниже 0,0005%). Большинство конструкционных сталей содержит молибден (около 0,2%) и ванадий (около 0,1%).

К категории качественных сталей относятся стали тех же марок, что и к категории легированных сталей, но имеющие расширенные пределы по содержанию углерода, марганца, кремния и хрома.

Нержавеющие и жаростойкие стали подразделяются на три группы: аустенитные, мартенситные и ферритные. По своему составу эти стали во многом совпадают с отечественными, но имеют некоторые существенные особенности [115].

В группе аустенитных сталей имеются нержавеющие хромоникельмарганцовистые стали с пониженным содержанием никеля

(3,5—6%) и с азотом (до 0,25%). Наша промышленность таких сталей не производит. В США выпускается серия высоколегированных сталей, в состав которых входит селен, тантал и ниобий; стали многих марок содержат молибден, цирконий. В США выплавляют нержавеющие стали с низким (0,08 и даже 0,03%) содержанием углерода.

Выплавка и производство сталей новых марок вызывается развитием таких отраслей техники, как авиация, турбостроение, атомная энергетика, машиностроение и др.

Повышенные требования, предъявляемые к металлам, вызывают необходимость создания новых сталей; в связи с этим сортament сталей непрерывно изменяется.

### ТЕРМОДИНАМИКА ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ

Во время легирования в жидкой стали протекает сложный физико-химический процесс расплавления ферросплавов, растворения легирующих элементов в металле, окисление элементов кислородом, содержащимся в шлаке и металле, изменение температуры системы, а также образование соединений легирующих элементов с примесями, растворенными в металле.

При температурах сталеплавильного процесса элементы, содержащиеся в стали в качестве примесей, или добавляемые в качестве легирующих и раскислителей, растворяются в чистом железе в различной степени (табл. 53).

Таблица 53

#### Растворимость элементов в чистом железе

Металлы, полностью растворимые . . .	Al, Cu, Mn, Ni, Co, Si, Sb, Ti, Cr
Металлы, частично растворимые . . . .	V, Mo, W, Sn, Pt
Металлы, практически нерастворимые .	Pb, Ag, Bi
Неметаллы, частично растворимые . . .	C, S, P, O, H, N, As, Se
Металлы, находящиеся в газообразном состоянии при температурах сталеплавильного процесса (растворимость неизвестна) . . . . .	Na, Li, Mg, Ca, Zn, Cd

Никель, кобальт, марганец и хром настолько подобны железу по атомным радиусам и другим свойствам, что они образуют с жидким железом почти идеальные растворы. Правильность

этого положения подтверждается тем, что указанные элементы образуют растворы с железом также в твердом состоянии. Растворимость этих элементов в жидком железе подчиняется закону Рауля, согласно которому активность растворенного вещества равна его молярной доле. При малой весовой концентрации молярная доля растворенного вещества выражается уравнением

$$N_x = \frac{[\%x] \cdot M_p}{100 \cdot M_x},$$

где  $N_x$  — молярная доля растворенного вещества;

$[\%x]$  — концентрация растворенного вещества в весовых процентах;

$M_x$  — молекулярный (или атомный) вес растворенного вещества;

$M_p$  — молекулярный (или атомный) вес растворителя.

При растворении вещества увеличивается его энтропия и уменьшается свободная энергия. Разность между свободной энергией вещества, находящегося в идеальном растворе, и свободной энергией того же вещества, взятого в чистом жидком виде при той же температуре, равна (на один моль):

$$F - F^0 = 4,575 T \lg a = 4,575 T \lg N = 4,575 T \lg \frac{[\%x] \cdot M_p}{100 \cdot M_x}.$$

При растворении жидких никеля, марганца, кобальта в жидком железе в концентрациях  $[\%x] = 1\%$  по весу происходит приращение их свободной энергии на один грамм-атом.

$$\Delta F^0 = 4,575 T \lg \frac{55,85}{100 \cdot M_x},$$

где 55,85 — молекулярный вес железа. Фактически свободная энергия уменьшается, так как  $\Delta F^0$  — отрицательная величина.

Для никеля  $M_x = 58,69$ ;  $\Delta F^0 = -9,21 T \text{ кал/г-атом}$ .

» марганца  $M_x = 54,93$ ;  $\Delta F^0 = -9,11 T$  »

» кобальта  $M_x = 58,94$ ;  $\Delta F^0 = -9,26 T$  »

При вычислении разности между свободной энергией растворенного в жидкой стали элемента при концентрации 1% (по весу) и свободной энергией твердого элемента, взятого в чистом виде, надо прибавить увеличение его свободной энергии при плавлении. Например, теплота плавления хрома 4350 кал/г-атом; увеличение энтропии хрома можно определить, разделив теплоту плавления на абсолютную температуру плавления хрома (2070° К):

$$\Delta S = \frac{\Delta q}{T} = \frac{4350}{2070} = 2,1 \text{ кал/г-атом} \cdot \text{град.}$$

Свободная энергия жидкого хрома больше свободной энергии твердого хрома:

$$\Delta F^\circ = 4350 - 2,1T \text{ (кал/г-атом)}.$$

Процесс плавления хрома обозначим уравнением  $Cr_{(т)} = Cr_{(ж)}$ , а процесс растворения жидкого хрома в жидком железе — уравнением  $Cr_{(ж)} = [\% Cr]$ .

Разность между свободной энергией растворенного хрома (в концентрации 1% по весу) и свободной энергией жидкого хрома (в кал/г-атом) равна

$$\Delta F^\circ = 4,575 \lg \frac{55,85}{100 \cdot 52} = 9,01T.$$

Складывая оба уравнения, получаем для реакции  $Cr_{(т)} = [\% Cr]$  приращение свободной энергии

$$\Delta F^\circ = 4350 - 11,11T.$$

По этому уравнению получаем разность между свободной энергией грамм-атома хрома, растворенного в жидкой стали в концентрации 1% по весу, и свободной энергией грамм-атома твердого хрома (в калориях). Аналогичные уравнения для никеля, кобальта, марганца, молибдена и вольфрама приведены в табл. 58. Молибден и вольфрам имеют некоторую химическую связь с железом, поэтому уравнения для этих элементов менее точны, чем для других.

Кремний, алюминий, титан, цирконий и бор образуют определенные химические соединения с железом; несмотря на то, что эти соединения частично распадаются, химическое взаимодействие между железом и прибавленным элементом существует в жидком сплаве. Это вызывает отрицательное отклонение от правила Рауля, т. е. активность растворителя при введении растворенного вещества понижается не пропорционально концентрации, а в большей степени.

Для неидеальных растворов, подчиняющихся правилу Генри, разность между свободной энергией грамм-атома элемента, растворенного в жидкой стали при концентрации 1% по весу, и свободной энергией грамм-атома того же вещества в чистом виде, находящегося в жидком состоянии, равна (учитывая, что  $\gamma^\circ = \frac{1}{n}$ )

$$\Delta F^\circ = 4,575T \lg a = 4,575T \lg (\gamma^\circ N) = 4,575T \lg \frac{0,5585}{n_0 \cdot M_x}.$$

Здесь  $M_x$  — атомный вес растворенного в стали вещества;

$n_0$  — молярная доля растворенного вещества в предельном растворе;

$\gamma^\circ$  — истинный коэффициент активности растворенного вещества для той области растворов, в которой соблюдается правило Генри.

Раствор кремния в жидком железе, вероятно, регулярный, поэтому приращение энтропии кремния при переходе из чистого состояния в растворенное с концентрацией 1% по весу равно

$$\Delta S^\circ = -4,575 \lg N = -4,575 \lg \frac{55,85}{100 \cdot 28,06} = 7,77 \text{ кал/моль} \cdot \text{град.}$$

Активность растворенного вещества тем меньше, чем больше тепловой эффект растворения. Известно, что коэффициент активности кремния в жидкой стали равен  $\gamma^\circ = 0,0077$ . Поэтому приращение энтальпии (тепловой эффект с обратным знаком) равно

$$H_{1873}^\circ = 4,575 \lg \gamma^\circ = 4,575 T \lg 0,0077 = -18100 \text{ кал,}$$

т. е. грамм-атом жидкого кремния растворяется в жидком железе с выделением 18100 кал.

На основании вышеуказанного приращение свободной энергии кремния при растворении его в жидком железе в концентрации, равной 1% по весу, можно определить по уравнению

$$\Delta F^\circ = -18100 + 4,575 T \lg \frac{55,85}{100 \cdot 28,06} = -18100 - 7,77 T^1.$$

С алюминием жидкая сталь образует, по-видимому, тоже регулярный раствор, поэтому свободная энергия грамм-атома алюминия, растворенного в жидкой стали в концентрации 1% по весу, превышает свободную энергию жидкого алюминия на величину

$$\Delta F^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = \Delta H^\circ + 4,575 T \lg \frac{55,85}{100 \cdot 27} = \Delta H^\circ - 7,77 T,$$

где  $(-\Delta H^\circ)$  — теплота растворения жидкого алюминия в жидкой стали;

55,85 — атомный вес железа;

27 — атомный вес алюминия.

Алюминий при малых концентрациях (0,01—0,03%) в значительной части соединяется с азотом, находящимся в стали, образуя нитрид алюминия AlN, вследствие чего теплота растворения

<sup>1</sup> Для этой реакции Чипмен вывел неправильное уравнение

$$\Delta F^\circ = -28500 - 2,23 T$$

потому, что он ошибочно взял слишком большую величину для теплового эффекта растворения кремния в железе и слишком малое увеличение энтропии кремния в жидкой стали. При  $T = 1873^\circ \text{ К}$  значения  $\Delta F^\circ$  по обоим уравнениям получаются одинаковые. *Прим. ред.*

алюминия в стали увеличивается. Тепловой эффект растворения малых количеств алюминия в жидкой стали следует принять равным  $26700 \text{ кал/моль}$ <sup>1</sup>. Следовательно, для реакции  $\text{Al}_{(\text{ж})} = [\% \text{Al}]$  изменение свободной энергии можно принять равным

$$\Delta F^\circ = -4,575T \lg \frac{[\% \text{Al}]}{\text{Al}_{(\text{ж})}} = -26700 - 7,7T.$$

Жидкая медь растворяется в жидком железе с поглощением тепла, и, следовательно, имеет место положительное отклонение от правила Рауля, т. е. активность меди увеличивается в железе в большей степени, чем ее концентрация. Полагая, что раствор меди в железе является регулярным раствором, что  $M_x = 63,57$ ,  $T = 1885^\circ \text{K}$ ;  $\gamma^\circ = 12$ , получаем  $\Delta H^\circ = 9300 \text{ кал/моль}$ . Следовательно, грамм-атом жидкой меди растворяется в жидком железе при  $1885^\circ \text{K}$  с поглощением  $9300 \text{ кал}$ . Процесс образования 1%-ного раствора меди в жидком железе обозначают уравнением  $\text{Cu}_{(\text{ж})} = [\% \text{Cu}]$ . Разность свободных энергий равна

$$\Delta F^\circ = 9300 - 9,4T.$$

Ферросплавы, вводимые в металл в твердом виде, требуют для растворения некоторое количество тепла, которое расходуется на нагрев их до температуры плавления, на расплавление и на перегрев расплава до температуры жидкой стали. Растворение расплавленного хрома и марганца из феррохрома и ферромарганца в жидкой стали при температурах сталеплавильного процесса происходит без изменения теплосодержания системы, поэтому теплоту растворения этих элементов при расчете учитывать не следует. Кремний обычно вводят в ковш с 45%-ным ферросилицием, в котором он находится в виде силицида железа  $\text{FeSi}$ . Силицид железа растворяется в жидкой стали также без поглощения или выделения тепла. Можно определить, какое количество тепла требуется для усвоения жидким металлом твердых ферросплавов при введении их в сталеразливочный ковш и насколько при этом может понизиться температура жидкой стали.

Исходные данные для расчета приведены в табл. 54.

Принимаем, что жидкая сталь к началу выпуска нагрета до  $1600^\circ$ , а ферросплавы в момент добавления их в металл имеют температуру  $100^\circ$ . Расчет ведем на  $100 \text{ кг}$  жидкого металла.

<sup>1</sup> Чипмен вывел для раскисления стали алюминием уравнение

$$\Delta F^\circ = -11700 - 7,7T.$$

Поскольку алюминий в жидкой стали частично (примерно на  $\frac{1}{4}$ ) реагирует с азотом, тепловой эффект растворения алюминия должен быть увеличен на  $15000 \text{ кал/моль}$  (теплота образования нитрида алюминия). Поэтому для реакций раскисления стали алюминием и кремнием рекомендуем пользоваться формулами, приведенными в тексте. *Прим. ред.*

Таблица 54

## Средняя теплоемкость, температура плавления и теплота плавления ферросплавов

Ферросплав	Содержание легирующего элемента %	Температура плавления °С	Теплоемкость кал/кг·°С		Теплота плавления кал/кг
			в твердом состоянии	в жидком состоянии	
Ферромарганец . . . . .	75	1250	0,17	0,21	64
Ферросилиций . . . . .	45	1350	0,21	0,25	100
Феррохром . . . . .	65	1800	0,17	0,18	78

Тепло, необходимое для нагрева ферросплавов, вычисляем по формуле

$$Q_{\text{общ}} = g \cdot [c_{\text{т}} \cdot (t_{\text{пл}} - t_{\text{т}}) + Q_{\text{пл}} + c_{\text{ж}} (t_{\text{ст}} - t_{\text{пл}})],$$

где:  $g$  — вес ферросплавов, кг;

$c_{\text{т}}$  — теплоемкость твердого ферросплава, кал/кг °С;

$t_{\text{пл}}$  — температура плавления ферросплава, °С;

$t_{\text{т}}$  — начальная температура ферросплавов, равная 100°;

$Q_{\text{пл}}$  — теплота плавления ферросплава, кал/кг;

$c_{\text{ж}}$  — теплоемкость ферросплава в жидком состоянии, кал/кг °С;

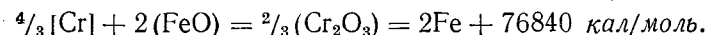
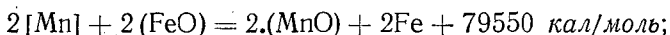
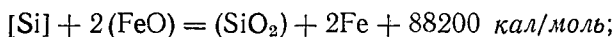
$t_{\text{ст}}$  — температура жидкой стали, равная 1600°.

Для получения заданного состава стали 40X в ковш добавляют примерно 1,2% феррохрома, 0,7% ферромарганца и 0,6% ферросилиция от веса плавки. Количество тепла, потребное для нагрева и расплавления указанного количества ферросплавов, рассчитанное по приведенной формуле, составляет для феррохрома — 400 кал; для ферромарганца — 232 кал; для ферросилиция — 244 кал.

При раскислении и легировании стали в ковше некоторая часть элементов, растворенных в металле, окисляется кислородом заиси железа, содержащейся в шлаке, и кислородом воздуха, омывающего струю металла во время выпуска. С целью упрощения расчета принимаем, что источником окисления элементов является только жидкая закись железа, содержащаяся в шлаке.

Для того чтобы элементы, содержащиеся в растворе, прореагировали с закисью железа шлака, им необходимо выделиться из металла и перейти в шлак. Выделение кремния из металла сопровождается поглощением 18100 кал/моль тепла, а при выделении из раствора твердого хрома выделяется 4350 кал/моль тепла. Марганец выделяется из жидкой стали без теплового эффекта. Количество тепла, выделившегося при окислении элементов, соответствует суммарному тепловому эффекту реакции

растворенных в жидкой стали кремния, марганца и хрома в расчете на одну молекулу кислорода



При добавлении ферросплавов в ковш угар элементов составляет 20% для кремния и марганца и 12% для хрома от общего количества этих элементов. Для принятого количества ферросплавов на 100 кг жидкой стали выгорит 0,05 кг кремния, 0,105 кг марганца и 0,095 кг хрома. Суммарное количество тепла, выделяющегося при окислении элементов, соответственно равно 163, 76 и 70 кал. Это количество тепла почти полностью усваивается жидкой сталью, что частично компенсирует потери тепла, расходуемого на нагрев и расплавление ферросплавов. Общее количество тепла, теряемое 100 кг жидкой стали в случае раскисления и легирования стали в ковше составит

$$Q_{\text{потерь}} = (400 + 232 + 244) - (163 + 76 + 70) = 563 \text{ кал}.$$

Первый член этого уравнения характеризует общее количество тепла, потребное для нагрева и расплавления всех ферросплавов, а второй — общее количество тепла, выделяющегося при окислении элементов. Теплоемкость жидкой стали при температурах сталеплавильного процесса 0,2 кал/кг°C. Следовательно, введение указанного количества твердых ферросплавов понизит температуру жидкой стали на

$$\Delta t = \frac{567}{0,2 \cdot 100} = 28,3^\circ.$$

Если учесть, что с ферросплавами вводится небольшое количество алюминия и углерода, при окислении которых выделяется дополнительное количество тепла, и что часть элементов выгорает, то следует ожидать, что понижение температуры жидкого металла будет меньше подсчитанного. В действительности при раскислении и легировании стали в ковше температура жидкой стали понижается на 20—25°. Это легко компенсируется перегревом металла в печи.

С помощью термодинамики удастся глубже и правильнее изучить явления, происходящие при легировании стали. При расчетах тепловых процессов легирования необходимо учитывать теплоту растворения элементов и теплоту перехода веществ из одного агрегатного состояния в другое.

Термодинамические данные для расчетов процессов легирования стали приведены в табл. 55—59 [9].

Температура и теплота плавления ( $\Delta H_f$ ) некоторых металлов

Металл	Температура плавления		$\Delta H_f$ кал/моль	$\frac{\Delta H_f}{T}$
	°С	°К		
Железо . . . . .	1538	1811	3670	2,08
Марганец . . . . .	1220	1493	3450	2,31
Кремний . . . . .	1427	1700	11100	6,53
Алюминий . . . . .	658,5	931,6	2550	2,74
Хром . . . . .	1800	2073	4350	2,1
Никель . . . . .	1452	1725	4200	2,43
Ванадий . . . . .	1700	1973	4200	2,13
Титан . . . . .	1725	1993	4310	2,16
Молибден . . . . .	2622	2895	6280	2,17
Вольфрам . . . . .	3380	3653	7640	2,22
Медь . . . . .	1083	1356	3110	2,29
Цирконий . . . . .	1860	2133	4470	2,1
Кальций . . . . .	851	1124	2230	1,98
Бор . . . . .	2200	2473	5200	2,1
Кобальт . . . . .	1490	1763	3660	2,08
Ниобий . . . . .	2500	2773	—	—
Церий . . . . .	815	1087	—	—
Лантан . . . . .	885	1158	—	—
Магний . . . . .	650	923	2160	2,34

### РАСТВОРЕНИЕ ФЕРРОСПЛАВОВ В ЖИДКОЙ СТАЛИ ПРИ РАСКИСЛЕНИИ И ЛЕГИРОВАНИИ

Процесс растворения ферросплавов в жидком металле определяется физико-химическими свойствами и размером кусков ферросплава, температурой и интенсивностью перемешивания жидкого металла. Протекание этого процесса можно представить следующим образом: куски ферросплава, содержащего легирующий элемент, попадая в жидкий металл, нагреваются до температуры плавления и расплавляются. По мере расплавления ферросплава происходит обогащение металла легирующим элементом в том месте, куда первоначально попали куски ферросплава. Постепенно легирующий элемент перемещается в другие участки ванны и концентрация его выравнивается во всем объеме жидкого металла. Скорость первой стадии процесса (расплавление твердого ферросплава) зависит от температуры плавления ферросплава, размера его кусков и температуры жидкой стали; скорость второй стадии процесса (распределение элемента по объему жидкого металла) зависит от интенсивности перемешивания металла и от его температуры. Чем меньше размер кусков ферросплава и чем выше температура жидкого металла,

Таблица 56

Теплоемкости некоторых металлов (*кал/моль · град*),  
определяемые по формуле  $C_p = a + b \left( \frac{T}{1000} \right) - \frac{c \cdot 10^5}{T^2}$

Металл	Теплоемкость в твердом состоянии			Теплоемкость в жидком состоянии
	a	b	c	a
Железо . . . . .	6,12	3,2	—	10,5
Марганец . . . . .	5,12	5,2	—	11,0
Кремний . . . . .	5,55	0,88	0,91	7,53*
Алюминий . . . . .	4,8	3,22	—	7,0
Хром . . . . .	5,84	2,36	0,88	8,4*
Никель . . . . .	6,99	0,91	—	8,55
Ванадий . . . . .	4,8	2,68	0,6	10,1*
Титан . . . . .	5,25	2,52	—	7,8*
Молибден . . . . .	5,69	1,88	0,5	11,2*
Вольфрам . . . . .	5,74	0,76	—	9,2*
Медь . . . . .	5,44	1,46	—	7,5*
Цирконий . . . . .	4,26	4,11	0,56	—
Кальций . . . . .	6,29	1,4	—	7,9*
Бор . . . . .	1,54	4,4	—	—
Кобальт . . . . .	5,9	4,13	—	15,6
Ниобий . . . . .	6,14	0,84	—	—
Церий . . . . .	7,0	—	—	—
Лантан . . . . .	6,38	—	—	—
Магний . . . . .	5,74	1,6	—	8,1

\* При небольших перегревах над точкой плавления.

Таблица 57

Средняя удельная теплоемкость твердых ферросплавов  
[118; 116; 117]

Ферросплав	Формула для определения средней удельной теплоемкости (от 273° до T°K) $C_p$ кал/г·град
Ферросилиций 45%-ный	$0,15480 + 0,02075 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,1381 \cdot T^{-1}$
То же, 75%-ный . . . . .	$0,17851 + 0,01796 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,3044 \cdot T^{-1}$
Безуглеродистый ферро- хром . . . . .	$0,1202 + 0,01781 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,6106 \cdot T^{-1}$
Феррохром высокоуглеро- дистый . . . . .	$0,1424 + 0,025 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3,3327 \cdot T^{-1}$
Ферротитан . . . . .	$0,10853 + 0,037 \cdot 10^{-3} \cdot T$
Ферровольфрам . . . . .	$0,0484 + 0,017 \cdot 10^{-3} \cdot T$
Ферромolibден . . . . .	$0,07584 + 0,0233 \cdot 10^{-3} \cdot T$

Таблица 58

 Увеличение свободной энергии грамм-атома элемента  
 при его растворении в жидкой стали при концентрации 1% по весу\*

Элемент и его состояние	$\gamma^\circ$ при 1873°	$\Delta F^\circ = + 4,575T$ $\lg \frac{0,5585 \gamma^\circ}{M_x}$ кал/моль
Никель (ж) . . . . .	1	— 9,21Т
Марганец (ж) . . . . .	1	— 9,11Т
Кобальт (ж) . . . . .	1	— 9,26Т
Хром (т) . . . . .	1	4350—11,11Т
Молибден (т) . . . . .	1	6280—12,32Т
Вольфрам (т) . . . . .	1	7640—13,62Т
Кремний (ж) . . . . .	0,0077	—18100— 7,77Т
Алюминий (ж) . . . . .	0,0008	—26700— 7,7Т
Ванадий (т) . . . . .	0,12	— 3900—11,07Т
Титан (т) . . . . .	(0,05)	— 7000—11,0Т
Цирконий (т) . . . . .	(0,05)	— 7000—12,2Т
Медь (ж) . . . . .	12	+ 9300— 3,4Т
Углерод (графит) . . . . .	—	+ 8900—12,1Т
Азот $\frac{1}{2}N_2 = [\%N]$ . . . . .	—	+ 2580+ 5,02Т
Водород $\frac{1}{2}H_2 = [\%H]$ . . . . .	—	+ 7640+ 7,68Т
Кислород $\frac{1}{2}O_2 = [\%O]$ . . . . .	—	—27930— 0,57Т
Кислород $FeO_{(ж)} = [\%O]$ . . . . .	—	+28900—12,51Т
Сера $\frac{1}{2}S_{(газ)} = [\%S]$ . . . . .	—	—31520+ 5,27Т

\* Приведенные значения справедливы для растворов малой концентрации, в которых соблюдается правило Генри (активность растворенного элемента прямо пропорциональна его концентрации в весовых процентах).

тем быстрее завершается процесс расплавления ферросплава, введенного в жидкую сталь. Чем выше температура и чем больше интенсивность перемешивания металла, тем быстрее достигается равномерное распределение элемента по всему объему металла. Поэтому, например, в спокойной (раскисленной) ванне выравнивание концентрации добавленного элемента происходит медленнее, чем в кипящей (нераскисленной) ванне.

Раскисление и легирование мартеновской стали производится твердыми ферросплавами, присаживаемыми либо в конце плавки в печь, либо во время выпуска в ковш. При введении ферросплавов в печь успокоенный металл некоторое время выдерживают в печи, после чего выпускают в сталеразливочный ковш. Предполагается, что за время выдержки достигается полная равномерность химического состава металла во всем объеме. Длительность выдержки для углеродистой стали, в ко-

Таблица 59

Свободные энергии образования окислов, сульфидов и карбидов при температурах плавки стали

Соединения	Реакции	$-\Delta H^\circ$ кал/моль	$-\Delta S^\circ$ кал/моль. °К
Окислы	$\text{Fe}_{(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{FeO}_{(ж)}$	56830	11,94
	$\text{Mn}_{(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MnO}_{(ж)}$	97000	21,4
	$\text{Ni}_{(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NiO}_{(т)}$	60750	25,1
	$\text{Co}_{(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CoO}_{(ж)}$	60530	19,6
	$\text{Be}_{(ж)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{BeO}_{(ж)}$	146730	22,1
	$\text{Mg}_{(г)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{MgO}_{(т)}$	176500	47,5
	$\text{CaO}_{(г)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CaO}_{(т)}$	192000	49,1
	$2\text{Al}_{(ж)} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3_{(т)}$	400000	76,6
	$2\text{Cr}_{(т)} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3_{(т)}$	265050	60,4
	$2\text{V}_{(т)} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{V}_2\text{O}_3_{(т)}$	287300	54,3
	$\text{Si}_{(ж)} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2_{(т)}$	217700	47,0
	$\text{Ti}_{(ж)} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2_{(т)}$	217600	41,9
	$\text{Zr}_{(т)} + \text{O}_2 = \text{ZrO}_2_{(т)}$	256000	39,4
	$\text{Mo}_{(т)} + \text{O}_2 = \text{MoO}_2_{(т)}$	137000	39,4
	$\text{W}_{(т)} + \text{O}_2 = \text{WO}_2_{(г)}$	139150	41,7
	Сульфиды	$\text{Fe}_{(ж)} + \frac{1}{2}\text{S}_2 = \text{FeS}_{(ж)}$	34000
$\text{Mn}_{(ж)} + \frac{1}{2}\text{S}_2 = \text{MnS}_{(т)}$		68700	19,1
$\text{Mg}_{(г)} + \frac{1}{2}\text{S}_2 = \text{MgS}_{(т)}$		132300	45,7
$\text{Ca}_{(г)} + \frac{1}{2}\text{S}_2 = \text{CaS}_{(т)}$		169600	47,4
$2\text{Cu}_{(ж)} + \frac{1}{2}\text{S}_2 = \text{Cu}_2\text{S}_{(ж)}$		29300	6,2
$\text{Mo}_{(т)} + \text{S}_2 = \text{MoS}_2_{(т)}$		76300	33,3
$\text{W}_{(т)} + \text{S}_2 = \text{WS}_2_{(т)}$		69800	32,9
$\text{Si}_{(ж)} + \text{S}_2 = \text{SiS}_2_{(т)}$		73200	44,0
$2\text{Al}_{(ж)} + \frac{3}{2}\text{S}_2 = \text{Al}_2\text{S}_3_{(т)}$		164400	69,0
Карбиды	$\text{Ca}_{(т)} + 2\text{C}_{(гп)} = \text{CaC}_2_{(т)}$	59800	21,6
	$4\text{Al}_{(ж)} + 3\text{C}_{(гп)} = \text{Al}_4\text{C}_3_{(т)}$	35700	28,1
	$3\text{Cr}_{(т)} + 2\text{C}_{(гп)} = \text{Cr}_3\text{C}_2_{(т)}$	8550	-5,0
	$\text{Si}_{(ж)} + \text{C}_{(гп)} = \text{SiC}_{(т)}$	38400	8,5
	$\text{Ti}_{(т)} + \text{C}_{(гп)} = \text{TiC}_{(т)}$	57300	2,5

тору добавляют ферросплавы, содержащие только кремний и марганец, составляет обычно 10—15 мин., а для стали, легированной хромом, марганцем и кремнием—20—40 мин. Среди многих сталеплавильщиков до сих пор распространено непра-

вильное мнение, что уменьшение времени выдержки металла в печи после предварительного раскисления и легирования вызывает неравномерность химического состава металла и ухудшает качество выплавляемой стали. Такое мнение сложилось вследствие отсутствия точных данных о процессах, происходящих в жидком металле во время растворения ферросплавов.

Скорость растворения ферромарганца и феррохрома изучали при разных вариантах введения их в жидкую сталь, выплавляемую в мартеновских печах емкостью 40, 50 и 130 т с хромомagneзитовыми сводами [1-19]. Для исследования были выбраны легированные стали марок 40X, 45X, 40XH, 18ХГТ, 30ХГСА и др. Исследовали три варианта легирования металла хромом и марганцем: 1) легирование в печи после предварительного раскисления доменным ферросилицием; 2) легирование в печи без предварительного раскисления; 3) легирование в ковше во время выпуска металла из печи.

Ферросплавы вводили в металл в следующей последовательности: при первом варианте сразу после доменного ферросилиция в печь вводили феррохром и через 5—7 мин. ферромарганец; при втором варианте феррохром вводили в кипящий металл после достижения необходимого содержания углерода и через 5—7 мин. в печь добавляли ферромарганец; при третьем варианте из печи выпускали нераскисленный металл с требуемым содержанием углерода и все ферросплавы вводили в ковш в струю металла.

После введения ферросплавов в печь из среднего окна отбирали через каждые 5—10 мин. пробы металла, в которых определяли содержание хрома, марганца и углерода. В случае легирования стали в ковше отбирали пробы металла во время разливки и определяли его полный химический состав. Результаты химического анализа проб сравнивали с расчетным содержанием элементов, с конечным составом металла и между собой, что давало возможность судить о процессе расплавления ферросплава и распределении легирующего элемента в жидком металле.

На рис. 84 приведены кривые изменения химического состава металла во время раскисления, легирования и выпуска стали 40X, выплавленной по первому варианту. В условиях спокойной ванны концентрация хрома и марганца постепенно нарастает и к выпуску достигает величины концентрации в ковшовой пробе. Конечное содержание хрома и марганца в металле ниже расчетного вследствие частичного угара этих элементов. В рассмотренном примере общая длительность выдержки в печи составила 33 мин., выдержка с феррохромом — 22 мин.

На рис. 85 приведены кривые изменения химического состава металла во время легирования и выпуска стали 40X, выплав-

ленной по второму варианту. Концентрация хрома в пробе, отобранной через 7 мин. после введения феррохрома, была выше 2%, а затем постепенно снизилась и достигла содержания

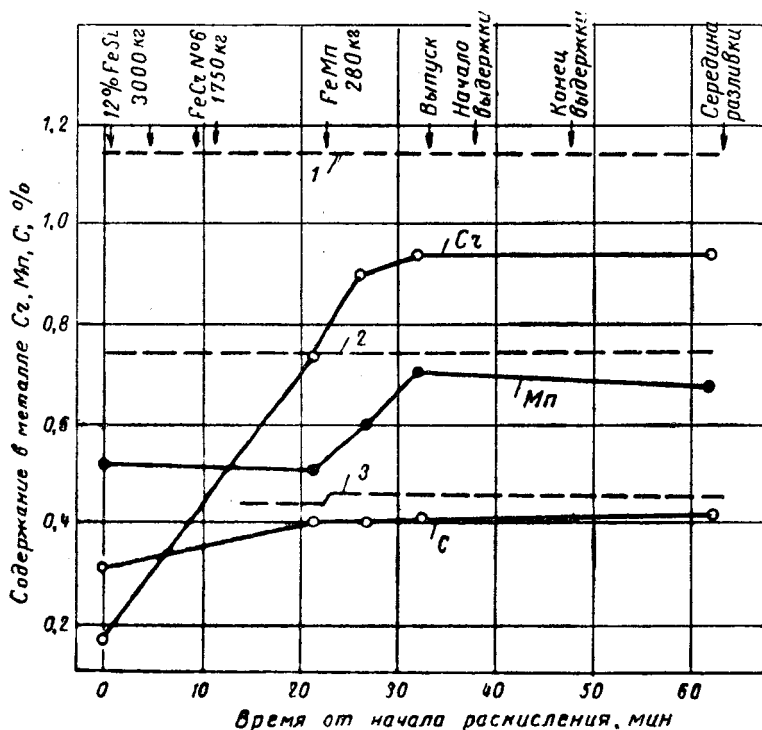


Рис. 84. Изменение химического состава металла в процессе раскисления, легирования и выпуска стали 40X. Печь 130 т; 1, 2, 3 — расчетные содержания хрома, марганца и углерода

его в ковшовой пробе. Содержание марганца в металле нарастало постепенно, как и в первом примере, и на выпуске равнялось концентрации марганца в ковшовой пробе. Выдержка металла в печи с феррохромом в разбираемом случае составляла 18 мин.

На рис. 86 приведены кривые изменения содержания хрома, марганца и углерода в мартеновской ванне для раскисления, легирования и выпуска стали 18ХГТ. В этом примере, как следует из приводимых данных, ни в одной из проб металла, отобранных из печи, концентрация хрома и марганца не достигает расчетной и не соответствует концентрации этих элементов в ковшовой пробе. Общая длительность выдержки металла в

печи для последнего случая составила 50 мин., выдержка с феррохромом — 37 мин.

Рассмотренные примеры показывают, что содержание хрома и марганца в мартеновской ванне после введения ферросплавов изменяется скачкообразно и в большинстве случаев не совпадает с конечным содержанием этих элементов в ковшовой пробе.

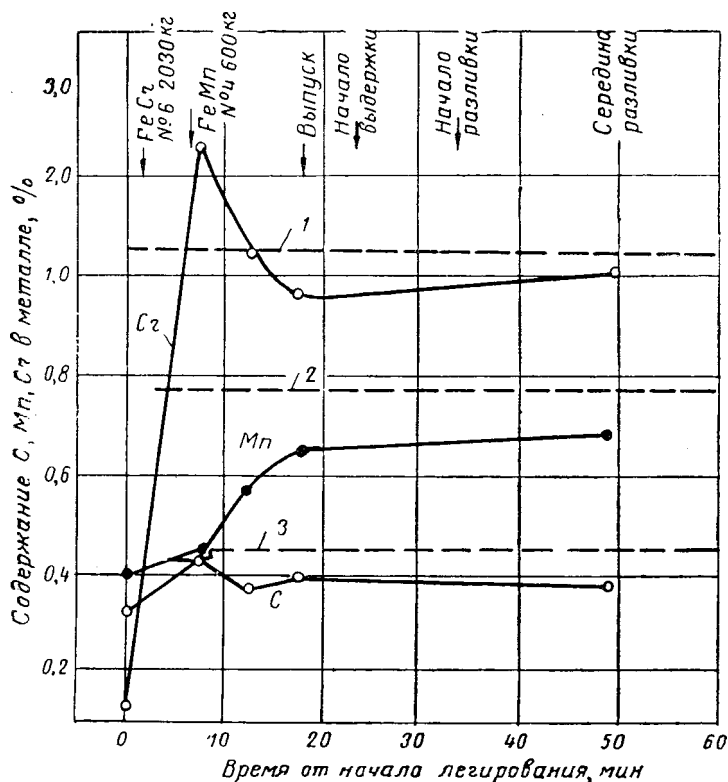


Рис. 85. Изменение химического состава металла в процессе легирования и выпуска стали 40X. Печь 130 т; 1, 2, 3 — расчетные содержания хрома, марганца и углерода

Последнее положение иллюстрируют рис. 87 и 88. По горизонтальной оси отложены концентрации хрома и марганца в ковшовой пробе, а по вертикальной — содержание этих элементов в мартеновской ванне через разные промежутки времени после введения ферросплавов. Рис. 87 показывает, что между содержанием хрома в конечном металле и содержанием хрома в пробах, отобранных после легирования, не существует взаимосвязи. Следовательно, равномерное распределение хрома в металле

в случае легирования в печи феррохромом в условиях успокоенной ванны не достигается даже при длительной выдержке в течение 30—40 мин.

Рис. 88 показывает, что между содержанием марганца в конечном металле и содержанием марганца в пробах, отобранных

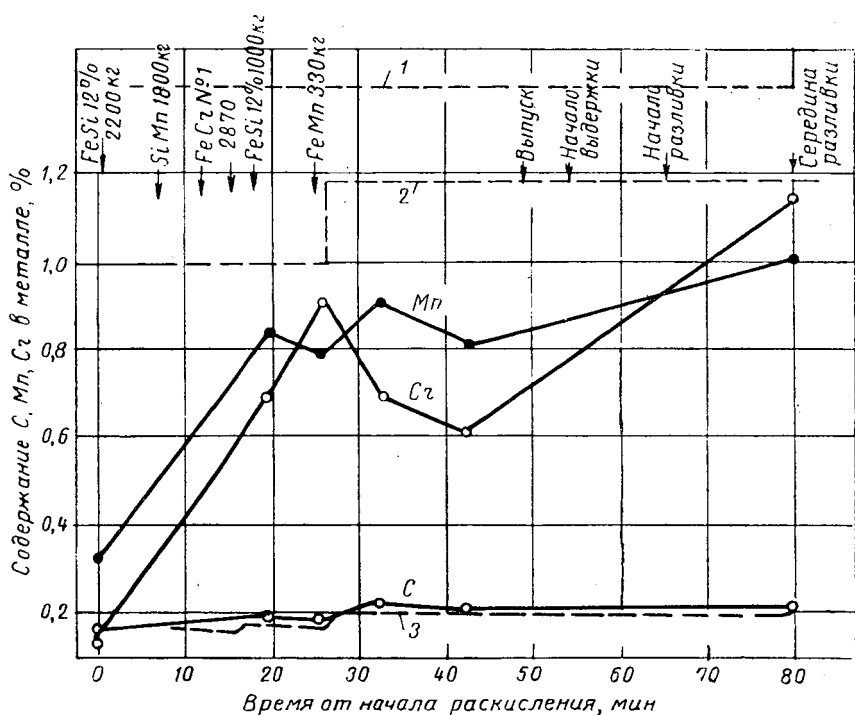


Рис. 86. Изменение химического состава металла в процессе раскисления, легирования и выпуска стали 18ХГТ. Печь — 130 т; 1, 2, 3 — расчетные содержания хрома, марганца и углерода

из печи сразу после введения марганца, взаимосвязи не существует. Однако такая взаимосвязь (прямая линия) намечается между концентрацией марганца в металле на выпуск и в ковшовой пробе. Следовательно, за время выдержки металла в печи в течение 15—20 мин. ферромарганец в отличие от феррохрома успевает равномерно распределиться по объему металла. Это объясняется тем, что ферромарганец имеет меньшую температуру плавления, чем феррохром, и диффузия марганца в жидком металле происходит быстрее, чем диффузия хрома.

Ферросплавы, добавляемые в кипящую ванну, растворяются быстрее, чем в случае спокойной, раскисленной ванны. Это поло-

жение иллюстрирует табл. 60, в которой приведены средние содержания хрома, марганца и углерода в пробах металла, отобранных во время раскисления и легирования стали 40X в печи (первый и второй варианты технологии) \*.

Первую пробу отбирали через 5—7 мин. после введения феррохрома; вторую пробу — через 5—7 мин. после первой и сразу

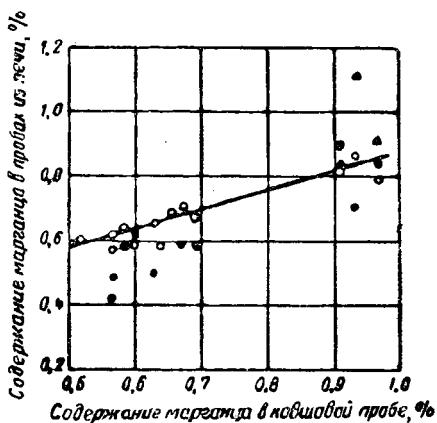
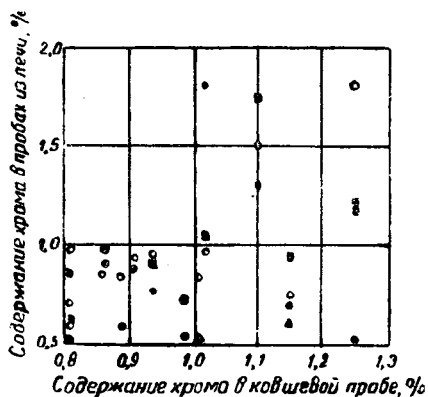


Рис. 87. Соотношение между содержанием хрома в ковшовой пробе и в пробах, отобранных из печи после введения феррохрома

Рис. 88. Соотношение между содержанием марганца в ковшовой пробе и в пробах, отобранных из печи после введения ферромарганца

Таблица 60

Содержание хрома, марганца и углерода в стали 40X при раскислении и легировании в печи

Плавки с предварительным раскислением (первый вариант)				Плавки без предварительного раскисления (второй вариант)			
номер пробы	содержание элементов, %			номер пробы	содержание элементов, %		
	Cr	Mn	C		Cr	Mn	C
Из печи				Из печи			
I	0,58		0,38	I	1,16	—	0,37
II	0,83	0,64	0,40	II	0,98	0,60	0,38
III	1,08	0,19	0,39	III	0,90	0,63	0,37
Из ковша	0,97	0,68	0,40	Из ковша	0,92	0,63	0,38

\* Было исследовано по 5 плавок для каждого варианта.

после введения ферромарганца; третью пробу — во время выпуска плавки. Содержание хрома в пробах при первом варианте легирования постепенно нарастало, однако конечное содержание его было выше, чем в пробе из ковша, что может быть объяснено неравномерностью распределения хрома в спокойной перемешивающейся ванне. Содержание хрома в пробах при втором варианте легирования скачкообразно возросло, а затем постепенно снизилось, достигнув концентрации хрома в ковшовой пробе. Это может быть объяснено тем, что в кипящей перемешивающейся ванне выравнивание концентрации хрома по объему металла происходит быстрее, чем в спокойной ванне. По всей вероятности атомы хрома в жидкой стали обладают малой подвижностью, поэтому скорость их распространения определяется степенью перемешивания мартеновской ванны. В отличие от хрома распределение марганца и углерода в жидкой стали не зависит от того, вводится ферромарганец в кипящий или в спокойный металл. По-видимому, подвижность атомов марганца и углерода в жидкой стали настолько велика, что степень перемешивания оказывает незначительное влияние на процесс распределения этих элементов в мартеновской ванне.

На изученных плавках содержание хрома в первой пробе металла, отобранной после введения феррохрома, колебалось в пределах 0,5—2,3%, т. е. в пробную ложку попадали порции жидкого металла с различной степенью насыщения хромом. Это показывает, что в течение 5—7 мин. феррохром, попавший в жидкий высоконагретый металл, успевает расплавиться, однако неравномерность распределения его во всем объеме ванны сохраняется на многих плавках до самого выпуска из печи. Расплавление ферромарганца завершается еще быстрее — за 3—5 мин. Полная равномерность состава жидкого металла достигается только во время выпуска плавки в ковш. Струя металла, вытекающая с большой скоростью из выпускного отверстия, падает в сталеразливочный ковш и перемешивает всю массу жидкой стали, что обеспечивает равномерное распределение всех примесей, содержащихся в жидкой стали.

Работники Кузнецкого металлургического комбината изучали движение металла и распределение легирующих элементов в ваннах мартеновских печей при помощи радиоактивных изотопов [120]. Для этого радиоактивный изотоп кобальта  $Co^{60}$  вводили в ванну через среднее или крайнее окно мартеновской печи. Через определенные интервалы времени отбирали пробы металла из всех окон, а также на разливке и из готового проката. Установлено, что в период дефосфорации происходит интенсивное перемешивание ванны и равномерность состава достигается на печах емкостью 190—380 т через 25—30 мин. В период кипения интенсивность перемешивания металла меньше и равномерность

его состава достигается в печах большой емкости в течение 30—45 мин. При раскислении стали рядовых марок ферросилицием и силикомарганцем равномерный состав ванны достигается за 10—20 мин. При выплавке хромистых сталей после введения феррохрома равномерность состава металла в печи не достигается, а наступает лишь во время выпуска в ковш.

Изучение скорости растворения феррохрома, выполненное с помощью радиоактивного изотопа хрома  $\text{Cr}^{51}$ , показало, что порция феррохрома в кусках весом 10—20 кг растворяется в жидкой стали через 5—11 мин., но только при выпуске стали в ковш происходит окончательное выравнивание состава металла.

Следовательно, нет никакой необходимости в продолжительной выдержке металла в печи после добавления ферросплавов. Длительность выдержки должна выбираться, исходя из условия расплавления кусков ферросплава.

Длительность выдержки металла в печи после раскисления и легирования рассчитывается по формуле Доброхотова [30]

$$z = \frac{k}{P} \cdot q,$$

где  $z$  — время выдержки ванны с ферросплавами, мин.;

$q$  — вес присаживаемых материалов (феррохром, ферромарганец, силикомарганец), кг;

$P$  — среднесуточная производительность печи, т;

$k$  — коэффициент, равный 1,5 для печей с динасовым сводом и 1 — для печей с хромомagneзитовым сводом.

Длительность выдержки ванны с раскислителями, рассчитанная по этой формуле, хорошо совпадает с практическими данными и справедлива для углеродистых и всех низколегированных сталей, выплавляемых в основных мартеновских печах.

При расчете длительности выдержки металла в печи обычно не принимают во внимание продолжительность выпуска металла в ковш, которая для печей емкостью 40—50 т составляет 5—7 мин., а для печей 130—200 т и больше — 8—12 мин. Во время выпуска процесс расплавления ферросплавов протекает в такой же степени, как и во время выдержки металла в печи. Таким образом, действительное время контакта твердого ферросплава с жидкой сталью на 5—10 мин. больше рассчитанного по приведенной формуле; это гарантирует полное его расплавление за время пребывания в печи.

Ранее было указано, что ферросплавы растворяются в кипящей ванне быстрее, чем в спокойной. Наиболее быстрое расплавление ферросплавов и распределение элементов по всему объему металла происходит в случае введения твердых ферросплавов на струю металла во время выпуска плавки в ковш. При

таким методе легирования используется энергия струи жидкой стали, падающей в ковш, которая расходуется на размывание ферросплавов и на перемешивание металла в ковше, что обеспечивает равномерность его состава.

Во время изучения этого метода легирования стали введение ферросплавов начинали при наполнении ковша металлом примерно на одну треть и заканчивали до появления шлака. Ковш с металлом перед разливкой выдерживали в течение 10—15 мин. Суммарное количество феррохрома, силикомарганца, ферросилиция и ферромарганца, добавленных в ковш, составляло 2—2,5% от веса плавки. Такое количество ферросплавов незначительно охлаждает металл и позволяет производить разливку по существующим нормам. Пробы для определения химического состава металла отбирали после наполнения каждого сифона, т. е. через каждые 5—7 мин.

Изменение состава металла по ходу разливки в случае раскисления и легирования в ковше характеризуют данные табл. 61.

Таблица 61

Химический состав металла во время разливки

Марка стали	Садка печи	Длительность выдержки в ковше мин.	№ сифона	Содержание элементов, %			
				C	Mn	Si	Cr
40X	120	15	I	0,38	0,69	0,30	0,93
			II	0,38	0,69	0,29	0,92
			III	0,38	0,70	0,30	0,93
			IV	0,38	0,70	0,30	0,93
			V	0,38	0,70	0,30	0,93
40XH	50	10	I	0,45	0,62	0,31	0,62
			II	0,45	0,63	0,30	0,61
			III	0,46	0,62	0,31	0,61
			IV	0,46	0,62	0,28	0,60
40X	40	8	I	0,37	0,66	0,28	0,87
			II	0,38	0,68	0,26	0,87
			III	0,37	0,68	0,25	0,87
			IV	0,38	0,68	0,26	0,88

В наших опытах от момента введения ферросплавов до начала разливки проходило 15—25 мин. За это время ферросплавы, введенные в ковш, успевали не только расплавиться, но и равномерно распределиться по всему объему металла, вследствие чего состав металла в конце и в середине разливки был такой же, как на первом сифоне. Отличие между максимальным и минималь-

ным содержаниями основных элементов в пробах металла, отобранных в различные периоды разливки, колебалось в пределах 0,02—0,03%.

Следовательно, твердые ферросплавы, введенные в ковш для раскисления и легирования стали в количестве до 2,5% от веса плавки, полностью расплавляются и равномерно распределяются по всему объему жидкого металла в течение выпуска и выдержки в ковше за 15—20 мин. Полученный на первом сифоне состав металла является окончательным и в дальнейшем во время разливки не изменяется. На некоторых плавках в конце разливки наблюдаются обычные колебания химического состава металла; причина этого — взаимодействие металла со шлаком. Приведенные данные справедливы для всех углеродистых сталей, хромистых сталей с содержанием хрома до 1% и низколегированных сталей со средним суммарным содержанием марганца, кремния и хрома до 2%.

В случае раскисления и легирования стали в ковше твердыми ферросплавами необходимо, чтобы металл к выпуску имел температуру не ниже 1600—1620°. Размер кусков ферросплавов не должен превышать 100—150 мм в поперечнике. Желательно для введения ферросплавов иметь бункеры, обеспечивающие постепенное равномерное сбрасывание ферросплавов в ковш.

Раскисление и легирование стали, выплавляемой в дуговых печах, производят обычно в восстановительный период плавки. В соответствии с принятой технологией выплавки стали восстановительный период плавки в основных электропечах продолжается 1,5—2 часа. За это время ферросплавы, введенные в жидкий металл, расплавляются полностью, даже если их количество составляет 15—20% от веса плавки, как это имеет место при выплавке высоколегированных сталей. После введения ферросплавов в электропечь ванну перемешивают вручную при помощи металлических гребков и мешалок и только после этого отбирают пробу для определения химического состава металла. Перемешивание гребками не обеспечивает, однако, полной равномерности состава металлической ванны, особенно при выплавке высоколегированных сталей. Вследствие неодинаковой температуры в различных местах ванны (в результате перегрева металла в зоне горения дуг) и отсутствия в восстановительный период электроплавки перемешивания металла легирующие элементы распределяются неравномерно.

Физико-химический процесс растворения ферросплавов в дуговых печах по своей природе не отличается от аналогичного процесса, происходящего при выплавке стали в мартеновских печах. Расплавление ферросплавов в электропечах происходит за счет тепла, выделяемого при горении дуг и не связано с потерей легирующих элементов в результате окисления, так как

легирование электростали производят в период рафинировки с последующим восстановлением шлака порошкообразными раскислителями.

### ЛЕГИРОВАНИЕ МАРТЕНОВСКИХ СТАЛЕЙ

В мартеновских печах выплавляют основное количество легированной и низколегированной стали. Общее содержание легирующих элементов в сталях, выплавляемых в мартеновских печах, обычно не превышает 5%. При выплавке легированной стали в мартеновских печах имеются определенные трудности (которых нет при выплавке обычной углеродистой стали), связанные с получением заданного химического состава стали, с нагревом металла к выпуску до надлежащей температуры, обеспечивающей успешное проведение легирования и разливки стали. Легированные стали в большей степени, чем углеродистые, склонны к образованию различных пороков металла, таких, как трещины на слитках, рванины на катаных заготовках, волосовины на поверхности проката и готовых изделий, а также дефектов, вызываемых присутствием в стали водорода (флокены, шиферный излом, свищи и пузыри). Поэтому производство легированной стали требует от сталеплавильщика внимательности, сознательного исполнения всех пунктов принятой технологической инструкции, а также изыскания новых технологических приемов ведения плавки с целью сокращения ее длительности, снижения себестоимости и улучшения качества выплавляемой стали. В современных мощных мартеновских печах с успехом выплавляют легированные стали разнообразных сортов, причем длительность плавки этих сталей почти не отличается от длительности плавки обычных углеродистых сталей.

Шихту для выплавки легированной стали выбирают в зависимости от типа выплавляемой стали. Например, при выплавке хромоникелевой стали шихту составляют из отходов этой стали. При выплавке стали, в состав которой входит молибден, шихту составляют из отходов молибденсодержащей стали. Отходы хромистой стали используются в качестве шихты для выплавки сталей, в которых содержится хром. Мастер и сталевар учитывают химический состав шихты, заваливаемой в печь, и принимают необходимые меры для успешного проведения периода плавления, процессов обесфосфоривания и обессеривания металла, а в случае необходимости снижают содержание хрома в металле до заданных пределов.

В сравнении с обычными углеродистыми сталями, легированные стали содержат меньше серы и фосфора. Поэтому в шихте, предназначенной для выплавки таких сталей, не должно быть отходов с высоким содержанием серы и фосфора. При плавке

качественной стали шлак удаляют из печи и наводят новый из свежееобожженной извести, добиваясь снижения содержания фосфора и серы в стали до 0,02%. Необходимым условием выплавки легированной стали в мартеновских печах является высокая температура на протяжении всей плавки. При высокой температуре быстрее протекают процессы шлакообразования, а следовательно, полнее и скорее происходит обесфосфоривание и обессеривание стали; быстрее растворяются ферросплавы, присаживаемые в металл для раскисления и легирования; интенсивнее протекает выгорание углерода и перемешивание жидкого металла в печи; успешнее происходит разливка стали по изложницам, меньше металла теряется в виде настывшей на дне ковша, центровых и желобе. В основных чертах технологический процесс проведения заливки, плавления, полировки и кипения плавки легированной стали не отличается от плавки обычной углеродистой стали.

Все элементы, которые вводят в сталь с целью легирования, можно разделить на легкоокисляющиеся (Al, Ti, Si, B, V, Mn), служащие одновременно раскислителями металла, слабоокисляющиеся (Cr, W) и совершенно не окисляющиеся в процессе плавки (Ni, Mo, Cu). В зависимости от поведения легирующих элементов выбирают порядок введения их в сталь с целью получения заданного химического состава металла. При этом необходимо учитывать величину угара каждого элемента.

При выплавке легированных сталей в мартеновских печах величина угара раскислителей и методы введения их в металл остаются такими же, как при выплавке простых углеродистых сталей. Ванадий, титан, бор обычно содержатся в стали в незначительных количествах, и ферросплавы, содержащие эти элементы, вводят в ковш во время выпуска плавки. Титан и бор выгорают при этом на 50—60% и их надо вводить в сталь, полностью раскисленную кремнием, алюминием и марганцем, предохраняя таким образом от взаимодействия с кислородом шлака и металла. Легирование стали кремнием производят в ковше. Чем выше заданное содержание кремния в выплавляемой стали, тем более высокопроцентный ферросилиций применяют для легирования металла. При заданном содержании кремния в стали до 0,5% применяют обычно 45%-ный ферросилиций; при содержании кремния до 1,5%—75%-ный; при более высоком заданном пределе содержания кремния — 90%-ный. Если в ковш добавляют большое количество ферросилиция, его предварительно подогревают газовой горелкой или форсункой до 300—400°, хотя это не вызывается необходимостью, так как добавки ферросилиция не охлаждаются металл. Легирование стали марганцем следует производить в ковше. Мартеновские цехи, в которых все еще ферромарганец вводят в печи, должны быстрее

переходить на новый рациональный способ присадки ферромарганца в ковш.

Для обеспечения заданного химического состава легированной стали после расплавления завалки определяют в пробе металла содержание углерода, марганца, никеля, молибдена, хрома, меди и вредных примесей. Через некоторое время после обновления шлака берут снова пробу металла и вторично определяют содержание никеля, молибдена и меди, а также других элементов. Так как никель, молибден и медь в процессе мартеновской плавки не окисляются, то в зависимости от содержания этих элементов в расплавленном металле мастер и начальник смены назначают плавку на сталь с допустимыми пределами этих элементов. Так, если содержание никеля в металле превышает 0,3%, то плавку назначают на такую сталь, в состав которой входит никель. Корректирование состава стали по никелю, молибдену и меди производят в середине периода чистого кипения, когда металл уже достаточно нагрет. Никель (огневой или электролитический) и медь вводят в сталь в виде чистых металлов, молибден — в виде ферромolibдена. Обычно в завалку, кроме никеля, меди и молибденосодержащих отходов, добавляют определенное количество никеля, меди или ферромolibдена. Чаще вместо ферромolibдена в завалку вводят молибдат кальция.

Молибден в процессе плавания восстанавливается из молибдата кальция и переходит в металл. Так как молибден и никель стоят дорого, то при выплавке сталей, в состав которых они входят, стараются получить содержание этих элементов ближе к нижнему пределу химического состава. Это снижает себестоимость выплавляемой стали.

После добавления ферромolibдена во время периода кипения в расплавленный металл возникает интенсивное бурление всей ванны, металл частично перемешивается со шлаком, а шлак после бурления ванны становится жидкотекучим и однородным.

Легирование стали хромом производят путем добавления в жидкий металл феррохрома. В зависимости от заданного содержания углерода в выплавляемой стали выбирают феррохром того или иного состава. При выплавке стали в мартеновских печах безуглеродистый и малоуглеродистый феррохром обычно не употребляют вследствие их высокой стоимости. Феррохром этих марок применяют при выплавке высоколегированной низкоуглеродистой электростали. Среднеуглеродистый феррохром применяют при выплавке низкоуглеродистой стали, а высокоуглеродистый — при выплавке средне- и высокоуглеродистой стали. Практика легирования мартеновской стали хромом весьма разнообразна и имеет ряд вариантов использования хрома отходов

и шихты, а также несколько методов введения феррохрома в жидкий металл.

Хром в условиях основного мартеновского процесса стремится равновесно распределиться между шлаком и металлом. В первую половину плавки, когда температура в печи недостаточно высока и шлак содержит много окислов железа, происходит окисление хрома. Во второй половине плавки, когда металл хорошо нагрет и шлак сформирован, хром восстанавливается из шлака в металл.

На этой особенности поведения хрома основан хромовосстановительный процесс, позволяющий использовать хром, содержащийся в шихте, и в то же время перевести фосфор из металла в шлак.

Одной из разновидностей хромовосстановительного процесса является присадка в ванну во время кипения отходов нержавеющей стали с высоким содержанием хрома и никеля и последующим восстановлением хрома в металл. На Кузнецком металлургическом комбинате с 1949 г. применяют следующий способ: в ванну мартеновской печи присаживают стружку хромоникелевой стали в количестве до 5% от веса плавки в период доводки после скачивания шлака [121]. Опыт показал, что при добавке стружки хромоникелевой стали в завалку ванна усваивает только никель, а хром окисляется и переходит в шлак. Присадка стружки в период доводки позволяет использовать оба содержащихся в ней компонента, а вызываемое удлинение плавки оказывается не таким значительным, как при даче стружки в завалку. При присадке стружки в ванну в период доводки степень загустевания шлака уменьшается. Степень использования хрома, содержащегося в стружке, — 60—70%. Содержание остаточного хрома к моменту раскисления плавки составляет 0,5—0,6%. Этот способ позволяет выплавлять хромоникелевые стали почти без присадки феррохрома и лишь с небольшими присадками никеля; некоторые малолегированные стали иногда удается выплавлять и без присадки никеля. Исследования показали, что качество стали, выплавленной с присадкой стружки, ничем не отличается от качества стали, выплавленной с присадкой ферросплавов. Снижение расхода феррохрома и никеля настолько значительно, что с избытком компенсирует некоторое удлинение плавки, обусловленное образованием густых хромистых шлаков. Использование стружки хромоникелевой стали тем эффективнее, чем ближе момент присадки к началу чистого кипения, т. е. чем лучше шлак и чем выше температура металла во время присадки стружки. На Кузнецком металлургическом комбинате внедрение этого метода дает ежегодно около 2 млн. руб. экономии.

На одном из заводов вместо стружки в период чистого ки-

пения присаживали отходы хромоникелевой стали группы Б-24 и Б-26 в количестве около 4% от веса плавки. Перед введением в ванну отходы подогревали докрасна, а после добавления их в металл ванне давали некоторое время прокипеть. Извлечение хрома из отходов составляет 65—70%. Несмотря на незначительное удлинение плавки, снижение себестоимости стали составило около 30 руб/т.

С целью экономии феррохрома на некоторых заводах присаживают в печь в период доводки хромистую руду. Качество стали при этом остается таким же, как и при выплавке ее с присадкой только феррохрома. Применение хромистой руды наиболее целесообразно при выплавке хромистых сталей с низким содержанием углерода. Продолжительность плавки с присадкой хромистой руды несколько больше, чем обычной, но уменьшение расхода феррохрома компенсирует этот недостаток.

Для легирования стали никелем можно применять брикеты концентрата закиси никеля, используя способность никеля восстанавливаться в условиях мартеновской плавки. Извлечение никеля из концентрата составляет 95—97%. Качество стали остается на высоком уровне, а себестоимость ее снижается.

На практике применяют различные способы введения в сталь феррохрома: а) после раскисления металла доменным ферросилицием; б) в нераскисленный металл в печи с последующим раскислением стали в печи или ковше, в) вместе с другими раскислителями в ковш во время выпуска плавки.

Первый из указанных способов введения феррохрома в металл неэкономичен, так как значительно удлиняет плавку, вызывает понижение температуры металла и вследствие этого ухудшение его качества. Этот метод все же применяют на заводах в силу укоренившихся традиций технологического процесса.

Метод, предусматривающий введение феррохрома в нераскисленный металл в конце плавки, применяют на наших заводах уже около 10 лет. Сталеплавильщики Сталинского металлургического завода, одними из первых применившие эту технологию, вводят высокоуглеродистый феррохром во время кипения плавки за 40—60 мин. до раскисления металла в печи доменным ферросилицием [122]. В результате такого метода введения феррохрома сокращается общая продолжительность плавки, уменьшается длительность выдержки металла в печи после раскисления доменным ферросилицием и создаются благоприятные условия для нагрева металла. Внедрение этой технологии способствовало снижению брака из-за поверхностных дефектов и улучшению макроструктуры и механических свойств стали.

По другому варианту этого метода введения феррохрома в металл предусматривается раскисление стали не в печи, а в ковше. Высокоуглеродистый феррохром вводят в нераскисленный металл за 15—20 мин. до выпуска. В последний период плавки шлак в печи поддерживают повышенной вязкости. Эти мероприятия позволяют сократить длительность плавки, снизить себестоимость стали и получить металл с пониженным содержанием водорода. С 1953 г. такую технологию выплавки хромистой стали применяют на Сталинградском заводе «Красный Октябрь» и других металлургических и машиностроительных заводах нашей страны.

В 1953 г. Н. Н. Доброхотов предложил при выплавке хромистой стали добавлять феррохром и другие ферросплавы в твердом виде в ковш. Величина кусков ферросплавов не должна превышать 100 мм в поперечнике. Ферросплавы в ковше расплавляются за счет тепла, содержащегося в жидкой стали. Опытные плавки, проведенные на заводе «Красный Октябрь» в Сталинграде, показали полную пригодность данного метода для выплавки стали с содержанием хрома до 1% [40]. Массовое освоение технологии выплавки хромистой стали с введением феррохрома в ковш проводилось в 1955—1956 гг. на Ижевском металлургическом заводе [123]. Качество стали, выплавленной по этому методу, сравнивали с качеством стали, выплавленной обычным методом.

Для контроля однородности состава жидкого металла по ходу разливки отбирали пробы, в которых определяли содержание главных элементов.

Перемешивание металла в ковше струей, стекающей с желоба, способствует быстрому выравниванию состава жидкой стали (табл. 61). Для изучения распределения элементов по слитку отбирали пробы металла для химического анализа из темплета, вырезанного вдоль оси слитка весом 0,7 т, а также пробы из поперечных темплетов проката 3-т слитка, вырезанных на уровне 18 и 23% длины раската от верха. Данные рис. 89 и табл. 62 показывают, что в слитках стали 40X, выплавленной с раскислением и легированием в ковше твердыми ферросплавами, марганец, кремний и хром распределены равномерно. Разность в содержании этих элементов между отдельными сечениями слитка составляет 0,01—0,03%, т. е. находится в пределах ошибки химического анализа. Результаты изучения распределения хрома в слитках стали, выплавленной с введением феррохрома в ковш во время выпуска, еще раз показывают ошибочность распространенного среди металлургов мнения о том, что для растворения содержащихся в высокоуглеродистом феррохроме карбидов хрома требуется длительное время.

Таблица 62

## Распределение хрома в слитках стали 40X

Номер плавки	Место отбора пробы	Содержание хрома в металле, %								
		слиток 1-го сифона			слиток 2-го сифона			последний слиток, отлитый сверху		
		на разливке	18%*	23%**	на разливке	18%*	23%**	на разливке	18%*	23%**
1	Край	0,83	0,84	0,84	0,84	0,84	0,86	0,84	0,86	0,87
	Центр		0,85	0,84		0,85	0,86		0,88	0,87
2	Край	0,90	0,91	0,93	0,90	0,92	0,92	—	—	—
	Центр		0,91	0,92		0,93	0,92			
3	Край	0,91	0,91	0,94	0,90	0,92	0,90	0,89	0,92	0,92
	Центр		0,92	0,92		0,92	0,93		0,92	0,92
4	Край	0,83	0,83	0,83	0,83	0,83	0,82	0,83	0,83	0,82
	Центр		0,83	0,81		0,83	0,83		0,83	0,84
5	Край	0,87	0,89	0,89	0,89	0,89	0,87	0,90	0,90	0,91
	Центр		0,89	0,89		0,89	0,90		0,90	0,89

\* Пробы брали на уровне 18% длины раската от верха.

\*\* Пробы брали на уровне 23% длины раската от верха.

Качество макроструктуры металла изучали на поперечных темплетях, отбираемых от заготовок проката на уровне 16—18 и 22—23% длины раската от верха слитка. Сравнительные данные, приведенные в табл. 63, показывают, что качество макроструктуры металла практически одинаково для обоих вариантов раскисления и легирования стали.

Таблица 63

## Распределение плавков по макроструктуре проката

Марка стали	Способ легирования	Число плавков	Количество плавков с плотной макроструктурой	Количество плавков с дефектами макроструктуры, %				
				точечная литьевая 1—2 балла	квадратный квадрат	заросот корки	подкорковые дефекты	усалка и усадочная рыхлость
20X—40X	В печи	66	36	45	10	2,5	5,0	1,5
	В ковше	68	39	41	13	2,6	1,8	2,6

Рис. 89. Содержание марганца, кремния и хрома в сечениях 700-кг слитка. В каждом сечении верхние ряды цифр означают содержание марганца, средние — кремния, нижние — хрома. Состав металла в ковше: 0,66% Mn; 0,29% Si; 0,89% Cr

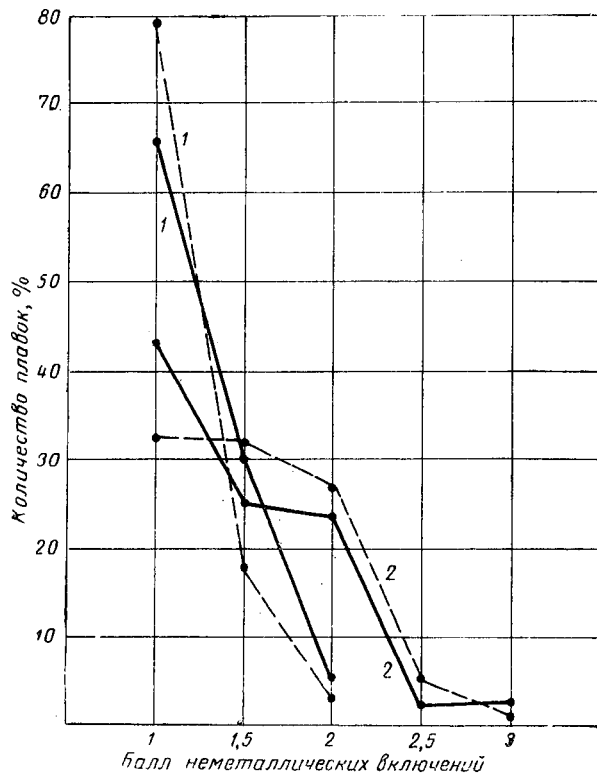
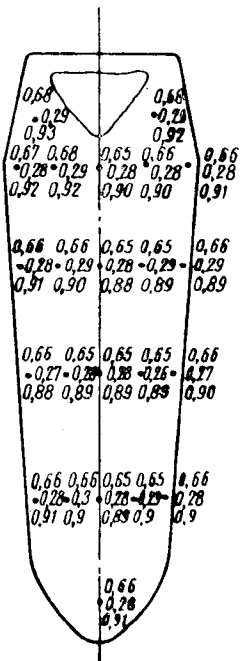


Рис. 90. Частотные кривые распределения неметаллических включений в стали 40X: пунктирные линии — раскисление и легирование в печи; сплошные линии — раскисление и легирование в ковше; 1 — алюмосиликаты; 2 — оксисульфиды

Контроль неметаллических включений в стали производили металлографическим способом на шлифах, отбираемых из темплетов, соответствующих 16—18% длины раската от головной части слитка, по методу максимального балла при увеличении микроскопа в 100 раз. На рис. 90 приведены частотные кривые распределения неметаллических включений в стали 40X. Средний балл оксидов в хромистой стали, выплавленной с раскислением и легированием в печи, составляет 1,16, а при раскислении и легировании в ковше — 1,23. Средний балл сульфидных включений соответственно равен 1,57 и 1,6. Таким образом, загрязненность стали 40X неметаллическими включениями практически не зависит от метода раскисления и легирования.

Усредненные значения механических свойств стали 40X приведены в табл. 64. Механические свойства стали практически одинаковы при обоих способах раскисления.

Таблица 64

## Механические свойства стали 40X

Способ раскисления и легирования	Число плавков	Механические свойства				
		$\sigma_B$ кг/мм <sup>2</sup>	$\sigma_S$ кг/мм <sup>2</sup>	$\delta$ %	$\psi$ %	$\alpha_k$ кг/см <sup>2</sup>
В печи . . . . .	55	112	102	13,2	54	8,9
В ковше . . . . .	60	109	98	13,8	55,3	8,6

Характерным показателем качества стали является количество и вид брака, выявленного при прокатке слитков на обжимном стане. Данные о браке стали, выплавленной разными способами, приведенные в табл. 65, свидетельствуют о том, что при раскислении и легировании в ковше несколько выше брак по загрязненности подприбыльной части слитка (усадка, шамотные включения), однако при этом меньше брак по поверхностным дефектам (поверхностные загрязнения, рванины, трещины). Общее количество брака при обоих вариантах раскисления и легирования практически одинаково и незначительно.

При раскислении и легировании стали в ковше металл выпускают из печи в кипящем состоянии, что несколько усложняет получение содержания углерода в заданных пределах. Чтобы этого не случилось, необходимо более тщательно следить за выгоранием углерода и не допускать заваривания выпускного отверстия. При задержке с разделкой выпускного отверстия сле-

Таблица 65

Брак стали 40X в прокатных цехах, %

Способ раскисления и легирования	Общее количе- ство брака, %	Брак (%) из-за наличия				
		плен	поверхност- ных загряз- нений	расслоений и шлютовых включений	усадки	трещин, волосовин, рябин
В печи . . . . .	0,48	0,02	0,02	0,18	0,14	0,12
В ковше . . . . .	0,53	0,02	0,01	0,26	0,17	0,07

дует подсадить в печь чугуны и выпустить плавку по заказу. Угар легирующих элементов при раскислении и легировании стали в ковше уменьшается и колеблется на разных плавках в значительно меньших пределах, чем при раскислении и легировании стали в печи. Угар хрома в случае введения феррохрома в ковш составляет 10—15%, а при добавлении его в печь колеблется от 5 до 40% в зависимости от окисленности шлага, времени выдержки после легирования и других факторов. Стабильность угара элементов при легировании стали в ковше позволяет более точно рассчитать необходимое количество присаживаемых ферросплавов и получить сталь с более узкими пределами колебаний по химическому составу.

Перенесение процесса раскисления и легирования металла из печи в ковш снижает себестоимость выплаваемой стали, так как при этом уменьшается угар легирующих элементов и раскислителей, а значит, сокращается расход ферросплавов. По данным одного завода, перенос раскисления и легирования стали из печи в ковш сокращает длительность плавки при выплавке хромистой стали на 20 мин.; это увеличивает производительность мартеновских печей на 5,5% и соответственно снижает расход топлива [123]. Общее снижение себестоимости хромистой стали при раскислении и легировании в ковше составляет 11 руб/т.

Длительная практика работы мартеновского цеха по описанной технологии показала полную целесообразность применения этого метода для выплавки всех углеродистых и легированных сталей с суммарным содержанием легирующих элементов (кремния, марганца и хрома) до 2%. Такие легирующие элементы, как медь, никель, молибден во внимание не принимают, так как их вводят в металл в середине плавки. Для нормального проведения плавки по описанной технологии необходимо иметь температуру металла перед выпуском 1620—1640°. Успешное внедрение технологии раскисления и легирования стали в

ковше твердыми ферросплавами требует механизации или даже автоматизации процесса добавления ферросплавов в сталеразливочный ковш.

### ЛЕГИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСТАЛЕЙ

В дуговых печах можно выплавлять сталь любых марок, начиная от простых углеродистых, кончая высоколегированными сталями и сплавами с особыми физическими свойствами. Как правило, дуговые печи используют для выплавки легированных конструкционных и инструментальных сталей ответственного назначения и высоколегированных сталей и сплавов.

Плавку в основной дуговой печи ведут либо с полным окислением на свежей шихте, либо с частичным окислением, т. е. с использованием части легирующих элементов шихты, либо переплавом — с максимальным использованием легирующих элементов, содержащихся в металлическом ломе. Независимо от способа проведения окислительного периода восстановительный период плавки продолжается 1—2 часа. Восстановление металла и шлака производят порошкообразными раскислителями диффузионным способом, благодаря чему достигается высокая степень восстановления окисляющихся элементов и низкое содержание кислорода и серы в конечном металле. Вследствие этого качество электростали получается выше, чем качество мартеновской стали того же состава.

В настоящее время при выплавке электростали на передовых металлургических заводах применяют газообразный кислород для интенсификации процесса плавки. Несколько лет назад кислород применяли лишь для выплавки нержавеющей стали методом переплава отходов; теперь с применением кислорода выплавляют все конструкционные стали (с полным окислением), шарикоподшипниковые, инструментальные, быстрорежущие и др. При выплавке этих сталей методом переплава кислород применяют для подрезки и подплавления шихты.

Для введения кислорода в печь используют железные трубки. В процессе плавания шихты применяют нефутерованные трубки диам.  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{3}{4}$ ". Трубки, применяемые при обезуглероживании металла путем продувки кислородом, футеруют (для снижения расхода трубок), надевая на них шамотные кольца. В последнее время кислород вводят в печь через свод при помощи водоохлаждаемых фурм. Фурма для ввода кислорода состоит из трех стальных труб, проходящих одна внутри другой. По центральной трубе подают кислород, а две другие трубы образуют водоохлаждаемую рубашку. Вода сначала проходит в головке фурмы, а потом по ее телу. Головку фурмы изготовляют из красной меди. Чертеж фурмы для продувки металла кислородом приведен на рис. 91.

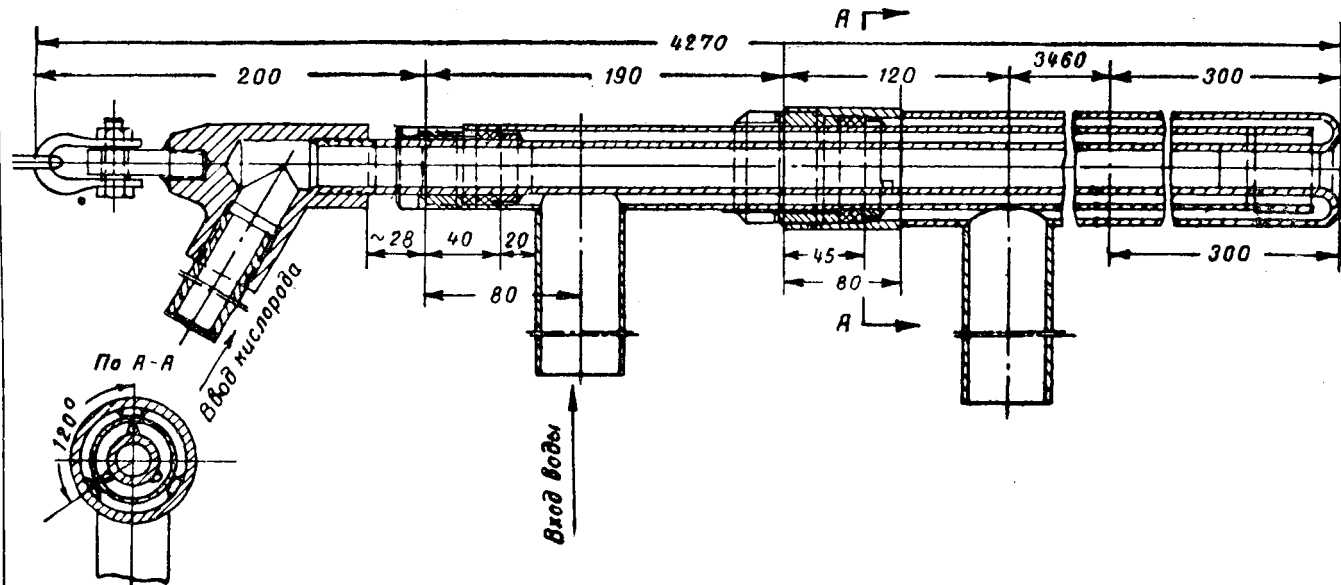


Рис. 91. Водоохлаждаемая форма для продувки ванны кислородом

Сталевар в нужный момент при помощи электродвигателя опускает фурму так, чтобы головка ее находилась на расстоянии 100—150 мм от уровня шлака. После установки фурмы включают кислород и производят продувку ванны в течение 15—40 мин. в зависимости от марки стали, содержания углерода в металле и его температуры. Кислород подают под давлением 8—12 атм. Расход кислорода составляет 20—30 м<sup>3</sup>/час на тонну шихты. По окончании продувки прекращают подачу кислорода, фурму поднимают в верхнее положение и отверстие в своде закрывают специальной пробкой из того же огнеупора, из которого набран свод.

После проведения окислительного периода плавки из печи удаляют шлак и приступают к восстановительному периоду. Технология проведения восстановительного периода плавки при использовании кислорода остается такой же, как и при обычном методе выплавки электростали.

Тщательное исследование показало, что электросталь любой марки, выплавленная с применением кислорода, имеет более высокие механические свойства, лучшую макроструктуру, меньшую загрязненность неметаллическими включениями, чем та же сталь, выплавленная обычным методом.

По данным завода «Днепроспецисталь», на плавках шарикоподшипниковой стали в случае применения кислорода в конце периода плавления содержание кислорода в металле составило 0,03% против 0,008—0,015% в случае выплавки этой стали без применения кислорода. Несмотря на это, в обоих случаях готовый металл получился практически равноценным по содержанию неметаллических включений [124].

Порядок введения легирующих элементов в жидкий металл при электроплавке сходен в основном с порядком легирования стали при мартеновском процессе. Никель дают в завалку с прочей шихтой и сталь по содержанию никеля до заданного состава доводят в окислительный и восстановительный периоды плавки. При выплавке малолегированной стали усвоение никеля можно считать равным 100%. При выплавке сплавов с высоким содержанием никеля (60% и более) до 4% Ni испаряется под дугами в процессе плавления шихты. Молибден вводят в ванну в виде ферромolibдена во время окислительного периода плавки. Молибден, вводимый в виде молибдата кальция, удобно присаживать на зеркало металла после скачивания окислительного шлака. При плавке с окислением ферровольфрама вводят в ванну в начале восстановительного периода. Вследствие тугоплавкости ферровольфрама требуется продолжительное время для его растворения в металле. При плавке переплавом ферровольфрама загружают вместе с шихтой, располагая его под электродами. Усвоение вольфрама следует принимать

равным 90% (около 10% улетучивается и теряется в неровностях подины). Феррохром при выплавке малолегированных сталей вводят в печь в начале или в середине восстановительного периода. Часть хрома при этом окисляется. Для восстановления окислов хрома из шлака в печь задают раскислительную смесь; шлак после раскисления приобретает светлую окраску. Феррохром легче жидкой стали, поэтому куски его плавают на поверхности металла. Чтобы ускорить расплавление, феррохром подталкивают под электроды. При выплавке сталей и сплавов с высоким содержанием хрома целесообразно предварительно подогреть феррохром в нагревательной печи. Усвоение хрома из феррохрома, вводимого в восстановительный период плавки, можно принять равным 98%. Феррованадий вводят в ванну за 10—15 мин. до выпуска плавки из печи в конце восстановительного периода, когда металл хорошо раскислен. Феррованадий плавает на поверхности металла. Усвоение ванадия около 95%. Ферротитан вводят в ванну перед самым выпуском плавки из печи или в ковш во время выпуска. Угар титана составляет 50%. Марганец вводят в сталь в виде ферромарганца или металлического марганца в зависимости от марки выплавляемой стали. При выплавке высококремнистой (трансформаторной) стали ферросилиций для легирования рекомендуется вводить в электропечь сразу после скачивания окислительного шлака, после чего заводят белый восстановительный основной шлак. При таком методе легирования металл содержит много кремния, сера быстрее и полнее переходит из металла в шлак, а длительность рафинировки сокращается.

При выплавке сталей, содержащих 1% Al и больше (38ХМЮА, 35ХЮА и др.), его следует вводить в печь незадолго до окончания плавки. Для уменьшения потерь алюминия из печи полностью удаляют рафинировочный шлак. Удаление рафинировочного шлака должно производиться особенно тщательно для предотвращения восстановительных реакций между окислами шлака и алюминием. Алюминий в чушках забрасывают на голое зеркало металла вручную или с помощью завалочной машины. После расплавления алюминия ванну тщательно перемешивают гребками и заводят шлак из смеси плавикового шпата и свежеебоженной извести. Металл выдерживают под этим шлаком 10—15 мин. при включенной печи, раскисляя его молотым силикокальцием в количестве 0,5—1,0 кг на тонну стали. Усвоение алюминия металлом при таком методе легирования составляет 75—78% [125].

Технология выплавки высоколегированной стали с применением кислорода в настоящее время окончательно разработана и широко применяется на всех металлургических заводах, выплавляющих нержавеющие, жаропрочные и окалиностойкие

стали. Весь процесс плавки можно разделить на четыре периода: плавление шихты, окисление ванны кислородом, восстановительный период и доводка металла до заданного анализа. Наилучшее протекание процесса выплавки нержавеющей стали с применением кислорода достигается в электропечах с магнетитовой подиной. Расплавление шихты производят форсированно. Незадолго до полного расплавления завалки в печь начинают вводить кислород, используя его для подрезки шихты, оставшейся на откосах. Применение кислорода для указанной цели дает возможность быстрее закончить процесс расплавления и иметь к началу окислительного периода более высокую температуру металла.

Основными элементами, содержащимися в стали и выгорающими во время продувки ее кислородом, являются хром, углерод, марганец, кремний и железо. Кремний вводят в шихту с кремнистыми отходами. При шихтовке плавки следует придерживаться правила, чтобы содержание кремния было примерно в 10 раз меньше, чем среднее расчетное содержание хрома в завалке. Практика показывает, что этого количества кремния будет вполне достаточно для разогрева ванны в процессе продувки

ее кислородом. Плавку шихтуют на получение в первой пробе около 11—12% Cr. При чрезмерно высокохромистой шихте угар хрома в процессе плавления будет повышенным, что снизит экономический эффект, полученный от повышения доли хромистых отходов в составе завалки. В табл. 66 приведены цифры, характеризующие зависимость угара хрома в процессе плавления от содержания его в шихте [126].

Таблица 66

Угар хрома во время плавления шихты

Среднее содержание хрома в шихте, %	Угар хрома в процессе плавления, % (абс.)
Не более 13 . . . . .	До 3
13—14 . . . . .	» 3,5
Более 14 . . . . .	» 4,2

При высоком содержании хрома в металле после расплавления и продувки ванны до низкой концентрации углерода неизбежно получается высокий угар хрома. Если стараются сохранить хром в металле, то не удастся получить желаемого низкого содержания углерода. Во время продувки ванны кислородом могут быть различные случаи выгорания углерода и хрома. На рис. 92 приведены три характерных случая хода кривых изменения содержания хрома, углерода и фосфора в металле во время продувки ванны кислородом в печи садкой 20 т [127]. Для плавки № 1 ход кривых выгорания углерода и хрома получался нежелательным. В конце продувки выгорание углерода при-

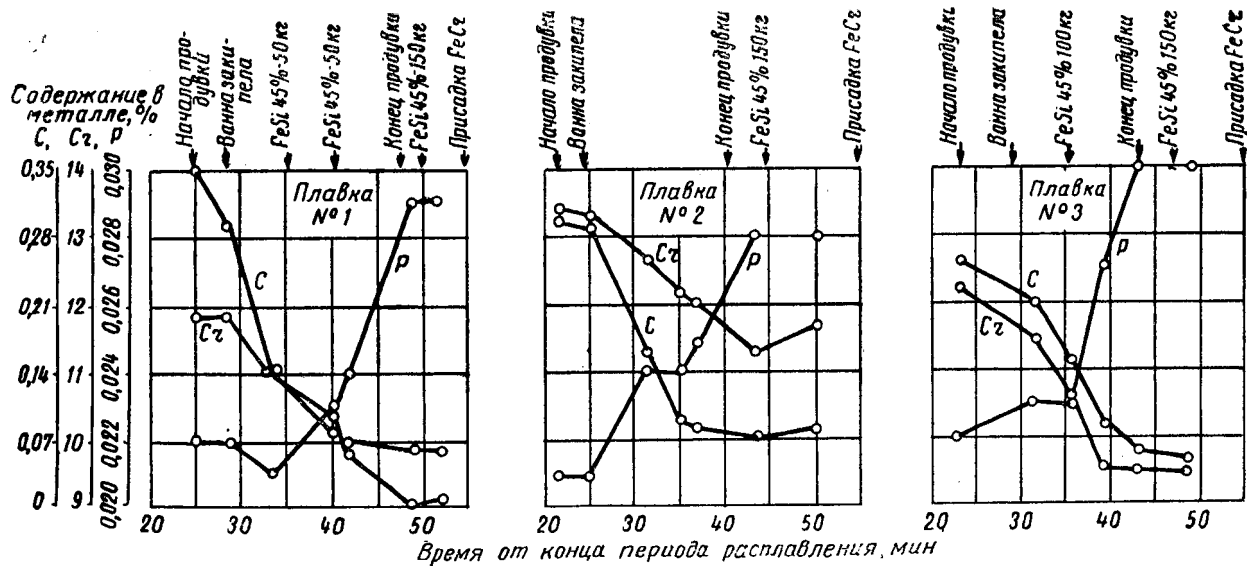


Рис. 92. Изменение содержания хрома, углерода и фосфора в металле во время продувки ванны кислородом. Сталь 1X18H9T. Печь 20 т

остановилось, а окисление хрома продолжалось, что увеличило потери хрома. В плавке № 2 после прекращения продувки металла окисление хрома прекратилось одновременно с выгоранием углерода. На плавке № 3 после прекращения продувки выгорание углерода продолжалось (углерод окислялся кислородом,

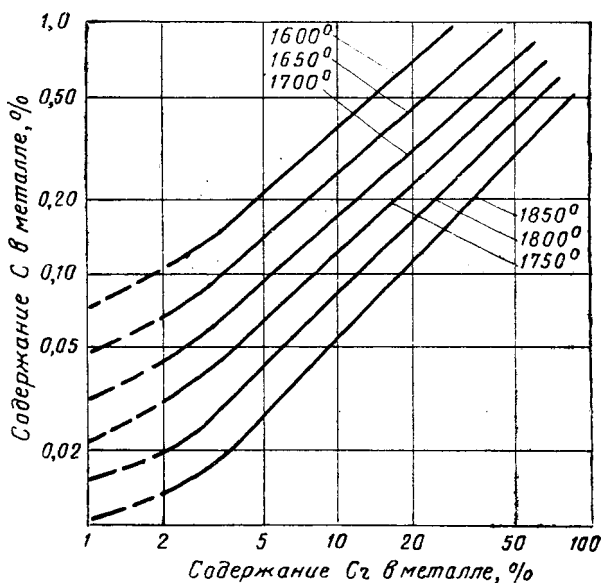


Рис. 93. Зависимость между содержанием хрома и углерода в металле и температурой ванны

аккумулированным металлом), а окисление хрома прекратилось. Такой ход выгорания примесей является наиболее желательным. Если металл в момент расплавления (перед продувкой) имеет температуру выше  $1600^{\circ}$ , то окисление углерода начинается сразу и протекает весьма интенсивно. При более низкой температуре выгорание углерода из металла происходит менее интенсивно, но зато большое развитие получает процесс окисления хрома. Поэтому для проведения периода окисления с минимальными потерями хрома металл перед продувкой следует нагревать до температуры не ниже  $1600^{\circ}$ . Содержание углерода и хрома в металле после продувки также определяется температурой металла. Зависимость между содержанием углерода, хрома и температурой металла приведена на рис. 93. Чем выше температура металла в конце продувки, тем ниже конечное содержание углерода в металле и тем меньше потери хрома. При конечном содержании хрома 9—10% и содержании углерода 0,05—0,06% температура металла достигает почти  $1850^{\circ}$  при

условии интенсивного введения в ванну большого количества кислорода (30—35 м<sup>3</sup>/т·час). При одинаковом количестве выгоревших примесей температура металла в конце продувки будет тем выше, чем лучше был нагрет металл перед началом введения кислорода. Соотношение между содержанием хрома, углерода и температурой металла в конце продувки определяется [128] формулой

$$\lg \frac{[\%Cr]}{[\%C]} = -\frac{13800}{T} + 8,75.$$

Во время продувки ванны кислородом часть тепла теряется в окружающее пространство в результате излучения. Потери тепла излучением зависят от химического состава шлака и его физического состояния. Во время продувки ванны кислородом шлак следует иметь вязким, а не жидким, с наличием некоторого количества нерасплавившихся частиц. Такой шлак легче всего получить, если ввести в завалку 2,5—3% извести от веса плавки. При таком количестве извести и температуре металла не ниже 1600° продувка кислородом протекает интенсивно, что позволяет заканчивать ее без дополнительного введения в печь в течение этого периода кремнийсодержащих материалов. При повышении температуры металла во время продувки наблюдается постепенное увеличение содержания в стали фосфора. Фосфор восстанавливается из футеровки печи, а также переходит из шлака в металл, вследствие чего содержание фосфора в стали, выплавленной с применением кислорода, выше, чем у стали, выплавленной без кислорода (табл. 67).

Таблица 67

Распределение плавков по содержанию фосфора при выплавке без кислорода и с кислородом

Характеристика плавки	Число плавков с содержанием фосфора в готовой стали, %				
	<0,015	0,016—0,020	0,021—0,025	0,026—0,030	0,031—0,035
Без кислорода	10	31	10	35	14
С кислородом	0	0	0	46	54

Поэтому при выплавке нержавеющей стали с применением кислорода необходимо подбирать шихту с минимальным содержанием фосфора. Обеспечение низкого содержания фосфора затрудняется тем, что некоторое количество его вносится в сталь с феррохромом и металлическим марганцем.

По окончании продувки ванне дают некоторое время прокипеть и приступают к восстановительному периоду. Целью вос-

становительного периода в случае выплавки нержавеющей стали является не столько раскисление металла, сколько восстановление из шлака в металл хрома, марганца и железа сильными раскислителями. Наилучшим и наиболее дешевым раскислителем является кремний, который вводят с 75%-ным ферросилицием или с силикохромом. Состав силикохрома отечественных марок приведен в табл. 68.

Таблица 68

## Химический состав силикохрома, %

Марка	Si	Cr, не менее	C, не более	P, не более	S, не более
Сихр 12	12—15	55	4,0	0,07	0,04
Сихр 35	30—35	38	1,0	0,06	0,04
Сихр 50	48—52	30	0,1	0,06	0,04

Силикохром вносит с собой около 30% Cr, который полностью переходит в жидкий металл, что соответственно сокращает расход безуглеродистого феррохрома. Общая средняя экономия от замены 45%-ного ферросилиция силикохромом составляет примерно 10 руб. на тонну выплавляемой стали.

Наиболее эффективное восстановление окислов хрома из шлака достигается при следующей методике проведения восстановительного периода. Под электроды подсаживают некоторое количество свежееобожженной извести и поверх извести засыпают порошок 75%-ного ферросилиция и силикохрома. Общее количество кремния, вводимого в восстановительный период, должно составлять около 30 кг на тонну садки. После расплавления извести и кремнийсодержащих добавок ванну перемешивают железными гребками и плавку сливают в ковш таким образом, чтобы получить интенсивное перемешивание металла. Вследствие перемешивания металла со шлаком кремний из металла выгорает и переходит в шлак, а из шлака в металл переходят хром, марганец и железо. Степень восстановления окислов хрома из шлака в процессе переливания плавки в ковш характеризуется данными рис. 94.

Перемешивание металла со шлаком при переливании плавки в ковш имеет следующие преимущества, в сравнении с обычным методом проведения восстановительного периода плавки нержавеющей стали [129].

1. Охлаждается футеровка печи и создается возможность для ремонта откосов и подины перед доводкой металла.
2. Возможность иметь более высокое содержание кремния в

восстановительный период, так как при перемешивании металла со шлаком в ковше кремний наиболее активно реагирует с окислами шлака и содержание его в металле снижается до заданного предела.

3. Возможность быстро и в полной степени удалить восстановительный шлак и иметь поэтому во время доводки минимальное количество нового шлака.

Необходимость перемешивания металла со шлаком в ковше вызывается тем, что при диффузионном раскислении металла в печи в подшлаковом слое получается высокая концентрация

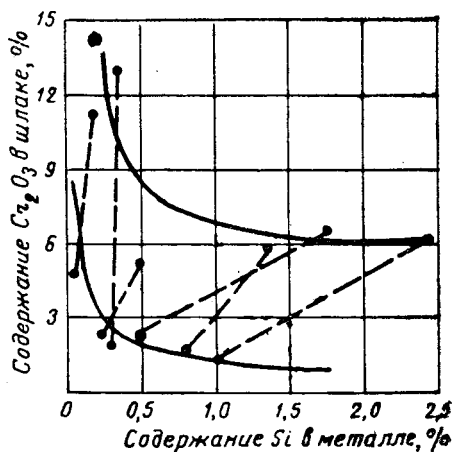


Рис. 94. Соотношение между содержанием кремния в металле и окислов хрома в шлаке до и после переливания плавки в ковш:  
●—пробы до переливания; ○—пробы после переливания

хрома, на 4—5% больше, чем у подины, которая препятствует дальнейшему восстановлению хрома из шлака. Содержание кремния в металле перед переливанием плавки в ковш должно быть около 1%. Дальнейшее увеличение содержания кремния практически не оказывает влияния на степень восстановления хрома. Наилучшее восстановление хрома достигается при основном шлаке, а не при кислом или глиноземистом. Основность шлака  $\left(\frac{\text{CaO}+\text{MgO}}{\text{SiO}_2}\right)$  после перемешивания с металлом должна быть равной 1,4.

Использование хрома, вносимого с шихтой, в случае применения описанного метода восстановления составляет 95—97%. При проведении диффузионного раскисления обычным методом без скачивания шлака после продувки степень использования хрома 85—90%. Если же проводили скачивание шлака, то степень использования хрома составит 75—80%.

После заливки металла обратно в печь на поверхности его заводят шлак из смеси извести, плавикового шпата и шамотно-

го боя и присаживают в металл необходимое количество безуглеродистого феррохрома, никеля и металлического марганца. Вновь задают на поверхность шлака восстановительную смесь и присаживают ферротитан.

Производство высоколегированных сталей имеет специфические трудности, связанные не только с технологией выплавки, но и с последующей обработкой слитков этих сталей. Многолетней практикой производства стали 1X18H9T установлено, что склонность слитков к образованию трещин и рванин при прокатке на обжимном стане зависит от ее химического состава, который определяет структурное строение стали.

Для получения стали 1X18H9T с минимальным количеством ферритной фазы предложена формула, учитывающая влияние на соотношение структурных составляющих содержания в металле главных элементов [130]:

$$30C + \frac{Mn}{2} + Ni + 11,8 - 1,3Cr \geq 1.$$

Если состав стали соответствует приведенному соотношению, то слитки можно нагревать непосредственно до 1275° и пускать в прокат. Если же результат подсчета меньше единицы, то слитки такой плавки следует нагреть до 1200°, выдержать некоторое время при этой температуре, затем нагреть до 1275° и пустить в прокат.

Состав стали 1X18H9T определяется также назначением металла (табл. 69) [131].

Таблица 69

Рекомендуемый состав стали 1X18H9T, %

Назначение стали	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	
	не более					нижний предел	верхний предел
Трубная заготовка	0,12	0,8	2,0	17—18	10—11	5(C—0,03)+ +0,05	5(C—0,03)+ +0,15
Заготовка для листа . . . . .	0,12	0,8	2,0	17—18	9—11	5(C—0,03)+ +0,05	5(C—0,03)+ +0,15

Увеличение концентрации никеля несколько повышает себестоимость стали, однако вызываемое этим улучшение прокатываемости слитков и снижение брака в прокатных цехах компенсирует затраты.

Пластические свойства аустенитной стали X23H18 при высокой температуре определяются характером кристаллического

строения слитков и степенью химической неоднородности литой структуры. Исследованием установлено, что для повышения пластичности этой стали при высокой температуре ее следует выплавлять с содержанием кремния до 0,3—0,4% без присадок алюминия, ферротитана и силикокальция для раскисления и выпускать металл из печи нагретым до 1530—1580°. Содержание углерода в готовой стали не должно превышать 0,13%, а содержание марганца должно быть в пределах 1,4—1,8 [107]. При указанном оптимальном составе и температуре металла получается литая структура, которая состоит из тонких вытянутых столбчатых кристаллитов с минимальным развитием химической микронеоднородности.

Для получения хорошей деформируемости высоколегированных хромоникелевых сталей необходимо выплавлять их с более узкими пределами химического состава.

---

## ЛИТЕРАТУРА

1. C. R. Taylor, G. Chipman, Equilibrium of liquid iron and simple basic and acid slags in a rotating induction furnace, Transaction AIME, v. 154, 1943.
2. N. A. Gocken, Equilibrium in reactions of hydrogen and carbon monoxide with dissolved oxygen in liquid iron, J. of Metals, 11, 1956.
3. О. А. Есин, П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. II. Металлургиздат, 1954.
4. A. U. Seybolt, Solubility of oxygen in alpha iron, J. of Metals, 6, 1954.
5. Н. Н. Доброхотов. Применение термодинамики в металлургии, изд. АН УССР, 1955.
6. O. Kubashevski, E. Evans, Metallurgical thermochemistry, London, 1956.
7. Н. Н. Доброхотов. Термодинамика раскисления стали. Сб. «Вопросы производства стали», изд. АН УССР, вып. 1, 1953.
8. E. T. Türkdogan, Chromium-oxygen equilibrium in liquid iron, J. of the iron and steel inst. v. 178, 3, 1954.
9. В. А. Григорян. Влияние раскислителей на снижение вредного действия серы в кислой электростали. Труды Московского института Стали. XXXI, Металлургиздат, 1953.
10. А. М. Самарин, В. А. Мчедlishvili. Изучение раскисления стали силикомарганцем, изд. АН СССР, 1953.
11. О. Б. Фалькова. Определение кислорода в стали спектральным методом. Заводская лаборатория, 9, 1955.
12. Ю. Т. Лукашевич-Дуванова. Шлаковые включения в железе и стали. Металлургиздат, 1952.
13. Г. И. Баталин, А. Л. Розенфельд. О методике выделения электролизом неметаллических включений. Сб. «Вопросы производства стали», изд. АН УССР, вып. 2, 1955.
14. А. А. Червяков. Металлографическое исследование включений в стали. Металлургиздат, 1953.
15. В. И. Данилин. Улучшение качества холоднокатаного автомобильного листа. Сб. «Стальной слиток», Металлургиздат, 1952.
16. Д. К. Бутаков, В. И. Дьячков. Влияние технологии плавки и разливки на качество трубной стали, Производство стали, Труды Уральского Политехнического ин-та им. С. М. Кирова, Металлургиздат, 1952.
17. С. М. Гнучев, З. М. Калинина. Борьба с волосовинами в конструкционной хромоникельмолибденовой стали. Сталь, 11, 1953.
18. Ф. П. Еднерал. Получение стали ШХ15 с пониженной загрязненностью неметаллическими включениями. Труды Московского ин-та стали, т. XXXII, Металлургиздат, 1954.
19. А. М. Самарин, Г. Б. Ширер. Влияние раскисления ванадием, титаном и цирконием на неметаллические включения в шарикоподшипниковой стали. Труды Московского ин-та стали, т. XXXII, Металлургиздат, 1954.
20. Г. А. Гарнык, А. М. Самарин. Вакуумная плавка трансформаторной стали, Сталь, 6, 1956.
21. Н. Н. Доброхотов. Об увеличении производительности мартенов-

ских печей и о раскислении мартеновского металла, Уральский техник, март, 1928.

22. Г. Н. Ойкс. Производство кипящей стали, Металлургиздат, 1955.

23. А. Н. Морозов, А. И. Строганов. Раскисление мартеновской стали, Металлургиздат, 1955.

24. В. А. Кудрин. Окисленность металла при продувке мартеновской ванны кислородом. Сб. «Применение кислорода в сталеплавильном производстве», изд. АН СССР, 1955.

25. М. Т. Бульский. Применение кислорода в мартеновском производстве на заводе «Азовсталь». Труды НТО ЧМ, т. XVIII, Металлургиздат, 1957.

26. Ю. В. Кряковский. К вопросу пылеобразования при продувке кислородом мартеновской ванны. Сб. «Применение кислорода в сталеплавильном производстве», изд. АН СССР, 1955.

27. К. М. Трубецков. Применение кислорода в мартеновском производстве. Труды НТО ЧМ, т. XVIII, Металлургиздат, 1957.

28. С. М. Гнучев, Г. К. Комиссаров, З. В. Клочкова. Поведение кислорода и азота в ванне электропечи при окислении кислородом и рудой, Сталь, 4, 1956.

29. С. Г. Афанасьев, М. М. Шумов. О газонасыщенности конвертерной стали, выплавленной на кислородном дутье, Сталь, 5, 1958.

30. Н. Н. Доброхотов. Современная технология выплавки стали в основных мартеновских печах, изд. АН УССР, 1951.

31. Н. С. Михайлец. О затухающем характере кривой скорости выгорания углерода. Труды НТО ЧМ, т. IV, Металлургиздат, 1955.

32. М. Я. Меджибожский, Н. С. Михайлец. Влияние метода раскисления на качество рельсовой стали. Сталь, 3, 1954.

33. К. К. Прохоренко. Влияние технологии выплавки на качество трубой стали. Сб. «Вопросы производства стали», вып. 4, изд. АН УССР, 1956.

34. Н. И. Широков, С. Г. Петухов и А. И. Бородулин. Рациональный способ предварительного раскисления стали, Сталь, 5, 1956.

35. С. Н. Мылко. Влияние некоторых технологических факторов на механические свойства и расслоение топочной и котельной стали. Труды НТО ЧМ, т. IV, Металлургиздат, 1955.

36. А. И. Бородулин. Труды НТО ЧМ, т. XVIII, Металлургиздат, 1957, стр. 437.

37. О. Я. Вайнштейн. Труды НТО ЧМ, т. XVIII, Металлургиздат, 1957, стр. 442.

38. В. И. Жигулин. Труды НТО ЧМ, т. XVIII, Металлургиздат, 1957, стр. 450.

39. О. Н. Соколов. Изменение технологических инструкций по выплавке стали, Металлург, 7, 1956.

40. Б. Х. Хан. Исследование технологии выплавки низколегированной стали в мартеновских печах. Сб. «Вопросы производства стали», вып. 2, изд. АН УССР, 1955, стр. 74.

41. В. И. Морозов. Механизация подачи раскислителей к мартеновской печи, Сталь, 9, 1955.

42. Э. В. Верховцев, Б. Х. Хан и др. Раскисление и легирование стали твердыми ферросплавами в ковше. Бюлл. техн. экон. информации, изд. Гостехники СССР и АН СССР, М., 1957.

43. Экономия ферромарганца при выплавке мартеновской стали, Машгиз, 1954.

44. R. Tietig, Ferro-manganese additions in open-hearth Steelmaking, Iron and Steel Engineer, 3, 1955.

45. В. И. Жигулин. Бюлл. ЦИИНЧМ, 18—19, Металлургиздат, 1957, стр. 62.

46. П. Г. Глазков. Исследовательские работы Сталинского металлургического завода, Сталь, 9, 1956.
47. В. А. Ефимов. Изучение процессов разлива спокойных сортов стали. Сб. «Вопросы производства стали». Труды ИЧМ АН УССР, т. VII, изд. АН УССР, 1953.
48. К. К. Прохоренко. Распределение неметаллических включений в структуре литой углеродистой стали. Сб. «Вопросы производства стали», вып. 3, изд. АН УССР, 1956.
49. E. Plöckinger, R. Rosegger, Desoxydation und technologische Eigenschaften beruhigeter thomasstähle, Stahl und Eisen, 12, 1957.
50. С. И. Белокуров, Е. И. Бембинек, С. Т. Зайков и др. Замена алюминия силикокальцием для раскисления углеродистой стали с целью снижения брака металла по неметаллическим включениям. Бюлл. тех. информации, № 1, Укр. ин-т металлов, Металлургиздат, 1957.
51. И. Н. Ладьянов. Раскисление спокойной стали в ковше ферро-алюминием. Сталь, 3, 1958.
52. А. А. Киселев, М. П. Лапшова, М. Н. Кулькова. Выплавка шарикоподшипниковой стали в кислой печи при отоплении природным газом и мазутом, Сталь, 1, 1958.
53. П. П. Семеновко, М. М. Голованов, И. Т. Фадеев. Усовершенствование выплавки шарикоподшипниковой стали в кислых марте-новских печах, Сталь, 6, 1957.
54. Н. Ф. Дубров и Н. Ф. Комова. Раскисление кипящей стали ферромарганцем в ковше, Сталь, 1—2, 1943.
55. И. С. Мараховский, В. Ф. Мазов. Производство кипящей стали с присадками ферромарганца в ковш. Сталь, 8, 1956.
56. П. С. Плеханов. Исследовательские работы Кузнецкого металлургического комбината, Сталь, 8, 1956.
57. С. И. Лифшиц. Улучшение качества кипящей бессемеровской стали, Сталь, 3, 1953.
58. С. И. Лифшиц, С. Г. Афанасьев. Опыт производства спокойной бессемеровской стали, Сталь, 2, 1952.
59. М. П. Кузнецов, Г. Н. Рехлис, В. И. Баптизманский. Волосовины на бессемеровских рельсах, Сталь, 6, 1954.
60. М. Н. Кравец, О. Н. Костенецкий. Раскисление и разлива бессемеровской рельсовой стали, Сталь, 6, 1955.
61. М. П. Кузнецов. Пути повышения качества бессемеровских рельсов, Труды НТО ЧМ, т. IX, Металлургиздат, 1956.
62. О. Н. Костенецкий. Производство стали в конвертерах с продувкой кислорода сверху. Труды НТО ЧМ, т. XVIII, Металлургиздат, 1957, стр. 703.
63. Н. М. Чуйко, А. П. Ем и др. Обработка металла восстановительными шлаками в ковше. Бюлл. техн. информации Днепропетровского совнархоза, № 1, 1956.
64. Ф. П. Еднерал. Электрометаллургия стали и ферросплавов, Металлургиздат, 1955.
65. В. А. Скачко, Н. П. Меренков. Новый способ раскисления и десульфурации стали с улучшением ее качества, Сталь, 6, 1957.
66. Н. Н. Доброхотов. Раскисление стали алюминием, Теория и практика металлургии, 7, 1940.
67. Г. Г. Аристов. Огнеупорные изделия для разлива стали, Металлургиздат, 1953.
68. Е. Г. Швидковский. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов, Гостехиздат, 1955.
69. Ш. М. Микнашвили, А. М. Самарин, Л. М. Цылев. Межфазное натяжение на границе шлак — железо и поверхностное натяжение

расплавов системы закись марганца — глинозем — кремнезем, Изв. АН СССР, ОТН, 4, 1957.

70. Влияние добавок редкоземельных элементов на качество поверхности заготовок из малоуглеродистой стали. Проблемы современной металлургии, 6, 1954.

71. К. Т. Курочкин, В. И. Явойский, П. В. Гельд. Растворимость водорода в жидких сплавах железа, Сталь, 1, 1952.

72. H. P. Rassbach, E. R. Saunders, W. L. Harbet, Nitrogen in stainless steel, Electric furnace Steel proceedings, v. 11, 1953.

73. А. Н. Морозов. Водород и азот в стали, Металлургиздат, 1950.

74. Н. А. Галактионова. Роль водорода в процессе образования флокенов, Изв. ОТН АН СССР, 11, 1949.

75. В. И. Явойский. Газы в ваннах сталеплавильных печей, Металлургиздат, 1952.

76. А. И. Красников. Водород и протонный газ в металле, Изв. ОТН АН СССР, 1, 1946.

77. В. И. Явойский, Г. И. Баталин. Удаление водорода из металлов в электрическом поле, Сталь, 6, 1954.

78. C. E. Sims, G. A. Moore and D. W. Williams, The Effect of hydrogen on the ductility of cast steels, Transaction, AIME, v. 188, 1950, p. 283.

79. В. Я. Дубовой, В. Н. Романов. Влияние водорода на механические свойства стали, Сталь, 8, 1947.

80. J. V. Seabrook, N. J. Grant and D. Carney, Hydrogen embrittlement of SAE 1020 steel, Transaction ASME, v. 188, 1950, p. 1317.

81. C. E. Sims, Flushing steel with neutral gases, Electric furnace steel proceeding, v. 7, 1949, p. 302.

82. В. А. Дубовой. Флокены в стали, Металлургиздат, 1950.

83. A. W. Dana, F. S. Shortbeve, A. R. Triano, Relation of flake formation in Steel to hydrogen, microstructure and stress, J. of Metals, 1955, 8.

84. А. Е. Хлебников. Искусственное получение шиферного излома, Сталь, 11, 1951.

85. А. Е. Хлебников. Природа шиферного излома, Сталь, 1, 1953.

86. А. Ю. Поляков, Р. А. Карасев. О титновой аппаратуре для определения газов, Заводская лаборатория, 5, 1953.

87. В. И. Явойский, В. И. Лакомский, Г. И. Баталин. Определение газов в черных металлах по методу вакуумной плавки, Заводская лаборатория, 5, 1953.

88. Г. И. Баталин. Определение водорода в стали, Заводская лаборатория, 5, 1953.

89. В. С. Байков. Определение содержания водорода в стали. Сб. «Вопросы производства стали», вып. 5, изд. АН УССР, 1958.

90. Ю. А. Клячко, А. Г. Атласов, М. М. Шапиро. Анализ газов и неметаллических включений в стали, Металлургиздат, 1955.

91. Г. И. Баталин, Э. Н. Мень. Определение содержания водорода в стали. Труды ИЧМ АН УССР, т. VII, 1953, изд. АН УССР.

92. С. И. Казарин. Плавка стали на глиноземисто-магнезиальных шлаках. Сталь, 1, 1947.

93. К. К. Прохоренко. Изменение содержания водорода в стали в процессе ее производства. Сб. «Вопросы производства стали», вып. 4, изд. АН УССР, 1956.

94. K. Piper und H. Hagedorn, Das Verhalten des Wasserstoffs der stahlerzeugung, Stahl und Eisen, 13, 1953.

95. I. H. Walsh, J. Chipman, T. R. King, W. J. Grant, Hydrogen in steelmaking slags, J. of Metals, 11, 1956.

96. Г. Н. Ойкс. Производство кипящей стали. Сб. «Стальной слиток», Металлургиздат, 1952.

97. H. Hoff, Die Tiefziehstähle, Stahl und Eisen, 15, 1955.

98. D. Gobson and K. Sikes, Distribution of hydrogen in large ingots and forgings, J. of the iron and steel institute, 2, 1952.

99. И. Н. Голиков. Кристаллизация стали и получение здорового слитка. Труды НТО ЧМ, т. IX, Металлургиздат, 1956.

100. Г. И. Баталин. Водород в стали. Труды ИЧМ АН УССР, т. IV, изд. АН УССР, 1950.

101. W. Geller und Tak-Ho-Sun, Influence of alloying additions upon diffusion of hydrogen in iron, Archiv für das Eisenhüttenwesen, v. 21, 1950, p. 423.

102. Н. М. Чуйко. Удаление водорода из твердой стали путем диффузии. Научн. труды Днепропетровского металлургического ин-та, т. XXVIII, Metallurgizdat, 1952.

103. С. А. Балезин, Д. Я. Соловьев. Зависимость диффузии водорода при травлении от содержания углерода в стали, Сталь, 8, 1951.

104. А. М. Самарин, Л. М. Новик, Н. И. Гончаренко, А. Ф. Трегубенко. Обработка жидкого металла в вакууме, Сталь, 8, 1956.

105. F. Handers, H. Knüppel, K. Brotmann, Stahl und Eisen, 76 (26), 1721—1728, 27/XII 1956.

106. Применение вакуума в производстве стали и сплавов. Труды НТО ЧМ, т. XVIII, Metallurgizdat, 1957, стр. 572.

107. Б. Х. Хан. Влияние кристаллизации на деформируемость стали Х23Н18 при ковке и прокатке. Сб. «Вопросы производства стали», вып. 3, изд. АН УССР, 1956.

108. В. М. Тагеев, Ю. Д. Смирнов. Предотвращение образования «усов» при кристаллизации стали с помощью редкоземельных элементов, Сталь, 9, 1957.

109. Д. М. Кэмп, К. Б. Френсис. Производство и обработка стали, ч. III и IV, Metallurgizdat, 1947.

110. Указатель государственных стандартов 1958 г., Стандартгиз, 1958.

111. Г. А. Кашенко. Основы сталловедения, Машгиз, 1956.

112. Д. Я. Поволоцкий. Удаление серы при производстве стали, изд. АН УССР, 1955.

113. М. В. Приданцев, Г. Л. Лившиц. Новые марки низколегированных сталей, Металлург, 7, 1957.

114. Steel, 28 Okt., 1957, p. 175—178.

115. Stainless and heat-resistant steels, Steel, Nb 4, 1957, p. 121.

116. Н. Н. Серебренников. Теплоемкость и теплоемкость кремния и ферросилиция при высоких температурах, Сталь, 3, 1954.

117. Н. Н. Серебренников, П. В. Гельд. Теплоемкость и теплоемкость хрома, феррохрома и ферросиликохрома при высоких температурах, Сталь, 9, 1954.

118. Н. Н. Серебренников, П. В. Гельд. Теплоемкость и теплоемкость силикокальция, ферротитана, ферровольфрама и ферромolibдена при высоких температурах, Сталь, 12, 1954.

119. Б. Х. Хан. О растворении ферросплавов в жидкой стали при раскислении и легировании. Сб. «Вопросы производства стали», вып. 4, изд. АН УССР, 1956.

120. Н. Г. Богданова, П. Л. Грузин и др. Изучение движения металла и распределения легирующих элементов в мартеновских печах различной емкости при помощи радиоактивных изотопов. Сб. аннотаций докладов совещания по эксперим. технике и методам высокотемпературных исследований, изд. АН СССР, 1956.

121. А. И. Бородулин, С. И. Михайлец. Сталеплавильщики Кузнецка снижают расход ферросплавов, Металлург, 8, 1956.

122. С. А. Телесов, П. Г. Глазков и др. Усовершенствование технологии выплавки и разлики хромистых сталей. Труды Сталинского областного отделения ВНИТОМ, Сталинское областное изд., 1950.

123. Б. Х. Хан, Э. В. Верховцев. Качество хромистой стали, раскисленной и легированной в ковше твердыми ферросплавами. Вопросы производства стали, вып. 4, изд. АН УССР, 1956.

124. В. Г. Сперанский. Техничко-экономические показатели выплавки конструкционной и инструментальной стали с применением кислорода. Труды НТО ЧМ, т. XVIII, Metallurgizdat, 1957.

125. А. К. Петров, В. Ф. Козлов, М. П. Колясников и др. Новая технология производства конструкционных сталей, легированных алюминием, Бюлл. Metallurg Южного Урала, 1, 1957.

126. В. Г. Сперанский, Г. М. Бородулин. Технология производства нержавеющей стали, Metallurgizdat, 1957.

127. Б. Х. Хан, О технологии выплавки нержавеющей стали 1X18H9T с применением кислорода. Сб. «Вопросы производства стали», вып. 4, изд. АН УССР, 1956.

128. D. C. Hilty, H. P. Rassbach, W. Crafts, Observations of Stainless steel melting practice, J. of the iron and steel institute, v. 180, 2, 1955.

129. B. Shaw, Survey of stainless steel melting, J. of Metals, 12, 1955.

130. R. H. Henke and R. A. Lula, Rare earth counteract hotrolling defects in stainless steel, J. of Metals, 8, 1954.

131. М. И. Виноград. Оптимальный химический состав нержавеющей стали 1X18H9T, Metallurg, 5, 1957.

132. Gases in metals, American Society for metals, Cleveland Ohio, 1953.

133. G. H. Enzian, Some effects of phosphorus and nitrogen on the properties of low — carbon steel, Transactions, AIME, v. 188, 1955, p. 346.

134. C. H. Loring, A. R. Elsea, Occerence of intergranular fracture in cast steels. Transactions American foundryments Society, v. 55, 1947, p. 160.



**В МАГАЗИНАХ КНИГОТОРГА  
МОЖНО ПРИОБРЕСТИ  
КНИГИ МЕТАЛЛУРГИЗДАТА**

Борнацкий И. И. Десульфурация мартеновской плавки. Для инженеров-сталеплавыльщиков и студентов металлургических вузов. 1955, ц. 3 р. 35 к.

Бородулин Г. М. Применение кислорода в электрометаллургии стали. Для инженеров-металлургов, мастеров электросталеплавильных цехов. Может быть полезна студентам металлургических и машиностроительных вузов и техникумов. 1959, ц. 2 р. 65 к.

Бронштейн В. М. Снижение брака в сталеплавильном производстве. Для широких кругов инженерно-технических работников. Может быть полезна мастерам и квалифицированным рабочим. 1959, ц. 3 р. 10 к.

Голиков И. Н. Дендритная ликвация в стали. Для научных и инженерно-технических работников, занимающихся производством легированных сталей, а также для студентов металлургических, машиностроительных и политехнических вузов. 1958, ц. 9 р. 15 к.

Зволинский И. С. Черная металлургия Индии. Для инженерно-технических работников черной и цветной металлургии, а также других отраслей промышленности. 1958, ц. 14 р. 75 к.

Кидин И. Н. Фазовые превращения при ускоренном нагреве стали. Для инженерно-технических работников, кузнецов, прокатчиков и студентов вузов. 1957, ц. 2 р. 75 к.

Мартеновское производство стали, основной процесс (перев. с англ.). Для инженеров-производственников, работников научно-исследовательских институтов и студентов вузов и техникумов. 1959, ц. 40 р. 85 к.

Мороз Л. С. Тонкая структура и прочность стали. Для инженеров и научных работников, преподавателей металловедения и физики металлов. 1957, ц. 4 р. 85 к.

Морозов А. Н., Строганов А. И. Раскисление мартеновской стали. Для инженеров-производственников, работников научно-исследовательских и учебных институтов и студентов. 1955, ц. 9 р. 30 к.

Поволоцкий Д. Я., Морозов А. Н. Водород и образование флокенов в стали. Для инженерно-технических и научных работников. Может быть полезна студентам высших учебных заведений. 1959, ц. 7 р. 05 к.

Самарин А. М. Вакуумная металлургия. Для инженеров-металлургов предприятий и научно-исследовательских институтов. 1958, ц. 1 р. 05 к.

Самарин А. М., Поляков А. Ю. и др. Применение вакуума в сталеплавильных процессах. Для широкого круга инженеров-металлургов и научных работников. 1957, ц. 3 р.

**В МАГАЗИНАХ КНИГОТОРГА  
МОЖНО ПРИОБРЕСТИ  
КНИГИ МЕТАЛЛУРГИЗДАТА**

Сперанский В. Г., Бородулин Г. М. Технология производства нержавеющей стали. Для инженеров сталеплавильных цехов, работников научно-исследовательских институтов и студентов металлургических вузов. 1957, ц. 7 р. 75 к.

Струговщиков Д. П. Производство малоуглеродистой кипящей стали, 2-е изд., перераб. Для инженерно-технических работников мартеновских цехов металлургических и машиностроительных заводов. Может быть полезна научным работникам и студентам вузов и техникумов. 1959, ц. 11 р. 45 к.

Технология мартеновской плавки. (Обобщение передового опыта). Для инженеров-сталеплавильщиков, работников научно-исследовательских институтов, проектных организаций и студентов вузов и техникумов. 1957, ц. 8 р. 05 к.

Филиппов С. И. Теория процесса обезуглероживания стали. Для научных работников и инженеров, а также для аспирантов металлургических институтов, 1956, ц. 6 р. 55 к.

Филиппов С. И., Арсентьев П. П., Яковлев В. В. Конвертерная плавка стали. Для научных и инженерно-технических работников. Может быть полезна студентам вузов. 1959, ц. 15 р. 10 к.

Центральный институт информации черной металлургии. Статистический справочник по черной металлургии капиталистических стран. Для инженеров, научных работников, экономистов и студентов вузов, 1958, ц. 9 р. 70 к.

Центральный институт информации черной металлургии. Черная металлургия капиталистических стран. Ч. III Сталеплавильное производство. Для работников научно-исследовательских институтов, инженеров и техников черной металлургии и машиностроительной промышленности. Может быть использована студентами вузов и техникумов. 1958, ц. 24 р. 45 к.

Центральный институт информации черной металлургии. Черная металлургия капиталистических стран. Ч. V. Стали новых марок и методы испытаний. Для инженерно-технических работников и студентов вузов и техникумов. 1957, ц. 9 р. 95 к.

*При отсутствии книг в местных магазинах заказы направляйте по адресу: Москва, В-168, 5-я Черемушкинская ул., 14, магазин № 93, „Книга-почтой“.*

### ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
30	7 стр.	$\text{FeO} - \text{MnO} + \text{FeS} - \text{MnS}$	$\text{FeO} - \text{MnO} - \text{FeS} - \text{MnS}$	Считч. Авт.
31	Рис. 14	На диаграмме состояния системы температуру плавления $\text{MnO}$ следует читать не 1610, а 1785°.		
84	11 стр.	150 кг	150 г	Считч.

Заказ 1758



8 р. 40 к.

2811  
Экземпляр  
чит. зала

Д1  
14968