

**Российская академия наук**

**Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова**

На правах рукописи

**Шibaев Сергей Сергеевич**

**Растворимость кислорода в расплавах Fe-Si  
и контроль оксидных включений в электротехнических,  
нержавеющих и колесных сталях**

Специальность 15.16.02

Металлургия черных, цветных и редких металлов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук



Москва, 2006 г.

Работа выполнена в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

К.В. Григорович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор

А.Г. Шалимов

кандидат технических наук, доцент

Г.И. Котельников

Ведущая организация: Московский Государственный Вечерний Металлургический  
Институт

Защита состоится 21 декабря 2006 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета  
Д-002.060.03 при Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по  
адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института металлургии и  
материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан 18 ноября 2006 г.

ученый секретарь

диссертационного совета,

доктор технических наук

К.В. Григорович

## Актуальность темы

Процессам раскисления расплавов, анализу неметаллических включений и исследованиям их влияния на свойства стали посвящено множество работ. Однако, практически в любой проблеме всегда остаются неразрешенные вопросы, актуальность которых со временем не исчезает.

Тема металлургического качества металла, получения сталей с заданными свойствами и сегодня является одной из самых важных и обсуждаемых. Настоящая работа посвящена исследованию растворимости кислорода в расплавах Fe-Si, процессам раскисления стали и развитию метода фракционного газового анализа. Известно, что кремний является основным раскислителем в сталеплавильном производстве при выплавке многих марок сталей, а также важным легирующим элементом в электротехнических сталях. Наличие минимума на кривых раскисления было экспериментально установлено для большинства раскислителей, таких как хром, алюминий, титан и др. Для системы Fe-Si-O получены весьма противоречивые данные, не позволяющие сделать однозначные выводы по данному вопросу. Поэтому в работе была подробно изучена растворимость кислорода в система Fe-Si.

Известно, что оксидные включения вызывают различного рода дефекты стали, например, контактно-усталостные (рельсовые, колесные), обрывы металлокорда, дефекты поверхности (нержавеющие стали) и т.д. Однако, если в одних сталях оксидные включения крайне вредны, то в других – являются необходимыми. Так, технология производства анизотропной электротехнической стали включает в себя процесс обезуглероживающего отжига холоднокатаной полосы, в результате которого в приповерхностном слое металла образуется дисперсная оксидная фаза. Такая зона внутреннего окисления способствует получению сплошных грунтового и электроизоляционного покрытий на следующих стадиях процесса производства.

Для контроля металлургического качества стали необходимы сведения не только об общем содержании кислорода, но и о его формах нахождения в металле. В настоящее время количественный анализ оксидных неметаллических включений в сталях методом восстановительного плавления при линейном нагреве в потоке газа-носителя (фракционный газовый анализ (ФГА)) находит все более широкое применение. Как показали последние исследования, ФГА позволяет дифференцированно определять распределение кислорода во включениях для сталей, раскисленных алюминием и кремнием. В частности, были отдельно определены силикатные и алюминатные формы кислорода в углеродистых сталях (например, ШХ-15). Тем не менее, для кремнистых и нержавеющих сталей возможность вещественного анализа на кислород методом ФГА не исследовалась.

Сведения о формах кислорода могут помочь определить источники происхождения тех или иных оксидных включений, например, являющихся продуктами реакций раскисления, а также образовавшихся в результате процессов разрушения огнеупоров, эмульгирования синтетического шлака или вторичного окисления, приводящего к формированию облачных скоплений оксидных частиц в металле.

## **Цель работы**

- Определение растворимости кислорода в расплавах Fe-Si во всем концентрационном интервале при 1873 К посредством прямых измерений и термодинамического расчета.
- Развитие метода фракционного газового анализа для определения форм присутствия кислорода в сталях, легированных хромом и кремнием.
- Физико-химический анализ и оптимизация технологии раскисления колесной стали.

## **Методы исследования**

Оксидные включения изучали методами восстановительного плавления в потоке газа-носителя на газоанализаторах ТС-436 и ТС-600 фирмы "Лесо" (фракционный газовый анализ), оптической металлографии на микроскопе "Olympus" PME-3, оснащенный цифровой видеокамерой и анализатором изображения Inclusion Expert фирмы "Лесо", и на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss LEO 430i с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором. Анализ зоны внутреннего окисления в электротехнической анизотропной стали проводили на спектрометре тлеющего разряда SA-2000 фирмы "Лесо".

## **Научная новизна**

В работе были получены следующие новые результаты:

- В расплавах Fe-Si прямыми измерениями и термодинамическим расчетом определена растворимость кислорода в равновесии с  $\text{SiO}_2$  в интервале концентраций от 0,1 до 100 масс.% Si при 1873 К. Показано, что изотерма растворимости кислорода имеет как минимум, так и максимум. Установлено, что коэффициент активности кислорода имеет знакопеременные отклонения от аддитивного поведения: положительные – в богатых железом расплавах и отрицательные – в расплавах на основе кремния. Рассчитаны значения параметров взаимодействия Вагнера ( $\varepsilon_{\text{O(Fe)}}^{\text{Si}}$  и  $\varepsilon_{\text{O(Si)}}^{\text{Fe}}$ ).

– Исследовано влияние скорости нагрева и содержания кремния на концентрацию углерода в аналитических образцах карбонильного железа и сплавов Fe-Si при анализе методом восстановительного плавления в потоке газа-носителя.

– Разработана методика фракционного газового анализа сталей, легированных кремнием и хромом. Показана возможность количественного определения основных фаз, входящих в состав зоны внутреннего окисления анизотропной электротехнической стали.

– Термодинамическим расчетом и промышленными экспериментами показана эффективность использования различных раскислителей при внепечной обработке колесной стали.

## **Практическая ценность работы**

Промышленные исследования на ОАО "Новолипецкий металлургический комбинат" показали, что разработанная методика фракционного газового анализа позволяет проводить контроль окисленного слоя в анизотропной электротехнической стали, а также может быть использована для отладки технологии ее производства.

При помощи методики ФГА проведена оптимизация технологии раскисления колесной

стали на ОАО "Выксунский металлургический завод". Установлено, что причиной дефектов стали по ультразвуковому контролю является вторичное окисление металла при разливке.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы доложены и обсуждены на: Всероссийской конференции по аналитической химии "Аналитика России" (Москва, 2004 г.), Сто двадцатой ежегодной межведомственной Рельсовой комиссии (Магнитогорск, 2004 г.), Конференции молодых сотрудников и аспирантов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва, 2004, 2005 гг.), I Всероссийском научно-техническом семинаре "Неметаллические включения в рельсовой стали" (Екатеринбург, 2005 г.), VIII Китайско-Русском Симпозиуме по новым материалам и технологиям (Гуанжоу, 2005 г.), IX международном Конгрессе сталеплавильщиков (Старый Оскол, 2006 г.).

### **Публикации**

Основные материалы диссертации опубликованы в 10 печатных работах.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложений, а также содержит 126 страниц печатного текста (кроме того 6 приложений на 34 страницах), 52 рисунка и 18 таблиц. Список литературы включает 109 источника.

В первой главе проведен термодинамический анализ процессов раскисления железа кремнием. Во второй главе рассмотрены методические аспекты фракционного газового анализа и показана возможность его использования для количественного определения оксидной фазы в сталях, легированных кремнием и хромом. В третьей главе проведен физико-химический анализ технологии раскисления колесной стали и ее оптимизация в условиях ОАО "ВМЗ" при помощи метода ФГА.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Глава 1. Растворимость кислорода в расплавах Fe-Si, равновесного с SiO<sub>2</sub> при 1873 К**

На рисунке 1 (1 ÷ 4) представлены известные экспериментальные данные по концентрационной зависимости растворимости кислорода в расплавах Fe-Si. Из рисунка 1 видно, что данные весьма противоречивы и не позволяют установить нахождение минимума на кривой растворимости. Результаты анализа кислорода в анизотропных электротехнических сталях промышленного производства, содержащих 3 % Si и 0,015 % Al, показали, что его содержание составляет от 6 до 20 ppm. Это значительно ниже расчетных равновесных значений, полученных с использованием известных параметров взаимодействия. Таким образом, целью настоящей работы являлось изучение растворимости кислорода в расплавах Fe-Si во всем концентрационном интервале при 1873 К.

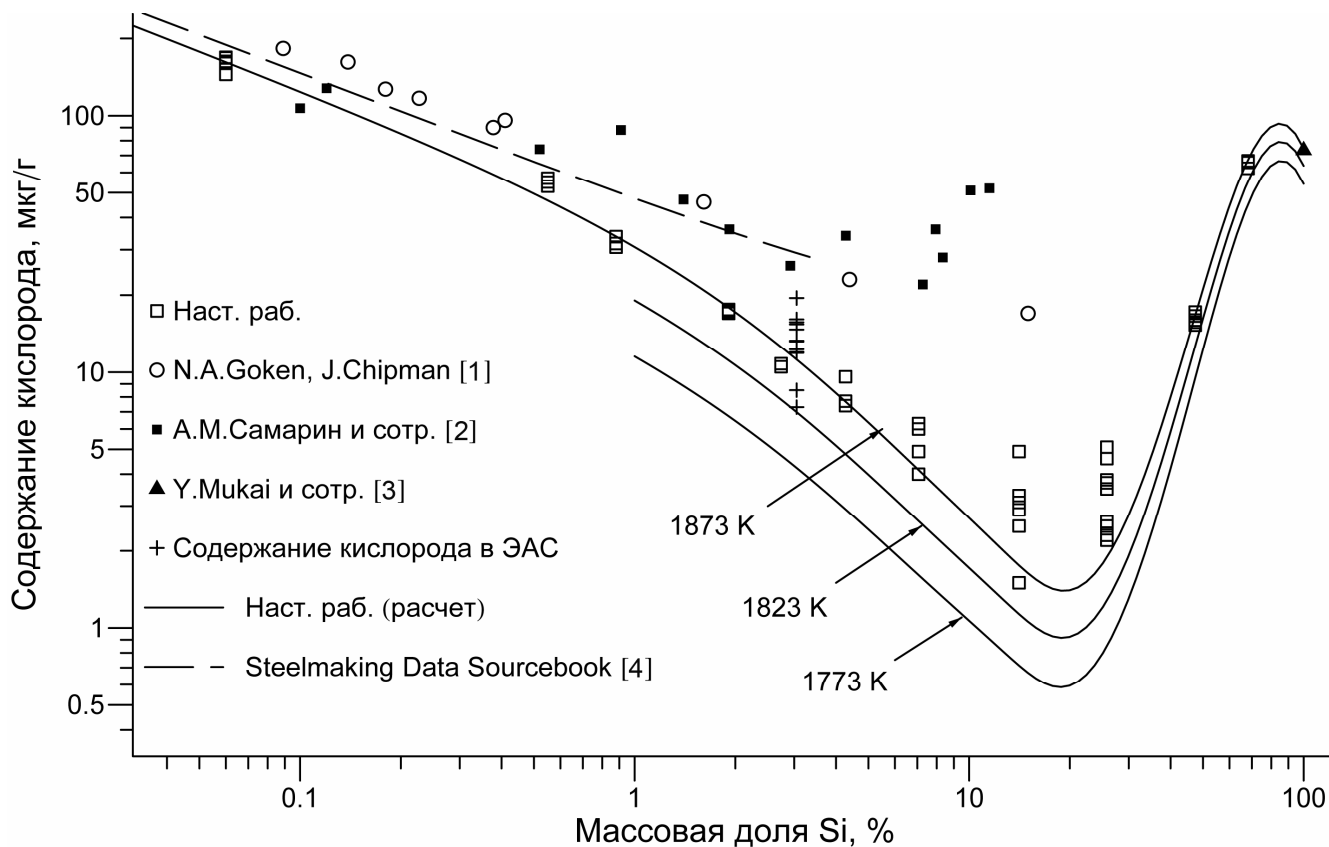


Рисунок 1 – Растворимость кислорода в расплавах Fe-Si в равновесии с  $\text{SiO}_2$  при 1873, 1823 и 1773 К.

### Методика проведения эксперимента

Сплавы Fe – Si были выплавлены в высокочастотной индукционной печи (400 кГц) с проточной атмосферой аргона при 1873 К. Кожух печи, тигли и колпачки для термопары были изготовлены из чистого кварца. Конструкция печи позволяла давать присадки, производить отбор проб и измерения температуры без нарушения герметичности. В качестве шихты использовали карбонильное железо и монокристаллический кремний. В среднем, масса шихты составляла 180 г.

Анализ пробы, взятой по расплавлению шихты, показал, что исходное содержание кислорода в расплаве чистого железа составляло порядка 800 мкг/г. Таким образом, в эксперименте обеспечивалось приближение к равновесию со стороны избытка по кислороду.

Определение содержания кислорода в образцах Fe-Si проводили методом восстановительного плавления в токе инертного газа на анализаторе TC-600 фирмы Leco. При этом, образцы для анализа на кислород отбирались непосредственно из области примыкания металла к кристаллизатору пробоотборника, т.к. скорость кристаллизации расплава в ней максимальна, и, соответственно, данные образцы являлись наиболее представительными.

Для удаления с поверхности проб сплавов Fe – Si окисной пленки и хемсорбированного кислорода проводили тщательную подготовку поверхности, включающую механическую обработку надфилем, химическое травление и выдержку в печи газоанализатора в графитовом тигле при температуре 1300 К в течение 120 сек в режиме анализа. Для проверки степени удаления поверхностного кислорода некоторые образцы проходили повторную выдержку, при этом с поверхности выделялось не более 0,3 ppm.

## Результаты и обсуждения

Из рисунка 1 видно, что полученные величины растворимости кислорода удовлетворительно согласуются с литературными данными в области низких концентраций кремния. Экспериментальные точки в логарифмических координатах соответствуют прямой линии с наклоном  $\frac{1}{2}$  согласно стехиометрии  $\text{SiO}_2$ . В области низких концентраций кислорода наблюдается большой разброс данных, вероятной причиной которого могли быть трудности в определении содержания менее 5 ppm.

Минимальное значение равновесного содержания кислорода составляет порядка 2 ppm. Эта величина существенно ниже, чем было получено в работах Дж. Чипмана (рисунок 1 [1]) и Сюй Цзэн-Цзи (рисунок 1 [2]), в которых образцы на содержание кислорода отбирали от небольших слитков массой 10 – 40 г. При этом слитки кристаллизовали в потоке водорода или медленно охлаждали в печи. Можно предположить попадание мелких частичек  $\text{SiO}_2$  в аналитические образцы при их отборе от слитков.

В настоящей работе растворимость кислорода в расплавах Fe-Si определялась не в слитке, а в отобранной из расплава пробе. При данном пробоотборе не исключено затягивание продуктов раскисления, находящихся в виде оксидных пленок и кластеров, с поверхности расплава или со стенок тигля. В связи с этим, для дальнейшей обработки результатов и термодинамического анализа были отобраны наиболее достоверные и воспроизводимые экспериментальные значения растворимости кислорода (рисунок 1).

Растворимость кислорода в чистом жидком кремнии определяли Hirata H., Hoshikawa K. (1990) и Narushima T., Matsuzawa K., Mukai Y., Iguchi Y. (1994). В настоящей работе был проведен критический анализ экспериментальных данных этих авторов, по результатам которого при термодинамическом расчете использовали следующее выражение (Narushima T. (1994)):

$$[\% \text{O}]_{\text{Si}} = 2,15 \cdot e^{\left(\frac{-10638}{T}\right)}. \quad (1)$$

При термодинамической обработки экспериментальных данных (рисунок 1) рассматривалась реакция равновесия кислорода с твердым  $\text{SiO}_2$  в расплавах Fe-Si:



В качестве стандартного состояния принимали чистый жидкий кремний, газообразный кислород при 101325 Па и чистый твердый диоксид кремния. Для данных условий активность  $\text{SiO}_2$  равна единице ( $a_{\text{SiO}_2} = 1$ ). Тогда сродство химической реакции (2), выраженное через химические потенциалы компонентов, в условиях равновесия примет вид:

$$A \equiv \mu_{\text{SiO}_2}^{(\text{ТВ})} - \mu_{[\text{Si}]} - 2 \cdot \mu_{[\text{O}]} = 0, \quad (3)$$

$$A = \mu_{\text{SiO}_2}^{\circ, \text{ТВ}}(T) - (\mu_{\text{Si}}^{\circ, \text{Ж}}(T) + RT \ln x_{\text{Si}} \gamma_{\text{Si}}) - 2 \left( \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2}^{\circ, \text{Г}}(T) + RT \ln x_{\text{O}} \gamma_{\text{O}} \right), \quad (4)$$

где  $x_{\text{Si}}$ ,  $x_{\text{O}}$  и  $\gamma_{\text{Si}}$ ,  $\gamma_{\text{O}}$  – мольные доли и коэффициенты активности кремния и кислорода в расплаве, соответственно;  $\mu_{\text{O}_2}^{\circ, \text{Г}}$ ,  $\mu_{\text{Si}}^{\circ, \text{Ж}}$ ,  $\mu_{\text{SiO}_2}^{\circ, \text{ТВ}}$  – химические потенциалы чистых компонентов в их стандартных состояниях.

Согласно (3) и (4) выражение для закона действующих масс можно представить в виде:

$$(x_{\text{Si}} \cdot \gamma_{\text{Si}}) \cdot (x_{\text{O}} \cdot \gamma_{\text{O}})^2 = K(T). \quad (5)$$

Температурная зависимость константы равновесия (6) была рассчитана с использованием базы данных IVTANTHERMO по термодимическим свойствам чистых веществ (*Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S. (1999)*):

$$\ln K \equiv \frac{\mu_{\text{SiO}_2}^{\circ, \text{ТВ}} - \mu_{\text{Si}}^{\circ, \text{Ж}} - \mu_{\text{O}_2}^{\circ, \text{Г}}}{RT} = \frac{-113805}{T} + 23,8. \quad (6)$$

Из-за низкой растворимости в расплаве влиянием кислорода на его собственный коэффициент активности можно пренебречь, т.е.  $\gamma_{\text{O}} \cong \gamma_{\text{O}}^{\circ}$ . По той же причине коэффициент активности кремния  $\gamma_{\text{Si}}$  может быть непосредственно рассчитан как для бинарной системы Fe-Si. Значения  $\gamma_{\text{Si}}$  были взяты по данным работы А.И. Зайцева и сотр. (1991) и описаны по модели идеально-ассоциированных растворов. Тогда выражение (5) может быть применено для пересчета коэффициента активности кислорода в расплаве по данным о его растворимости. Результаты такой обработки представлены на рисунке 2. Пунктирной линией на рисунке 2 показано аддитивное приближение:

$$\ln \gamma_{\text{O}(\text{Fe-Si})}^{\circ} = x_{\text{Fe}} \cdot \ln \gamma_{\text{O}(\text{Fe})}^{\circ} + x_{\text{Si}} \cdot \ln \gamma_{\text{O}(\text{Si})}^{\circ}. \quad (7)$$

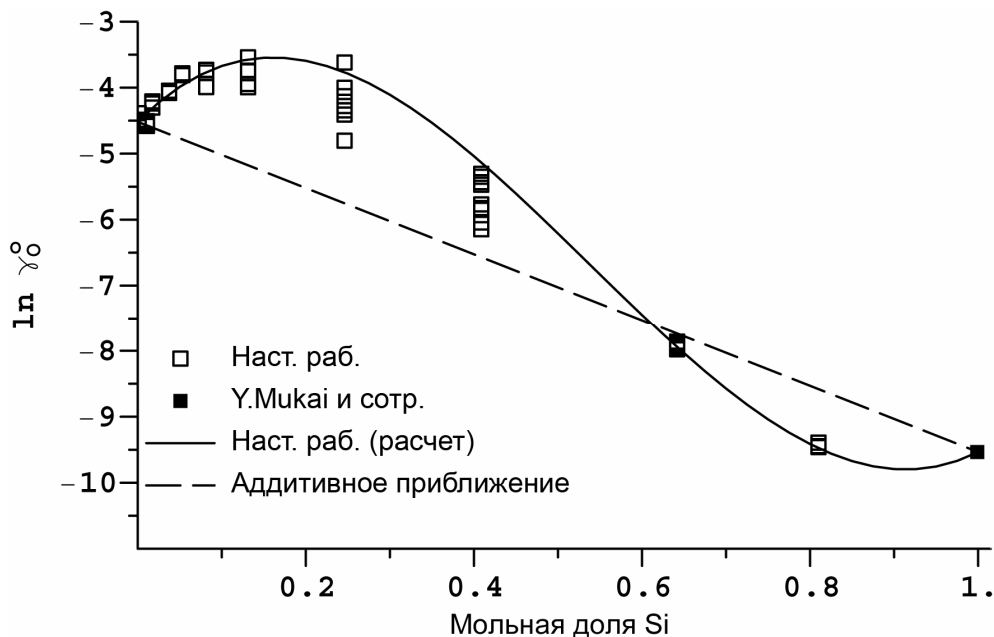


Рисунок 2 – Концентрационная зависимость коэффициента активности кислорода в расплавах Fe-Si при 1873 К.

Величина коэффициента активности кислорода при бесконечном растворении в чистом жидком железе  $\ln \gamma_{\text{O}(\text{Fe})}^{\circ}$  известна по литературным данным (*Janke D., Fisher W. (1975)*):

$$\ln \gamma_{\text{O}(\text{Fe})}^{\circ} = -16500/T + 4,29. \quad (8)$$

Выражение для  $\ln \gamma_{\text{O}(\text{Si})}^{\circ}$  было рассчитано из растворимости кислорода в чистом жидком кремнии (1) и константы равновесия (6) для реакции (2):

$$\ln \gamma_{\text{O}(\text{Si})}^{\circ} = -46265/T + 15,18. \quad (9)$$

При 1873 К предельные величины коэффициента активности кислорода следующие:



$\ln \gamma_{O(Fe)}^{\circ} = -4,5$  и  $\ln \gamma_{O(Si)}^{\circ} = -9,5$ . Из рисунка 2 видно, что полученные экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с двумя граничными значениями. Кроме того, коэффициент активности кислорода имеет знакопеременные отклонения от аддитивного поведения (7). В богатых железом расплавах, содержащих до 60 ат.% Si, отклонения положительные. В расплавах с большим содержанием кремния отклонения от аддитивности отрицательные. Такое поведение может быть результатом сложного межатомного взаимодействия в бинарных жидких сплавах Fe-Si, которое предполагает возможность образования как металлических, так и ковалентных типов связей в зависимости от содержания кремния.

Формальное описание коэффициента активности кислорода в расплавах Fe-Si во всем концентрационном интервале было выполнено по модели тройных субрегулярных растворов (Frohberg M.G. (1990)):

$$\ln \gamma_{O(Fe-Si)}^{\circ} = x_{Fe} \cdot \ln \gamma_{O(Fe)}^{\circ} + x_{Si} \cdot \ln \gamma_{O(Si)}^{\circ} + x_{Si} \cdot x_{Fe} \left\{ x_{Fe} \left( \ln \frac{\gamma_{O(Fe)}^{\circ}}{\gamma_{O(Si)}^{\circ}} + \varepsilon_{O(Fe)}^{Si} \right) + x_{Si} \left( \ln \frac{\gamma_{O(Si)}^{\circ}}{\gamma_{O(Fe)}^{\circ}} + \varepsilon_{O(Si)}^{Fe} \right) \right\}. \quad (10)$$

где  $\varepsilon_{O(Fe)}^{Si}$  и  $\varepsilon_{O(Si)}^{Fe}$  – параметры взаимодействия Вагнера.

Параметры взаимодействия  $\varepsilon_{O(Fe)}^{Si}$  и  $\varepsilon_{O(Si)}^{Fe}$  были найдены методом наименьших квадратов по экспериментальным точкам, представленным на рисунке 2. Каждой точке был присвоен вес, обратно пропорциональный относительно стандартному отклонению параллельных определений содержания кислорода. Таким образом, получены следующие параметры взаимодействия:

$$\varepsilon_{O(Fe)}^{Si} = 12,9 \pm 2,7 \quad \varepsilon_{O(Si)}^{Fe} = -6,5 \pm 2,0. \quad (11)$$

Необходимо отметить, что при описании экспериментальных данных Сюй Цзэн-Цзи (1961) по используемой в настоящей работе модели тройных субрегулярных растворов было получено значение параметра взаимодействия  $\varepsilon_{O(Fe)}^{Si}$  равное  $-8,21$ . Значение параметра, указанное в справочнике [Steelmaking Data Sourcebook (1988)],  $\varepsilon_{O(Fe)}^{Si} = -13,99$ . Разница обусловлена тем, что в настоящей работе в расчете было использовано выражение для константы равновесия (6), уточненное по базе данных IVTANTHERMO. Однако полученное отрицательное значение параметра  $\varepsilon_{O(Fe)}^{Si}$  позволяет сделать вывод, что используемая в настоящей работе термодинамическая модель адекватна.

С использованием формулы (5) и учетом выражений (6, 8 ÷ 11) была рассчитана изотерма растворимости кислорода во всем интервале концентраций (рисунок 1). Из рисунка 1 видно, что результаты расчета находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными. Следует предположить, что в области близ минимума на кривой растворимости результаты расчета более достоверны, чем экспериментальные точки. Это связано с возможной значительной ошибкой пробоотбора.

Максимум на кривой растворимости не был измерен экспериментально, т.к. исследовались сплавы с содержанием кремния менее 70 масс.%. Тем не менее, как видно из

рисунка 1 термодинамическая модель прогнозирует нахождение максимума растворимости кислорода примерно при 85 масс.% Si в железе. Расчет для температур ниже 1873 К был сделан с использованием известных температурных зависимостей  $\ln K$ ,  $\ln \gamma_{O(Fe)}^\circ$ ,  $\ln \gamma_{O(Si)}^\circ$  и  $a_{Si}$ . При этом, было сделано допущение, что параметры взаимодействия  $\varepsilon_{O(Fe)}^{Si}$  и  $\varepsilon_{O(Si)}^{Fe}$  являются температурно-независимыми. Результаты расчета при 1723 К удовлетворительно согласуются с кривой, полученной авторами [Yanaba K., Matsumura Y., Narushima T., Iguchi Y. (1998)] по данным растворимости кислорода в чистом жидком кремнии [Narushima T., Matsuzawa K., Mukai Y., Iguchi Y. (1994)] и влиянию железа на растворимость кислорода в расплавах Fe-Si. Таким образом, два независимых расчета подтверждают увеличение растворимости кислорода в жидком кремнии при увеличении в нем содержания железа.

## **Глава 2. Определение форм нахождения кислорода в нержавеющей и электротехнических сталях**

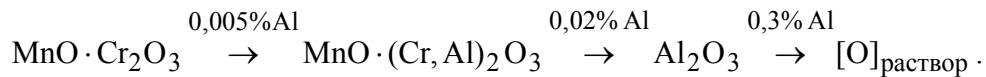
Для контроля металлургического качества стали и оптимизации технологических процессов необходимы сведения не только об общем содержании кислорода, но и о его формах нахождения в металле. Сведения о формах кислорода могут помочь определить источники происхождения тех или иных оксидных включений, а также осуществить прогноз эксплуатационных свойств готового продукта. Однако, для нержавеющей и кремнистых сталей возможность вещественного анализа на кислород методом ФГА не исследовалась. В связи с этим одной из целей работы являлась разработка методики ФГА кислорода в сталях, легированных хромом и кремнием.

Фракционный газовый анализ представляет собой модификацию метода восстановительного плавления в графитовом тигле в токе несущего газа при заданной линейной скорости нагрева образца. Метод анализа основан на различии температурных зависимостей термодинамической прочности оксидов, в которых находится основная часть связанного в металле кислорода. Таким образом, задавая режимы монотонного нагрева образца в графитовом тигле анализатора от 1350 К до 2200 К со скоростью 2 – 4 К/сек, получают эвалограмму газовой выделения кислорода. Эвалограмма представляет спектр пиков, каждый из которых соответствует тому или иному типу оксидных включений. Пики имеют свои характеристические температуры начала и максимума восстановления, по которым возможна идентификация соединений.

### **Влияние алюминия на состав и количество оксидных включений в нержавеющей сталях**

По разработанной в настоящей работе методике фракционного газового анализа кислорода в нержавеющей сталях были исследованы модельные сплавы типа X18H10 и образцы стали 12X18H10Т промышленно производства. Модельные сплавы раскисляли алюминием на содержание 0,006 ÷ 0,42 масс.%. Методом абсорбционной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой был определен химический состав сплавов (масс.%): Ni – 10; Cr – 19; Mn – 1,0; Si – 0,42; Al – 0,006 ÷ 0,42.

По результатам ФГА сплавов X18H10 показано влияние вводимого в расплав алюминия на содержание кислорода и распределение основных типов включений в металле (рисунок 3). Получено, что при увеличении концентрации алюминия от 0,006 до 0,42 % общий кислород снижается с 100 до 7 ppm. Доля кислорода, находящегося в виде оксида кремния, остается примерно постоянной на уровне 15 ÷ 25 %. Основная форма кислорода в исследуемых сплавах изменяется в следующем ряду:



На рисунке 4 представлены экспериментальные данные и результаты термодинамического расчета температур начала восстановления оксидов в модельных сплавах состава нержавеющей стали при ФГА.

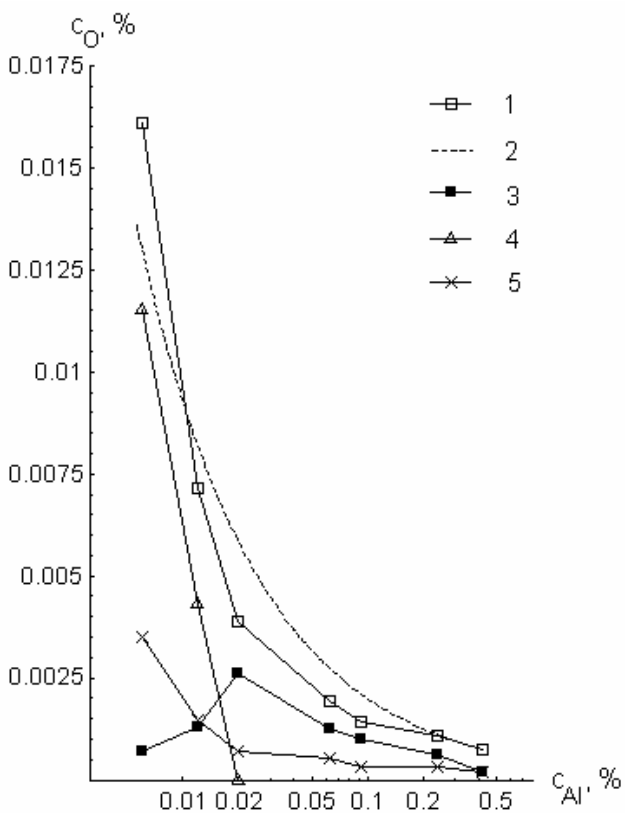


Рисунок 3 – Влияние алюминия на содержание кислорода в модельных сплавах типа X18H10; 1, 2 – общего кислорода по данным настоящей работы (1823 К) и работы [Fukuyama T., Segawa K. (1969)] (1873 К), соотв., 3 ÷ 5 – кислорода в форме включений  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , хромшпинелида  $\text{MnO} \cdot (\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$  и силикатов, соотв.

На рисунке 5 показана усредненная эвалограмма экстракции кислорода в виде CO из образца нержавеющей стали при фракционном газовом анализе. Стрелками указаны расчетные температуры максимумов восстановления оксидов хрома, кремния, титана, алюмосиликатов, алюминия и алюмосиликатов кальция, которые были использованы для идентификации неметаллических включений. Таким образом, ФГА промышленных образцов нержавеющей стали марки 12X18H10Т показал, что содержание кислорода, связанного в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составило  $1,7 \pm 0,1$  ppm, в  $\text{SiO}_2$  –  $1,0 \pm 0,2$  ppm, в оксиды титана и алюмосиликаты –  $7,6 \pm 1,8$  ppm, в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $12 \pm 1,3$  ppm и в алюмосиликаты кальция –  $0,9 \pm 0,4$  ppm.

В большинстве случаев для контроля качества той или иной стали нет необходимости в точном определении состава включений, а важно знать к какой группе они принадлежат. Показано, что возможности метода ФГА позволяют определять в нержавеющей стали состава X18H10 и X18H10Т содержание кислорода в следующих группах включений: хромагранцевых шпинелях, силикатах и оксидах титана; алюмосиликатах и твердых растворах  $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$ ; алюминатах; алюминатах кальция и магниевых шпинелях.

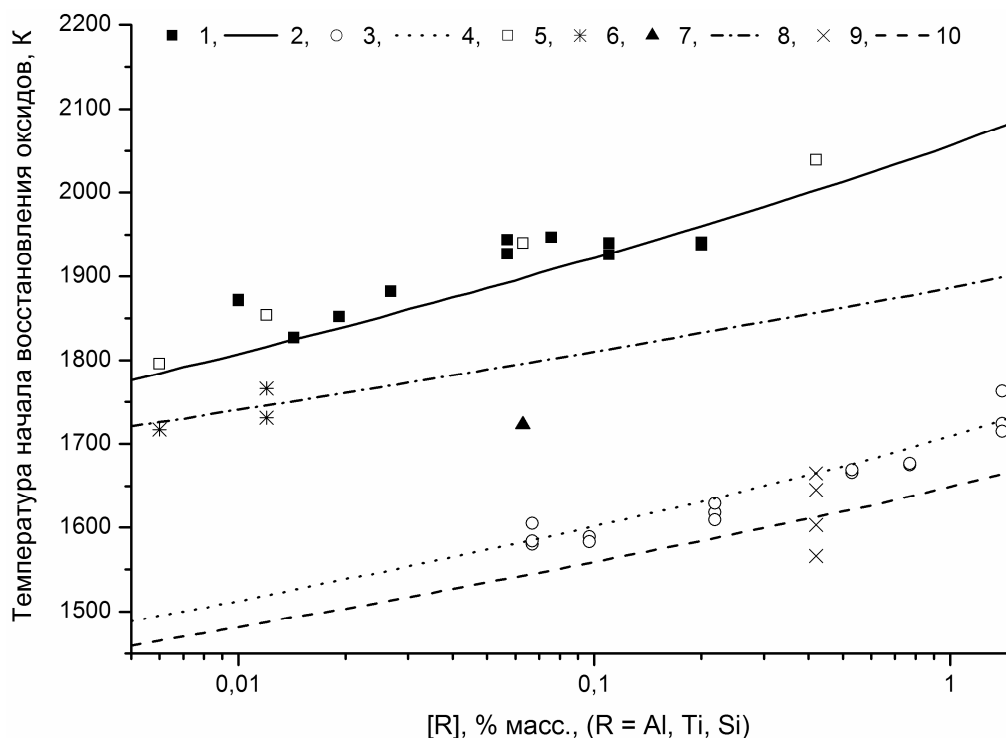


Рисунок 4 – Зависимость температур начала восстановления оксидов при ФГА от содержания Al, Ti и Si в модельных сплавах состава нержавеющей стали; Fe-18Cr-9Ni: 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  расчет, 3 –  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , 4 –  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  расчет; Fe-19Cr-10Ni-1Mn-0,42Si: 5 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6 –  $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$ , 7 –  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , 8 –  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  расчет; Fe-19Cr-10Ni-1Mn-(0,006-0,42)Al: 9 –  $\text{SiO}_2$ , 10 –  $\text{SiO}_2$  расчет.

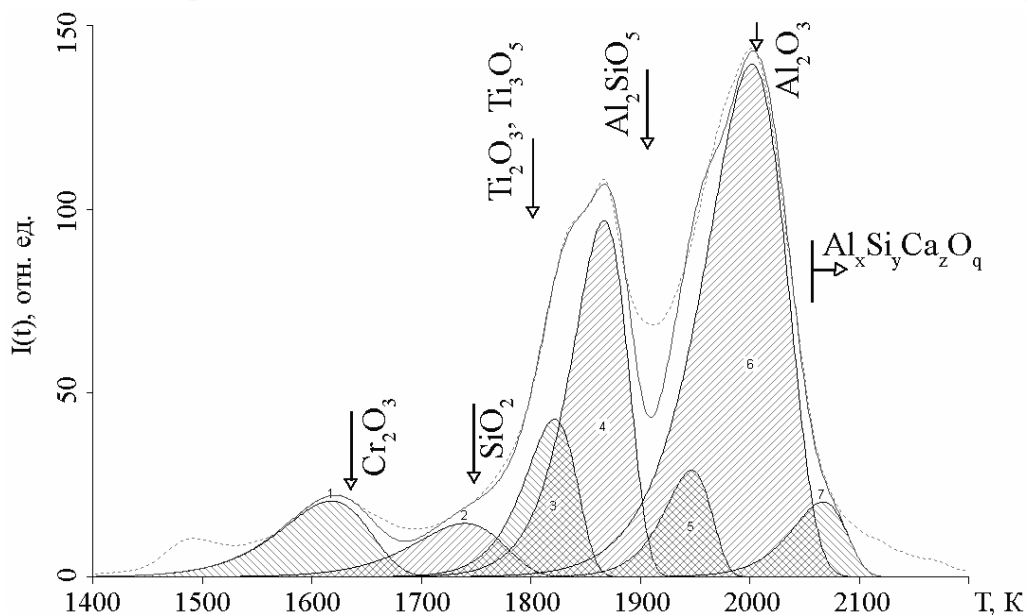


Рисунок 5 – Усредненная эвалограмма экстракции кислорода в виде CO из образца стали 12X18H10T при ФГА.

### Исследование влияния кремния на содержание углерода в расплавах Fe-Si при фракционном газовом анализе

В настоящей работе экспериментально было изучено влияние скорости нагрева и концентрации кремния на изменение концентрации углерода в аналитическом расплаве в процессе фракционного газового анализа.

При расчете температуры начала восстановления оксидов при ФГА [Красовский П.В.,

Григорович К.В. (2002)], содержание углерода в расплаве принимается равным величине его растворимости в железе с учетом влияния легирующих элементов:

$$x_C^{\text{нас}} = x_{C(\text{Fe})}^{\text{нас}}(T) + \sum m_C^j x_j, \quad (12)$$

где  $m_C^j$  – коэффициент, учитывающий влияние  $j$  элемента в стали на предельную растворимость углерода в расплаве на основе железа [Neumann F., Schenck H., Patterson W. (1959)];  $x_j$  – мольная доля  $j$ -го элемента.

Таким образом, для интерпретации результатов ФГА необходимо точно знать состав образца и содержание углерода в жидком металле во время анализа.

В результате работы было определено, что полученные концентрации углерода в образцах карбонильного железа удовлетворительно согласуются с линией ликвидус стабильной диаграммы состояния Fe-C<sub>(гp)</sub> [Красовский П.В., Григорович К.В. (2001)] (рисунок 6 а). При низкой скорости нагрева содержание углерода в расплаве Fe – 4,06 масс.% Si близко к величине его растворимости. Однако, при скорости нагрева 2 К/сек. с увеличением содержания кремния концентрация углерода в расплаве существенно ниже равновесной (рисунок 6 б).

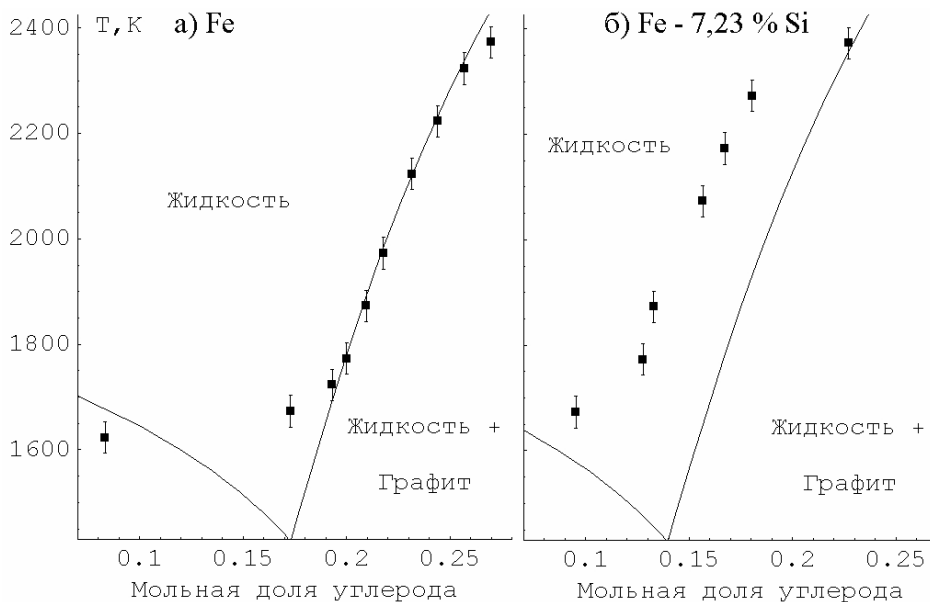


Рисунок 6 – Растворение углерода в расплавах Fe-Si в процессе ФГА при скорости нагрева 2 К/сек.

Таким образом, было показано, что использование параметра  $m_C^{\text{Si}}$  по данным [Neumann F., Schenck H., Patterson W. (1959)] при расчете температуры начала восстановления SiO<sub>2</sub> и других сложных оксидов для легированных кремнием сталей не совсем верно. Необходимо учитывать влияние кремния на концентрацию углерода в расплаве при скорости нагрева 2,0 – 2,4 К/сек. Более того, в данном случае  $m_C^{\text{Si}}$  является функцией от мольной доли кремния, которую можно представить в виде прямой, аппроксимировав полученные экспериментальные данные:

$$m_C^{\text{Si}}(x_{\text{Si}}) = -0,22 \cdot x_{\text{Si}} \quad (R^2 = 0,96). \quad (13)$$

### Определение форм присутствия кислорода в сплавах Fe-Si и промышленных образцах АЭТС

Известно, что оксидные включения выступают одной из причин понижения уровня магнитных свойств анизотропной электротехнической стали (АЭТС). Разные типы оксидных включений – силикаты, алюминаты, магниевые шпинели и т.д. – неравнозначны по степени

своего отрицательного воздействия. В работе исследовали возможность идентификации оксидных включений в кремнистых сталях по результатам фракционного газового анализа. С этой целью были экспериментально и расчетом определены температуры начала и максимума восстановления оксидов при ФГА кислорода в образцах модельных сплавов Fe-Si и промышленных электротехнических сталях.

На эвалограммах фракционного газового анализа модельных сплавов Fe-Si наблюдается 2 пика: высокотемпературный (1700 ÷ 2000 К), связанный с восстановлением SiO<sub>2</sub>, и низкотемпературный (1400 ÷ 1600 К), предположительно отвечающий растворенному кислороду. На рисунке 7 показано сопоставление фактических и расчетных температур начала восстановления SiO<sub>2</sub> в модельных сплавах Fe-Si. Как видно из рисунка 7 расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными в пределах точности контроля температуры при фракционном газовом анализе. При анализе углерода в расплавах Fe-Si определялось среднее содержание по всей капле, а не в приповерхностном слое. Таким образом, анализ рисунка 7 показывает, что влиянием кремния на концентрацию углерода в расплаве при скоростях нагрева менее 2,4 К/сек можно пренебречь, и допустимо проводить расчет начала восстановления SiO<sub>2</sub> без учета зависимости (13).

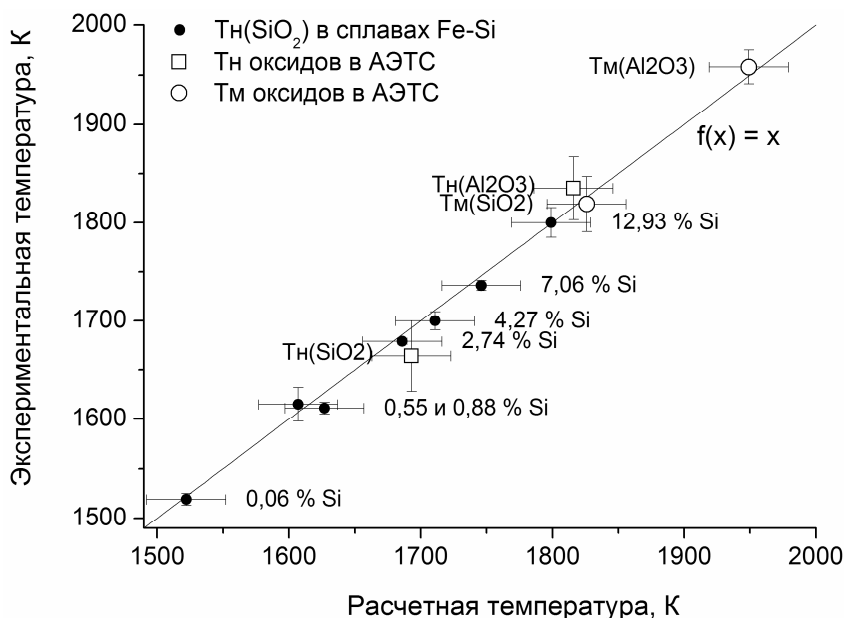


Рисунок 7 – Сопоставление экспериментальных и расчетных температур начала и максимумов восстановления оксидов в модельных сплавах Fe-Si и образцах АЭТС.

По разработанной методике фракционного газового анализа анизотропной электротехнической стали определено, что основными формами нахождения кислорода в анализируемом образце, содержащем 3,26 масс.% Si и 0,013 масс.% Al, являются: силикаты ( $2,0 \pm 0,3$  мкг/г), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $6,8 \pm 0,3$  мкг/г) и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ( $1,7 \pm 0,1$  мкг/г). К силикатам могут относиться как чистый SiO<sub>2</sub>, так и с небольшими примесями марганца. Это подтверждается тем, что фактическая температура начала восстановления первого пика, как правило, несколько ниже расчетной для SiO<sub>2</sub>. Из рисунка 7 видно, что сопоставление фактических и расчетных температур начала и максимума восстановления SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным для нескольких десятков образцов АЭТС дает удовлетворительное соответствие. Это позволяет по результатам ФГА проводить количественный анализ и идентификацию оксидных включений в образцах анизотропной электротехнической стали. По данным исследований на сканирующем электронном микроскопе основными типами оксидных включений в образце АЭТС являются SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, что подтверждает результаты фракционного газового анализа.

## Разработка методики анализа зоны внутреннего окисления в образцах АЭТС

Считается, что от толщины и состава зоны внутреннего окисления, получаемой в процессе обезуглероживающего отжига АЭТС, в большой степени зависит качество электроизоляционного покрытия и, соответственно, готового продукта. Контроль параметров ЗВО позволит заранее исключать бракованный рулон из технологического цикла и не проводить его дальнейшую дорогостоящую обработку. На сегодняшний день не существует методов, позволяющих контролировать качество ЗВО, а металлографический анализ позволяет приблизительно определять только его глубину.

В настоящей работе были исследованы образцы холоднокатаной полосы анизотропной электротехнической стали, отобранные после обезуглероживающего отжига. Также был проведен анализ опытных азотированных образцов с временем выдержки 360, 480 и 600 сек при температуре 820 °С в атмосфере NH<sub>3</sub>.

Из-за маленького размера оксидов в зоне внутреннего окисления (ЗВО) (рисунок 8) получить их точный количественный состав при помощи энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора (ЭРМ) на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Carl Zeiss LEO 430i не представлялось возможным. Однако было получено, что в состав темных оксидных включений входят кремний и, возможно, железо. Светлые включения содержат также и марганец.

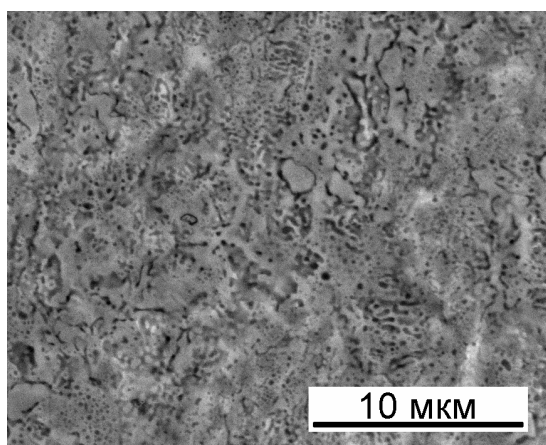


Рисунок 8 – Фотография зоны внутреннего окисления в образце АЭТС на глубине 0,4 мкм.

Послойный анализ на спектрометре тлеющего разряда SA-2000 (Leco) образцов АЭТС, отобранных после обезуглероживающего отжига, показал обогащение приповерхностных зон (0,4 ÷ 1,0 мкм) кремнием и марганцем до 4,2 и 2,1 масс.%, соответственно.

Была разработана методика фракционного газового анализа образцов АЭТС после обезуглероживающего отжига и получено общее содержание кислорода, а также связанного в различные типы включений. В таблице 1 представлены результаты ФГА и рентгенофазового анализа приповерхностного слоя образца АЭТС, а также доля кислорода в каждом типе соединения от общего содержания кислорода в оксидах.

Результаты рентгенофазового анализа окисленного слоя образца АЭТС можно рассматривать только как полуколичественные, поскольку интенсивность рентгеновских спектров полученных соединений была весьма низкой. Массовый процент всех фаз рассчитывали из объемного процента  $c_i^{об}$  по уравнению (14). Плотность соединений  $\rho_i$  брали по справочным данным [Mineralogy Database: <http://webmineral.com>].

$$c_i = 100 \frac{c_i^{об} \cdot \rho_i}{\sum_j c_j^{об} \cdot \rho_j} \quad (14)$$

Таблица 1 – Результаты ФГА и рентгенофазового анализа поверхностного слоя образца АЭТС.

Данные рентгенофазового анализа					Данные ФГА		
Фаза	$c_i^{об}$ , %	$\rho_i$ , кг/м <sup>3</sup>	$c_i$ , масс.%	Содержание кислорода		Содержание кислорода	
				масс.%	доля	ppm	доля
Fe	90,90	7,60	95,85	–	–	–	–
Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1,82	4,39	1,11	0,35	0,30	193,4	0,32
(Fe,Mn) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	4,55	3,15	1,99	0,34	0,29	231,8	0,39
SiO <sub>2</sub>	1,82	2,27	0,57	0,31	0,26	26,4	0,04
MnSiO <sub>3</sub>	0,91	3,80	0,48	0,18	0,15	144,7	0,24

Из таблицы 1 видно, что основные фазы, входящие в состав окисленного слоя электротехнической стали, образуются кремнием, марганцем и железом. Результаты послыонного спектрального анализа и исследования на сканирующем электронном микроскопе подтверждают этот факт. В работе [Jenko M. (2000)] методом Оже-спектроскопии было определено, что оксидный слой в изотропной электротехнической стали с содержанием 0,5 масс.% Al представляет собой смесь FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Результаты фракционного анализа показали, что с увеличением длительности обезуглероживающего отжига образцов АЭТС с 360 до 600 сек общее содержание кислорода в стальной полосе возрастает с 848 ± 121 до 1170 ± 81 ppm (рисунок 9). Большой разброс параллельных измерений ФГА связан с неоднородностью экспериментальных образцов. Из рисунка 9 видно, что содержание кислорода в форме соединений типа (Fe,Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> практически не зависит от времени отжига, в то время как в Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MnSiO<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> концентрация кислорода возрастает с 288 ± 97 до 414 ± 169, с 165 ± 78 до 228 ± 142 и с 63 ± 28 до 153 ± 49 ppm, соответственно.

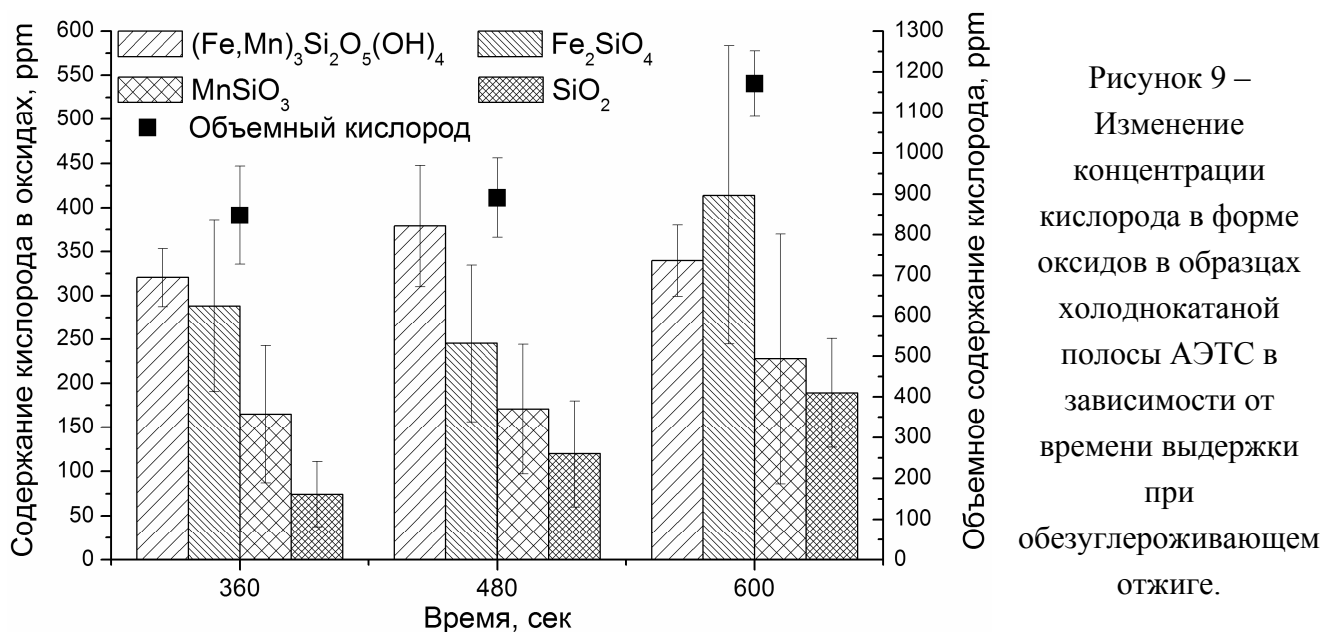


Рисунок 9 – Изменение концентрации кислорода в форме оксидов в образцах холоднокатаной полосы АЭТС в зависимости от времени выдержки при обезуглероживающем отжиге.



### **Глава 3. Анализ процессов раскисления колесной стали и контроль в ней оксидных включений**

С целью повышения качества колес в мартеновском цехе ОАО "ВМЗ" в июле 2004 года была введена в строй линия внепечной обработки (ВПО) мартеновской стали, спроектированная и произведенная ОАО "НКМЗ". В состав линии ВПО на ОАО "ВМЗ" входят: 1) установка Печь-Ковш (УПК) мощностью 18 МВА с возможностью подогрева металла, раскисления, легирования, шлаковой обработки и продувки инертными газами; 2) машина для скачивания шлака из сталковша (МСШ); 3) установка ковшевого вакуумирования (VD).

Стандартная технология, которая была использована после запуска комплекса внепечной обработки, не обеспечивала оптимального содержания неметаллических включений в стали и привела к увеличению брака по ультразвуковому контролю (УЗК). В настоящей работе проводили анализ и оптимизацию технологии раскисления колесной стали с целью получения в ней оксидных включений благоприятного состава и снижения брака по УЗК дефектам.

#### **Физико-химический анализ процессов раскисления колесной стали**

Был выполнен термодинамический анализ возможных вариантов раскисления колесной стали. Результаты расчетов приведены на рисунке 10. Показано, что растворимость кислорода в колесной стали, без применения сильных раскислителей, при 1873 К составляет  $40 \div 50$  ppm. Достижение низких концентраций кислорода возможно при применении в качестве раскислителей Al, Ca, силикокальция и т.п., а также при вакуум-углеродном раскислении. Снижения парциального давления CO за счет снижения общего давления в системе (физический вакуум) или при ведении плавки в инертной атмосфере (химический вакуум) позволяет повысить раскислительную способность углерода. Однако, и в этом случае не удается получить в расплаве концентрацию кислорода ниже 0,001 % масс., хотя расчетные значения получаются значительно ниже и достигают 0,00025 % масс. при  $p_{CO} = 0,1$  атм. Причина этого заключается в том, что давление зародыша пузырька CO в зоне протекания реакции взаимодействия растворенных в металле углерода и кислорода существенно превышает  $p_{CO}$  в газовой фазе над металлом за счет силы поверхностного натяжения и ферростатического давления столба жидкой стали [Поляков А.Ю. (1962)].

При проведении опытных плавки на ОАО "ВМЗ" при помощи электрохимических ячеек "Celox" компании "Electronite" было проведено измерение активности кислорода в металле при раскислении алюминием, силикокальцием и углеродом в вакууме (рисунок 10). Из рисунка 10 видно, что измеренные значения активности кислорода, которую в данном случае можно принять равной растворимости кислорода, удовлетворительно согласуются с расчетными величинами. По полученным экспериментальным данным было рассчитано парциальное давление CO над расплавом в ковшевом вакууматоре на ОАО "ВМЗ" равное  $0,30 \pm 0,05$  атм. Рассчитанное равновесное содержание кислорода в расплаве состава колесной стали при данном значении  $p_{CO}$  составляет  $\approx 0,0013$  % масс.

В случае раскисления колесной стали в условиях ОАО "ВМЗ" без применения алюминия в конечном продукте остается фоновое содержание алюминия от 0,003 до 0,006 % масс., который попадает в металл из флюсов и ферросплавов. Равновесное содержание кислорода при

этом составляет  $0,0021 \div 0,0012$  % масс., соответственно.

При использовании в качестве раскислителя проволоки с наполнителем из силикокальция СК30 (SiCa) в расплаве могут быть достигнуты равновесные концентрации кислорода  $15 \div 20$  ppm в зависимости от концентрации кремния. Таким образом, для колесной стали SiCa является не столько раскислителем, сколько модификатором включений.

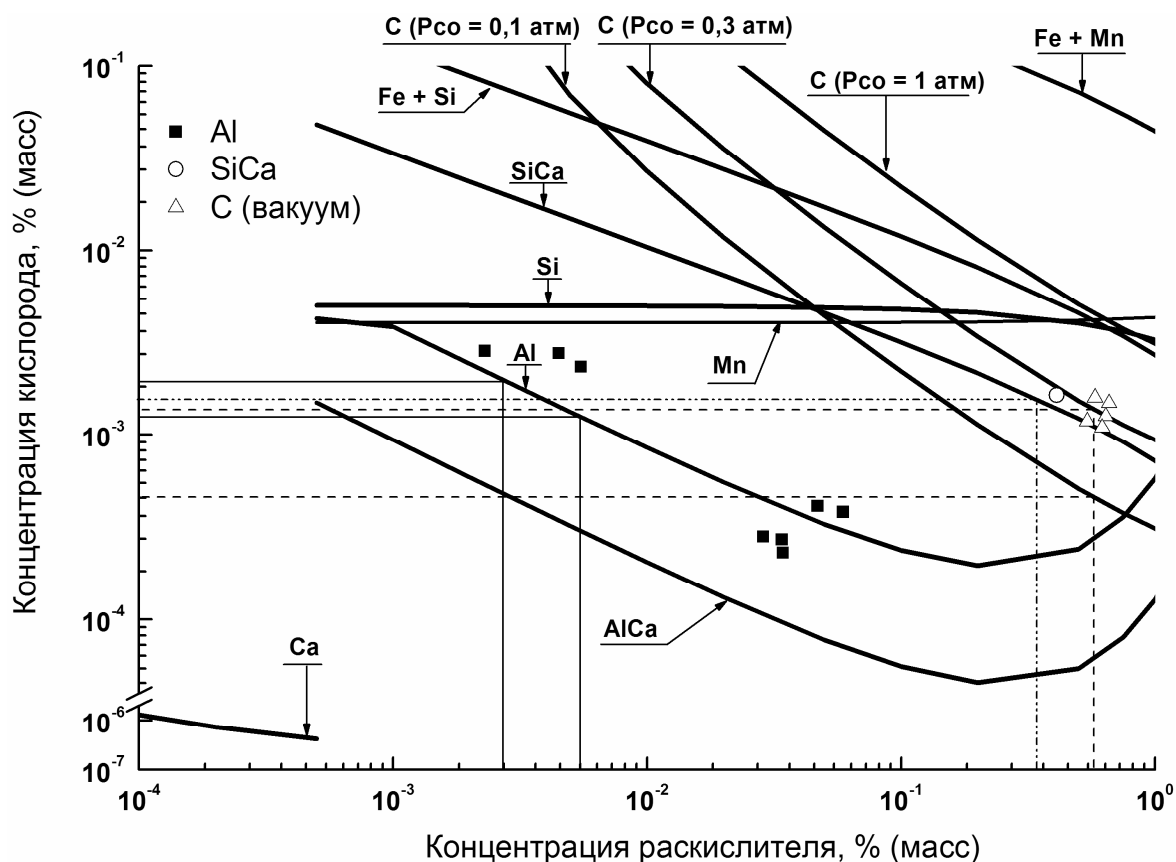


Рисунок 10 – Зависимости растворимости кислорода в расплавах Fe-R и колесной стали при 1873 К. Точками показана активность кислорода в жидкой колесной стали при раскислении алюминием, силикокальцием и углеродом в вакууме (1813 ÷ 1873 К).

При раскислении алюмокальцием равновесные концентрации кислорода менее 10 ppm достигаются при содержаниях алюминия существенно меньших, чем при раскислении металла чистым алюминием. При этом продуктом реакции раскисления будут глобулярные неметаллические включения в виде оксидных растворов переменного состава  $(CaO)-(Al_2O_3)$  жидких при температуре 1873 К в диапазоне составов от  $3CaO \cdot Al_2O_3$  до  $CaO \cdot Al_2O_3$ .

### Анализ технологии внепечной обработки колесной стали, выплавленной по различным вариантам раскисления

Технологическая схема производства колесной стали на ОАО "ВМЗ" включает в себя выплавку в 260 т мартеновской печи; выпуск плавки в два ковша емкостью 130 т и отдача шлакообразующих (известь, плавиковый шпат и боксит); подогрев металла в печи-ковше, наведение шлака (отдача  $CaO$  и  $CaF_2$ ), легирование и раскисление; вакуумирование (VD), доводка металла по химическому составу и раскисление с последующей усреднительной продувкой аргоном; сифонная разливка в изложницы без защиты струи металла от вторичного окисления.

В работе было исследовано более 10 вариантов раскисления. Стандартная технология включала ввод 80 м Al и 450 м проволоки с наполнителем СК30 в металл после вакуумирования. В опытных плавках варьировали время отдачи основных раскислителей: на печи-ковше, на вакууматоре до и после вакуумирования.

Анализ включений в образцах колесной стали на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss LEO 430i с ЭРМ показал, что наиболее крупными включениями в колесной стали производства ОАО "ВМЗ" являются алюминаты кальция с примесями магния и кремния (рисунок 11). Вероятно, что данные включения являются продуктами алюмо-кальциевого раскисления или возникают в процессе вторичного окисления.

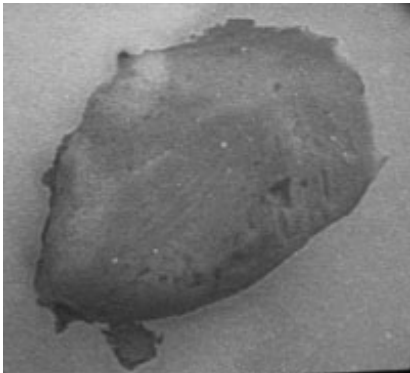


Рисунок 11 – Включение алюмината кальция размером 100 мкм в образце колесной стали:  
Fe – 4,2%, Si – 3,0%, Al – 54,3%, Ca – 38,3%, (x750).

По результатам ФГА исследуемых образцов было определено содержание кислорода, находящегося в форме неметаллических включений разных типов. При этом НВ условно разделяли на три группы: силикаты, алюминаты и алюмосиликаты, алюмосиликаты кальция и магниевые шпинели.

Данные фракционного газового анализа проб, отобранных на основных этапах ВПО металла, позволили проанализировать динамику изменения содержания кислорода в оксидных неметаллических включениях и азота по ходу внепечной обработки колесной стали. На рисунке 12 приведен пример анализа раскисления колесной стали по результатам ФГА.

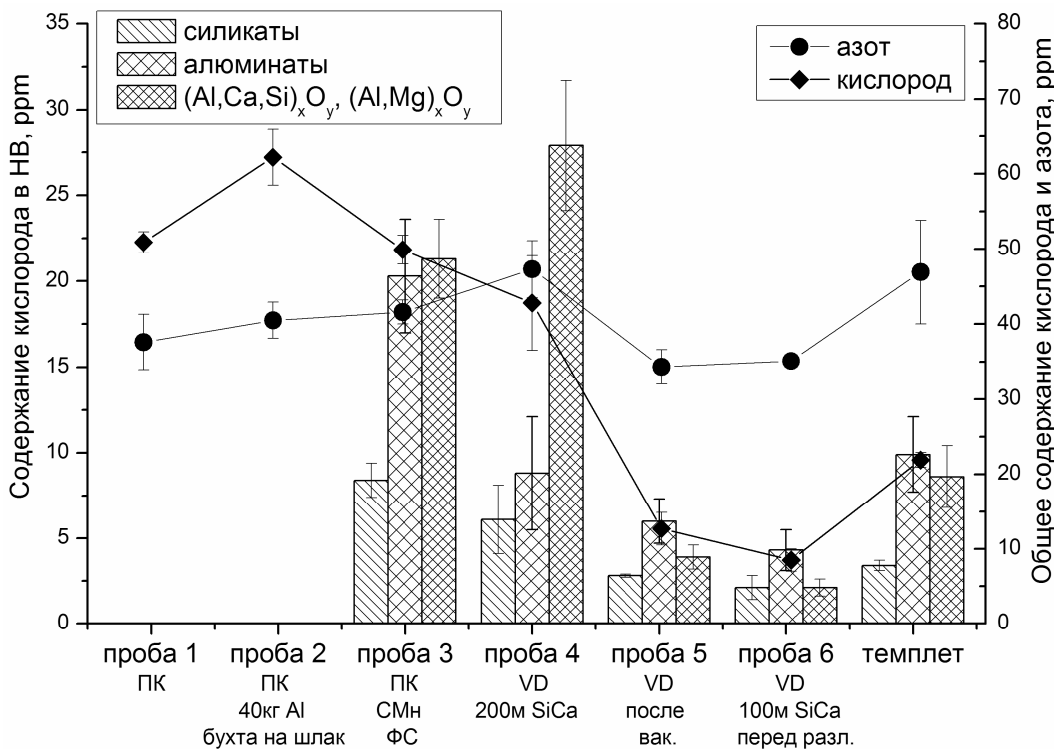


Рисунок 12 – Изменение содержания кислорода и азота в металле по ходу внепечной обработки колесной стали.

На рисунке 13 показаны результаты фракционного газового анализа образцов темплетов ж/д колес, выплавленных с использованием различных вариантов раскисления. Из рисунка 13 видно, что наименьшее содержание кислорода в металле достигается при раскислении алюминием и силикокальциевой проволокой. Однако, анализ результатов ФГА проб, отобранных непосредственно перед разливкой, показывает, что сильно раскисленный металл подвержен вторичному окислению. Поэтому в конечном продукте плавки 3 количество оксидных включений и их размер велики. Применение вакуум-углеродного раскисления позволяет получить в готовом продукте довольно низкие содержания кислорода ( $\approx 17$  ppm) без использования алюминия и силикокальция.

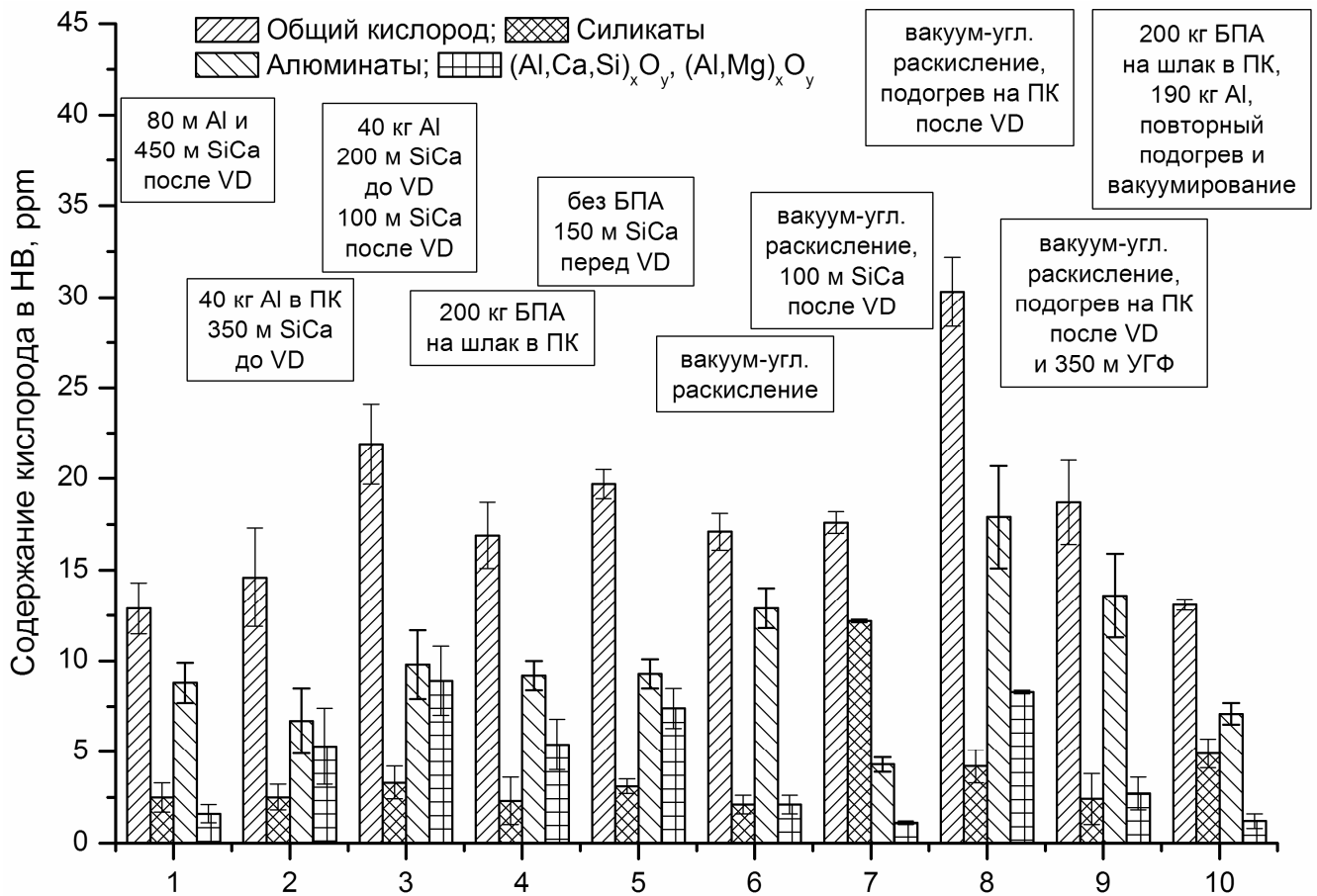


Рисунок 13 – Результаты ФГА образцов темплетов ж/д колес производства ОАО "ВМЗ", выплавленных с использованием различных вариантов раскисления.

### Анализ УЗК дефектов колесной стали

Локальный анализ УЗК дефектов в образцах темплетов ж/д колес проводили на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss LEO 430i с ЭРМ. С этой целью из темплета вырезали часть, в которой методом ультразвукового контроля был обнаружен дефект, и изготавливали шлиф таким образом, чтобы дефект оказался на поверхности шлифа.

Причиной УЗК дефектов являлись неметаллические включения (рисунок 14). При этом, типы неметаллических включений, обнаруженных в местах УЗК дефектов, можно условно разделить на три группы: 1) включения на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как правило, содержащие  $\text{MnO}$ ; 2) включения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 3) включения на основе  $\text{CaO}$ .

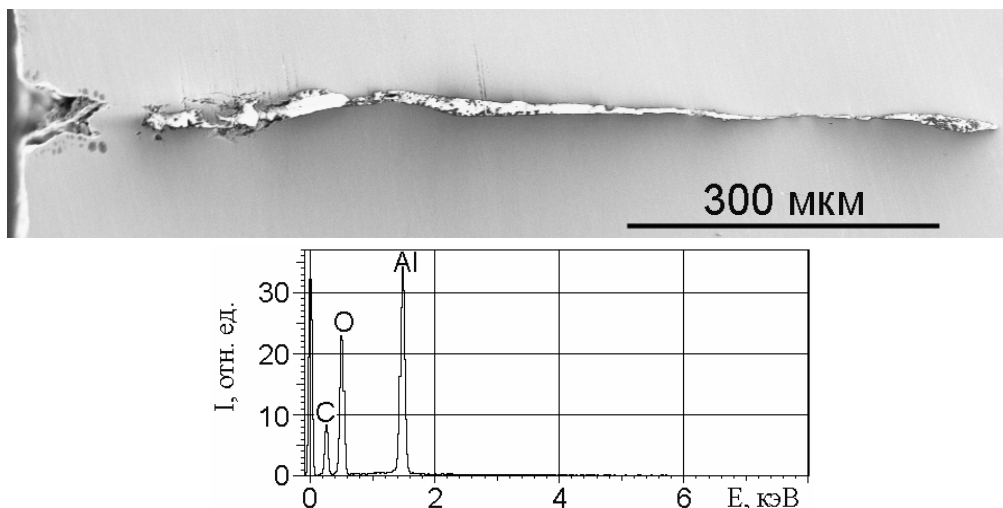


Рисунок 14 – Дефект по УЗК (включение  $Al_2O_3$ ) и его типичный рентгеновский спектр в темплете обода ж/д колеса (x150).

По заводским данным за 5 месяцев ( $\approx 1700$  плавок) была установлена зависимость брака ж/д колес от содержания серы и алюминия: уровень УЗК дефекта в ж/д колесах тем выше, чем выше концентрация алюминия в готовом металле.

В случае раскисления стали сильными раскислителями, такими как алюминий, процессы вторичного окисления металла при разливке протекают более интенсивно. При этом, если струя металла плохо защищена, то возможно образование плен и кластеров крупных включений на основе  $Al_2O_3$ . На рисунке 15 показана корреляция брака колесной стали по УЗК с приростом содержания азота во время разливки, который может служить индикатором интенсивности вторичного окисления металла. Прирост азота определяли как разницу между концентрацией азота в темплете ж/д колеса и концентрацией азота в пробе, отобранной после вакуумирования стали и отдачи всех легирующих и раскислителей.

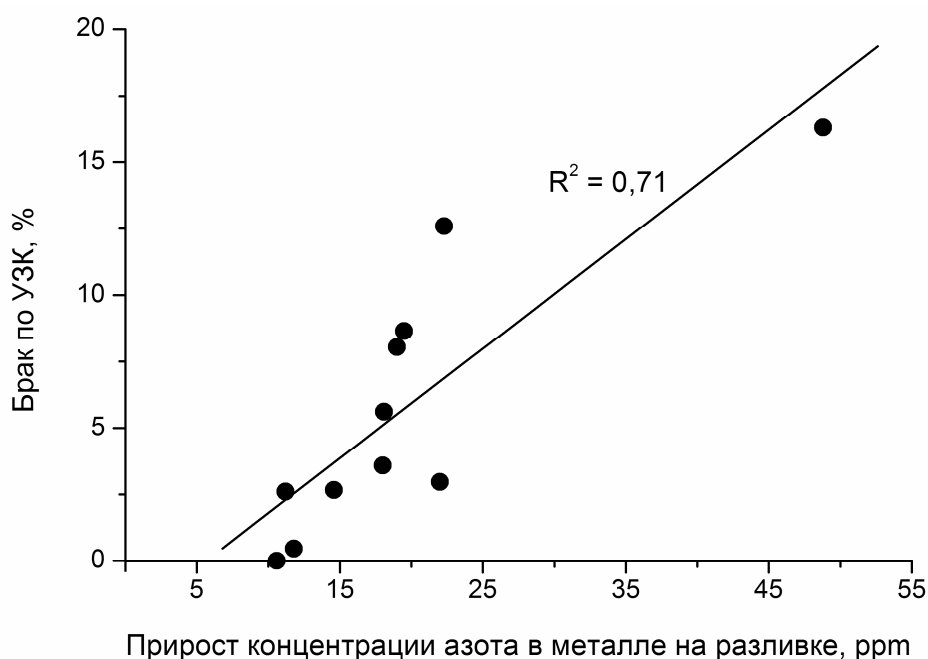


Рисунок 15 – Корреляция брака колесной стали по УЗК с приростом содержания азота во время разливки.

Из рисунка 15 видно, что брак УЗК коррелирует с приростом азота на разливке. По составу неметаллических включений, обнаруженных в местах УЗК дефектов, также можно предположить, что они образовались в результате вторичного окисления стали. Соответственно, можно сделать вывод, что для снижения уровня брака по УЗК необходимо уменьшить содержание алюминия в металле, исключить контакт металла с воздухом, применять более сильные раскислители или добиваться снижения  $p_{CO}$  при вакуумировании.

## Общие выводы по работе

1. В расплавах Fe-Si прямыми измерениями определена растворимость кислорода в равновесии с  $SiO_2$  в интервале концентраций от 0,1 до 100 масс.% Si при 1873 К. Термодинамическим расчетом показано, что изотерма растворимости кислорода имеет как минимум, так и максимум при 20 и 85 масс.% Si, соответственно. Равновесные значения содержания кислорода при этом составляют 1,4 и 94 ppm. Установлено, что коэффициент активности кислорода имеет знакопеременные отклонения от аддитивного поведения: положительные – в области концентраций до 45 масс.% Si и отрицательные – в расплавах с большим содержанием кремния. Рассчитаны значения параметров взаимодействия Вагнера:  $\varepsilon_{O(Fe)}^{Si} = 12,9 \pm 2,7$  и  $\varepsilon_{O(Si)}^{Fe} = -6,5 \pm 2,0$ .

2. С применением метода фракционного газового анализа экспериментально исследовано влияние вводимого в расплав алюминия на содержание кислорода и распределение основных типов включений в коррозионностойких сталях типа X18H10. Получено, что при увеличении концентрации алюминия от 0,006 до 0,42 % общее содержание кислорода снижается с 100 до 7 ppm, а основная форма кислорода в исследуемых сплавах изменяется в последовательности  $MnO \cdot Cr_2O_3 - MnO \cdot (Cr, Al)_2O_3 - Al_2O_3$ .

3. Исследовано влияние скорости нагрева и содержания кремния на концентрацию углерода в образцах карбонильного железа и сплавов Fe-Si при анализе методом восстановительного плавления в потоке газа-носителя в интервале температур  $1673 \div 2373$  К. Рассчитан коэффициент, учитывающий влияние мольной доли Si на концентрацию углерода в расплаве в условиях фракционного газового анализа при скоростях нагрева  $2,0 \div 2,4$  К/сек:  $m_C^{Si}(x_{Si}) = -0,22 \cdot x_{Si}$ .

4. Разработана методика фракционного газового анализа оксидных включений в анизотропных электротехнических сталях. Определено, что основными формами нахождения кислорода в промышленных литых и горячекатаных образцах являются силикаты,  $Al_2O_3$  и  $MgO \cdot Al_2O_3$ . Сопоставление фактических и расчетных температур начала и максимума восстановления  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  в образцах АЭТС дает удовлетворительное соответствие. Это позволяет по результатам ФГА проводить количественный анализ и идентификацию оксидных включений в образцах анизотропной электротехнической стали.

5. Методами электронной микроскопии, фракционного газового, рентгенофазового и послыйного спектрального анализов получено, что основные оксидные фазы, входящие в состав зоны внутреннего окисления анизотропной электротехнической стали, образуются кремнием, марганцем и железом. Показано, что с увеличением длительности

обезуглероживающего отжига образцов АЭТС с 360 до 600 сек объемное содержание кислорода в стальной полосе возрастает с  $848 \pm 121$  до  $1170 \pm 81$  ppm. При этом, содержание кислорода в форме  $(\text{Fe,Mn})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  практически не зависит от времени отжига, в то время как в  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  концентрация кислорода возрастает с  $288 \pm 97$  до  $414 \pm 169$ , с  $165 \pm 78$  до  $228 \pm 142$  и с  $63 \pm 28$  до  $153 \pm 49$  ppm, соответственно.

6. Проведены анализ различных вариантов раскисления и оптимизация процессов внепечной обработки колесной стали в условиях ОАО "ВМЗ". По результатам промышленных экспериментов рассчитано парциальное давление окиси углерода над расплавом в ковшевом вакууматоре на ОАО "ВМЗ" (130 т) равное  $0,30 \pm 0,05$  атм. Термодинамическим анализом процессов раскисления показано, что низкие концентрации кислорода в расплаве состава колесной стали могут быть достигнуты при раскислении металла алюминием, силикокальцием, алюмокальцием, а также углеродом в вакууме. Экспериментально и термодинамическим расчетом показано, что вакуум-углеродное раскисление высокопрочных колесных сталей позволяет получить концентрации кислорода в металле, сопоставимые с результатами при раскислении силикокальцием ( $15 \pm 5$  ppm), и обеспечить благоприятный состав оксидных включений.

7. Проведены исследования причин образования УЗК дефектов в темплетах ж/д колес. Показано, что уровень брака по ультразвуковому контролю зависит от способа раскисления и непосредственно связан с оксидными включениями, образующимися в процессе вторичного окисления металла.

8. В результате оптимизации технологии раскисления колесной стали на ОАО "ВМЗ" брак проката по неметаллическим включениям был снижен на 29,4 % (с 0,85 % за 2005 г. до 0,60 % за 10 месяцев 2006 г.) и по УЗК – на 26,3 % (с 2,43 % за 2005 г. до 1,79 % за 10 месяцев 2006 г.).

## Публикации по теме диссертации

1. *Григорович К.В., Арсенкин А.М., Шибает С.С.* Применение фракционного газового анализа для оценки эксплуатационных свойств рельсовой стали// Повышение качества и эксплуатационной стойкости рельсовой продукции (по материалам Рельсовой комиссии 2004 г.): Сборник докладов. – М.: Интекст. 2005. с.94-108
2. *Sergey S. Shibaev, Pavel V. Krasovskii, Konstantin V. Grigorovitch* Solubility of oxygen in iron-silicon melts in equilibrium with silica at 1873 K// ISIJ International, vol. 45 (2005) No9, pp. 1243-1247
3. *Григорович К.В., Шибает С.С.* Влияние технологии выплавки на чистоту сталей по неметаллическим включениям. Неметаллические включения в рельсовой стали: Сб. науч. тр. Екатеринбург: ГНЦ РФ ОАО "УИМ", 2005. с.74-86.
4. *Григорович К.В., Арсенкин А.М., Трушников А.С., Шибает С.С., Шур Е.А.* Неметаллические включения: оценка и прогноз эксплуатационной стойкости рельсов. Неметаллические включения в рельсовой стали: Сб. науч. тр. Екатеринбург: ГНЦ РФ ОАО "УИМ", 2005. с.102-115.
5. *Grigorovich K V., Krasovskii P. V. Shibaev S. S., Krylov A.S.* Fractional gas analysis method for non metallic inclusion control // Proceedings of the 8<sup>th</sup> China-Russia Symposium on new Materials and Technologies, Guangzhou (2005), pp. 213-216
6. *Шахпазов Е.Х., Бурцев В.Т., Галкин М.П., Сургаева Е.В., Арсенкин А.М., Загуменников М.В., Шибает С.С.* Исследования содержания газов и неметаллических включений в хромотитансодержащей стали после раскисления, разливки и прокатки // Электрометаллургия. 2005. №12. с.2-7
7. *Шибает С.С., Григорович К.В.* Раскисление кремнием и контроль оксидных включений в электротехнических сталях // Металлы. 2006. №2. с.14-27
8. *Красовский П.В., Шибает С.С., Григорович К.В.* Определение форм нахождения кислорода в нержавеющей сталях методом восстановительного плавления // Заводская Лаборатория. 2006. №6. с.10-16
9. *Григорович К.В., Трушников А.С., Арсенкин А.М., Шибает С.С., Гарбер А.К.* Исследование структуры и металлургического качества рельсовых сталей разных производителей // Металлы. 2006. №5. с.1-16
10. *Спрыгин Г.С., Шибает С.С., Григорович К.В., Бахтин С.В.* Исследование окисленного слоя анизотропной электротехнической стали методами послыйного спектрального и фракционного газового анализов // Заводская Лаборатория. (принята к публикации)