



УДК 669.117.56

ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫЙ ПЕРЕПЛАВ ВЫСОКОАЗОТИСТЫХ СТАЛЕЙ

А. Митчелл, Х. Фредериксон

Стали, содержащие азот, массовая доля которого равна или превышает предел его растворимости при давлении 1 атм в жидком металле при температуре ликвидуса, характеризуются хорошими металлургическими свойствами. При использовании азота вместо углерода в нержавеющих сталях они отличаются более высокой стойкостью к коррозии. Азот как упрочняющий элемент в инструментальных сталях снижает карбидную неоднородность. Для легирования азотом сталей рассматриваемых марок используют электрошлаковый переплав.

Steels, containing nitrogen, whose mass share equals or exceeds the limit of its solubility at 1 atm pressure in molten metal at liquidus temperature, metallurgical properties. In use of nitrogen instead of carbon in stainless steels, they are characterized by the higher resistance to corrosion. Nitrogen as a hardening element in tool steels reduces the carbide non-homogeneity. Electroslag remelting is used for alloying steels of the grades considered by nitrogen.

Ключевые слова: электрошлаковый переплав; высокоазотистые стали; азот; хром; углерод; аустенит; феррит; температура ликвидуса; кристаллизация

Введение

Термохимия растворения азота в сталях достаточно полно исследована с использованием метода, разработанного Сивертсом [1–3]. Растворимость азота в сплавах на основе железа в основном четко следует закону Сиверта как функция давления и функция температуры. Наиболее характерной особенностью поведения азота является существенная разница в значениях его растворимости при температуре,

приблизительно равной температуре ликвидуса, в зависимости от того затвердевает ли данная сталь в ферритной или аустенитной фазе. Азот отличается высокой растворимостью в аустените и значительно меньшей в феррите. При этом, если сталь затвердевает в аустенитной области, то растворимость азота в ней при температуре ниже ликвидуса является обратной функцией температуры, в отличие от прямой функции, характерной для жидкого его состояния. На рис. 1–3 показаны изменения растворимости азота в зависимости от температуры в различных сплавах на основе железа.

Растворимость азота возрастает за счет добавок титана, ванадия и хрома, которые образуют устойчивые нитриды, и значительно уменьшается при добавке кремния и углерода. Баланс между содержанием хрома, углерода и азота в высокоазотистых нержавеющих сталях является их отличительной особенностью. Основная задача состоит в уменьшении или устранении выделения карбидов без ухудшения свойств сплава. Благодаря уменьшению выделения карбидов обеспечивается более высокая стойкость к питтинговой коррозии, а исключение из состава никеля делает сплав более пригодным для применения в биомедицине. Что касается инструментальных сталей, то выделение первичных карбидов уменьшается за счет легирования азотом, что существенно улучшает полируемость сплава и является определяющим фактором при использовании таких сплавов в качестве штамповочных материалов.

ЭШП обычно используют для сталей, склонных к сегрегации. Этот процесс, проходящий под повышенным давлением, дает возможность получать стали и сплавы с содержанием азота, превышающим

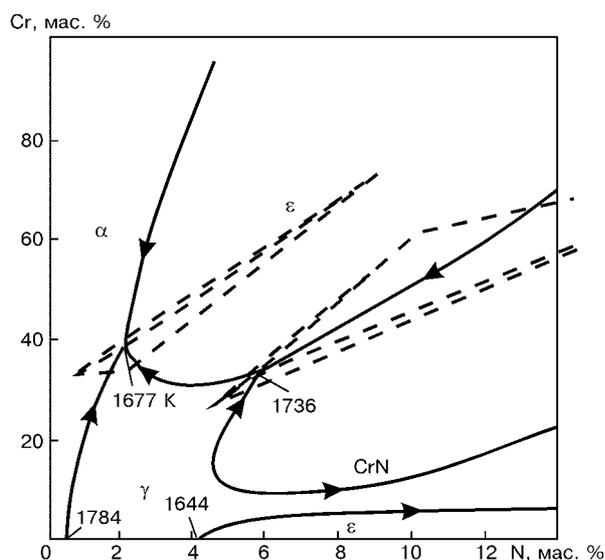


Рис. 1. Проекция поверхности ликвидуса сплавов системы Fe–Cr–N

© А. МИТЧЕЛЛ, Х. ФРЕДЕРИКСОН, 2005

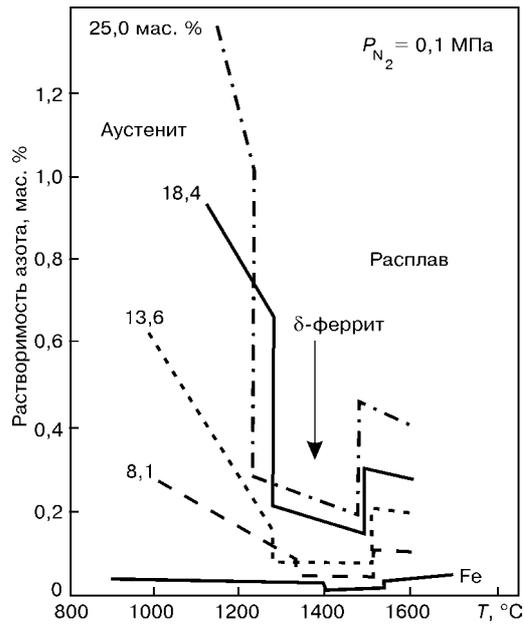


Рис. 2. Растворимость азота в сплавах системы Fe-Cr

предел его растворимости при атмосферном давлении (хотя при этом требуется более сложное оборудование). Кроме того, плавка под давлением — это способ предотвращения пористости, возникающей вследствие изменения растворимости азота при фазовых превращениях или охлаждении. Оборудование для ЭШП под давлением показало свою работоспособность при давлении до 16 атм [4] для слитков диаметром до 800 мм. Проблемы возникают при легировании азотом. Наиболее простым способом его введения является продувка расплава азотом в ванне электропечи или добавка высокоазотистой лигатуры, такой как феррохром или ферромарганец, а также нитрида кремния. Если печь работает при атмосферном давлении, то максимальное содержание азота определяется уровнем его растворимости при температуре ликвидуса. Азот будет выделяться в процессе охлаждения и затвердевания, вследствие чего формируется литая структура слитка — расходуемого электрода с большим количеством пор. При последующем ЭШП поры исчезают, газообразный азот, находящийся в них, частично растворяется в пленке на торце электрода. Поскольку жидкий металл на конце электрода не перегревается существенно выше температуры ликвидуса, то содержание азота в пленке и каплях, стекающих с конца электрода, будет меньше, чем в исходном расплаве в электропечи. Это приводит к тому, что массовая доля азота в слитке несколько ниже, чем в электроде. В случае осуществления ЭШП при повышенном давлении аргона либо азота содержание азота в слитке будет таким же, как и в электроде. Поглощение азота из газовой фазы в процессе ЭШП незначительно, поскольку растворимость его в обычном шлаке очень низкая.

Такая техника легирования может быть использована как способ получения высокоазотистых сплавов в обычной печи ЭШП, когда требуется, чтобы содержание азота было ниже предела его растворимости при нормальном давлении (например, для инструментальных и некоторых ферритных

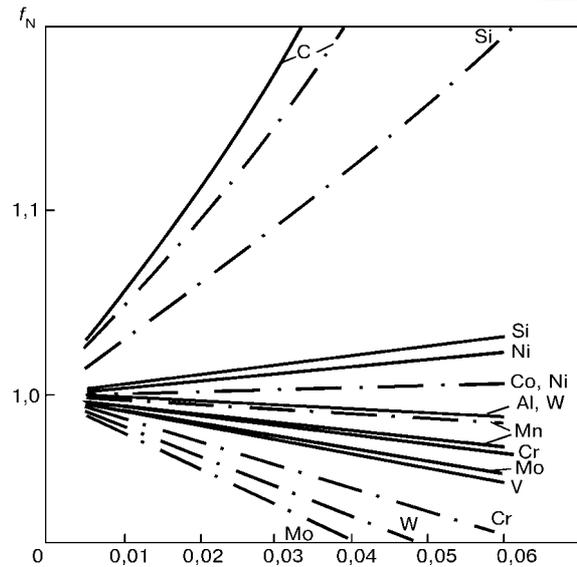


Рис. 3. Влияние легирующих элементов на растворимость азота в железе: сплошные кривые — α -фаза; штрихпунктирные — γ -фаза; f_N — коэффициент активности азота

нержавеющих сталей, для которых, согласно спецификации, содержание азота незначительно). При ЭШП под давлением можно получить гораздо более высокое содержание азота в слитке, но при этом его предельная массовая доля остается такой же, как и в литом электроде. Были предложены различные составы высокопрочных ферритных сталей, используемых в авиационных газотурбинных двигателях, с содержанием азота, близким к его стандартной растворимости при температуре ликвидуса. Вместе с тем, если процесс не проходит при повышенном давлении в камере печи, то даже при таком содержании азота после переплава в слитке образуются поры, которые не устраняются при последующей ковке. Одним из вопросов, рассматриваемых в настоящей работе, является определение такого давления азота, при котором пористость слитков отсутствует.

С целью устранения некоторых из вышеуказанных ограничений предложено стали указанных марок легировать азотом непосредственно в процессе ЭШП. Для введения необходимого количества азота без существенного изменения химического состава сплава имеются азотосодержащие добавки. Можно использовать нитрид кальция, но это соединение не достаточно устойчивое для применения его в промышленных условиях. Высокоазотистые ферросплавы содержат недостаточно азота, а нитрид железа в случае использования его в большом количестве имеет недопустимое содержание кислорода. В настоящее время наиболее широко применяется нитрид кремния, который отличается высокой степенью чистоты, имеется в больших объемах и по приемлемой цене. Однако добавка нитрида кремния приводит к значительному увеличению содержания кремния в сплаве. Поэтому он может использоваться только в небольших количествах в низкокремнистых сталях, например инструментальных класса Н13. В настоящее время проблема азотосодержащей добавки, необходимой для указанного типа сталей, остается до конца не решенной.

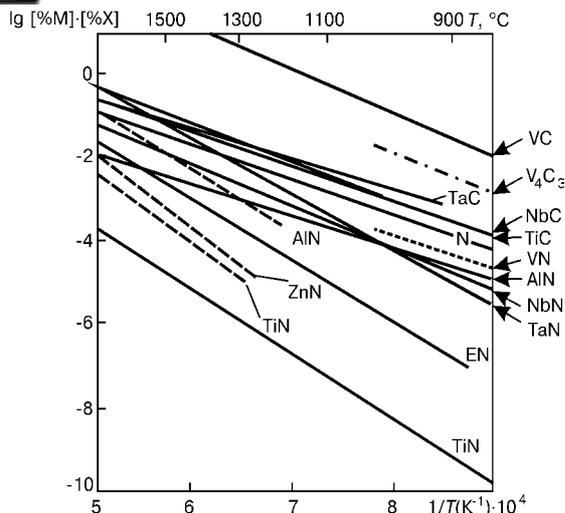


Рис. 4. Устойчивость нитридов

Были проведены индукционные плавки под давлением, в процессе которых азот вводили в сплав путем длительной выдержки жидкой массы под высоким (до 50 атм) давлением газообразного азота [5]. Для этого использовали сложное оборудование, пригодное только для небольших объемов жидкого металла. Однако, если литье осуществляется при небольшом избыточном давлении, то при затвердевании металла можно избежать образования пор. В альтернативной технологии, предложенной Б. И. Медоваром и др. [6], используется ионизирующее свойство плазмы либо дуги. После исследования скорости поглощения азота жидкой сталью сделан вывод о том, что она во многом зависит от состояния поверхности расплава или степени диссоциации молекул азота. Скорость процесса азотирования также значительно снижается при наличии таких поверхностно-активных элементов, как кислород и сера [7]. При обычных способах плавки, например ЭШП, активность кислорода в сталях достаточно высокая, а скорость поглощения азота очень низкая. Поэтому потребуется скорее добавка нитридов непосредственно в расплав, чем легирование азотом из газовой фазы.

Наличие плазмы электрической дуги, горящей в среде азота или в смеси его с инертным газом, значительно ускоряет процесс поглощения азота расплавом. В этом случае с поверхностью жидкого металла будут взаимодействовать возбужденные молекулы азота с неполностью релаксированной колебательной энергией, а также некоторая доля атомарного азота. При этом содержание азота, поглощенного жидким металлом, значительно превышает равновесное, рассчитанное согласно закону Сиверса. Более простой механизм поглощения действует при продувке жидкого металла азотом в дуговой печи при плазменном [8] и дугошлаковом [6] процессах. При этих процессах нет такого точного контроля затвердевания жидкого металла, как в случае ЭШП. Поэтому возможность их применения для многих типов высокоазотистых сталей представляется ограниченной. Фундаментальный обзор в области плавки высокоазотистых сталей с помощью разных процессов был выполнен Файхтингером в работе [9].

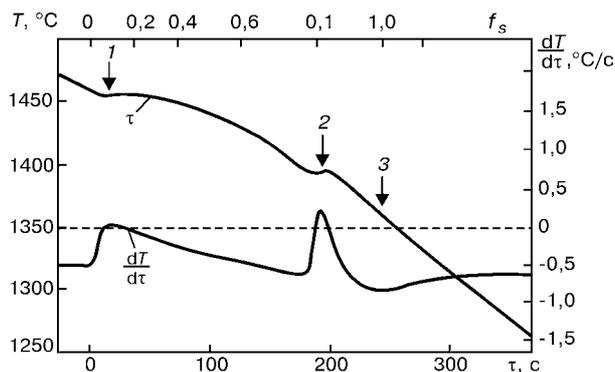


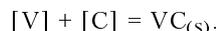
Рис. 5. Кристаллизация стали Н13 со скоростью 0,5 °С/с: 1 — начало кристаллизации феррита; 2 — зарождение аустенита; 3 — конечная эвтектика; f_s — доля твердой фазы

Кристаллизация высокоазотистых сталей

Постановка задачи. В данной работе была исследована сталь «Диевар» для штампов горячего деформирования, близкая по составу к стали Н13. Химический состав стали «Диевар» следующий, мас. %: 0,36 С; 0,18 Si; 0,5 Mn; 0,006 P; < 0,0001 S; 5,3 Cr; 0,05 Ni; 2,3 Mo; 0,002 W; 0,54 V; 0,001 Al; 0,03 N.

Замена части углерода азотом в указанной стали осуществляется для уменьшения содержания крупных карбидов, а также увеличения склонности ко вторичному твердению. Ее механические свойства представлены в работе [10]. Сталь «Диевар» сначала кристаллизуется как феррит. При этом химический состав жидкого металла значительно изменяется за счет сегрегации, в частности, азота. Оставшаяся часть жидкого металла в дальнейшем кристаллизуется в виде аустенита. Незначительное содержание азота растворяется в ферритной фазе, а гораздо большее (по сравнению с жидким металлом) — в аустенитной фазе при температуре ликвидуса. Из этого следует, что если придать механизму кристаллизации такой характер, при котором большую долю будет составлять аустенит, то тогда можно будет избежать выделения азота и образования пор в твердом состоянии. Найти эти условия является задачей настоящего исследования.

Для инструментальных сталей указанного химического состава возможны две реакции выделения:



Данные об этих реакциях относительно продуктов растворимости имеются в литературе [10] и приведены на рис. 4. Из рисунка видно, что в стали указанного выше химического состава выделений первичного карбида не происходит даже с учетом уровня микросегрегации, обычно имеющей место в слитках ЭШП. Однако, поскольку ванадий, и азот интенсивно ликвируют при затвердевании, то в сталях с более высоким уровнем азота может происходить выделение первичного VN, что и приводит к образованию нежелательных крупных твердых частиц в их структуре.

Были проведены исследования стали, близкой по химическому составу к данному сплаву [11], их результаты представлены на рис. 5. На рисунке можно увидеть, что образуется очень небольшое ко-

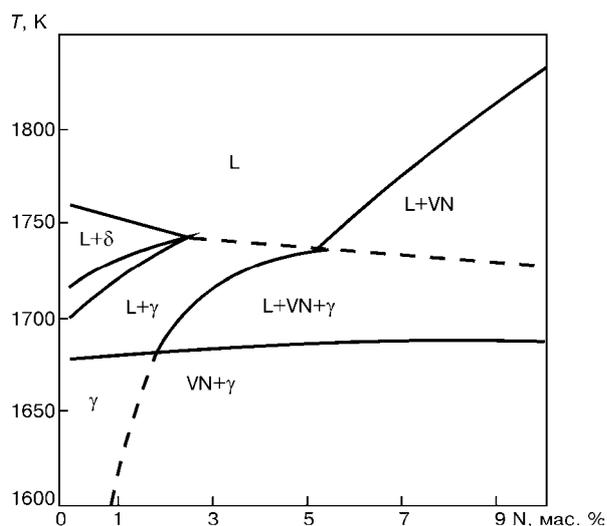


Рис. 6. Диаграмма фазового равновесия основного химического состава, полученная для стали «Диевар» с помощью программы «Thermocalc»

личество эвтектических карбидов (в основном вследствие реакции сегрегации углерода), а первичный карбид отсутствует. В начале кристаллизации при температуре ликвидуса 1470 °С формируется феррит с дальнейшей перитектической реакцией с образованием при 1412 °С аустенита. Поскольку коэффициенты сегрегации ванадия и азота меньше единицы (выделение феррита — $k_V = 0,65$, $k_N = 0,20$; выделение аустенита — $k_V = 0,40$, $k_N = 0,50$), предполагается, что более значительное выделение азота произойдет при образовании ферритной фазы. Таким образом, в указанном интервале температур будет иметь место либо образование пор, либо выделение VN. Затвердевание при ЭШП происходит довольно медленно (приблизительно в течение 1000... 4000 с). При этом следует ожидать, что кристаллизационные структуры и реакции сегрегации в слитке ЭШП могут быть близки к прогнозируемым с помощью диаграммы фазового равновесия. И хотя указанная диаграмма для основного химического состава не была построена относительно добавок азота, точную оценку структуры и изменения химического состава стали «Диевар» можно получить с помощью программы «Thermocalc». Полученные результаты представлены на рис. 6, из которого видно, что поскольку азот является сильным стабилизатором аустенита, реакция выделения может обеспечить полное превращение аустенита за счет значительной добавки азота. Посему в процессе кристаллизации в условиях ЭШП в модифицированном сплаве поры могут и не возникнуть.

Программа проведения эксперимента

Направленная кристаллизация. Структура слитков ЭШП диаметром до 1000 мм обычно столбчато-дендритная. Ее удобно изучать с помощью метода направленной кристаллизации. Типичный размер дендритных осей второго порядка составляет 100 мкм у поверхности слитка и 400 мкм в центре слитка, где скорость охлаждения примерно 0,05 °С/с. Данные о микроструктуре слитков ЭШП широко представлены в литературе.

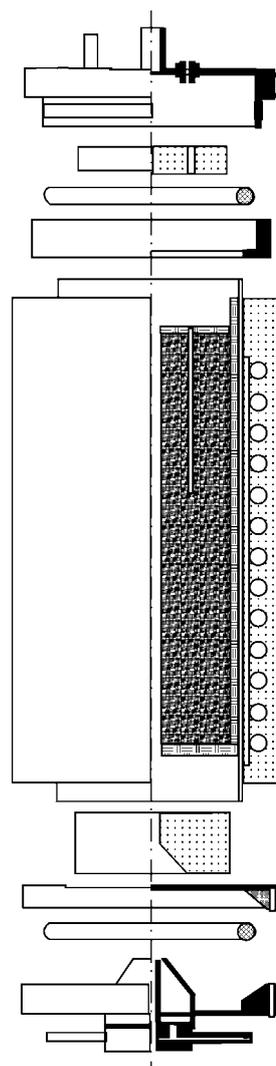


Рис. 7. Схема печи для направленной кристаллизации

Образцы стали «Диевар» были получены способом направленной кристаллизации + закалки в печи, схема которой показана на рис. 7. При этом градиент температур составлял 10 °С/мм, скорость кристаллизации — 60 мкм/с, скорость охлаждения — 0,6 °С/с.

Образец был подвержен закалке при его частичной кристаллизации, что обеспечило формирование микроструктуры, показанной на рис. 8. На рисунке видно, что верхушки дендритов проникают в охлаждаемый расплав на линии ликвидуса.

Поскольку температурный градиент задан предварительно, то кристаллизационная микроструктура может коррелироваться в зависимости от изменения температуры по оси слитка.

Следует отметить некоторые особенности этой структуры. Так, в начале кристаллизации идет образование относительно открытого дендритного скелета и можно ожидать (как допускалось во многих моделях процесса ЭШП), что будет происходить интенсивное перемешивание между потоком расплава и междендритной жидкостью, вследствие чего снижается уровень сегрегации элементов на начальном этапе. Очень быстро микроструктура становится более плотной (как и было предварительно установлено), и любое перемешивание должно значи-

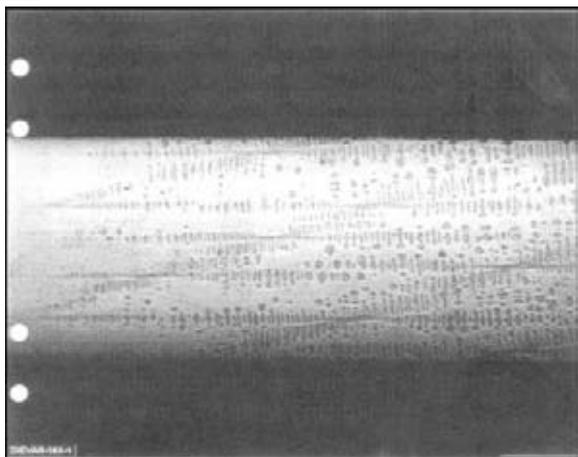


Рис. 8. Микроструктура поверхности образца стали «Диевар» тельно уменьшаться при температуре на 10... 20 °С ниже температуры ликвидуса. Размер первичного дендрита составил около 350 мкм, как и предполагалось в работе [12].

На рис. 9 показано, что дендритная микроструктура сплава, кристаллизующегося в аргоне, почти полностью состоит из феррита, в то время как на конечной стадии кристаллизации происходит выделение аустенита с небольшим количеством карбидной эвтектики.

Если слиток кристаллизуется в атмосфере азота при давлении до 2 атм, то содержание азота в металле 0,15 мас. % является недостаточным для того, чтобы при кристаллизации аустенит выделялся первым. Однако сегрегационные процессы способствуют выделению при кристаллизации аустенита небольшого количества карбидной эвтектики, а также нитридов ванадия (рис. 10 и 11).

При более высоком (до 4 атм) давлении азота такая тенденция наблюдается до тех пор, пока оно не достигнет 10 атм. В этом случае при кристаллизации происходит выделение аустенита. Поскольку содержание азота в данном сплаве находится за пределом обнаружения с помощью волнового спектрального анализатора, коэффициент сегрегации азота определить непосредственно невозможно. Однако с помощью данного анализатора исследовано

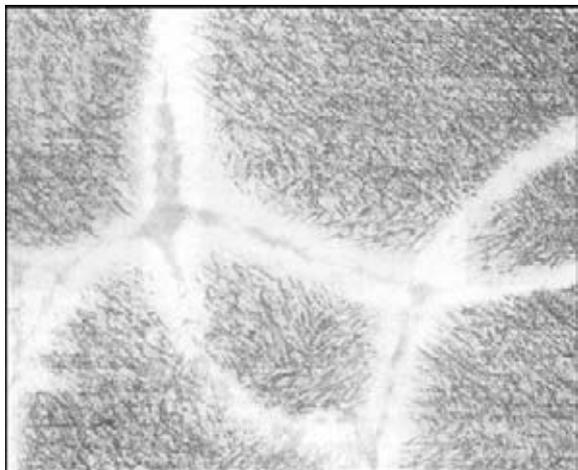


Рис. 9. Микроструктура (X 500) сплава, полученная при кристаллизации стали «Диевар»; время кристаллизации — 1000 с

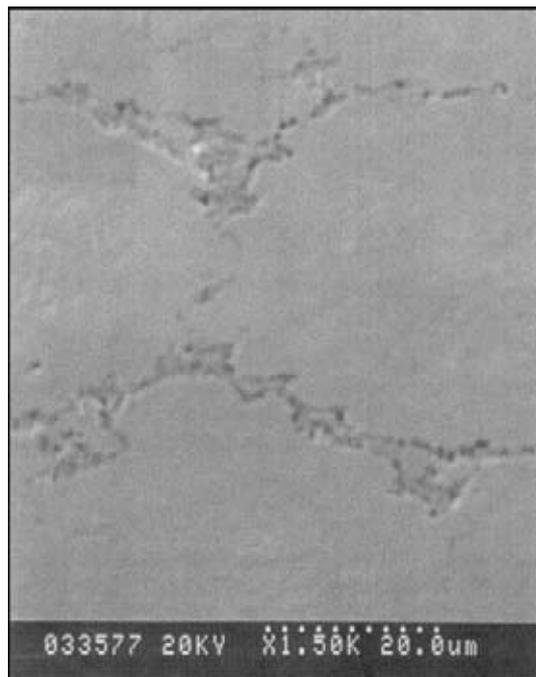


Рис. 10. Выделение первичного VN на границе аустенитного зерна распределение ванадия и подтверждены выводы, сделанные ранее в отношении ферритной фазы.

Из полученных результатов экспериментов видно, что добавка азота в сплав ведет как к первичному выделению аустенитной фазы, так и выделению VN при скорости кристаллизации, характерной для процесса ЭШП.

Обсуждение результатов

Зависимость содержания азота от фазовых превращений. Как приведено выше, взятые из программы «Thermocalc» расчеты фазовых равновесий показали, что содержание азота в сплаве «Диевар» при обычном способе его получения низкое (0,05 мас. %). Структура кристаллизующегося сплава в этом случае почти полностью состоит из феррита и аустенита при наличии твердой фракции 0,8 (1417 °С) [12]. Первичные выделения VC или VN в структуре не выявлены. Когда сплав постепенно насыщается азотом за счет добавки CrN при давлении азота 1 атм, содержание последнего в сплаве возрастает до 0,08 мас. %. В этом случае несмотря на то, что кристаллизация начинается с образова-

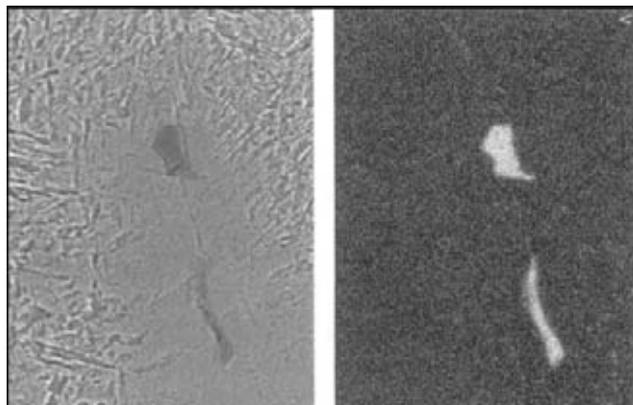


Рис. 11. Выделение первичного VN при давлении азота 4 атм



нием феррита, аустенитная составляющая в кристаллизационной структуре появляется при наличии гораздо меньшей твердой фракции (около 0,4). При этом в данной структуре обнаруживаются небольшие выделения аустенита на границах зерен. Значительные выделения азота из ферритной фазы происходит, очевидно, из-за существенного увеличения его массовой доли в оставшемся жидком металле, что приводит не только к появлению аустенита, но и к выделению VN по его границам. Появление зернограничного аустенита имеет место при содержании азота 0,2 мас. % в случае наличия твердой фракции 0,4, что согласуется с коэффициентом сегрегации феррита, рассчитанного с помощью уравнения Шейла. Дальнейшая сегрегация в жидком металле путем выделения азота из аустенита обеспечивает формирование его конечного химического состава (с массовой долей азота 0,5 %), при котором создаются условия для совместного выделения VN и аустенита. Согласно правилу рычага, конечное содержание азота в жидком металле должно составлять 0,38 мас. %; при таких условиях не должно происходить выделение VN.

Если кристаллизация происходит под давлением азота 4 атм, то содержание азота в жидком металле при температуре ликвидуса возрастает до 0,2 мас. %. При этом первым будет выделяться феррит. Однако увеличение содержания азота в жидком металле способствует более значительному выделению VN и аустенитной фазы. Возрастание давления азота до 10 атм могло бы изменить ход процесса первичной кристаллизации в сторону образования аустенита, но при увеличении содержания азота следует ожидать быстрого выделения VN и понижения при этом температуры, что приводит к образованию протяженных крупных первичных частиц VN в кристаллизационной структуре. В работе [8] показано, что при более высоком давлении азота значение коэффициента его сегрегации в аустенитной фазе увеличивается и становится более единицы. В этом случае выделение VN происходит не будет. Следует отметить, что исследования выполняли на образце стали 18Mn18Cr, которая не реагирует на давление азота в такой степени, как инструментальные стали.

Образование пор. Жидкий металл, находящийся в равновесии с данным давлением азота, начинает кристаллизоваться в виде феррита. При этом значительно уменьшается растворимость азота, который вытесняется в оставшийся жидкий металл перенасыщая его азотом; при определенных условиях в нем образуются пузырьки газообразного азота. Они появляются в междендритной области, что приводит к образованию в твердом металле пор.

Вопрос о том, как именно возникают поры в кристаллизующемся сплаве, изучался многими исследователями. Направление исследований менялось в зависимости от способа литья и используемого сплава. Было определено, что поры могут возникать из-за усадки при кристаллизации, а также из-за вида используемого газа или потока жидкости. Однако в данном случае поры, вероятно, образуются в результате сочетания первого и второго факто-

ров, поскольку мы обычно не наблюдали возникновение массовых дефектов микросегрегации, вызванных потоком жидкости в кристаллизующейся области слитка ЭШП.

Процесс образования пор состоит из двух этапов — их зарождение и рост. На первом этапе поры равномерно зарождаются в жидкости, если давление, создаваемое газом, будет больше, чем поверхностное натяжение:

$$P > 2\sigma/r,$$

где P — давление газа; σ — межфазное натяжение; r — радиус газового пузырька. Поскольку межфазное натяжение на границе раздела сталь-газ довольно высоко, то давление, необходимого для зарождения пор, обычно превышает давление газа в реальных плавильных агрегатах, поэтому равномерное зарождение их в объеме металла не считается возможным. Поры рассматриваются как зарождение частиц вторичных фаз (в основном неметаллических включений), которые имеют такие значения r , чтобы диапазон значений создаваемого давления находился в пределах, необходимых для прохождения реакции десорбции газа. Подставляя соответствующие значения P и σ в указанное выше уравнение, получаем значения радиуса пузырька, равное приблизительно 10 мкм. В этом случае давление газа над расплавом должно быть равно давлению, полученному при перенасыщении металла азотом, умноженному на коэффициент 2. Отсюда следует, что мы можем предупредить образование газовых пор в промышленном сплаве, если содержание азота на всех этапах кристаллизации не будет превышать двойного перенасыщения. Поддержку данной точки зрения можно найти у Арола [13]. В этой работе исследовали отливки из нержавеющей стали с высоким содержанием азота на предмет образования пор, а также влияние на процесс появления в расплаве включений оксида алюминия. В отливках с многочисленными включениями оксида алюминия имело место множество микропор, в то время как в отливках с низким их содержанием пор образовалось меньше, но они были более крупного размера. Возникновение пор зависит от частиц оксидов алюминия. Поскольку это связано с межфазным натяжением между этими частицами и жидким металлом, то можно предположить, что факторы, влияющие на данный параметр, могли также повлиять и на процесс порообразования. В работах [14, 15] предложено размеры пор изменять путем варьирования химического состава включений, а также введения добавок серы, селены и титана в сплав, снижающих межфазное натяжение [13, 14]. На основании результатов многих исследований можно предположить, что в интересующих нас сплавах постоянно будет происходить зарождение частиц. Поэтому вопрос, представляющий наибольший интерес, относится скорее к росту пор, чем к процессу их зарождения. По мнению некоторых исследователей, механизм роста пор связан с ростом дендрита в процессе затвердевания. Свенссон [16] разработал модель для определения экспериментальным путем распределения и размеров пор, в которой диффузионный перенос газа к месту образования пор сбаланси-



рован со скоростью затвердевания. При изучении образования водородной и азотной пористости в стальных отливках получено соответствие между прогнозируемыми и экспериментальными результатами, несмотря на то, что скорость затвердевания была несколько больше, чем принято для промышленных слитков ЭШП.

Недавно Рашев [17] с помощью анализа теплопередачи при обычном литье исследовал влияние скорости затвердевания на процесс порообразования применительно к азотистым инструментальным сталям. Скорость затвердевания литого сляба была вычислена с использованием двухмерной модели методом конечных элементов, а пористость исследована под микроскопом. Максимальный размер первичного дендрита составлял 220 мкм, в то время, как типичный его размер при ЭШП — 400...800 мкм. При этом скорость кристаллизации была равна 0,35 мм/с, а температурный градиент, исходя из расчетов — 16 °С/мм. И хотя такие условия не идентичны тем, в которых получают слитки при направленной кристаллизации, все же имеющиеся данные представляют определенный интерес. Средний размер пор в этих условиях был приблизительно 0,2 мм, что соответствует размеру пор первичного дендрита. Общее количество пор при этом составило около 3%. Используемая модель более сложная, чем диффузионный баланс, рассмотренный в работе [16], поскольку в ней учитывалось влияние снижения давления вследствие усадки и его изменения за счет потока жидкости между дендритами. Расширенная концепция данной общей модели была представлена Атвудом [18] для процесса порообразования вследствие выделения водорода при затвердевании алюминиевых сплавов.

Электрошлаковый переплав. Прямая зависимость между вышеизложенными тенденциями и настоящим случаем, касающимся порообразования в структуре слитка ЭШП, отсутствует. При зарождении пор, несмотря на то, что материал ЭШП достаточно чистый, почти всегда происходит значительное увеличение содержания частиц оксидных включений диаметром более 10 мкм в кристаллизующейся зоне. Поэтому справедливо будет считать, что зарождение пор — это процесс, при котором газ диффундирует к оксидной частице, где и образуются поры. В зависимости от их размера содержащийся в них азот может не раствориться при последующей обработке или термообработке, что влияет не только на металлургические свойства сплава, но и создает потенциальную опасность зарождения трещин в изделии. Если поры небольшие и рассредоточены в объеме слитка, то они могут быть устранены в процессековки таким же образом, как и типичные усадочные микропоры, присутствующие в структуре большинства сталей после литья. В случае, если сплав очень чистый и в нем мало центров образования зародышей, поры будут редкими, но крупными. Можно также предположить ситуацию, при которой скорость роста фронта кристаллизации

будет равна скорости роста пор. Тогда вследствие выделения газа и его диффузии в процессе кристаллизации поры начнут удлиняться в направлении роста дендритов. Это наблюдалось при выделении водорода из слитков ЭШП, где используемый шлак был очень влажным. Такие поры имели цилиндрическую форму и диаметр, сопоставимый с одним-четырьмя размерами диаметров первичных дендритов, а также длину, составляющую несколько сантиметров. В этих случаях на поверхности поры могут наблюдаться следы роста газового пузыря, образующего ее, которые соответствуют его перемещению. В итоге либо пора растет до неустойчивого диаметра и газовый пузырь отрывается от кристаллизующейся поверхности, либо содержание газа в металле снижается и развитие пор прекращается. Поры такого типа могут быть получены в структуре металла в случае направленной кристаллизации [13] при скорости роста приблизительно в 2 раза большей, чем у слитков ЭШП. От них также зависит появление «пятнистых» дефектов, наблюдаемых в некоторых типах высокоуглеродистых сталей [19]. В данном случае имеет место перенасыщение азотом и процесс образования зародышей можно рассматривать в зависимости от постепенного вытеснения азота в жидкость по мере образования ферритной фазы и конечного выделения VN.

По-видимому, для сталей указанного химического состава рост давления азота с целью увеличения его содержания в металле повышает риск образование пор из-за накопления азота в остаточной междендритной жидкости в процессе выделения феррита. Если фаза кристаллизации меняется в сторону образования аустенита, данная проблема намного упрощается, но предельное содержание феррита определяется при этом образованием первичного VN. Из предположений, сделанных на основании использования программы «Thermocalc», следует, что не представляется возможным получить чисто аустенитную структуру в процессе кристаллизации с помощью избыточного давления в печи ЭШП, поскольку требуется нереально высокое давление. Поэтому желательно изменить химический состав стали на тот, при котором не будет происходить выделения первичных нитридов, а растворение азота будет таким, что реальное давление в процессе ЭШП сможет обеспечить содержание азота, необходимое для вторичного твердения. Требованиями к химическому составу стали могут быть следующими: элемент, заменяющий ванадий, не должен быть обязательно нитридообразующим, а также не должен сильно стабилизировать первичную ферритную фазу. После выполнения этих условий исходя из вышеуказанных предположений следует, что для сохранения необходимого содержания азота стали требуется давление не более 2...3 атм. Такое давление может быть обеспечено с помощью аргона либо азота, поскольку транспортные реакции азота в газовую фазу или из нее при ЭШП протекают с малой скоростью до тех пор, пока в процессе плавки в шлак не добавляется в значительном количестве алюминий или кальций.



Такие добавки в шлак не используются при выплавке стали указанных марок, вследствие их склонности к образованию крупных оксидных включений. Сам азот слабо растворяется в шлаках, используемых при ЭШП. При температуре ликвидуса растворимость его при давлении в 1 атм составляет 0,02... 0,04 мас. % (в зависимости от содержания CaF_2 , CaO и Al_2O_3) [20, 21]. Активность азота существенно повышается, если увеличивается углеродный потенциал, в результате чего образования иона CN^- происходит скорее, чем N^{3+} . Углеродный потенциал, необходимый для такой реакции, намного выше, чем имеющий место при переплаве стали. Остается решить проблему добавки азота в электрод или в процессе ЭШП в количествах, превышающих его растворимость в жидком состоянии при давлении в 1 атм. В этом случае идеальным вариантом может быть использование низкокремнистого, высокоазотистого, хромистого или железосодержащего материала с низким содержанием кислорода.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что двухфазная или перитектическая кристаллизация слитков ЭШП происходит в условиях, близких к термодинамическому равновесию. Эти условия могут быть определены с помощью исследований процесса направленной кристаллизации или существующих термодинамических моделей кристаллизации. Изученные перитектические, ванадиевые и азотистые инструментальные стали имеют оптимальное содержание азота (около 0,1 мас. %), что соответствует его давлению 1... 4 атм при насыщении азотом жидкой фазы. При этом в процессе сегрегации образуется небольшая доля первичной фазы VN в виде мелких частиц, но остается достаточно азота в растворе для последующей реакции твердения. Изменение химического состава стали перспективно для улучшения процесса азотирования без использования избыточного давления как при изготовлении электрода, так и при самом процессе ЭШП.

1. Humbert J. C., Elliot J. F. // Trans AIME. — 1960. — N 218. — P. 1076–1088.
2. Pehlke R. D., Elliot J. F. // Ibid. — P. 1088–1100.
3. Fisk K. PhD Thesis. — Stockholm, Sweden: Royal Inst. of Technology, 1990.
4. О месте электрошлаковой технологии в производстве сверхвысокоазотистых сталей / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. Я. Саенко, В. А. Тихонов // Пробл. спец. электротехнологии. — 1990. — № 3. — P. 4–13.
5. Rachev Ts. High nitrogen steels — metallurgy under pressure. — Sofia: Academic Publishing Hous, 1995.
6. Arc-slag remelting of steels and alloys / B. I. Medovar, V. Ya. Saenko, G. M. Grigorenko et al. — UK: Cambridge Intern. Science Publishing, 1996.
7. Kamardin V. A., Antropov O. F. // Izvest. Akad. Nauk. SSSR Metall. — 1973. — N 6. — P. 49–56.
8. Grigorenko G. M., Pomarin Yu. M. Hydrogen and nitrogen in metals in plasma melting. — Kiev: Naukova Dumka, 1989.
9. Feichtinger H. K., Stein G. // Materials science forum. — 1999. — V. 320. — P. 261–270.
10. High Nitrogen Steels: Materials science forum / Eds. H. Hanninen, S. Hertzman, J. Romu. — Switzerland: Trans. Tech. Publishers, 1999. — V. 318–320.
11. D. C. Houghton. Acta Metall. Mater. — 1993. — N 41. — P. 2993–3006.
12. Guide to the solidification of steels. Jernkontoret, Stockholm, 1977. — Steel # 302. — P. 58–59.
13. Arola R., Wendt J., Kinineva E. High nitrogen steels. — P. 297–302.
14. Wendt J. COST 512 «Modelling in materials science and processing»: Final Report 1998 / Eds. M. Rappaz, P. Lotbota. — Brussels, 1998. — P. 11–16.
15. Soyazhin A. G., Skuza Z., Hutny A. High nitrogen steels. — P. 377–384.
16. Svemson I., Frederiksson H. // Solidification technology in the foundry and casthouse. — UK: Metals Soc., 1980. — P. 376–380.
17. Materials Science Forum / V. Manolov, A. Yotova, S. Bijev, Ts. Rachev. — 1999. — V. 320. — P. 341–346.
18. Atwood R. C., Lee P. D. // Met. Trans. — 2002. — N 33B. — P. 209–221.
19. Mitchell A. // Ironmaking and Steelmaking J. — 1972. — N 2. — P. 198–204.
20. Shimoo T., Kimura H., Kawai M. // Nippon kinzoku gakkai. — 1971. — N 35. — P. 417–422.
21. Schwerdtfeger K., Schubert H-G. // Met. Trans. — 1977. — N 26. — P. 502–531.

Ун-т Британ. Колумбии, Ванкувер, Канада

Королев. техн. ун-т, Стокгольм, Швеция

Поступила 16.03.2004

Комментарий редколлегии

Настоящая статья является сокращенным вариантом доклада, представленного на международном симпозиуме по специальной электротехнологии LMPC-2003 (г. Нанси, Франция, сентябрь 2003 г.). Ее публикацией редколлегия хотела привлечь внимание читателей к некоторым аспектам производства сталей со сверхравновесным содержанием азота. Такие стали находят все более широкое применение в промышленности. Следует заметить, что, кроме упоминающегося в статье давления промышленных печей ЭШП 16 атм, в Германии на фирме VSG в течение многих лет успешно эксплуатируется печь ЭШП с давлением в камере до 40 атм. А недавно в итальянском Исследовательском центре материалов запущена уникальная камерная печь ЭШП с давлением до 80 атм (информация об этом будет опубликована в следующем номере журнала). Вполне очевидно (и это подтверждают данные исследований), что для сплавов разных типов необходимо различное давление с целью получения плотных слитков со сверхравновесным содержанием азота. Для практических целей особый интерес представляет давление ниже 5 атм, поскольку в этом случае конструкция камерной печи значительно проще, чем при давлении свыше 5 атм, при котором действуют требования, применяющиеся к сосудам высокого давления. В целом при производстве высокоазотистых сталей ключевая проблема связана со способами легирования азотом. Утверждение авторов о целесообразности применения нитрида кремния, а не прямого легирования из газовой фазы противоречит данным многолетних исследований, проводившихся в Институте электросварки им. Е. О. Патона. Тем не менее, методические подходы, излагаемые в настоящей работе, представляются весьма полезными для металлургов, работающих с высокоазотистыми сталями. Редколлегия надеется на продолжение публикаций по этой актуальной тематике.