

На правах рукописи

АМЕЖНОВ АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ

**НАУЧНЫЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ
ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА И РАСШИРЕНИЯ СОРТАМЕНТА
КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ДВУХСЛОЙНЫХ СТАЛЕЙ,
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ НАПЛАВКИ**

**Специальность – 05.16.02 «Металлургия черных,
цветных и редких металлов»,
05.16.01 «Металловедение и термическая
обработка металлов»**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Москва – 2013

Работа выполнена в Центре физической химии, материаловедения, биметаллов и специальных видов коррозии ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Зайцев Александр Иванович

Официальные оппоненты: Падерин Сергей Никитович
доктор технических наук, профессор
ОАО Металлургический завод
«Электросталь»
Моляров Валерий Георгиевич
кандидат технических наук, начальник
отдела материаловедения и коррозии
ООО «РАН КОМПЛЕКТ»

Ведущая организация: ОАО НПО «Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения»

Защита диссертации состоится «25» апреля 2013 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 217.035.02 при ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина» по адресу: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская, д. 9/23.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба направлять по адресу: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская, д. 9/23 ученому секретарю диссертационного совета Д 217.035.02.

С диссертацией можно ознакомиться в технической библиотеке ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина» (автореферат диссертации размещен на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>).

Автореферат разослан « 25 » марта 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат технических наук,

Т.П.Москвина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Быстрый рост требований к технологичности и эксплуатационной надежности современных материалов, используемых для изготовления химического и нефтеперерабатывающего оборудования, элементов сельскохозяйственной, дорожной, строительной и других видов техники, обусловил перспективность применения для указанных целей биметаллов с основным слоем из конструкционной (углеродистой или низколегированной) стали и плакирующим слоем из высоколегированной коррозионностойкой стали. Это, кроме обеспечения недостижимого в монометалле сочетания свойств, позволяет существенно снизить металлоемкость и расход остродефицитных дорогостоящих легирующих элементов.

До недавнего времени широкое использование коррозионностойких биметаллов сдерживалось недостаточно высоким качеством соединения слоев (прочностью и сплошностью сцепления), что приводило к расслоению материала, как при изготовлении, так и при эксплуатации изделий и оборудования. Освоение в конце прошлого века технологий производства коррозионностойких биметаллов методом широкослойной электрошлаковой наплавки (ЭШН) позволило существенно повысить их технологичность при переработке и эксплуатационную надежность оборудования. Такой биметалл нашел широкое применение в химическом, нефтехимическом, нефтеперерабатывающем машиностроении, судостроении и других отраслях промышленности.

Особенностью современного этапа развития металлургии являются дальнейший рост требований к качеству металлопродукции, а также изменения металлургических технологий, создающие предпосылки для прорывного повышения качества. К таким предпосылкам, позволяющим в частности повысить коррозионную стойкость сталей, используемых для основного слоя биметалла, и, соответственно, эксплуатационную надежность биметалла в целом, относятся новые возможности по повышению чистоты сталей по традиционным примесям (сере, кислороду и др.) и неметаллическим включениям.

Другой особенностью современного этапа развития металлургии является необходимость переработки металлического лома, загрязненного примесями, которые могут отрицательно влиять на технологические и эксплуатационные свойства, в частности на качество соединения слоев или качество поверхности биметалла, полученного методом ЭШН. С другой стороны, экстенсивные меры по ограничению содержания примесей в стали приводят к закономерному повышению стоимостных показателей. Поэтому перспективной является разработка эффективных способов нейтрализации отрицательного влияния примесей на свойства металла

путем управления формами их присутствия за счет оптимизации технологических параметров производства.

Таким образом, актуально проведение работ, направленных на создание технологий, обеспечивающих повышение качества и расширение сортамента коррозионностойких биметаллов, при снижении затрат на производство.

Целью данной работы являлось создание, на базе достижений и современного уровня развития металлургии, эффективной технологии производства методом ЭШН нового поколения экономичных коррозионностойких биметаллов различного сортамента и назначения с высоким комплексом технологических и служебных свойств.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- Установить закономерности влияния технологических режимов и параметров производства биметаллических заготовок методом ЭШН и их последующих переделов на качественные характеристики коррозионностойких биметаллов традиционного сортамента и назначения, в том числе, с основным слоем, полученным из сталей с различным содержанием разных типов примесей и неметаллических включений.

- Исследовать механизмы влияния повышенного содержания примесей, в первую очередь легкоплавких и летучих, на качество соединения слоев и получаемого биметалла, в целом.

- Разработать научные и технологические принципы управления содержанием и формами присутствия в металле примесей и неметаллических включений.

- Разработать рекомендации по оптимальным параметрам сквозной технологии производства двухслойных листов, предупреждающим образование дефектов поверхности и дефектов, выявляемых УЗК, а также обеспечивающим высокую технологичность при изготовлении и надежность при эксплуатации оборудования, в том числе, путем обеспечения наиболее высокого качества соединения слоев.

- Разработать новые виды экономичных коррозионностойких биметаллов и технологии их производства с использованием метода ЭШН.

Научная новизна работы: В результате выполненных теоретических и экспериментальных исследований получены следующие новые результаты:

1. С использованием оригинального метода термоциклических испытаний установлено, что наиболее устойчивым к переменным термическим нагрузкам, характерным, в частности, для условий эксплуатации нефтеперерабатывающего оборудования, является биметалл, производимый методом ЭШН. Разрушение материала в процессе термоциклирования происходит в минимальной степени, причем не по границе со-

единения слоев, а по обезуглероженной зоне основного слоя. Подавление диффузионных процессов при получении биметалла приводит к снижению степени обезуглероживания и дальнейшему повышению его эксплуатационной надежности.

2. Впервые однозначно установлено ключевое влияние на формирование дефектов двухслойных листов присутствия различных энергетических фракций водорода в стали плакирующего слоя. Низкотемпературные фракции водорода (диффузионно-подвижный водород – ДПВ) являются причиной расслоений выявляемых УЗК в биметалле 09Г2С+08Х13, а высокотемпературные фракции (молекулярный водород) ответственны за формирование дефекта типа «рыбья чешуя» на поверхности плакирующего слоя из стали 12Х18Н10Б. Показано, что структурными элементами, контролирующими содержание неблагоприятных фракций водорода в плакирующем слое биметалла 09Г2С+08Х13, являются комплексные оксидные включения на основе силикатов, содержащие цинк и другие легкоплавкие элементы, а в плакирующем слое из стали 12Х18Н10Б – межфазные границы между аустенитом и δ -ферритом.

3. Впервые, на базе результатов детального теоретического и экспериментального исследования, достоверно установлен механизм влияния повышенного содержания легкоплавких и летучих примесей, в первую очередь, цинка, на образование дефектов, выявляемых при УЗК. Он состоит в интенсивном испарении цинка из металла основного слоя, сопровождающимся значительным поглощением тепла, созданием барьера для переноса тепла, контролирующего проплавление поверхности заготовки, а также формированием за счет снижения поверхностной энергии комплексных неметаллических включений с оксидным ядром и оболочкой из цинка, являющихся эффективными ловушками ДПВ. Увеличение электрической мощности, подводимой в шлаковую ванну в процессе ЭШН, компенсирует потери тепла на испарение легколетучих компонентов, повышает теплопередачу от расплава к поверхности наплавляемой заготовки, степень всплытия и удаления неметаллических включений и диспергированных частиц шлака, обеспечивая получение высоких качественных характеристик наплавляемого металла.

4. Показано, что даже при отсутствии явно выраженных дефектов металла наплавленного слоя, увеличение содержания легкоплавких примесей, в том числе свинца, цинка, олова в стали основного слоя приводит к их концентрированию в процессе наплавки на формирующейся границе раздела слоев, на межфазных границах, в том числе на поверхности неметаллических включений. Отмеченное обстоятельство, а также формирование обезуглероженной зоны основного слоя из-за диффузионного перераспределения элементов приводит к снижению прочности сцепления слоев.

5. Впервые достоверно установлена непосредственная зависимость коррозионной стойкости стали марки 08X13 от содержания карбидных выделений, образующихся в процессе отпуска мартенсита, что связано с повышением гетерогенности структуры, возникновением напряжений. Показано, что минимальное содержание выделений и наиболее высокие показатели коррозионной стойкости стали в водных хлорсодержащих средах наблюдаются после горячей прокатки или после нормализации. В процессе отпуска в интервале температур 660–710 °С, происходит распад мартенсита с образованием карбидных выделений, что снижает коррозионную стойкость.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

1. Разработана технология производства методом ЭШН высококачественного биметаллического проката, плакированного сталями типа 08X13 и 12X18Н10Б (12X18Н10Г2Б) для химического и нефтяного машиностроения с использованием для основного слоя сталей электросталеплавильного производства с повышенным содержанием примесей цветных металлов, в первую очередь, цинка.

2. С использованием разработанной технологии в условиях ЧерМК ОАО «Северсталь», ООО «Институт биметаллических сплавов» в 2011–2012 гг. произведено более 1500 тонн проката ответственного назначения. При этом обеспечен 100%-ный выход высококачественной металлопродукции. До внедрения технологии отсортировка проката по дефектам поверхности и дефектам, выявляемым УЗК, достигала 25%.

3. На базе оригинальных технологических приемов производства стали основного слоя, двухслойных заготовок и проката разработана технология получения нового экономичного коррозионностойкого биметаллического проката с повышенной коррозионной стойкостью сталей и основного, и плакирующего слоев, а также изготовлены элементы сельскохозяйственной техники, в том числе, емкости для перевозки, хранения и внесения в почву минеральных удобрений. Результаты выполненных в лабораторных и естественных условиях функционирования предварительных испытаний биметаллического проката и изделий из него свидетельствуют о повышении ресурса их эксплуатации не менее чем в 3 раза по сравнению с серийной, используемой в настоящее время, металлопродукцией.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Показатели влияния на формирование дефектов биметаллического проката, производимого методом ЭШН, содержания различных энергетических форм водорода в стали плакирующего слоя. Закономерности связи присутствия определенных структурных элементов и неблагопри-

ятных фракций водорода в плакирующем слое для сталей разных марок. Технологические приемы по снижению содержания водорода в наплавленном слое.

2. Механизмы влияния повышенного содержания примесей на образование дефектов биметаллического проката. Методы предупреждения отрицательного воздействия примесей на качественные характеристики биметалла путем обоснованного выбора технологических параметров производства.

3. Способы управления качеством двухслойного проката в зависимости от марок сталей основного и плакирующего слоев, их химического состава и назначения металлопродукции (в том числе, для сельскохозяйственной техники) путем оптимизации параметров сквозной технологии. Разработанные новые типы экономичных коррозионностойких биметаллов и технологии их производства методом ЭШН.

Достоверность полученных результатов обеспечивается воспроизводимостью и согласованностью экспериментальных данных, использованием современных методов моделирования и исследования, включающих термодинамический, физико-химический и статистический анализы, оптическую и электронную микроскопию, механические испытания, положительными результатами промышленного внедрения рекомендаций, разработанных на основании полученных экспериментальных данных.

Апробация работы. Результаты работы доложены и обсуждены: на II Международной конференции «Современные требования и металлургические аспекты повышения коррозионной стойкости и других служебных свойств углеродистых и низколегированных сталей», г. Москва, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» 2010 г.; на II и III научно-технической конференции молодых специалистов «Перспективы развития металлургических технологий», г. Москва, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»; на научно-технической конференции, посвященной 5-летию научной и научно-технической деятельности ЦФМК, г. Москва, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», 2011 г.; на III Международной конференции «Современные требования и металлургические аспекты повышения коррозионной стойкости и других служебных свойств углеродистых и низколегированных сталей», ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина» г. Москва 14–15 июня 2012 г.; на XII Международной научно-технической конференции «Модернизация сельскохозяйственного производства на базе инновационных машинных технологий и автоматизированных систем», г. Москва, 2012 г.; на VII-ой Международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии получения и обработки материалов», г. Минск, 19–21 сентября 2012 г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 8 работ, из них четыре статьи в журналах из перечня ВАК РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация содержит 145 страниц машинописного текста, 51 рисунок, 26 таблиц, состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы из 92 источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Аналитический обзор литературы. Теоретическое и экспериментальное обоснование выбора метода ЭШН

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по различным аспектам оптимизации технологии производства коррозионно-стойких биметаллов, проведен сравнительный анализ способов их получения, теоретически обосновано преимущество получения биметаллов методом ЭШН. Показано, что с определенного периода отработанные ранее режимы ЭШН и горячей прокатки, обеспечивающие высокое качество двухслойных листов, стали приводить к возникновению дефектов поверхности и дефектов выявляемых УЗК (далее дефекты УЗК). Выполнен анализ особенностей современного состояния и развития металлургической технологии с целью установления причин, приводящих к снижению качества биметалла. Показано, что главная из них состоит в повышении содержания примесей цветных металлов в стали основного слоя. Выявлены резервы расширения сортамента и повышения эксплуатационной надежности биметаллов, в частности, коррозионной стойкости стали основного слоя в водных средах и во влажной атмосфере путем обеспечения ее чистоты по коррозионно-активным неметаллическим включениям (КАНВ). Установлены области нерешенных проблем, в частности, механизмы формирования дефектов поверхности и УЗК, влияния на их возникновение примесей и технологических параметров, возможности повышения качества получаемой металлопродукции.

Представлены результаты экспериментального исследования влияния способа получения двухслойных сталей на эксплуатационные характеристики изготовленного из них оборудования, подвергаемого воздействию многократных циклических изменений температуры и давления, например, коксовых камер установок замедленного коксования. Под действием таких циклических нагрузок происходит расслоение биметалла,

что приводит к необходимости ремонта, снижению ресурса непрерывной работы оборудования. Опыты выполняли на образцах двухслойных сталей с основным слоем из стали 12ХМ и 09Г2С и плакирующим слоем из сталей типа 08Х18Н10Т(Б) и 08Х13, полученных методами пакетной прокатки, сварки взрывом, сварки взрывом с последующей прокаткой и ЭШН с прокаткой.

Металлографическое исследование показало, что по границе соединения слоев двухслойных сталей, полученных методом ЭШН, отсутствуют какие-либо дефекты и неметаллические выделения (рис. 1, *а*), в то время как в двухслойных сталях, полученных по другим технологиям, выявлены дефекты в виде участков оплавления (рис. 1, *б*) или неметаллических включений.

Для оценки эксплуатационной надежности биметаллов, полученных разными способами, использовали метод усталостных термоциклических испытаний образцов толщиной 7 мм и длиной 140 мм, высота образца соответствовала исходной толщине листа. В средней части по длине образца на границе соединения слоев был нанесен концентратор напряжения в виде сквозного отверстия диаметром 1 мм. Образцы нагревали до температуры 500 °С (что соответствует рабочей температуре коксовых камер), а затем резко охлаждали в воде. Для каждого варианта двухслойных сталей проводили по 1000 циклов нагрева и охлаждения, что соответствовало реальному количеству теплосмен, действующих на оборудование за нормативный срок эксплуатации (5 лет).

Стойкость двухслойных сталей к воздействию циклических теплосмен оценивали по суммарной длине расслоя, образовавшегося за время испытаний. Наиболее низкие показатели стойкости – полное отслоение плакирующего слоя после 815 циклов испытаний, наблюдалось на одном из образцов марки 12ХМ+08Х18Н10Т, изготовленного сваркой взрывом. У других образцов биметаллов данной композиции, один из которых также был получен сваркой взрывом, а другой – пакетной прокаткой, сум-

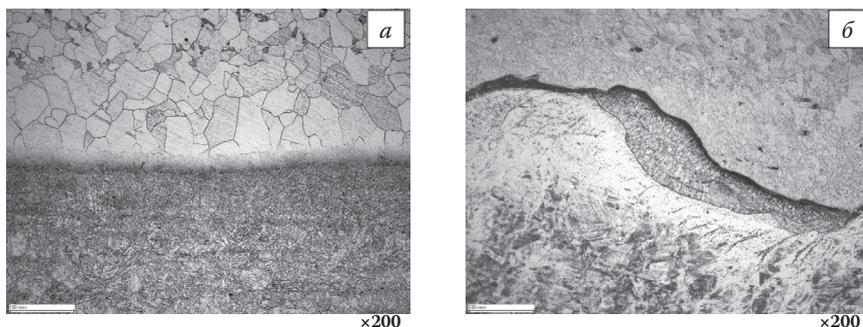


Рис. 1. Вид границы соединения биметалла, полученного ЭШН (*а*) и сваркой взрывом (*б*)

марная длина расслоя составила от 50 до 90 мм. При этом зарождение расслоя происходило от концентратора напряжений и далее расслоение распространялось по границе соединения слоев. Для образцов биметалла, полученного методом ЭШН, суммарная длина расслоев минимальна – от 15 до 36 мм. При этом их зарождение происходило не по границе соединения слоев, а в обезуглероженной зоне основного слоя.

Таким образом, полученные результаты однозначно свидетельствуют, что наиболее высокую стойкость к переменным термическим нагрузкам имеет биметалл, полученный методом ЭШН. Поскольку в рассматриваемом биметалле образование трещин зафиксировано только в обезуглероженной зоне основного слоя, разработка и реализация мероприятий по оптимизации химического состава сталей основного и плакирующего слоев и/или технологических режимов его производства с целью подавления диффузионных процессов приведет к дальнейшему значительному повышению показателей эксплуатационной надежности материала.

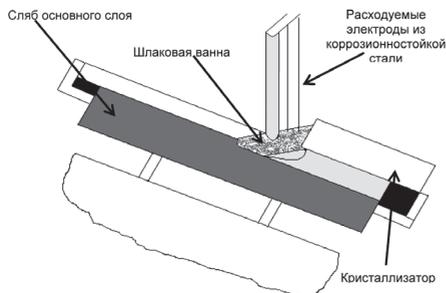
Сформулированы цель и задачи работы.

Глава 2. Материал и методика исследований

Основной объем исследований выполнен на двухслойном коррозионностойком прокате композиций 09Г2С+08Х13, 09Г2С+08Х18Н10Б, 12ХМ+08Х13, 12ХМ+12Х18Н10Г2Б, Ст3сп+08Х13 и других (с разным сочетанием сталей 09Г2С, 12ХМ, Ст3сп для основного слоя и сталей 08Х13, (08–12)Х18Н10Б, (08–12)Х18Н10Г2Б для плакирующего слоя) толщиной от 2 до 50 мм, полученном методом наклонной электрошлаковой наплавки (ЭШН) на ЧерМК ОАО «Северсталь», ООО «Институт биметаллических сплавов». Данные о фактически полученном химическом составе исследованных сталей основного и плакирующего слоев, а также технологических особенностях производства приведены в соответствующих главах.

Технологическая схема производства двухслойных листов включает:

- получение исходных составляющих биметалла, а именно, расходоуемых электродов в виде сортового проката диаметром 40–60 мм из коррозионностойких сталей типа 08Х13, (08–12)Х18Н10Б, (08–12)Х18Н10Г2Б и др., выплавляемых в электропечах, и непрерывнолитых заготовок (слябов) основного слоя размерами 200–250×1000–1700×5000–5500 мм из сталей марок 09Г2С, 12ХМ и Ст.3сп, выплавляемых в 350-тонном кислородном конвертере или в 160-тонной электропечи на ЧерМК ОАО «Северсталь»,
- получение методом электрошлаковой наплавки на участке ЭШН ЛПЦ-2 ОАО «Северсталь», ООО «Институт биметаллических сплавов» двухслойных заготовок (слябов) размерами 210–310×1000–1700×5000–5500 мм (рис. 2),



Основные параметры исходной технологии ЭШН:

- 1) Сила тока $I=8-10$ кА;
- 2) Напряжение $U=38-40$ В;
- 3) Электрическое сопротивление шлаковой ванны $R=3,8-4,4$ мОм

Рис. 2. Схема получения двухслойных заготовок методом ЭШН

– прокатку двухслойных заготовок на непрерывном широкополосном стане «2000» либо на полосы конечной толщины 2–12 мм, либо на заготовку (раскаты) промежуточной толщины 180–200 мм (для биметалла, предназначенного для получения двухслойных листов толщиной 8–50 мм на стане «2800»).

- порезку раскатов на слябы промежуточного размера,
- прокатку слябов на листы сечением 8–50×1800–2300 мм на листопрокатном стане «2800» в ЛПЦ-1 ОАО «Северсталь»,
- термическую обработку листов в проходных печах (для листов с плакирующим слоем из стали 08Х13 – нормализация с последующим отпуском, с плакирующим слоем из стали (08-12)Х18Н10Б, (08-12)Х18Н10Г2Б – нормализация),
- отделку и исследование качества.

Исследования особенностей структурно-фазового состояния металла проводили на оптическом микроскопе «Неофот - 21» при 100 – 500-кратных увеличениях и на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6610LV фирмы JEOL, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy Feature XT, позволяющей определять качественный и количественный состав исследуемых объектов, в том числе неметаллических включений.

Механические свойства двухслойных листов и контроль сплошности соединений слоев проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 10885–85.

Для оценки загрязненности стали неметаллическими включениями использовали стандартные методы (ГОСТ 1778 и др.).

С целью исследования загрязненности стали КАНВ предварительно проводили обработку поверхности микрошлифа специальным реактивом, что позволяло идентифицировать места локализации включений, вызывающих ускорение коррозионных процессов. Плотность КАНВ (количество КАНВ на 1 мм² площади микрошлифа) устанавливали как сред-

нее значение при подсчете плотности КАНВ в 30 полях зрения площадью $3,4 \text{ мм}^2$ каждого поля при увеличении $\times 100$.

Метод термокинетического анализа содержания различных фракций водорода в стали заключался в нагреве пробы в вакууме со скоростью $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне от $50 \text{ }^\circ\text{C}$ до $550 \text{ }^\circ\text{C}$. По результатам хроматографических измерений строили спектры десорбции водорода – зависимость количества выделившегося водорода от температуры при фиксированной скорости нагрева. При анализе полученных данных содержание водорода разделяли на фракции: к низкотемпературным фракциям или диффузионно-подвижному водороду (ДПВ) относили водород, выделяющийся при температурах до $400 \text{ }^\circ\text{C}$, остальной водород относили к высокотемпературным фракциям – молекулярному водороду.

Стойкость углеродистых и низколегированных сталей против локальной коррозии в водных средах определяли по электрохимической методике (в соответствии со стандартом СТО 00190242-001-2008 «Методика определения стойкости углеродистых и низколегированных сталей против локальной коррозии»), разработанной ФГУП «ЦНИИЧермет им.И.П.Бардина» и ЗАО «ВНИИТнефть». Методика заключается в снятии потенциодинамической кривой (ПДК) прямого и обратного хода в водных средах, содержащих ионы хлора, и определении параметров ПДК (в частности, максимальной плотности тока i_{max} , $\text{мА}/\text{см}^2$, плотности тока при потенциале -300 мВ , i_{-300} , $\text{мА}/\text{см}^2$), по значениям которых сталь относят к одному из трех классов стойкости против локальной коррозии, в соответствии данными табл. 1.

Испытания на стойкость против питтинговой коррозии проводили химическим методом по ГОСТ 9.912–89.

Расчет условий (температурно-концентрационных областей) существования фаз в исследованных сталях проводили с помощью усовершенствованной версии термодинамической компьютерной модели фазового состава сталей. Она позволяет при заданном химическом составе рассчитать температурные зависимости равновесных долей фаз, которые могут присутствовать в стали.

Таблица 1. Значения параметров ПДК, соответствующие классам стойкости 1, 2, 3

Класс стойкости	i_{max} $\text{мА}/\text{см}^2$	i_{-300} $\text{мА}/\text{см}^2$
1 – стойкие	<3	<2
2 – удовлетворительно-стойкие	3-6	2-5
3 – нестойкие	>6	>5

Статистический анализ влияния параметров химического состава и технологии производства на получаемые показатели свойств проводили с использованием современных методов определения коэффициентов парной корреляции.

Глава 3. Исследование природы дефектов биметалла, получаемого методом ЭШН, возникающих на современном уровне развития металлургической технологии. Установление закономерностей влияния фракционного состава водорода на формирование разных типов дефектов

В главе 3 приведены результаты исследования природы дефектов биметалла, полученного методом ЭШН, в зависимости от способа выплавки стали основного слоя и других технологических особенностей получения двухслойных заготовок и проката.

В большей степени дефекты УЗК присутствовали в двухслойных листах, полученных с использованием для наплавки непрерывнолитых заготовок электросталеплавильного производства. Поэтому было проведено исследование влияния способа выплавки стали основного слоя на качество биметаллических заготовок и проката марки 09Г2С+08Х13, при использовании в качестве основного слоя двух слябов электросталеплавильного производства разных плавов с условными номерами № 1 и № 2, и одной непрерывнолитой заготовки конвертерного производства с условным номером № 3.

Основным отличием химического состава стали 09Г2С электросталеплавильной выплавки по сравнению с конвертерной являлось повышенное содержание цветных примесей ($Zn=0,010-0,013\%$, $Sn=0,08-0,010\%$ для плавов №№ 1, 2 и $Zn=0,004\%$, $Sn=0,004\%$ для плавки № 3). Их источником являлся металлический лом, используемый без специальных методов подготовки.

Параметры ЭШН при получении двухслойных заготовок во всех случаях были практически идентичны. Из двухслойных заготовок по технологической схеме, представленной в главе 2, были получены двухслойные листы толщиной 16–22 мм.

По результатам УЗК на 25% двухслойных листов с основным слоем из стали, выплавленной в электродуговой печи, были выявлены дефекты в виде несплошностей, как по границе соединения слоев, так и на некотором расстоянии от границы в лакирующем слое. При использовании для основного слоя слябов из металла конвертерной выплавки дефекты не зафиксированы.

Из полученных результатов следует, что на качество соединения слоев биметалла определяющее влияние оказывает присутствие в стали основного слоя указанных примесей цветных металлов. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии дефектов, расположенных на границе раздела слоев и в лакирующем слое, показало существование дефектов двух типов, различающихся составом присутствующих в области их локализации неметаллических включений: в одном случае это оксиды

хрома или более сложные хромо-марганцевые оксиды, в другом скопления шлаковых включений.

Анализ полученных результатов в сопоставлении с результатами предыдущих исследований, свидетельствует, что образования дефектов УЗК в рассатриваемых листах возможно по двум причинам:

- из-за присутствия скоплений неметаллических включений шлакового происхождения, в частности из-за недостаточной мощности, подводимой при ЭШН, и соответственно недостатка тепла в шлаковой и металлической ваннах;
- из-за структурной нестабильности газовой фракции, в частности, повышенного содержания некоторых фракций водорода.

Для прояснения этого вопроса выполнено детальное исследование влияния фракционного состава водорода на образование расслоений. Результаты определения содержания различных фракций водорода в стали плакирующего слоя двухслойных листов с основным слоем из стали плавов №№ 1-3 методом термокинетического анализа приведены на рис. 3.

Из данных рис. 3 следует, что в плакирующем слое листов с дефектами наблюдается повышенное содержание низкотемпературной фракции ДПВ водорода, пик выделения которого находится при 250 °С. Существенная концентрация более высокотемпературных (с температурой эмиссии выше 400 °С) энергетических форм водорода зафиксирована в металле образцов 1 и 3, особенностью которых является высокое содержание КАНВ в стали основного слоя (5 и 4 вкл./мм², соответственно). Присутствие ДПВ свидетельствует о наличии ловушек в виде определенных типов неметаллических включений и/или сегрегаций примесей. Поскольку для сталей плавов №№ 1 и 2 характерно повышенное содержание цинка, олова и мышьяка, можно предположить, что именно сегрегации

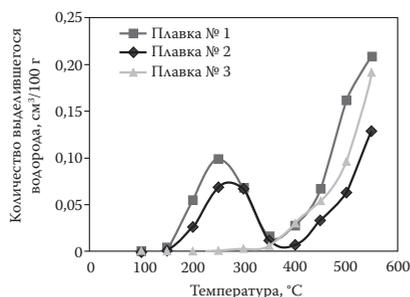


Рис. 3. Результаты определения содержания различных фракций водорода, десорбированного из образцов плакирующего слоя биметалла 09Г2С+ 08Х13 с основным слоем из стали плавов №№ 1, 2 и 3

указанных примесей, в том числе, на неметаллических включениях, могут играть роль ловушек водорода.

С целью установления закономерностей процесса насыщения водородом стали плакирующего слоя методом термокинетического анализа выполнено детальное исследование проб металла наплавленного слоя. Пробы отобраны от двухслойных заготовок 09Г2С+12Х18Н10Б, 12ХМ+12Х18Н10Б и 09Г2С+08Х13 в различных местах: по ширине и длине заготовки, а также по толщине плакирующего слоя. Важно, что

листы, полученные из двухслойных заготовок 09Г2С+12Х18Н10Б, имели высокое качество поверхности и 0 класс сплошности по результатам УЗК, в то время как листы, прокатанные из заготовок 12ХМ+12Х18Н10Б, имели множественные поверхностные дефекты, идентифицируемые как дефект «рыбья чешуя», а листы 09Г2С+08Х13 имели дефекты УЗК.

Наиболее низкое содержание как низкотемпературных, так и высокотемпературных фракций водорода зафиксировано в лакирующем слое биметалла композиции 09Г2С+12Х18Н10Б, существенно более высокое – для биметалла композиции 12ХМ+12Х18Н10Б (рис. 4). Повышенное содержание водорода в наплавленном слое биметалла с основным слоем из стали 12ХМ свидетельствует о возможности миграции водорода в наплавляемый слой из стали основного слоя за счет термического активирования диффузионных процессов расплавленным металлом лакирующего слоя. Очевидно, что стали типа 12ХМ, способные в процессе производства насыщаться водородом, целесообразно перед наплавкой подвергать противодиффузионной обработке.

В процессе кристаллизации и охлаждения двухслойной заготовки происходит перераспределение водорода в объеме наплавленного слоя и снижение его содержания вследствие естественной десорбции, которая происходит в большей степени при замедленном охлаждении.

Присутствие значительного количества низкотемпературных фракций водорода (ДПВ) – H_{250} до $0,1 \text{ см}^3/100\text{г}$ в лакирующем слое из стали 08Х13 (см. рис. 3) двухслойных листов, имеющих дефекты УЗК, свидетельствует о том, что именно повышенное содержание ДПВ представляет опасность с точки зрения их зарождения и развития.

Результаты определения содержания различных фракций водорода по толщине лакирующего слоя из стали марки 12Х18Н10Б показывают, что максимальная концентрация водорода наблюдается в области, непосредственно прилегающей к основному слою (сталь 12ХМ). Отмеченная закономерность связана с миграцией водорода по сечению заготовки в направлении градиента температур, как из металла лакирующего слоя, так и из металла основного слоя, поскольку область мак-

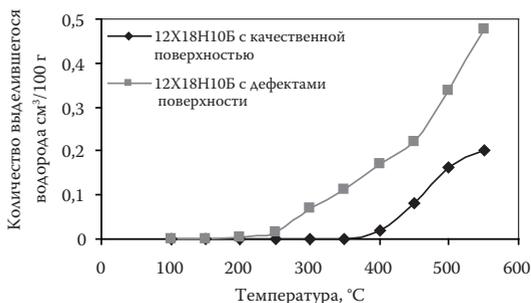


Рис. 4. Термодесорбционные спектры водорода из металла проб, отобранных от лакирующего слоя с качественной поверхностью и с поверхностью, имевшей многочисленные дефекты

симальных температур находится вблизи границы раздела слоев (из-за более высокой скорости охлаждения поверхностных участков плакирующего слоя, находящихся в контакте с водоохлаждаемым кристаллизатором). Диффузии водорода из основного слоя в плакирующий способствует также более высокая растворимость водорода в стали с γ -решеткой (12X18H10B), чем у стали с α -решеткой. Общее содержание водорода в основном слое из стали марки 12XM составило 0,7 ppm, тогда как в приграничной зоне плакирующего слоя из стали 12X18H10B 3,7–7,9 ppm.

Низкое содержание ДПВ, при высоком содержании более высокотемпературных фракций в стали 12X18H10B, свидетельствует, что высокотемпературные фракции, соответствующие молекулярной форме существования водорода, более опасны для образования дефектов поверхности типа «рыбья чешуя», а присутствие ДПВ является предпосылкой для формирования дефектов, выявляемых при УЗК, как несплошности.

Таким образом, для предупреждения образования дефектов двухслойных листов, целесообразно, использовать технологические приемы, направленные на снижение содержания водорода в металле наплавленного слоя. А именно, осуществлять предварительную просушку флюса, используемого для ЭШН, обеспечивать минимальное содержание водорода в сталях расходных электродов и основного слоя, например, путем применения противоблоксной обработки слябов перед наплавкой, использовать замедленное охлаждение двухслойных заготовок после наплавки.

Кроме содержания водорода в стали наплавленного слоя после окончания процесса кристаллизации, его конечная концентрация в двухслойной заготовке зависит от степени десорбции, протекающей при охлаждении. Удалению препятствует присутствие в металле ловушек водорода, представляющих собой определенные типы форм сегрегации примесей, неметаллических включений и другие структурные составляющие. Снижение их содержания является важным условием уменьшения концентрации разных энергетических форм водорода в переходной зоне и плакирующем слое, следовательно, предупреждения образования рассматриваемых дефектов.

Глава 4. Установление закономерностей влияния химического состава, неметаллических включений, микроструктуры биметалла на образование разных типов дефектов. Разработка эффективных технологических приемов, предупреждающих их формирование

В главе 4 приведены результаты исследования характеристик химического состава и микроструктуры сталей основного и плакирующего слоев, контролирующих процессы образования дефектов биметалла.

Результаты детального исследования образцов биметалла марки 09Г2С+08Х13 с основным слоем из стали плавки №1 с повышенным со-

держанием примесей, после испытаний на отрыв лакирующего слоя, свидетельствуют, что, кроме участков прочного сцепления, где разрушение происходит в области обезуглероженной зоны основного слоя, в образце имеются и места с явно выраженной несплошностью соединения слоев.

При фрактографическом исследовании поверхности расслоя на сканирующем электронном микроскопе установлено присутствие большого количества глобулярных неметаллических включений, содержащих ряд компонентов шлака (флюса). В месте локализации ряда включений зафиксировано присутствие цинка, источником происхождения которого, по всей видимости, является сталь основного слоя.

Для определения форм присутствия цинка в стали основного слоя выполнены испытания на ударный изгиб при температурах $+20$ и -40 °С. Полученные результаты свидетельствуют об изменении характера излома от вязкого к хрупкому при понижении температуры. В отличие от вязкого разрушения, на поверхности которого преимущественно зафиксированы сульфидные, комплексные оксидные и оксидно-сульфидные включения, в том числе по составу близкие к КАНВ, при хрупком разрушении в изломе идентифицированы неметаллические включения другого состава и морфологии (рис. 5), специфические выделения с размытыми контурами, в состав которых, кроме компонентов КАНВ, в значительных концентрациях входит кремний, а во многих случаях, цинк и медь.

Полученные результаты свидетельствуют, что цинк, из-за своей поверхностной активности, может являться химическим или фазовым компонентом оксидно-сульфидных неметаллических включений сложного состава, содержащих в значительной концентрации оксид кремния. При комнатной температуре такого типа включения, по всей видимости, не оказывают отрицательного влияния на вязкость стали основного слоя. Снижение температуры до -40 °С, с одной стороны за счет различия значений температурных коэффициентов линейного расширения включения и металлической матрицы, а, с другой – благодаря снижению раство-

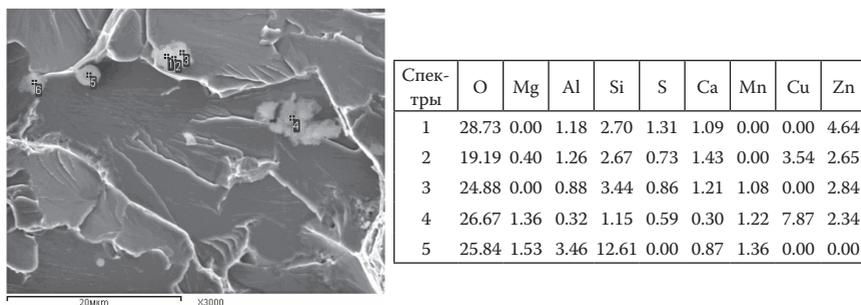


Рис. 5. Внешний вид неметаллических включений, присутствующих на поверхности излома, после испытаний при -40 °С и их элементный состав

римости водорода приводит к его концентрированию на границе раздела указанных включений с металлом. Возникающие напряжения приводят к изменению характера разрушения и к существенному снижению ударной вязкости стали ($KCV_{+20}=23,7$ Дж/см², $KCV_{-40}=4,9$ Дж/см²).

Как известно цинк является легкоплавким и летучим элементом. Давление его паров достигает атмосферного уже при 906 °С. Поэтому при нагреве заготовки стали основного слоя происходит его интенсивное испарение еще задолго до плавления. Испарение цинка препятствует процессу наплавки плакирующего слоя на непрерывнолитую заготовку основного слоя по двум весьма важным причинам. Прежде всего, испарение цинка, как и испарение (сублимация) всех других веществ, является предельно эндотермическим процессом. Поэтому присутствие цинка и других легколетучих примесей уже по термохимическим принципам может увеличивать величину тепловых затрат (подводимой электрической энергии), необходимых для переплава стали плакирующего слоя и проплавления поверхности заготовки основного слоя.

Не менее важным является и чисто кинетический фактор. Он состоит в том, что испарение цинка, как и других легколетучих примесей, нарушает целостность контакта поверхности непрерывнолитой заготовки, из которой он испаряется, и металлического расплава наплавляемого плакирующего слоя. Снижение интенсивности передачи тепла поверхности заготовки приводит к необходимости значительного увеличения мощности привносимой в шлаковую ванну электрической энергии. Учитывая многофакторность задачи, для определения оптимальных значений технологических параметров ЭШН – напряжения и силы тока, обеспечивающих достаточную компенсацию тепловых потерь на испарение цинка, потребовалось проведение специальных экспериментов (см. ниже).

Испарение цинка и других легколетучих примесей (мышьяк, сурьма, теллур, в некоторой степени, даже медь) приводит к формированию газовых (паровых) пузырей. При их перемещении цинк и другие примеси могут попадать и локализоваться в областях присутствия неметаллических включений за счет дополнительного снижения поверхностной энергии на границе раздела включение – металлический расплав. Это хорошо объясняет присутствие в металле плакирующего слоя комплексных включений, содержащих, кроме оксидно-сульфидного ядра, цинк и другие летучие примеси.

Таким образом, цинк, присутствующий в стали основного слоя, в процессе наплавки переходит в шлаковую и металлическую ванны. При недостаточном количестве тепла для полного испарения и удаления цинка из металла и шлака он может приводить к образованию пор или сохраняться в виде включений сложного состава, осаждаясь на поверхности неметаллических включений, преимущественно, силикатных. Образо-

вание силикатов, по всей видимости, связано с частичным окислением кремния стали основного слоя марки 09Г2С. Такие выделения являются эффективными ловушками низкотемпературных фракций водорода ДПВ, который, заполняя области вокруг них, способствует возникновению дефектов, фиксируемых УЗК, как расслоения.

Повышение подводимой мощности должно компенсировать потери тепла, расходуемые на испарение цинка, обеспечить не только качественное проплавление основного слоя, но и рафинирование наплавленного слоя от неметаллических включений, в том числе шлакового происхождения, предупредить образование неметаллических включений с участием цинка.

Для устранения негативного влияния присутствия примесей цветных металлов на показатели служебных свойств и качества биметаллического проката разработан эффективный технологический прием корректировки режима ЭШН в направлении увеличения подводимой электрической мощности по сравнению с режимом наплавки на сталь с низким содержанием примесей за счет повышения напряжения и силы тока при ЭШН. Для определения оптимальных численных значений параметров электрошлакового режима величины напряжения и силы тока изменяли в пределах 35–48 В и 8,5–12,7 кА. Результаты выполненных детальных исследований свидетельствуют, что повышение напряжения с 38–40 В до 44–45 В и силы тока с 9,0–9,5 кА до 10,2–11,3 кА (что в среднем соответствовало увеличению подводимой электрической мощности на 15–20%) при получении биметаллического проката с основным слоем из стали 09Г2С с повышенным содержанием примесей цветных металлов: Sn 0,008–0,010%; Zn: 0,010–0,013% полностью исключило присутствие дефектов в виде расслоений в двухслойных листах марки 09Г2С+08Х13.

Выполнено детальное исследование причин возникновения и возможных путей предупреждения дефектов поверхности лакирующего слоя из коррозионностойких сталей аустенитного класса, идентифицируемых как «рыбья чешуя» – трещин или внутренних полостей, распространяющихся от поверхности на всю толщину лакирующего слоя. Для исследования влияния химического состава лакирующего слоя на качество поверхности проката при прочих равных условиях изменяли содержание Mn от 1,15 до 2,0%, Ni от 9,2 до 12,0%. Установлено, что при увеличении содержания никеля и марганца, стабилизирующих аустенит, количество дефектов снижается или полностью исчезает. Это проиллюстрировано данными таблицы 2, где представлены данные по химическому составу наплавленного слоя двух заготовок. Переход от состава 1 лакирующего слоя, характеризующегося большим количеством дефектов типа «рыбья чешуя», к составу 2 с повышенным содержанием никеля и марганца, приводит к полному исчезновению дефектов.

Таблица 2. Результаты определения химического состава наплавленного слоя, % мас.

Состав	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Nb	N
1	0,041	0,35	1,15	0,028	0,004	18,0	9,2	0,14	0,12	0,005-	0,75	0,012
2	0,038	0,38	1,48	0,033	0,003	18,5	11,0	0,11	0,14	0,011	0,71	0,011

Металлографическое исследование показало, что трещины в плакирующем слое расположены в местах присутствия выделений δ -феррита. Общее содержание δ -феррита в плакирующем слое для состава 1 составило более 25%, для варианта 2 – менее 10%. Очевидно, что повышенное содержание δ -феррита, связанное с низким содержанием аустенитообразующих элементов, является причиной образования дефектов плакирующего слоя из стали состава 1.

Для получения качественной поверхности плакирующего слоя была предложена корректировка требований к химическому составу: повышенное содержание аустенитообразующих элементов – Mn не менее 1,3%, Ni – не менее 10%. Для их реализации разработан специальный технологический прием по дополнительной переплавке электродов из сталей с повышенным содержанием Mn и Ni. Его использование позволило существенно снизить отсортировку двухслойных листов по дефекту «рыбья чешуя», но полностью дефект устранить не удалось.

Дополнительно проведенные исследования показали, что металл плакирующего слоя отсортированных листов имел повышенное содержание водорода – 6-7 ppm. Известно, что отрицательное влияние водорода на технологичность хромоникелевых сталей резко возрастает при повышенном содержании δ -феррита. В процессе прокатки по местам расположения строчек δ -феррита происходит характерное разрушение металла, образуются деформационные рванины со скоплениями дефектов большой протяженности на значительной части поверхности плакирующего слоя.

Использование представленных в главе 3 приемов, направленных на снижение содержания водорода в плакирующем слое, при производстве двухслойных листов с плакирующим слоем из стали 12X18H10Б позволило существенно повысить качество поверхности плакирующего слоя. Однако на отдельных листах дефекты присутствовали.

Поскольку содержание δ -феррита зависит не только от химического состава стали, но и от режимов нагрева металла под прокатку, выполнено детальное исследование горячей пластичности наплавленного слоя составов 1, 2 (табл. 2) в зависимости от температурно временных параметров нагрева. Режим включал нагрев и выдержку в течение 20–60 мин при температурах 1200 и 1250 °С и последующее охлаждение до температуры

испытаний (1050 °С). Результаты определения относительного удлинения представлены в таблице 3.

Наибольшее значение пластичности получено для вариантов с температурой выдержки 1200 °С. С увеличением ее продолжительности, пластичность или не изменяется, или возрастает. Для температуры 1250 °С увеличение продолжительности выдержки приводит к снижению пластичности. Наименьшее значение относительного удлинения 22% получено для стали варианта 1 после нагрева до температуры 1250 °С. В микроструктуре стали в случае нагрева до 1200 °С зафиксирована меньшая объемная доля δ -феррита (для стали варианта 1 менее 15%, варианта 2 – менее 5%). Разрушение металла при испытании в этом случае происходит вязко. После нагрева до 1250 °С содержание δ -феррита в стали варианта 1 составило более 25%, в стали варианта 2 – около 15%. В этом случае разрушение происходило хрупко, причем помимо основного излома имели место локальные разрушения внутри металла на удалении от излома.

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами выполненного термодинамического расчета температурных зависимостей равновесного содержания δ -феррита для исследованных сталей (рис. 6). Видно, что для стали состава 1 с меньшим содержанием аустенитообразующих элементов (марганца и никеля) содержание δ -феррита существенно выше, особенно при высоких температурах нагрева под прокатку.

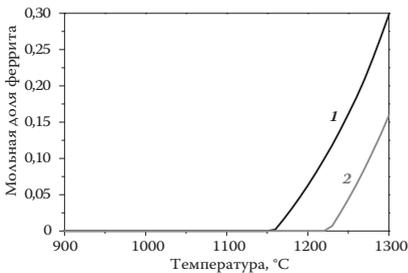


Рис. 6. Температурные зависимости равновесного содержания δ -феррита: 1 – состав 1, 2 – состав 2 (табл. 2)

Таблица 3. Результаты механических высокотемпературных испытаний образцов сталей составов 1, 2 (табл. 2) после электрошлаковой наплавки

№ состава	T , °С	Время выдержки, мин	δ_{25} , %
1	1200	20	36
	1200	30	46
	1250	30	22
2	1200	30	38
	1200	60	38
	1250	30	38
	1250	60	32

Анализ полученных результатов свидетельствует, что в стали наплавленного слоя марки 12Х18Н10Б основными ловушками высокотемпературных фракций водорода (молекулярный водород) являются межфазные границы между аустенитом и δ -ферритом. При высоком содержании водорода и δ -феррита происходит накопление большого количества молекулярного водорода на межфазных границах, по которым

в процессе последующей горячей деформации идет разрушение, распространяясь на всю толщину слоя с образованием дефекта «рыбья чешуя».

Таким образом, для повышения качества поверхности, помимо технологических приемов, направленных на снижение содержания водорода в металле наплавленного слоя, следует использовать пониженные температуры нагрева заготовок под прокатку не более 1200 °С.

Глава 5. Исследование влияния химического состава стали основного слоя и технологических параметров прокатного передела на комплекс свойств двухслойного проката марки 09Г2С+08Х13. Разработка и освоение технологии производства, обеспечивающей предельно высокие качественные характеристики двухслойных заготовок, листов и полное отсутствие отсортировки по разным типам дефектов

В главе 5 приведены результаты исследований влияния химического состава стали основного слоя и технологических параметров прокатного передела на комплекс свойств двухслойных листов марки 09Г2С+08Х13. При их получении использовали ранее разработанные (см. выше) технологические приемы, в том числе, просушку флюса перед наплавкой, повышение подводимой электрической мощности при ЭШН, использование замедленного охлаждения двухслойных заготовок в термостате и др.

Двухслойные заготовки прокатывали на листы толщиной 24–32 мм на реверсивном стане 2800. Горячекатаные листы подвергали отпуску при 680 °С в проходной печи.

С использованием современных методов статистики выполнен анализ полученного массива данных по механическим свойствам для более чем 100 листов.

Особенно нестабильным для металла разных плавов было содержание цинка и олова, а именно, минимальное и максимальное содержание цинка составляло 0,007% и 0,018%, олова – 0,004% и 0,014%, при сравнительно низкой концентрации мышьяка – 0,006–0,008%.

Полученные наиболее значимые коэффициенты парной корреляции между значением сопротивления срезу и параметрами химического состава проиллюстрированы данными табл. 4.

Видно, что наиболее выраженное отрицательное влияние на прочность соединения слоев (сопротивление срезу) оказывает присутствие

Таблица 4. Коэффициенты парной корреляции между значением сопротивления срезу и химического состава

Параметр	Cu	Mo	Nb	Ti	Sn	Pb	Zn	Zn+ Sn+ Pb
Сопротивление срезу	-0,33	0,48	0,46	0,41	-0,37	-0,55	-0,39	-0,52

легкоплавких примесей (медь, свинец, цинк, олово), которые в процессе наплавки могут скапливаться на формирующихся границах раздела слоев, фаз, в том числе, неметаллических включений, снижая качество соединения слоев. Выявлена тенденция отрицательного влияния повышения концентраций кремния и азота, обусловленная увеличением термодинамической активности углерода, что приводит к интенсификации диффузионных процессов, перераспределения углерода в переходной зоне, также снижающих качество биметалла. Напротив, повышение содержания Мо, Ti и, особенно, Nb, приводящее к образованию мелкодисперсных выделений карбидов, препятствует снижению прочностных характеристик переходной зоны и соединения слоев.

Из параметров прокатного передела наиболее значимое влияние на величину сопротивления срезу оказывает температура металла перед началом первого прохода, которая коррелирует с температурой нагрева двухслойных заготовок под прокатку. Ее снижение на 50–70 °С (что соответствует снижению температуры нагрева заготовок с 1290 до 1230–1240 °С) приводит к повышению сопротивления срезу, в среднем, от 440 до 500–520 Н/мм². Это связано с уменьшением степени развития диффузионных процессов и соответствующим уменьшением размера обезуглероженной зоны основного слоя и увеличением содержания углерода в ней.

Таким образом для дальнейшего повышения сопротивления срезу следует ограничить содержание в стали основного слоя легкоплавких примесей: меди – не более 0,1%, олова, цинка, свинца – не более 0,01% каждого. Для подавления диффузионного перераспределения углерода между слоями целесообразно ограничение температуры нагрева двухслойных заготовок под прокатку ≤ 1250 °С.

С использованием разработанных эффективных технологических приемов (см. главы 3–5) в 2011–2012 гг. произведено более 1500 т высококачественного двухслойного проката при полном отсутствии отсортировки металлопродукции.

Глава 6. Разработка новых видов экономичных коррозионностойких биметаллов и технологий их производства

В главе 6 приведены результаты разработки нового экономичного коррозионностойкого биметалла марки СтЗсп+08Х13 для сельскохозяйственного машиностроения и технологии его производства.

На базе выполненных исследований показано, что современное состояние развития металлургии позволяет разработать взамен ранее используемых для разбрасывателей минеральных удобрений дорогостоящих трехслойных коррозионностойких сталей типа 08Х18Н10+сталь10+08Х18Н10 новый экономичный двухслойный прокат. В нем плакирующий слой, на-

ходящийся в непосредственном контакте с агрессивной средой (удобрением), выполнен из хромистой стали типа 08X13, имеющей повышенную коррозионную стойкость за счет обеспечения низкого содержания серы и других вредных примесей. Основной (наружный) слой биметалла должен быть изготовлен из углеродистой или низколегированной стали (в зависимости от требований к уровню механических характеристик) с дополнительным обеспечением высокой стойкости против атмосферной и других видов коррозии. Это может быть достигнуто путем использования технологических приемов, направленных на получение низкого содержания КАНВ, других параметров структуры, химического состава, контролирующих коррозионную стойкость стали, которые могут быть определены при испытаниях по представленной в главе 2 электрохимической методике. Применение таких сталей может значительно (более чем в 3 раза) увеличить срок службы ответственных узлов сельскохозяйственных машин.

Для получения опытной партии биметаллического проката марки СтЗсп+08X13 для сельскохозяйственного машиностроения разработаны оптимальные режимы сквозной технологии производства, обеспечивающие высокий уровень механических свойств и коррозионной стойкости. С целью получения высокой чистоты стали плакирующего слоя по сере, другим вредным примесям, неметаллическим включениям использовали технологические приемы по повышению основности шлака, величины подводимой в процессе ЭШН электрической мощности, снижению содержания водорода в металле наплавленного слоя, оптимизации температурного режима нагрева заготовок под прокатку и другие.

На основании полученных результатов разработаны технические условия «Прокат листовой и рулонный двухслойный коррозионностойкий, изготовленный методом электрошлаковой наплавки, для узлов и агрегатов сельскохозяйственной, дорожной техники и других назначений», в которых предусмотрены требования к чистоте стали основного слоя по КАНВ (не более 2 вкл/мм²), а также к низкому содержанию серы в стали плакирующего слоя (не более 0,01%).

Полученные прокаткой двухслойных заготовок на стане «2000» биметаллические листы марки СтЗсп+08X13 размерами 2,5×1000×2000 мм для сельскохозяйственного машиностроения отличались низким содержанием серы в сталях основного и плакирующего слоев – 0,007% и 0,006%, соответственно, высоким качеством соединения слоев (сопротивление срезу 550–580 Н/мм², 0 класс сплошности соединения по результатам УЗК), низким содержанием неметаллических включений (не более 1 балла по ГОСТ 1778), а также низким содержанием КАНВ (1 вкл/мм²).

При коррозионных испытаниях стали основного слоя марки СтЗсп по электрохимической методике (см. главу 2), получено значение $I_{\max} = 2,5 \text{ мА/см}^2$, что характеризует ее, как стойкую против локальной коррозии.

Детально изучено влияние на стойкость лакирующего слоя марки 08X13 против питтинговой коррозии режимов термической обработки: исходное состояние (после горячей прокатки и последующего охлаждения скотанного рулона); нормализация 920 °С с последующим отпуском при 690 °С; нормализация 900 °С; закалка 900 °С с последующим отпуском при 660 °С; нормализация 900 °С с последующим отпуском при 660 °С. Отбор образцов осуществляли от разных мест по длине рулона и, соответственно, по длине наплавки: начало, середина и конец наплавки. Результаты исследования состояния поверхности всех образцов после испытаний в течение 5 часов показали отсутствие питтингов.

Самые низкие величины скорости коррозии (0,038–0,043 мм/год) получены на образцах после нормализации и в исходном состоянии. Использование после нормализации отпуска при 690 °С также обеспечивает достаточно высокий уровень коррозионной стойкости (скорость коррозии 0,048–0,052 мм/год). Самые высокие значения скорости коррозии получены для образцов после термообработки по режимам, заключительной операцией которых является отпуск при 660 °С (0,085–0,092 мм/год). Значения показателей скорости коррозии стали, в зависимости от места отбора образцов (начало, середина, конец наплавки), различаются незначительно.

Результаты металлографического исследования свидетельствуют, что коррозионная стойкость стали марки 08X13 снижается при образовании карбидных выделений, образующихся в процессе отпуска мартенсита. Это связано с повышением гетерогенности структуры, возникновением напряжений. При снижении температуры отпуска в интервале температур 660–710 °С скорость коррозии возрастает почти в 2 раза, что связано с уменьшением размера и увеличением количества карбидных выделений.

В лабораторных условиях по специальным методикам, имитирующим условия эксплуатации совместно со специалистами ГНУ ВИМ Россельхозакадемии выполнены дополнительные ускоренные испытания биметаллического проката во влажных туках и в специальных ванночках с насыщенным раствором наиболее агрессивных удобрений: нитрофоска – сложное тройное удобрение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CaHPO}_4$; суперфосфат двойной; мочевины в смеси с нитратом кальция $4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Получено подтверждение высокой коррозионной стойкости стали лакирующего слоя в рассматриваемых средах.

Экспериментальные емкости, изготовленные из биметаллического проката марки СтЗ+08X13, установлены на зернотуковой сеялке, которая в период с сентября 2012 г. по ноябрь 2012 г. прошла испытания на полях Татарского НИИ сельского хозяйства (ТатНИИСХ).

По результатам предварительных испытаний установлено, что на поверхности емкостей из биметалла не выявлено видимых очагов локальной коррозии, в то время как на бункерах серийного производства

в местах локального повреждения лакокрасочного покрытия, выявлены очаги коррозии.

Выводы

1. На базе комплексных исследований влияния технологических режимов производства биметаллических заготовок методом ЭШН и их последующих переделов на качественные характеристики коррозионно-стойких биметаллов, в том числе с основным слоем из сталей с различным содержанием примесей и неметаллических включений, разработаны технологии и освоено производство экономичных коррозионно-стойких биметаллов различного сортамента и назначения с улучшенными технологическими и служебными свойствами. С использованием оригинального метода термоциклических испытаний установлено, что биметалл, получаемый методом ЭШН, является наиболее устойчивым к переменным термическим нагрузкам, характерным в частности для условий эксплуатации нефтеперерабатывающего оборудования.

2. Ключевая роль в формировании дефектов двухслойных листов принадлежит различным энергетическим фракциям водорода, который содержится в стали плакирующего слоя. Низкотемпературные фракции водорода (диффузионно-подвижный водород) ответственны за формирование расслоений, выявляемых по результатам УЗК в биметалле 09Г2С+08Х13. Высокотемпературные фракции (молекулярный водород) способствуют возникновению дефектов типа «рыбья чешуя» на поверхности плакирующего слоя из стали 12Х18Н10Б. Структурными элементами, контролирующими содержание низкотемпературных фракций водорода в плакирующем слое биметалла 09Г2С+08Х13, являются комплексные оксидные включения на основе силикатов, содержащие цинк и другие легкоплавкие металлы, а в плакирующем слое из стали 12Х18Н10Б – межфазные границы аустенита и δ -феррита.

3. На базе результатов детального теоретического и экспериментального исследования, достоверно установлен механизм влияния повышенного содержания легкоплавких и летучих примесей, в первую очередь, цинка, на снижение качества соединения слоев, в том числе на образование дефектов, выявляемых УЗК. Он состоит в интенсивном испарении цинка из металла основного слоя, сопровождающимся значительным поглощением тепла, создании барьера для переноса тепла, контролирующего проплавление поверхности заготовки, а также в формировании за счет снижения поверхностной энергии комплексных неметаллических включений с оксидным ядром и оболочкой из цинка, других легкоплавких металлов, являющихся эффективными ловушками ДПВ. Увеличение электрической мощности, подводимой в шлаковую ванну в процессе ЭШН, компенсирует потери тепла на испарение легколетучих компонентов, повышает интенсивность

передачи тепла от расплава к поверхности наплавляемой заготовки, обеспечивает всплытие и удаление неметаллических включений и диспергированных частиц шлака и, таким образом, создает возможность для достижения высоких качественных характеристик наплавляемого металла.

4. Впервые достоверно установлена непосредственная зависимость коррозионной стойкости стали марки 08X13 от содержания карбидных выделений, образующихся в процессе отпуска мартенсита, что связано с повышением гетерогенности структуры, возникновением напряжений. Показано, что минимальное содержание выделений и наиболее высокие показатели коррозионной стойкости стали в водных хлорсодержащих и других средах, наблюдаются после горячей прокатки или после нормализации.

5. Разработаны эффективные технологические приемы, направленные на повышение качества двухслойных листов с плакирующим слоем из сталей типа 08X13 и 12X18Н10Б при использовании для основного слоя сталей с повышенным содержанием примесей, в первую очередь, цинка. Их внедрение позволило обеспечить 100%-ный выход высококачественной металлопродукции, в то время как до внедрения указанных мероприятий отсортировка производимых листов по дефектам поверхности и УЗК достигала 25%.

6. Разработаны технические требования, технология и освоено производство нового коррозионностойкого биметаллического проката СтЗсп+08X13 с повышенной чистотой сталей основного и плакирующего слоев по вредным примесям и неметаллическим включениям. Из полученного проката изготовлены изделия сельскохозяйственной техники, в том числе емкости для перевозки, хранения и внесения в почву минеральных удобрений, семян, тука. Результаты предварительных испытаний биметаллического проката и изделий из него в лабораторных и естественных условиях эксплуатации свидетельствуют о повышении ресурса работы не менее чем в 3 раза по сравнению с серийно выпускаемыми аналогами.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. Родионова И.Г., Бакланова О.Н., Амежнов А.В. и др. Влияние способа изготовления двухслойных коррозионно-стойких сталей на их технологические и эксплуатационные характеристики // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2011. № 12. С. 33–39.

2. Павлов А.А., Заркова Е.И., Амежнов А.В. и др. Двухслойные стали, применяемые для изготовления оборудования, работающего в особо сложных условиях // Черная металлургия: Бюл. НТИЭИ. 2010. № 9. С. 46-52.

3. Амежнов А.В., Бакланова О.Н., Зайцев А.И. и др. Влияние химического и фазового состава основного и плакирующего слоев, режимов термомеханической обработки на механические свойства биметаллического проката, полу-

ченного при использовании метода ЭШН // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2011. № 4. С. 76–83.

4. **Зайцев А.И., Родионова И.Г., Амежнов А.В. и др.** Современные методы повышения коррозионной стойкости и срока службы сельскохозяйственной техники применением биметаллических материалов // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2012. № 3. С. 71–77.

5. **Зайцев А.И., Родионова И.Г., Амежнов А.В. и др.** Современные направления развития производства и применения двухслойных сталей // Металлург. 2012. № 11. С. 44–48.

6. **Амежнов А.В., Сизов О.А., Шайхов М.К. и др.** Повышение технического уровня сельхозмашин применением коррозионностойких биметаллических материалов: Сб. докл. XII междунар. научно-техн. конф. «Модернизация сельскохозяйственного производства на базе инновационных машинных технологий и автоматизированных систем». М. 2012. Ч. 1 С. 534–541.

7. **Родионова И.Г., Павлов А.А., Зайцев А.И., Амежнов А.В.** Создание методом электрошлаковой наплавки нового поколения высокопрочного, коррозионностойкого, износостойкого биметаллического проката для различных областей техники и промышленности: Сб. материалов VII-ой МНТК «Современные методы и технологии получения и обработки материалов» (г. Минск, 19–21 сентября 2012 г.). Т. 1. С. 260–267.

8. **Заявка на патент 2011145924 РФ.** Способ получения биметаллического слитка / Зайцев А.И., Родионова И.Г., Павлов А.А., Амежнов А.В. и др. Заявл. 14.11.2011 г., решение о выдаче патента от 19.02.2013 г.