

УДК 669.18:669.14.018

А.И. Панченко

**ВЕРОЯТНОСТНО-СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ УСЛОВИЙ
ФОРМИРОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В
ПОДШИПНИКОВОМ МЕТАЛЛЕ***

Аннотация. На основании вероятностно-системного подхода к проблеме оксидных включений регламентированного состава в подшипниковой стали разработана методика физико-химического моделирования состава кристаллизующихся минеральных фаз. Научно обоснован принцип регулирования содержания и соотношения активности растворенных элементов-раскислителей, обеспечивающий прогнозируемый состав включений. Приведены результаты промышленных плавов сталей класса ШХ15.

Ключевые слова: подшипниковая сталь, неметаллические включения, физико-химическое моделирование.

Целевой задачей металлургии подшипниковых сталей является производство металла с предельно низким содержанием неметаллических включений при соблюдении требований по их химико-минералогическому составу. Нормами ГОСТ 801-78, зарубежными стандартами ASTM E45, DIN 50602 и др. в подшипниковом металле регламентируются характерные типы включений: оксиды, сульфиды и труднодеформируемые оксидные включения (глобули). Данная классификация основана на общих положениях теории раскисления стали, в основу которой положен термодинамический анализ реакции формирования монофазного включения Me_nO_m и вероятная направленность реакции определяется условием минимизации изобарно-изотермического потенциала энергии Гиббса (ΔG_T). Эти базовые методологические основы затрудняют объективную интерпретацию результатов исследований, фиксирующих сложный фазовый состав включений (рис.1).

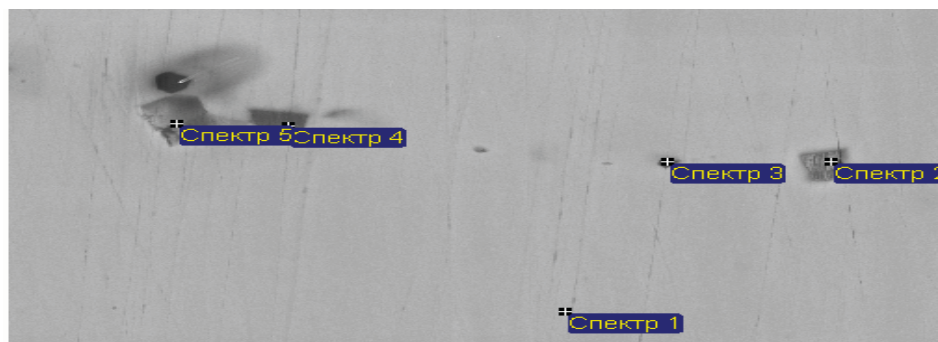
Исследованиями состава включений подшипникового металла, выплавленного на ОАО «Днепроспецсталь» установлено [1], что формирование фаз в составе включения обусловлено действием

© Панченко А.И., 2010

* Работа выполнена под научным руководством академика НАНУ Гасика М.И. с участием к.т.н. Горобца А.П.



Спектр	O	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Итого
Спектр 1				2.18		97.82	100.00
Спектр 2	16.25	8.80	18.84	1.54	0.66	53.92	100.00
Спектр 3	21.34	9.59	22.92	1.32		44.83	100.00
Спектр 4	5.27		5.53	1.90		87.30	100.00
Спектр 5				2.14		97.86	100.00
Макс.	21.34	9.59	22.92	2.18	0.66	97.86	
Мин.	5.27	8.80	5.53	1.32	0.66	44.83	



Спектр	N	O	Mg	Al	Cr	Fe	Итого
Спектр 1					1.69	98.31	100.00
Спектр 2		34.37	10.63	28.71	1.04	25.25	100.00
Спектр 3	19.20			14.97	1.22	64.61	100.00
Спектр 4		36.70	0.49			62.81	100.00
Спектр 5		18.71	6.76	15.03	1.25	58.25	100.00
Макс.	19.20	36.70	10.63	28.71	1.69	98.31	
Мин.	19.20	18.71	0.49	14.97	1.04	25.25	

Рисунок 1 - Электроннооптическое изображение участков строчечного включения в стали ШХ15 (пл В21445) и химический анализ фазовых составляющих включения

факторов, определяющих сопряженное и однонаправленное изменение состояний элементов-раскислителей, обеспечивающих локальное равновесие в системе «включение» и последующую дифференцированную подвижность оксидных фаз в ходе кристаллизации исходного маточного расплава.

Изучая объект (неметаллическое включение) как систему, можно определить ее входные и выходные характеристики. К числу первых относятся содержания растворенного кислорода (определяющий фактор) и элементов-раскислителей, последовательно устанавливающих локальные равновесия в расплаве. Выходными характеристиками является протекание межфазного взаимодействия в ходе кристаллизации, формирующей в итоге химический состав и минеральную ассоциацию включения.

Характеристики раскислительной способности элементов всесторонне и достаточно изучены отечественными и зарубежными учеными и исследователями (А.М.Самарин, Ю.А.Шульте, Н.М.Чуйко, М.И.Гасик, Дж.Чипман, Е.Т.Туркдоган и др.) и обеспечены надежными термодинамическими характеристиками. Физико-химическое исследование и анализ условий кристаллизации многокомпонентного оксидного расплава, в отличие от исследований реакций раскисления с образованием монофазного продукта реакции (включения), по-прежнему остается объектом научных и технологических поисков. В большинстве случаев возможность априори оценить степень участия каждого из элементов, растворенных в металле, в формировании системы «включение» определяется единственным объективным критерием – содержанием элемента, без учета его термодинамической активности и взаимодействия с другими элементами.

Как свидетельствуют результаты промышленных исследований, преобладающее количество оксидных включений представлены фазами с различным содержанием CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂, что дает основание рассматривать и изучать «включение» как результат межфазных реакций в ходе кристаллизации оксидного расплава системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (C-M-A-S) [2].

Топографически указанная четверная система является тетраэдром с основанием и боковыми гранями, представляющими собой тройные системы CaO-Al₂O₃-SiO₂, MgO-Al₂O₃-SiO₂, MgO-CaO-SiO₂, MgO-CaO-Al₂O₃. Термодинамическое исследование, как исходной системы, так и указанных подсистем проведено в монографии А.С.Бережного [3] для субсолидусного состояния. Приведенная тетраэдрация системы C-M-A-S приводит к выделению в объеме указанной системы 36 элементарных тетраэдров. Топология частных

тетраэдров определяется не только границами объемов первичной кристаллизации компонентов, но, в первую очередь, термодинамическими условиями – ограничениями сосуществования фаз.

Продукты и исходные компоненты межфазных реакций находятся в конденсированном состоянии и можно считать значения активностей реагентов равными единице. Поэтому отрицательные значения изобарного потенциала являются необходимым, но недостаточным условием реального существования фаз в выделенном частном тетраэдре.

Ошибочный выбор сосуществующих фаз дает неправильное решение или приводит к несовместимости уравнений действия масс, что вообще исключает получение даже неправильного решения. Несмотря на достаточно надежные данные по триангуляции системы С-М-А-S, топология поверхностей и объема кристаллизации указанной системы недостаточно изучена. Причиной этому являются как методические трудности (количество составов при дозировке компонентов через 10% при 25 фазах системы С-М-А-S превышает 18060), так и повышенная огнеупорность отдельных объемов исследуемой системы.

Для количественной оценки состава неметаллических включений была применена методика расчета, основанная на термодинамических оценках вероятности протекания прогнозируемых реакций, применении количественного расчета вероятности кристаллизации фаз [4] и учета энергии связи кристаллизующегося соединения [5].

В качестве примера исследуем условия формирования глобулярного включения, состав которого ограничен четырьмя вершинами элементарного тетраэдра М-СМS-М₂S-МА (периклаз-монтichelлит-форстерит-шпинель). Указанный тетраэдр занимает в системе С-М-А-S максимальный объем (10,8%) по сравнению с остальными 37 элементарными тетраэдрами [3].

В соответствии с правилом фаз оксидный расплав (Ж) данного тетраэдра проходит четыре стадии кристаллизации (табл.1).

Таблица 1

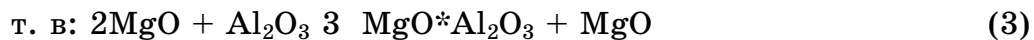
Условия выделения компонентов в системе М-CMS-M₂S-MA

Характер кристаллизации	Топология кристаллизующихся составов
Первичная	Объем М-CMS-M ₂ S-MA
Вторичная	Поверхность MA-M-M ₂ S, MA-M ₂ S-CMS, MA-CMS-M, M ₂ S-CMS-M
Третичная	Линия MA-M ₂ S, MA-M, MA-CMS, CMS-M ₂ S, M ₂ S-M, CMS-M
Четвертичная	Точка в сечении авс

Характерной точкой, отвечающей невариантному равновесию, является состав жидкого оксидного состава, отвечающий условиям эвтектической кристаллизации с выделением четырех компонентов в субсолидусном состоянии по реакции (1):



В данном тетраэдре при эквимолярном соотношении пар компонентов, отмеченных фигуративными точками а, в, с на гранях тетраэдра, возможно протекание следующих реакций



Для выяснения вероятности протекания в исследуемом объеме тетраэдра эвтектической реакции (1) рассчитывается температурный ход политермы ΔG^0 реакций (2-4) и делается заключение о возможности протекания прогнозируемых реакций. Исходные термодинамические данные [6] для расчета изменения энергии Гиббса приведены в табл.2, а величины изменения энергии Гиббса приведены в табл.3. Приведенные данные свидетельствуют о вероятности протекания реакций (2-4) в прямом направлении во всем диапазоне температур сталеплавильного процесса.

Количественный расчет вероятности кристаллизации окисных фаз основывается на следующих положениях. В первую очередь из расплава кристаллизуются соединения с максимальной энергией связи между ионами.

Таблица 2

Термодинамические свойства фаз, кристаллизующихся в частном тетраэдре М-МА-М₂S-CMS системы CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ [6]

Фаза	-ΔH ₂₉₈ кДж/моль	ΔS ₂₉₈ кДж/моль	-ΔG ₂₉₈ кДж/моль	ΔC _p = a + bT - cT ² кДж/моль		
				a	b	c
MgO	601,55	26,94	369,38	42,67	7,11	6,27
MgO*Al ₂ O ₃	2308,73	80,75	2182,79	153,97	26,77	41,00
2MgO* SiO ₂	2181,28	95,18	2062,09	149,78	27,19	35,56
CaO*MgO* Al ₂ O ₃	2257,81	108,36	2139,94	144,34	39,74	28,45
Al ₂ O ₃	1418,79	51,04	1576,11	115,06	11,71	35,14
CaO	256,06	54,81	226,35	4058	8,78	-
SiO ₂	911,69	36,81	856,04	60,24	7,94	-

Таблица 3

Изменение энергии Гиббса реакций (2-4) в температурном интервале

Реакция	ΔG _T = f (T), кДж				
	ΔG ⁰ ₂₉₈	ΔG ⁰ ₁₀₀₀	ΔG ⁰ ₁₄₀₀	ΔG ⁰ ₁₇₀₀	ΔG ⁰ ₁₉₀₀
2	103,51	109,42	111,59	114,49	115,94
3	37,29	38,95	40,05	41,16	41,71
4	525,46	520,77	518,00	515,02	513,53

При этом количественно энергия связи кристаллических соединений V₀ определяется по формулам Ферсмана (5) или Капустинского (6)

$$V_0 = 1071,52 (a \text{ ЭК}_k + b \text{ ЭК}_a), \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

$$V_0 = 1071,52 \frac{\sum m z_1^* z_2}{r_a + r_k}, \text{ кДж/моль} \quad (6)$$

где a, b – число анионов и катионов, входящих в состав формульной единицы; ЭК – энергетическая константа иона; $\sum m$ – число ионов в молекуле; z₁ – радиус иона, нм; z₂ – атомный вес иона.

Результаты расчетов по формуле (5) приведены в табл.4.

Вероятность кристаллизации (P) фаз из окисного расплава определяется по формуле (7)

$$P_i = V_0 N_i \quad (7)$$

где N_i – содержание данной фазы в моль/100 г расплава.

Первично кристаллизующейся будет фаза, имеющая наибольшую из возможных вероятностей кристаллизации. Применительно к исходным четырем фазам, уравнения вероятности кристаллизации приобретут следующий вид:

$$\begin{aligned} P_1 &= 4670 \text{ NMA} & P_2 &= 1700 \text{ NCMS} \\ P_3 &= 1800 \text{ N2MS} & P_4 &= 950 \text{ NM} \end{aligned} \quad (8)$$

Таблица 4

Значения энергетических констант и величины энергии связи для кристаллизующихся фаз.

Соединение	ΔK_k	ΔK_a	V_0 , кДж/моль
$Mg^{2+} O^{2-}$	2,15	1,55	3964,63
$Mg^{2+} Al_2^{3+} [O_4]^{6-}$	Mg – 2,15 Al – 4,95	1,55	19555,26
$2 Mg^{2+} [SiO_4]^{4-}$	2,15	2,75	7554,21
$Ca^{2+} Mg^{2+} [SiO_4]^{4-}$	Ca – 1,75 Mg – 2,15	2,75	7125,60

Учитывая условия кристаллизации в четверной эвтектической точке, где все четыре компонента должны иметь равную и максимальную вероятность кристаллизации, совокупность полученных уравнений представляет собой поиск оптимального решения целевой функции (9):

$$F = P1 + P2 + P3 + P4 = \max \quad (9)$$

при следующих условиях-ограничениях:

$$P1 = P2 + P3 + P4$$

$$P_i = \max \quad (10)$$

Корни уравнения искомой целевой функции (9) приобретают следующий вид:

$$\begin{aligned} NMA = 0,0907 & \quad NCMS = 0,2435 \\ N2MS = 0,2300 & \quad NM = 0,4358 \end{aligned} \quad (11)$$

Соответственно, уравнение кристаллизации окисного расплава внутри элементарного тетраэдра в четверной эвтектической точке определяется выражением (12):

$$\begin{aligned} \mathcal{K} = 0,0907 (MgO \cdot Al_2O_3) + 0,2435 (CaO \cdot MgO \cdot SiO_2) + 0,2300 \\ (2MgO \cdot SiO_2) + 0,4358 (MgO) \end{aligned} \quad (12)$$

При этом валовой химический состав исходного кристаллизующегося окисного расплава (\mathcal{K}) соответствует следующей химико-минералогической формуле:

$$\mathcal{K} = Ca_{0,2438} Mg_{1,2363} Al_{0,1814} Si_{0,4735} O_{2,6969} \quad (13)$$

Полученные результаты дают возможность оценить величину активностей соответствующих фаз переменного состава в узловых точках и на линиях равновесий между поверхностями и объемами кристаллизующихся фаз внутри концентрационного тетраэдра C-M-A-S. Значения активностей окисных фаз, принадлежащих тетраэдру $MgO \cdot Al_2O_3 - 2MgO \cdot SiO_2 - CaO \cdot MgO \cdot SiO_2 - MgO$ и кристаллизующихся из расплава (\mathcal{K}), определенные по методике

теоретической оценки активностей компонентов шлака, предложенной А.Г.Пономаренко, приведены в табл.5.

Таблица 5

Активности окисных фаз, кристаллизующихся из расплава
 $MgO \cdot Al_2O_3 - 2MgO \cdot SiO_2 - CaO \cdot MgO \cdot SiO_2 - MgO$ при 1873 К

Элемент	Атомная доля, c_i	Атомный коэффициент активности, Ψ_i	$a_i = c_i \cdot \Psi_i$	Фаза	Активность фазы при 1873 К	
					$a = a_i \cdot a_j$	$a_{\text{фазы}}$
Ca	0,0503	2,5641	0,1289			
Mg	0,2556	2,3169	0,5921	МА	$a_{Mg} \cdot a_{Al}^2 \cdot a_0^4$	0,0046
Al	0,0375	2,3674	0,0887	CMS	$a_{Ca} \cdot a_{Mg} \cdot a_{Si} \cdot a_0^4$	0,0178
Si	0,0979	2,3957	0,2345	M_2S	$a_{Mg}^2 \cdot a_{Si} a_0$	0,0822
O	0,5583	1,7911	1,000	M	$a_{Mg} \cdot a_0$	0,5921

Приведенные данные свидетельствуют о том, что высокая активность магния (0,5921) по сравнению с остальными элементами-раскислителями приводит не только к переносу процесса кристаллизации оксидного расплава в периклазовый угол диаграммы состояния системы С-М-А-С, но и ограничивает развитие реакций образования шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$.

Следует отметить, что наличие в составе включений шпинели МА в виде самостоятельной фазы или в ассоциации с другими оксидами. обеспечивает высокую микротвердость включений при температурах прокатки ($t_{исп} = 950^\circ C$, $3 \text{ в(кг/мм}^2\text{):MgO} - 240$; $Al_2O_3 - 445$; $MgO \cdot Al_2O_3 - 700$) и приводит к появлению в металле труднодеформируемых включений, являющихся основной причиной несоответствия металла нормативным требованиям.

До недавнего времени в подшипниковом металле, производимом ОАО «Днепропецсталь» в дуговых электропечах по классической двухшлаковой технологии с легированием и раскислением металла в печи, был характерен именно этот состав глобулярных включений. Начиная с 2000 г. на предприятии внедрена современная технология выплавки стали по технологическому маршруту: дуговая печь – печь-ковш – вакууматор, при которой операции доводки металла по химическому составу и раскисление стали осуществляется на установке печь-ковш. В результате применения ферросплавов с неконтролируемым по ГОСТ 801-78 содержанием примесных элементов (ферросилиций ФС65 с содержанием Са 3 0,5%, ДСТУ 4127-2002) развития реакций восстановления Са из шлакового расплава системы СаО-СаF₂, в составе глобулярных включений стали преобладать фазы СаО*2Al₂O₃.

Руководствуясь концепцией регулирования содержаний и соотношений растворенных элементов-раскислителей, был изменен режим раскисления и легирования электростали путем применения комплексного сплава ферросиликомарганца MnC17 (ДСТУ 3548-97) [7]. Результатом стало повышение выхода годного с первого контроля по неметаллическим включениям до значений 90-100% против 50-60% по ранее действовавшей технологии.

Выводы

Количественная оценка условий формирования оксидных включений, основанная на физико-химическом моделировании процессов кристаллизации многокомпонентной системы, позволяет наметить практические пути управления составом включений, среди которых важнейшим следует считать регулирование как соотношений, так и абсолютных концентраций элементов-раскислителей, растворенных в металле: кальция, магния, алюминия и кремния, обуславливающих формирование включений в определенных областях диаграмм фазовых равновесий системы С-М-А-S.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панченко А.И. Разработка и освоение технологии раскисления и легирования подшипниковой стали ШХ15СГ-В ферросиликомарганцем MnC25. /А.И.Панченко, И.Н.Логозинский, А.С.Сальников и др.// Современная электрометаллургия-2008-№3-с.47-57.
2. Гасик М.И. Теоретические предпосылки процессов формирования оксидных и глобулярных неметаллических включений при различных остаточных содержаниях кальция и алюминия. /Гасик М.И., Горобец А.П., Панченко А.И. и др.// Металлургическая и горнорудная промышленность-2008-№1-с.48-54.
3. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. /Бережной А.С.-К.:Наукова думка, 1978-491 с.
4. Посыпайко В.И. Методы исследования Многокомпонентных солевых систем. /Посыпайко В.И.-М.:Наука, 1978-255 с.
5. Яцимирский К.Б. Химическая связь. /Яцимирский К.Б.-К.:Вища школа, 1975-304 с.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т.3. /Научн.ред.В.П.Глушко-М.:Наука, 1981-396 с.
7. Гасик М.И. Технология выплавки чистой электростали ШХ15СГ-В с диверсификацией ферросплавов. /М.И.Гасик, А.И.Панченко, Л.М.Скрипка и др. //Сталь-2009-№6-с.25-28.