

Лекция №116

Тема: Теоретические основы раскисления и легирования стали. Способы раскисления стали

План лекции:

1. Методы раскисления стали.
2. Применение комплексных раскислителей.
3. Термодинамика раскисления.

1. *Раскисление* называют технологическую операцию, при которой кислород, растворенный в металле, переводится в соединение, что не растворяется или выделяется из металла. Для раскисления стали используют такие способы: глубинный (введение в металл элемента - раскислителя марганцу, силиция, алюминия и тому подобное); диффузионный (введение в шлак смесей, в состав которых входят сильные восстановители - углерод, силиций, алюминий); обработка металла синтетическими шлаками (введение в металл шлака, что складывается с CaO и Al₂O₃) и обработка вакуумом.

Элементы - раскислители вводят с ферросплавами (ферроманганом, ферросилицием, силикоманганом, силикокальцием и тому подобное), комплексными сплавами АМС (Al + Mn + Si), КМК (Si + Mn + Ca) и сплавами ридкисно земельных металлов или технически чистым металлом (алюминием).

В целом раскисления происходит по реакции



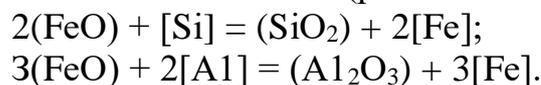
2. Способы раскисления и легирования стали
Технологическую операцию, при которой растворенный в металле кислород переводится в нерастворимое в металле соединение или удаляется из металла, называют, раскислением. После операции раскисления сталь называют раскисленной. Такая сталь при застывании в изложницах ведет себя «спокойно», из нее почти не выделяются газы, поэтому такую сталь часто называют «спокойной». Если же операцию раскисления не проводить, то в стали при ее постепенном охлаждении в изложнице будет протекать реакция между растворенным в металле кислородом и углеродом $[O] + [C] = CO$ газ. Образующиеся при этом пузырьки окиси углерода будут выделяться из кристаллизующегося слитка, металл будет бурлить. Такую сталь называют «кипящей». В некоторых случаях раскисление стали проводят таким образом, чтобы удалить из нее не весь кислород. Оставшийся растворенный кислород вызывает кратковременное «кипение» металла в начале его кристаллизации. Такую сталь называют «полуспокойной». В современном производстве стали применяют следующие способы раскисления стали: а) глубинное (осаждающее); б) диффузионное; в) обработкой синтетическими шлаками; г) обработкой вакуумом.

Раскислительные свойства элемента определяются в первую очередь его константой равновесия, что зависит от температуры. Поскольку реакции раскисления экзотермические, снижение температуры способствует увеличению K_{Me-o} и уменьшению содержания остаточного кислорода. Это приводит к тому, что по мере снижения температуры стали, то есть во время ее кристаллизации, реакции раскисления продолжают и образуются все новые окислы, которые не успевают всплывать и выделяться из металла. Во время выбора элемента - раскислителя нужно, чтобы окислы, которые образуются в процессе раскисления металла, плохо смачивались металлом (и соответственно хорошо от него отделялись) и хорошо - шлаком (и соответственно хорошо им ассоциировались).

Самым слабым раскислителем, что не способствует снижению содержания кислорода к очень низким границам, есть манган; силиций - сильнее раскислитель; введение алюминия или кальция, церия и других элементов обеспечивает почти полное связывание кислорода, растворенного в металле.

Раскисления смесью элементов - раскислителя (комплексные ферросплавы) снижает содержание остаточного кислорода в результате уменьшения активности каждого из них в продуктах раскисления.

Во время диффузионного раскисления окислы ферруму шлака взаимодействуют с восстановителями (раскислителями) за реакциями и реакциями



При этом концентрация и активность окислов ферруму шлака снижаются, а это, в свою очередь, уменьшает концентрацию и активность кислорода в металле, поскольку соотношение $\alpha_{(\text{FeO})} / \alpha_{[\text{O}]}$ для определенной температуры - величина стала.

За диффузионного раскисления продукты раскисления не остаются в металле, и он содержит меньше неметаллических включений. Однако этот способ раскисления имеет много недостатков, головни из которых такие: скорость диффузии кислорода в спокойном металле низкая, процесс выделения кислорода происходит медленно, длительность плавки растет, что предопределяет износ футеровки и тому подобное. Присутствие окислительной атмосферы приводит к значительному угару раскислителей. Потому этот способ раскисления используют в агрегатах, где есть техническая возможность избежать окислительной атмосферы, например во время выплавления стали в небольших дуговых печах при плотно закрытых окнах. Раскисления металла обработкой шлаком - это разновидность диффузионного раскисления, которую проводят в ковше или в специальном агрегате. Если во время испускания из печи в ковш металл смешивается с шлаком, что не содержит окислов ферруму, то происходит диффузия кислорода из металла в шлак. Смешивание металла с шлаком можно достичь и другими способами, например продувом инертными газами.

Шлаки, изготовленные в отдельной плавильной установке, называют «синтетическими». Они должны иметь низкую температуру плавления, небольшую стоимость, плохо смачиваться металлом, для того чтобы после смешивания хорошо отделяться от него. Расходы на производство шлаков скупаются благодаря повышению качества стали.

В процессе обработки вакуумом в металле происходит реакция. Снижение давления приводит к снижению CO , в результате чего растет раскислительная способность углерода. Это предопределяет снижение содержания кислорода в

металле, а также некоторое снижение содержания углерода и неметаллических включений. При этом одновременно с разрушением включений, окислов, выделяются растворенные у них азот и особенно водород.

Легирующие стали - процесс введения в состав стали легирующих элементов для получения нужных физико-химических или механических свойств. Операцию легирования часто проводят вместе с раскислением (особенно если металл легируют марганцем, силицием или алюминием).

В зависимости от степени родства к кислороду легирующие элементы также разделяют на две группы:

1) легирующие элементы, родство к кислороду которых меньше, чем у железа (никель, кобальт, молибден, медь). Обычно эти элементы вводят в металл в начале плавки вместе с шихтой, поскольку в условиях плавки и разливания они почти не окисляются;

2) легирующие элементы, родство к кислороду которых большая, чем у железа (силиций, марганец, алюминий, хром, ванадий, титан и тому подобное). В частности, эти элементы для уменьшения угара вводят в металл после раскисления или во время раскисления в конце плавки (часто в ковше или непосредственно в изложницу или кристаллизатор).

К отдельной группе принадлежат легирующие элементы, введение которых в металл связано с определенной опасностью для здоровья работников, в частности пары этих металлов или их соединений (сера, свинец, селен). Эти элементы вводят в металл непосредственно в процессе разливания стали с употреблением необходимых мер безопасности.

3. Раскисление стали является заключительной операцией перед разливкой, в значительной степени определяющей физико-химические и служебные свойства металла. Из печной атмосферы, шлака или непосредственно из кислородных струй, вдуваемых в металлическую ванну в процессе выплавки стали, происходит непрерывное поступление кислорода в металл. По ходу плавки температура металла непрерывно повышается, а содержание углерода уменьшается, что вызывает повышение концентрации кислорода в металле.

Растворимость кислорода в жидком железе растет с температурой и описывается уравнением:

$$\lg[\text{O}]_{\max} = 6320/T + 2,734.$$

В чистом железе растворимость кислорода при 1650 °С составляет 0,270 %, при температуре кристаллизации (1539 °С) — 0,170%. Растворимость кислорода при переходе железа в твердое состояние резко уменьшается. До настоящего времени нет единого мнения относительно физико-химической природы кислорода в растворе жидкого железа. В 1883 г. немецкий ученый А. Ледебур высказал предположение, что кислород в жидком железе находится в виде раствора оксида железа (FeO). Впервые о концентрации кислорода в насыщенном железе при 1600 °С, равной 0,244 %, было сообщено в 1912 г. французским ученым А. Ле-Шателье. Результаты исследований равновесия жидкого железа с пароводородной смесью показали, что растворение кислорода в жидком железе возможно как в виде химического соединения, содержащего один атом кислорода в молекуле Fe_xO (>1), так и в атомарном состоянии. Вместе с тем современные данные о системе Fe—O (теплота растворения, вязкость, электрическая проводимость, поверхностное натяжение и др.) позволяют предполагать о растворении кислорода в жидком

железе в виде отрицательного иона O^{2-} . Таким образом, в жидком железе кислород может находиться в виде FeO , $[O]$, O^{2-}

В сталеплавильных агрегатах к концу плавки различных углеродистых и легированных сталей в металле содержится определенное количество растворенного кислорода (от 0,01 до 0,08 %), которое в основном определяется концентрацией углерода в металле: чем меньше углерода, тем выше концентрация кислорода в металле.

Кислород, находящийся в жидком и твердом металле (в виде оксида железа $[FeO]$, атомарного кислорода $[O]$ или аниона кислорода O^{2-}), крайне отрицательно влияет на пластические свойства стали — при прокатке слитков на поверхности заготовок образуются рванины и трещины. Качественные слитки спокойной, полуспокойной и кипящей стали получаются, когда в металле перед разливкой содержится оптимальная концентрация кислорода. Процесс, при помощи которого искусственно уменьшается концентрация (активность) растворенного в металле кислорода, называется раскислением.

При выборе элементов-раскислителей стали необходимо руководствоваться следующим.

1. Главное требование к элементам-раскислителям состоит в том, что они должны обладать большим сродством к кислороду, чем железо. Чем выше химическое сродство элемента-раскислителя, определяемое по убыли свободной энергии AG_T , тем сильнее раскислитель, т. е. в большей степени уменьшается содержание кислорода, остающегося в стали после раскисления.

2. Образующиеся оксиды элементов-раскислителей должны обладать минимальной растворимостью в металле.

3. Целесообразно выбирать элементы-раскислители, дающие оксиды с более низкой температурой плавления, что облегчает получение жидких продуктов раскисления, которые быстрее укрупняются и легче удаляются из металла.

4. Оксиды элементов-раскислителей должны обладать возможно меньшей плотностью, что способствует ускорению удаления из металла продуктов раскисления.

5. Элементы-раскислители должны способствовать уменьшению отрицательного влияния на свойства стали других вредных элементов (кроме кислорода) — серы и азота, а продукты раскисления, не успевшие удалиться из металла, должны способствовать измельчению зерна.

6. Элементы-раскислители и ферросплавы, их содержащие, должны характеризоваться небольшой стоимостью и недефицитностью.

Свойства отдельных элементов-раскислителей характеризуются следующими данными. Марганец является слабым и очень распространенным раскислителем. Объемная реакция $[Mn] + [O] = (MnO)$ возможна лишь при низком содержании углерода ($<0,05$ %) и высоком содержании марганца ($>0,60$ %). Развитию реакции окисления марганца в объеме металла могут способствовать высокие локальные концентрации элементов-раскислителей (существенно выше, чем в объеме металла), образующиеся при введении раскислителей в сталь.

Кремний применяется при раскислении полуспокойной и спокойной стали и вводится в металл в виде ферросилиция и значительно реже в виде кристаллического кремния. Он обладает большим сродством к кислороду по сравнению с марганцем, что позволяет получать спокойную сталь при остаточном

содержании 0,15—0,30 %. Кремний способен образовывать нитрид кремния, чем предотвращается старение стали.

Алюминий относится к числу сильных раскислителей, обладающих высоким химическим сродством к кислороду, азоту, сере. Он оказывает положительное влияние на свойства стали при остаточном содержании сотых долей процента.

Ванадий является ценным раскислителем и легирующим элементом, особенно при производстве нестареющей кипящей стали. Вводится он в сталь в виде феррованадия с 35—40 % V.

Сильными, но дорогими и дефицитными раскислителями являются кальций, магний, титан, цирконий, но применяются они только при изготовлении сталей специального назначения. Очень сильными раскислителями являются редкоземельные металлы (РЗМ), обладающие высоким сродством к кислороду, сере и азоту. Температура плавления РЗМ низкая, порядка 800—1000 °С, температура кипения высокая. Наилучшие результаты получаются, когда для раскисления применяют комплексные сплавы, содержащие 40—45 % РЗМ (главным образом, церия) и 40—45 % Si.

Вопросы для самоконтроля:

1. Назначение процесса раскисления?
2. Как происходит раскисление металла?
3. Какие способы раскисления стали Вы знаете?
4. Назначение легирования стали?
5. Какие легирующие элементы Вам известны?
6. Для каких марок стали кремний применяется при раскислении?
7. Расскажите марганец является слабым или сильным раскислителем?
8. Назначение раскислителя, такого как алюминий.
9. Перечислите главные требования при выборе элементов- раскислителей стали?

Использованная литература:

- Чернега Д. Д “Основы металлургического производства металлов и сплавов” (стр. 111-113)
Борнацкий И.И “ Производство стали ”(стр. 69-71).