

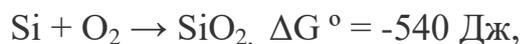
Лекция №119

Тема: Применение щелочноземельных (ЩЗМ) и редкоземельных (РЗМ) металлов и сплавов для раскисления стали

План лекции:

1. Особенности использования щелочноземельных и редкоземельных металлов

Современная техника позволяет использовать в металлургической технологии ЩЗМ и РЗМ. ЩЗМ (кальций и др.) образуют очень прочные оксиды, более прочные, чем кремнезем и даже глинозем. Изменение энергии Гиббса ΔG° при 1900 К для реакции образования оксидов из чистых элементов составляет:



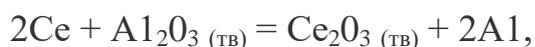
поэтому кальций, введенный в металл, взаимодействует не только с FeO и MnO, но и с SiO₂ и даже с Al₂O₃, восстанавливая кремний и алюминий не только из образовавшихся ранее оксидных включений, но и из футеровки ковша. Из ЩЗМ в качестве раскислителя чаще других используют кальций. При введении кальция в металл необходимо учитывать давление испарения кальция и его малую растворимость в жидком железе (< 0,032 %). Эффективность раскисления кальцием возрастает при сплавлении его с другими металлами. Обычно кальций используют в виде сплава с кремнием (~ 30 % Ca, ~ 60 % Si), с кремнием и алюминием (~ 20 % Ca, ~ 50 % Si, ~ 20 % Al) или в виде соединений (карбид кальция CaC₂). Кальций при введении в расплавленную сталь испаряется и взаимодействует с металлом в парообразном состоянии.

При раскислении металла кальцием возрастает скорость удаления включений и уменьшается время, необходимое для получения стали с очень малым числом не всплывших включений. Поднимающиеся пузыри кальция взаимодействуют с находящимися в жидкой стали включениями глинозема. Образующиеся при этом алюминаты кальция имеют низкую температуру плавления, поэтому данные оксиды находятся в стали в жидком виде, что облегчает процесс их всплывания и удаления. Та небольшая часть этих включений, которая остается в стали, имеет вид равномерно распределенных мелких включений CaO-Al₂O₃ округлой формы. Очень важно, что форма этих включений при обработке полученного слитка давлением (при прокатке или ковке) не изменяется, что, в свою очередь, положительно влияет на свойства стали.

Очень сильными раскислителями являются РЗМ (лантан, церий, празеодим, неодим, иттрий и др.). Эти элементы имеют значительные атомные массы, плотность, сравнимую с плотностью стали, высокие температуры кипения при относительно невысоком давлении пара. Таким образом, РЗМ можно вводить в сталь без опасения интенсивного их испарения в отличие от ЦЗМ.

Современная технология обеспечивает получение и поставку на металлургические заводы лигатуры, содержащей до 30—50 % РЗМ. Химическое сродство РЗМ к кислороду очень высокое. Так, например, теплота образования оксида церия Ce_2O_3

$\Delta H_{298}^0 = 2240 \text{ кДж}$ (для FeO $\Delta H_{298}^0 = 268$, для Al_2O_3 $\Delta H_{298}^0 = 1680 \text{ кДж}$), поэтому, будучи введенным в металл в составе лигатуры, церий взаимодействует со всеми включениями, находящимися в жидкой стали, в том числе и с твердыми включениями глинозема:



$$\Delta G^\circ = 193858 + 86,54T.$$

РЗМ интенсивно взаимодействуют с футеровкой агрегата или ковша, восстанавливая, например, кремний и алюминий из шамота.

Активность кислорода при введении в металл РЗМ резко снижается, однако содержание кислорода (в виде включений) изменяется незначительно. Это объясняется тем, что образующиеся оксиды РЗМ представляют собой мелкие, тугоплавкие и очень плотные включения. Плотность образующихся включений сравнима с плотностью жидкой стали, поэтому они не всплывают (иногда в нижней части слитка обнаруживаются скопления тяжелых оксидов РЗМ). Наблюдаются случаи, когда содержание кислорода при введении РЗМ в больших количествах не только не уменьшается, но и возрастает за счет взаимодействия избыточных РЗМ с оксидами, входящими в состав футеровки. Важным моментом является то, что мелкие тугоплавкие включения оксидов РЗМ, более или менее равномерно «плавающие» в жидком металле, становятся при затвердевании слитка или отливки центрами кристаллизации; в результате получается плотный металл с мелкокристаллической структурой и с почти одинаковыми свойствами во всех направлениях относительно направления прокатки слитка. Лигатура, содержащая РЗМ, относительно дорогая, поэтому РЗМ применяют тогда, когда безрезультатными оказались более дешевые методы.

ЦЗМ и РЗМ очень активно взаимодействуют со всеми примесями металла, в том числе с углеродом, серой и растворенными в металле газами (кислородом, азотом, водородом). При использовании ЦЗМ и РЗМ учитывают их высокое химическое сродство к кислороду и сере, в частности то, что химическое сродство к кислороду ЦЗМ и РЗМ выше, чем к сере. Однако даже в недостаточно раскисленном металле часть РЗМ и ЦЗМ взаимодействует с серой и вводимые РЗМ и ЦЗМ частично взаимодействуют с кислородом, находящимся в составе ранее образовавшихся включений, а частично с серой, образуя сульфиды CaS , LaS , La_2S_3 , CeS , Ce_2S_3 и т. д. Температура плавления сульфидов РЗМ около 2000°C , и они, так

же как оксиды РЗМ, располагаются при кристаллизации не по краям зерна, а сами являются центрами кристаллизации и располагаются в центре зерна. Тем самым их отрицательное влияние на свойства стали сводится к минимуму. Возможно также образование ок-сисульфидов РЗМ типа $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ и т. д.

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).