

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ МЕТАЛУРГІЇ

Кафедра металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект

магістра

(рівень вищої освіти)

на тему Розробка технології рудничних стволів
континентальним рудничним комплексом

Виконав: студент 2 курсу, групи МЕТ-18-5.119
спеціальності 116 "Металургія"
(код і назва спеціальності)

освітньої програми 136 "Металургія зуралістичної металургії"
(код і назва освітньої програми)

спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)

Шоряшкі В. А.

(ініціали та прізвище)

Керівник доц. К.Т.Н., доц. Кириченко О.Т.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент доц. К.Т.Н., доц. Харченко Р.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет Металургії
Кафедра Металургії
Рівень вищої освіти Другий (магістерський)
Спеціальність 136 «Металургія»
(код та назва)
Освітня програма 136 Металургія чорних металів
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри Н. Ф. Терешків
«10» 01 2020 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Шеремета Владислав Андрійович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Розробка технології розширення сталі комбінованими розширочними легирувальними елементами

керівник роботи к.т.н. доц. Кириченко О.Р.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від «10» вересня 2020 року № 1540 - С

2 Строк подання студентом роботи 05.01.2020

3 Вихідні дані до роботи Дослідження та обґрунтування оптимальної технології розширення сталі комбінованими розширочними легирувальними елементами

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібні розробити) Резюме. Вступ. Розділ 1 Розділ 2 Розділ 3

Загальні висновки. Список використаних джерел

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Технічний матеріал представлений на 13 листах креслень

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	доц. Кириченко О.Г.	Адреси	Б
2	доц. Кириченко О.Г.	Адреси	Б
3	доц. Кириченко О.Г.	Адреси	Б

7 Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Проект
1	Вступ Розрешат	04.10.19 - 07.10.19	
2	Літературний огляд теми, соціологічне дослідження	10.10.19 - 28.10.19	
3	Практичне розширення теми	28.10.19 - 03.11.19	
4	Розширення викремлення матеріалу	28.10.19 - 05.11.19	
5	Висновки	28.10.19 - 05.11.19	
6	Трафаретний матеріал	01.11.19 - 25.11.19	

Студент Б Шеряшев В.А.
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту) Адреси Кириченко О.Г.
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер Б Башкіна С.В.
(підпис) (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Розрахунково-пояснювальна записка: 99 с., 9 табл., 22 рис., 30 джерел.

ВИРОБНИЦТВО СТАЛІ, КОМПЛЕКСНЕ РОЗКИСЛЕННЯ, ЛІГАТУРА,
ФЕРОСПЛАВ, КОМПЛЕКСНИЙ РОЗКИСЛЮВАЧ, ЛЕГУВАННЯ,
РАФІНУВАННЯ, АЛЮМІНІЙ, СИЛІКОКАЛЬЦІЙ, ЛЗМ, РЗМ

Тема кваліфікаційної роботи: «Розробка технології розкислення сталі комплексними розкислювачами».

Мета роботи: Розробка технології розкислення сталі комплексними розкислювачами в сучасних умовах металургійного виробництва .

У розділі «літературний опис технології розкислення сталі комплексними розкислювачами» розглянуто теоретичні основи розкислення сталі, приведені переваги комплексного розкислення, досліджено зародження неметалічних включень.

У розділі «практичне дослідження впливу комплексних сплавів на сталі» описано ефективність та способи підвищення ефективності ,недоліки комплексного розкислення, описане розкислення алюмінієм та кальцієм, термодинамічний аналіз розкислення.

У розділі «дослідження використання комплексних лігатур с рідкоземельними металами та лужноземельними металами» наведено опис ефективності взаємодії комплексних лігатур з ЛЗМ та РЗМ, досліджено присадки лігатур з РЗМ, описано вплив РЗМ и ЛЗМ на стан неметалічних включень.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОПИС ТЕХНОЛОГІЇ РОЗКИСЛЕННЯ СТАЛІ КОМПЛЕКСНИМИ РОЗКИСЛЮВАЧАМИ	9
1.1 Способи розкислення сталі	9
1.2 Комплексні розкислювачі	14
1.5 Відокремлення різних компонентів в флуктуації в умовах рівноваги...	26
1.6 Зародження включень в метастабільній системі	28
1.7 Зародження на готових поверхнях	33
2 ПРАКТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОМПЛЕКСНИХ СПЛАВІВ НА СТАЛІ	47
2.1 Про ефективність комплексного розкислення сталі	47
2.2 Комплексне розкислення сталі алюмінієм і кальцієм.....	50
2.3 Підвищення ефективності комплексного розкислення сталі	56
2.4 Синергійний ефект використання комплексних розкислювачів сталі...	60
2.5 Термодинамічний аналіз розкислення.....	60
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВИКОРИСТАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ЛІГАТУР З РІДКОЗЕМЕЛЬНИМИ МЕТАЛАМИ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИМИ МЕТАЛАМИ.....	67
3.1 Ефективність взаємодії комплексних лігатур з ЛЗМ та РЗМ.....	67
3.2 Дослідження присадок лігатур з РЗМ.....	69
3.3 Оптимальні присадки РЗМ.....	73
3.4 Вплив РЗМ и ЛЗМ на стан неметалічних включень	75
3.5 Сучасне використання комплексних лігатур	84
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	95
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	97

ВСТУП

Актуальність проблеми. В умовах енергетичного та сировинного дефіциту проблематично отримувати металопродукцію конкурентоспроможну на світовому ринку. Сучасні сталі і сплави є багатокомпонентними системами, для яких характерна суттєва нерівномірність розподілу концентрацій легуючих елементів і шкідливих домішок. Це призводить до нестабільності механічних властивостей і не прогнозованого зниження експлуатаційних характеристик. Проблема стабілізації складу і властивостей сталей і сплавів залишається актуальною, незважаючи на удосконалення технологій їх виробництва. Підвищення рівня і стабільності механічних та функціональних властивостей сталей і сплавів можливо вирішувати не стільки легуванням, скільки за рахунок поліпшення технологій виплавки, позапічної обробки, вакуумування тощо. Традиційні матеріали для обробки розплавів мають істотні недоліки, складність технології введення у розплав та потребують значних витрат. Вирішенням цих проблем є використання комплексних розкислювачів.

Мета роботи. Розробка технології розкислення сталі комплексними розкислювачами в сучасних умовах металургійного виробництва

Основним завданням якого становить:

А) Дослідити максимальне видалення неметалічних включень в процесі розкислення за допомогою комплексного розкислення

Б) Визначити які механічних властивості у сталей так як це вплине на подальші процесі обробки металу

В) Визначити доцільність використання комплексних розкислювачів та економічну вигідність

Об'єкт дослідження: процес видалення неметалічних включень за допомогою комплексного розкислення

Предмет дослідження: закономірність процесів розкислення та вплив на якість сталь та його механічні властивості

Методи дослідження: електронна фрактографія, рентгеноспектральний аналіз, мікроскопічний аналіз, оптикометалографічний аналіз, петрографічний, хімічний аналізи.

Наукова новизна:

1. Встановлено, що добавка одного ітрію слабо впливає на карбідну неоднорідність (бал по карбідній неоднорідності знижується з 6 до 5), то використання комплексного сплаву алюміній - ітрій знизило бал по карбідній неоднорідності до 2. Одночасно з цим покращилися також властивості сталі X12M.

2. Визначено, що в результаті комплексного розкислення і модифікування виходять більш дрібні дендрити і зменшується ізоляція легуючих елементів в сталі.

3. Вирішено, що ступінь анізотропії властивостей значно зменшився: якщо для сплавів, розкислення силікокальцієм і алюмінієм, ставлення ударної в'язкості поперечних і поздовжніх зразків складало в середньому 2,0, то при розкисленні комплексним сплавом 1,5.

Практичне значення:

1. сплави кальцій - алюміній були використані при виробництві автоматних сталей з метою підвищення оброблюваності металу за рахунок глобулізації сульфідних включень. Якщо ступінь деформованості сульфідів в сталі типу A12 при заданих режимах прокатки складало в середньому 15, а в сталі, розкисленої силікокальцієм, 11, то при використанні сплаву алюміній - кальцій середня ступінь деформації знизилася до 5,5%, причому 80% сульфідів мало глобулярну форму (проти 45 і 50% при плавках по першому і другому варіантах). Одночасно зросли на 30% ударна в'язкість поперечних зразків, на 15% швидкість різання і на 25% чистота оброблюваної поверхні.

2. Таким чином, запобігання використанню кальцію як розкислювача і введення його до складу сульфідів дозволили підвищити оброблюваність сталі

3. У лабораторних і промислових умовах було показано, що розкислення сталі комплексними розкислювачами забезпечує збільшення глибини розкислення на 30%. Так, при виробництві сталі 09Г2 розкислення одним алюмінієм (0,02%) супроводжувалося зниженням вмісту кисню до 0,0078%, а розкислення брикетами Al – SiO₂ - до 0,0054%.

Апробація результатів роботи. Результати дослідження, включених в кваліфікаційну магістерську роботу, доповіли на: науково-технічній конференції студентів, магістрів, аспірантів і викладачів – металургія як основи сучасної промисловості

Публікації.

Терник В.А., Кириченко О.Г. Розробка та дослідження технології розкислення сталі комплексними розкислювачами / Збірник наукових праць магістрантів факультету металургії. Запоріжжя: П ЗНУ, 2019. випуск 1(15). 192 с.

Терник В.А., ст. гр. МЕТ-18-5мд, Кириченко О.Г. доцент, канд. техн. наук Розробка та дослідження технології розкислення сталі комплексними розкислювачами / Матеріали XXIV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів. Металургія як основа сучасної промисловості. Том I / П ЗНУ. – Запоріжжя: П ЗНУ. – 2019 р.-88 с.

Структура і об'єм роботи

Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку джерел посилань з 20 найменувань, викладена на 99 сторінці машинописного тексту, включаючи 22 рисунки, 9 таблиць.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОПИС ТЕХНОЛОГІЇ РОЗКИСЛЕННЯ СТАЛІ КОМПЛЕКСНИМИ РОЗКИСЛЮВАЧАМИ

1.1 Способи розкислення сталі

У всіх способах виробництва сталі - мартенівському, конвертерному, електросталеплавильному - по ходу плавки в міру вигорання домішок (кремнію, марганцю і вуглецю) має місце поступове підвищення вмісту кисню. В кінці окисного періоду плавки вміст розчиненого кисню в рідкому металі визначається в основному концентрацією вуглецю, причому максимальних значень кисень досягає при низькому вмісті вуглецю. Завданням розкислення є зниження концентрації розчиненого кисню і можливо повне видалення з металу продуктів розкислення. Що залишився в металі кисень в неактивній формі в набагато меншому ступені позначається на погіршенні властивостей готової сталі.

У металургійній практиці застосовуються такі способи розкислення сталі:

- осаджуюче розкислення;
- дифузійне розкислення;
- розкислення синтетичними шлаками;
- розкислення в вакуумі.

Осаджуюче розкислення є найбільш поширеним способом, при якому зниження концентрації розчиненого в рідкому металі кисню досягається зв'язуванням його елементами-розкислювачами (Mn, Si, Ti, Zr, Al, Ca, PЗМ), що володіють більшою спорідненістю до кисню, ніж залізо[1].

При присадці розкислювача «Е» в металі має місце взаємодія $x [O] + y [E] = E_yO_x$ (г, ж, тд) з утворенням оксиду елемента-розкислювача в газоподібному, рідкому або твердому стані, нерозчинного в сталі. Ступінь зниження концентрації розчиненого кисню обумовлена розкислювальною

здатністю елемента-розкислювача, зазвичай визначається концентрацією розчиненого в рідкому залізі кисню, що знаходиться в рівновазі з певною концентрацією елемента-розкислювача. Зі збільшенням спорідненості елемента - розкислювача до кисню зростає його розкислювальна здатність.

Термодинамічні дані реакцій розкислення наведені в табл.1.1

Таблиця 1.1 – Термодинамічні функції реакцій розкислення

Реакція	Константа рівноваги	$\lg K = \frac{A}{T} + B$	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ кДж/моль (кал/моль)
$MnO_{(r)} = [Mn] + [O]$	$[\% Mn] [\% O]$	$-\frac{25\,270}{T} + 12,55$	$484,36 - 0,241T$ (115 600—57,43T)
$Cr_2O_{3(r)} = 2 [Cr] + 3 [O]$	$[\% Cr]^2 [\% O]^3$	$-\frac{78\,970}{T} + 39,21$	$1513,8 - 0,52T$ (361 280—179,37T)
$\frac{1}{2}V_2O_{3(r)} = [V] + \frac{3}{2} [O]$	$[\% V] [\% O]^{3/2} \cdot f_O^{3/2}$	$-\frac{20\,950}{T} + 9,06$	$401,61 - 0,174T$ (95 850—41,46T)
$[C] + x [O] = CO_{x(r)}$	$\frac{P_{CO}}{[\% C][\% O]^x}$	$-\frac{1660}{T} + 1,65$	$31,84 - 0,032T$ (7600—7,55T)
$FeO \cdot SiO_{2(ж)} = [Si] + 3 [O] + Fe_{ж}$	$[\% Si] [\% O]^3 \cdot f_{Si}$	$-\frac{68\,930}{T} + 31,0$	$1321,3 - 0,595T$ (315 340—141,97T)
$SiO_{2(r)} = [Si] + 2 [O]$	$[\% Si] [\% O]^2 \cdot f_{Si}$	$-\frac{48\,174}{T} + 21,63$	$923,48 - 0,415T$ (220 400—98,98T)
$FeO \cdot Al_2O_{3(r)} = 2 [Al] + 4 [O] + Fe_{ж}$	$[\% Al]^2 [\% O]^4$	$-\frac{58\,600}{T} + 22,75$	$1122,9 - 0,436T$ (268 000—104,00T)
$Al_2O_{3(r)} = 2 [Al] + 3 [O]$	$[\% Al]^2 [\% O]^3$	$-\frac{47\,200}{T} + 12,52$	$904,7 - 0,239T$ (215 920—57,17T)
$TiO_{2(r)} = [Ti] + 2 [O]$	$[\% Ti] [\% O]^2$	$-\frac{30\,700}{T} + 10,33$	$588,69 - 0,198T$ (140 500—47,30T)
$ZrO_{2(r)} = [Zr] + 2 [O]$	$[\% Zr] [\% O]^2$	$-\frac{41\,340}{T} + 12,07$	$791,9 - 0,23T$ (189 000—55,18T)

Утворені продукти розкислення в силу їх меншої щільності в тій чи іншій мірі видаляються з металу. Повнота очищення рідкої сталі від продуктів розкислення залежить від величини, складу та фізико-хімічних властивостей частинок, здатності їх до укрупнення, від в'язкості і

температури металу. Найбільш сприятливі умови для укрупнення частинок і їх спливання з рідкої сталі створюються при утворенні рідких, легкоплавких продуктів розкислення, що властиво окислам елементів (марганцю, кремнію) з низькою розкислювальною здатністю. З підвищенням розкислювальної здатності елементів (алюмінію, титану, цирконію) зазвичай підвищується температура плавлення частинок; доцільне застосування комплексних розкислювачів Si-Mn, Si-Ca, Ca-Al, Al-Mn-Si, Al-Si-Ca та ін.), при дії яких утворюються порівняно легкоплавкі, здатні до укрупнення і швидкому спливання продукти розкислення.

Найбільш широко в якості розкислювачів застосовуються марганець, кремній (у вигляді феросплавів) і алюміній. Марганець є порівняно слабким розкислювачем, однак він застосовується при розкисленні всіх сталей і незамінний при виробництві киплячої сталі. При розкисленні марганцем, в залежності від його змісту в рідкій сталі утворюються розчини $X_{MnO} \cdot Y_{FeO}$ в твердому або рідкому стані. У міру підвищення залишкового марганцю в металі зростає MnO в продуктах розкислення, аж до утворення вільної MnO.

Кремній - сильніший розкислювач. Розкислення кремнію, при підвищенні вмісту його в сталі є рідкі силікати заліза аж до твердого кремнезему. При спільному розкисленні марганцем і кремнієм утворюються силікати марганцю і заліза, склад яких залежить від співвідношень концентрації марганцю, кремнію і кисню. У присутності марганцю розкислювальна здатність кремнію підвищується.

Алюміній є дуже активним розкислювачем. При введенні алюмінію в надлишку, що зазвичай має місце в практиці розкислення, утворюються тверді дрібнодисперсні частки глинозему. При малої добавці алюмінію в метал утворюються частинки FeO-Al₂O₃.

Дифузійне розкислення, засноване на законі розподілу закису заліза між металом і шлаком, зводиться до розкисленню шлаку. Зменшення концентрацій FeO в шлаку за рахунок його розкисленні викликає дифузю

кисню з металу в шлак до рівноважного розподілу між обома фазами при даній температурі.

Розкислення шлаку практично здійснюється шляхом введення на його поверхню порошкоподібних розкислювальних сумішей, що містять кокс, дерев'яне вугілля, феросиліцій, алюміній. При дифузійному розкисленні металу не забруднюється продуктами розкислення, але для його здійснення необхідні відновна атмосфера і тривалий час, що пов'язане зі зниженням продуктивності печі. Цей спосіб розкислення застосовується при плавці високоякісної сталі в електродугових печах, де без особливих труднощів можна створювати відновну атмосферу.

Розкислення сталі синтетичними шлаками (кислими або основними з малим вмістом FeO) також засновано на екстрагуванні FeO з металу відповідно до закону розподілу. При цьому способі розкислення, сталь виливається в ківш з рідким синтетичним шлаком. Завдяки емульгуванню шлаку розкислення протікає з великою швидкістю. При обробці сталі синтетичними основними шлаками, крім розкислення, можливо знесірчення металу.

Практика розкислення. Залежно від ступеня розкисленням сталі розрізняють киплячу, напівспокійну і спокійну сталь.

Кипляча сталь - частково розкислення (марганцем і вуглецем) сталь, загусає в виливницях з виділенням газів, які є в основному (до 90% CO) продуктом взаємодії розчинених у рідкому металі вуглецю і кисню. Інтенсивність газовиділення зумовлює будову і якість злитка киплячої сталі. Киплячу сталь виплавляють в мартенівських печах і конвертерах з вмістом вуглецю від 0,02% до 0,27% і рідко до 0,35% і вмістом марганцю до 0,6%. Основним розкислювачем киплячої сталі є вуглецевий 75% феромарганець, який вводиться в піч або в ківш. Економічно доцільніше розкислення в ковші, при цьому знижується витрата феромарганцю (до 25%) і скорочується тривалість плавки (на 5 - 15 хв). Чад марганцю при розкисленні в ковші становить 20-40%, при розкисленні в печі до 35-70%.

Напівспокійна сталь за ступенем розкислення займає проміжне місце між киплячій і спокійною сталлю. Кількість розкислювачів, що додаються в метал, недостатньо для повного запобігання виділення газів, тому в зливку напівспокійної сталі спостерігаються газові бульбашки і слаборозвинена усадкова раковина.

Напівспокійна сталі виплавляється в мартенівських печах і конвертерах, вона містить 0,1-0,3% С; 0,35-0,85% Мп і до 0,15% Si. Розкислення напівспокійної сталі проводиться частково в печі (феромарганцем, доменним феросиліцієм) і потім в ковші (феросиліцію, карбідом кремнію, алюмінієм, феротитаном) або ж тільки в ковші. Іноді додають невелику кількість алюмінію (0,02-0,5 кг / т) в виливницю, вводячи його в центрову в процесі розливання.

Спокійна сталь розкислюють надлишком сильних розкислювачів, що виключає можливість взаємодії розчиненого кисню з вуглецем під час охолодження і затвердіння металу у виливниці.

Різноманітні за хімічним складом марки спокійної сталі виробляються в мартенівських і електродугових печах і конвертерах.

Практика розкислення спокійної сталі дуже різна. У всіх методах прагнуть отримати добре розкислену сталь з мінімально можливим вмістом оксидних включень, наявність яких сильно позначається на якості металу. На забрудненість сталі оксидними включеннями певним чином впливає спосіб і послідовність введення розкислювачів. Як розкислювачі застосовуються вуглецевий і маловуглецевий феромарганець, дзеркальний чавун, доменний і 45% феросиліцій, силікомарганець, алюміній, фeroалюміній, силікокальцій, силікоалюміній, карбід кремнію, силікоцирконій і ін. Попереднє розкислення виробляється в печі слабкими розкислювачами, сильніші вводяться в ківш. Іноді сталь розкислюють в ковші, без попереднього розкислення кремнієм в печі.

Для зменшення забруднення сталі оксидними включеннями і для більш рівномірного їх розподілу останнім часом застосовують введення алюмінію,

силікокальцію в ківші за допомогою спеціальних трубок. Запропоновано також метод розкислення сталі в ковші рідким алюмінієм.

1.2 Комплексні розкислювачі

У практиці виплавки сталі широко застосовують комплексні розкислювачі, що представляють собою сплави двох або кількох компонентів (силікомарганець, силікокальцій, сплав кремнію, марганцю і алюмінію і ін.).

Переваги, пов'язані із застосуванням комплексних розкислювачів, обумовлені двома обставинами:

- істотним поліпшенням термодинамічних умов розкислення
- більш сприятливими кінетичними умовами зародження, укрупнення і видалення неметалевих включень.

Наприклад при $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в рідкому залізі з 0,2% Si знаходиться в рівновазі 0,012% розчиненого кисню. Разом з тим при добавці 0,5% Mn змістом 0,2% Si відповідає більш низька рівноважна концентрація кисню: 0,008%. Таким чином, добавка марганцю призводить до підвищення розкислювальної здатності кремнію. Марганець і кремній окремо і спільно підвищують розкислювальну здатність алюмінію. Розглянутий ефект збільшення розкислювальної здатності під впливом другого компонента пояснюється зменшенням термодинамічної активності утворюється оксиду в складних продуктах розкислення, які істотно відрізняються від продуктів при роздільному розкислюванні. Якщо сталь одночасно розкислювати кремнієм, марганцем, то продуктами розкислення є залізомарганцевовмісні силікати. Склад силікатного розчину і його агрегатний стан визначається температурою, а також концентрацією кремнію і марганцю в залізі.[21]

1.3 Теоретичні основи комплексного розкислення сталі

Розвиток уявлень про умови формування і видалення неметалевих включень (НВ), а також нових методів їх дослідження в останні роки знову

підвищило інтерес металургів до використання комплексних розкислювачів в сталеплавильному виробництві. Цьому значною мірою сприяла поява нових типів розкислювачів, таких як різні композиції містять кальцій, лігатур або лігатур, що включають в свій склад рідкоземельні метали, і т.п.

Комплексне розкислення сталі ставить собі за мету вирішення низки важливих металургійних проблем, наприклад: мінімізація вмісту кисню з метою підвищення чистоти сталі по НВ; підвищення ефективності використання одного з компонентів комплексного розкислювача за рахунок його захисту іншими компонентами; зміна термочасової природи утворення і морфології НВ з метою полегшення їх видалення з металу і зменшення шкідливого впливу на властивості готової продукції.

Вибір складу комплексного розкислювача і методу його використання залежить від конкретних завдань, що стоять перед металургами при розробці нової або вдосконалення існуючої технології розкислення сталі.

Розглянемо, яким способом реалізуються або можуть реалізуватися зазначені вище перелічені переваги комплексного розкислення сталі[25].

Мінімізація вмісту кисню може бути досягнута в основному трьома різними способами. Численними дослідниками показано наявність мінімуму розчинності кисню при збільшенні в металі елемента-розкислювача. У більшості робіт наявність мінімуму зв'язується з різним характером залежності активності та коефіцієнта активності кисню від концентрації елемента-розкислювача: в першому випадку залежність статична (точніше, гіперболічна), у другому - експоненціальна. Незважаючи на різний підхід до аналізу залежності вмісту кисню від концентрації елемента-розкислювача, були отримані подібні результати, що визначають положення мінімуму. Так, для трикомпонентної системи Fe - O - R координати мінімуму при утворенні оксиду R_xO_y визначаються виразами [1]

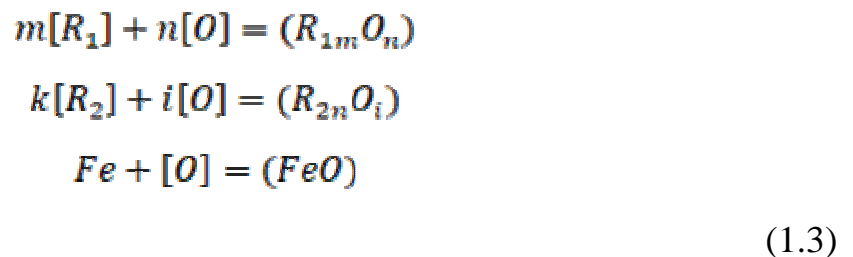
$$R_{min} = -0,4343x/(ye^{\frac{R}{O}} + xe^{\frac{R}{R}}) \text{ й } O_{min} = -0,4343y/(ye^{\frac{O}{O}} + xe^{\frac{O}{R}}) \quad (1.1)$$

Таким чином, про наявність мінімуму можна судити по співвідношенню між параметрами взаємодії. Умовою наявності мінімуму є нерівність

$$ye^{\frac{R}{O}} + xe^{\frac{R}{R}} < 0 \quad (1.2)$$

При одночасній присутності в металі двох елементів-розкислювачів проблема знаходження мінімуму розчинності ускладнюється. Доводиться вводити ряд припущень.

Для двох елементів-розкислювачів рівновагу в системі Fe - O - R₁ - R₂ буде описуватися системою рівнянь (в разі утворення розчин окисною фазі):



Нехтуючи взаємодією в окисної фазі, тобто вважаючи коефіцієнти активності компонентів в продуктах розкислення рівними одиниці можна отримати

$$\begin{aligned} &\left\{ \frac{R_1}{K_1} \exp 2,303 \left[\left(me \frac{R_1}{R_1} + ne \frac{R_1}{O} \right) [R_1] + \left(me \frac{R_2}{R_1} + ne \frac{R_2}{O} \right) [R_2] \right] \cdot [O^n] \right. \\ &\quad + \left\{ \frac{R_2}{K_2} \exp 2,303 \left[\left(ke \frac{R_1}{R_2} + le \frac{R_1}{O} \right) [R_1] + \left(ke \frac{R_2}{R_2} + le \frac{R_2}{O} \right) \cdot R_2 \right] [O^l] \right. \\ &\quad \left. \left. + \left\{ \frac{1}{K_3} \exp 2,303 \left(e \frac{R_1}{O} [R_1] + e \frac{R_2}{O} [R_2] \right) \right\} [O] \right\} = 1 \end{aligned} \quad (1.4)$$

З цього рівняння легко отримати координати мінімуму розчинності кисню. Рівняння може бути поширене на випадок три й більше елементів розкислювачів.

Посилення розкислюючої дії сплаву при одночасному використанні двох або більше розкислювачів викликається утворенням складних продуктів розкислення. У цьому випадку концентрація кожного оксиду в складі продуктів розкислення зменшується, що відповідно до константи розкислення супроводжується зниженням концентрації кисню в рівновазі з заданим вмістом елемента-розкислювача:

$$K = \frac{R_x O_y}{a^{\frac{x}{R}} a^{\frac{y}{O}}}; [O] = \sqrt[y]{(R_x O_y) / (a^{\frac{x}{R}} f^{\frac{y}{O}})} \quad (1.5)$$

Однак в загальному випадку в константу рівноваги повинна входити не концентрація, а активність оксиду: $K = \alpha R_x O_y / (\alpha_R^{\frac{x}{R}} \alpha_O^{\frac{y}{O}})$. Це в принципі відкриває нові шляхи пошуку способів зниження концентрації кисню в металі. В цьому аспекті завдання мінімізації вмісту кисню ставиться таким чином: знайти композицію сплаву, що забезпечує зниження в продуктах розкислення активності оксиду основного розкислювача, що входить до складу сплаву. Розглянемо як приклад розкислення сталі алюмінієм як найбільш поширеного з основних елементів-розкислювачів. Аналіз діаграм ізоактивності в подвійних і потрійних окисних системах показує, що найбільш сильний вплив на активність глинозему надає кремнезем. Так, в системі $Al_2O_3 - SiO_2 - MnO$ при концентраціях компонентів відповідно 70, 20 і 10% коефіцієнт активності глинозему $f_{Al_2O_3} = 0,62$. Зазначений склад продуктів розкислення утворюється при введенні в метал 0,005% Al; 0,20% Si і 0,40% Mn. Порівняння результатів розрахунку для розкислення тільки алюмінієм і комплексним сплавом показує, що рівноважна активність кисню

в другому випадку приблизно на 40% нижче, ніж при розкисленні одним алюмінієм (0,0017 проти 0,0029). Необхідно відзначити, що викладений підхід справедливий лише при розкисленні комплексними розкислювачами. На перший погляд складається враження, що активність кисню не повинна залежати від порядку введення розкислювачів (послідовне розкислення або застосування комплексного сплаву). Однак якщо при комплексному розкисленні відразу утворюються складні продукти розкислення, то при послідовному на першому етапі формуються чисті оксиди, а потім вже їх склад може змінюватися або за рахунок розчинення одних оксидів в інших (наприклад, Al_2O_3 в MnO або SiO_2), або за рахунок відновлення оксидів слабких розкислювачів сильнішими (наприклад, по реакції $1/2 \text{SiO}_2 + 2\text{Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{Si}$). Однак в цьому випадку відбувається багатоступінчастий процес і потрібно чимало часу для встановлення рівноваги в системі.

Аналогічні результати можна отримати при вивченні розкислення кальційвмісних лігатур. Третій спосіб мінімізації вмісту кисню тісно примикає до другого і по своїй суті також є комплексним розкислювачем, хоча в цьому випадку використовується один елемент-розкислювач. У цьому варіанті сильний розкислювач використовується в суміші з оксидами інших розкислювачів (наприклад, у вигляді брикетів). Стосовно до розкисленню алюмінієм в якості такої окисної фази доцільно використовувати, як було показано вище, кремнеземом. При розкисленні брикетами $\text{Al} - \text{SiO}_2$, з одного боку, полегшується перебіг процесів розкислення на введених зародках окисної фази, а з іншого утворюються складні продукти розкислення з низькою активністю глинозему. У лабораторних і промислових умовах було показано, що такий спосіб забезпечує збільшення глибини розкислення на 30%. Так, при виробництві сталі 09Г2 розкислення одним алюмінієм (0,02%) супроводжувалося зниженням вмісту кисню до 0,0078%, а розкислення брикетами $\text{Al} - \text{SiO}_2$ - до 0,0054%.

Отже, в розпорядженні металургів є ще багато нереалізованих можливостей для зниження вмісту кисню в окисних НВ в сталі. Однак

необхідно з'ясувати, до яких граничним (мінімальним) змістів кисню треба прагнути. На жаль, металознавство поки не дає необхідну інформацію металургам. Якщо деякі дані про зв'язок деяких службових властивостей з розмірами НВ вже з'являються в літературі, то навіть загальні положення про вплив кількості, складу і форми включень на властивості сталі відсутні. У той же час металурги накопичили деякі дані про те, що в ряді випадків дуже низький вміст кисню може виявитися навіть шкідливим. У літературі прослизують відомості про збільшень розміру сульфідів у вакуумованій сталі. При розробці технології розкислення і циркуляційного вакуумування середньовуглецевої конструкційної сталі виявлено, що зниження вмісту в ній кисню до 0,001-0,002% призводить до зростання бала за сульфідам з 1,37 до 1,72.

Практика використання в якості розкислювачів і модифікаторів високоактивних металів (рідкоземельних, лужних і лужноземельних) показує необхідність розробки таких методів застосувати, які забезпечували б їх спрямований вплив для вирішення поставленого завдання. Дійсно, всі ці метали мають: високу спорідненість до кисню, сірки, азоту, вуглецю. Тому, якщо ставиться завдання за допомогою високоактивних металів змінити природу сульфідів або карбідів, необхідно захистити їх від взаємодії з іншими домішками (наприклад, з киснем).

Розглянемо ще кілька прикладів того, до яких результатів призводить застосування принципу захисту одного з елементів комплексного сплаву іншими.

Відомо, що ітрії має високу спорідненість до вуглецю і може сприяти рівномірному розподілу карбідів в сталі. Однак його використання для цієї мети не завжди дає позитивний результат. Були проведені дослідження впливу ітрію на карбідну неоднорідність і властивість штампового сталі Х12М. Сталь виплавляли за трьома варіантами: за звичайною технологією, з введенням ітрію після розкислення алюмінієм і з використанням комплексного сплаву алюміній - ітрії. Результати дослідження показали, що

якщо добавка одного ітрію слабо впливає на карбідну неоднорідність (бал по карбідній неоднорідності знижується з 6 до 5), то використання комплексного сплаву алюміній - ітрії знизило бал по карбідній неоднорідності до 2. Одночасно з цим покращилися також властивості сталі X12M.[23]

Крім того, в результаті комплексного розкислення і модифікування виходять більш дрібні дендрити і зменшується ізоляція легуючих елементів в сталі.

Дослідження НВ показало, що якщо в сталі, виплавленої за другим варіантом, присутні скупчення оксидів і нітридів ітрію, то розкислення сплавом алюміній - ітрії не супроводжується появою такого типу дефектів.

В останні роки знову зріс інтерес металургів до застосування кальцію. У ряді випадків це має на меті вплив на сульфідну фазу, в інших випадках - на оксидну. Як правило, використання металевого кальцію навіть при його гарному засвоєнні не приводить до помітних позитивних результатів. Великих успіхів отримані при використанні силікокальцію. Ще кращі результати отримані японськими дослідниками, які застосовували сплави кальцій - алюміній.

Сплави кальцій - алюміній були використані при виробництві автоматних сталей з метою підвищення оброблюваності металу за рахунок глобулізації сульфідних включень. Якщо ступінь деформованості сульфідів в сталі типу А12 при заданих режимах прокатки склала в середньому 15, а в сталі, розкисленою силікокальцієм, 11, то при використанні сплаву алюміній - кальцій середня ступінь деформації знизилася до 5,5%, причому 80% сульфідів мало глобулярну форму (проти 45 і 50% при плавках по першому і другому варіантам). Одночасно зросли на 30% ударна в'язкість поперечних зразків, на 15% швидкість різання і на 25% чистота обробленої поверхні.

Вивчення НВ показало, що в разі застосування сплавів алюміній - кальцій в оксидах практично відсутній кальцій, в той час як при виплавці сталі за першим та другим варіантами в ряді оксидів міститься СаО,

досягаючи іноді 30 - 35%. Таким чином, запобігання використанню кальцію як розкислювача і введення його до складу сульфідів дозволили підвищити оброблюваність сталі.

Інша задача вирішувалася щодо поліпшення властивостей сталі 30ХГСА при динамічних навантаженнях. Як комплексного розкислювача використовували комплексний сплав, який містить 48% Si, 7,6% Ca, 6% Al і 9,5% Ba. Гадали, що кремній і алюміній в значній мірі захистять кальцій і барій від окислення і ці елементи будуть використовуватися на зміну форми сульфідів. Отримані результати підтвердили апріорні припущення. Ступінь анізотропії властивостей значно зменшився: якщо для сплавів, розкислення силікокальцієм і алюмінієм, ставлення ударної в'язкості поперечних і поздовжніх зразків складало в середньому 2,0, то при розкисленні комплексним сплавом 1,5.

Наведені приклади демонструють розширення можливостей застосування сильних розкислювачів і модифікаторів в поєднанні з компонентами, що захищають їх від непродуктивних взаємодій.

На жаль, розробка нових комплексних розкислювачів поки ще значною мірою ґрунтується не на суворій науковій основі, розвивається на основі методу проб і помилок, а необхідність розробки теоретичних основ їх вибору стає все більш актуальною.

В процесі розкислення сталі комплексними розкислювачами важливо не тільки досягти низької концентрації, але і забезпечити формування, продуктів розкислення, які відповідають цілому ряду вимог. Найважливішими з них є властивості, що дозволяють продуктам розкислення укрупнюватися і віддалятися з рідкого металу, а також утворювати готові підкладки для виділення продуктів розкислення в процесах вторинного окислення і кристалізації сталі. Крім цього, продукт розкислення, що залишаються з тих чи інших причин в сталі або утворюються в ній при кристалізації і подальшому охолодженні металу, повинні мати певні

властивості. Все це вимагає знання термочасової природи утворення НВ з тим, щоб обґрунтовано будувати технологію рафінування металу.

Сучасний розвиток електронно-оптичних методів вивчення зламів дозволяє перевести класифікацію включень по їх термочасових природі утворення з області теоретичного розгляду в ранг реальнодіючої інформативної методики.

Розроблюєма методика виявлення природи НВ пропонує:

1) вивчення морфології і розподілу включень в зламах і встановлення їх елементного складу за допомогою скануючого електронного мікроскопа та відповідних приставок;

2) проведення нагріву досліджуваних поверхонь руйнування в спеціальній мікропечі в вакуумі або інертній атмосфері до температур передплавлення або проведення ступеневої нагріву;

3) повторне вивчення тих же місць поверхонь руйнування в скануючому електронному мікроскопі;

4) паралельне з попереднім дослідження НВ на металографічних шліфах з подальшим нагріванням шліфів в електронно-оптичній установці аж до температур плавлення основної матриці і спостереження за поведінкою неметалевої фази в процесі цього нагріву.

Було проведено дослідження термочасової природи включень в сталях 20 і 30ХГСА. Дослідження показали, що після нагрівання зразків до температур передплавлення (в процесі нагрівання не відбувалося зміна форми і розміру "чашок "вузького зламу) і подальшого швидкого охолодження (100 °С/с) НВ, які були присутні на дні чашок, повністю або частково взаємодіють з матрицею, або розчиняючись в ній, або утворюючи на поверхні тонкі плівки, які не ідентифікуються мікрозондом. При цьому розчиняються не тільки сульфіди марганцю, а й більша частина оксидів заліза, марганцю і кремнію розміром до 3 - 5 мкм. Чи не спостерігалось розчинення в матриці глинозему і великих включень кремнезему (розміром вище 3-5 мкм).

Взаємодія НВ з матрицею при температурах, що не перевищують температуру плавлення металу, дозволяє говорити про те, що ці включення формувалися в ході кристалізації і подальшого охолодження металу. Інакше кажучи, за своєю термочасової природою вони є кристалізаційними і післякристалізаційними. Результати дослідження дозволили припустити, що зниження окислення металу до моменту кристалізації, зокрема шляхом захисту під час розливання від вторинного окислення, підвищить в'язкі характеристики конструкційної сталі.

З метою експериментального підтвердження цього припущення були проведені плавки із захисним струмом аргону від вторинного окислення під час розливання одного з сифонів. Отримані результати показують, що в результаті захисту зменшився вміст кисню і НВ сталі. Додатково необхідно зазначити різко скорочення кількості включень розміром більше 5-7 мкм.

Випробування термооброблених зразків на статичний розтяг показали, що міцність і пластичні характеристики досліджуваних сталей практично не змінювалися, за винятком деякого підвищення відносного звуження (в середньому на 10%). Його підтверджує теоретичні та експериментальні дослідження матеріалознавців і металургів про слабкий вплив рівномірно розподілених включень на міцність і деформооцінювальні характеристики сталі[30].

Дослідження ударної в'язкості на зразках з попередньо ініційованої втомної тріщиною дозволило визначити роботу розвитку тріщини. В результаті захисту струменя аргонем ударна в'язкість зріс на 15 - 20% головним чином за рахунок збільшення роботи поширення тріщини (в поперечних зразках більш ніж на 30%). Досліджувалося вплив комплексного розкислення на термочасову природу включень і властивості литої хромонікельмолібденової сталі. Мікрофрактографічне дослідження металу, виплавленого за прийнятою технологією, показало наявність в зламах великої кількості сульфідів марганцю. Мабуть, ці сульфідні включення полегшують зародження мікропорожнин перед фронтом магістральної в'язкої тріщини,

знижують енергоємність руйнування, що підтверджується досить низькими значеннями роботи поширення тріщини. Крім того, метал, виплавлений за звичайною технологією, в ряді випадків вражений дефектами типу "світлі плями".

Для усунення зазначених дефектів було застосовано комплексне розкислення сплавами, що містять РЗМ. В ході виконання дослідження було встановлено, що ряд плавок відбраковують в зв'язку зі зниженими пластичними і в'язкостними властивостями. У зламах металу цих плавок виявляються "кольорові плями" - спостерігаються навіть візуально грубі скупчення НВ, розташовані на поверхні зламу.

Мікросондовий аналіз кольорових плям виявив, що вони складаються в основному з оксидів РЗМ. Мікрофрактографічний аналіз зламів показав, що значна частина чашок в'язкого зламу формується на частинках оксидів і оксисульфідах РЗМ розміром 10-50 мкм. З метою виявлення термочасової природи цих включень були проведені експерименти по описаній вище методиці. В результаті було встановлено, що оксиди і оксисульфіда РЗМ практично не взаємодіють з матрицею до температур розплавлення металу. Нагрівання спеціально виготовлених шліфів в електронному емісійному мікроскопі ЕГ-6 до температур 1600 °С показав, що і при цих температурах оксиди і оксисульфідах РЗМ не взаємодіяли з металом. У зв'язку з цим було висловлено припущення, що такі частинки є первинними докристалізаційними включеннями, що формуються в процесі розкислення сталі РЗМ.

На цій підставі для зниження браку по кольоровим плямам були випробувані різні варіанти позапічної обробки хромонікельмолібденових сталі аргоном. Застосування захисту струменя на розливання від вторинного окислення дозволило трохи підвищити ударну в'язкість сталі за рахунок збільшення роботи поширення тріщини (на 5 - 10%). У той же час цей прийом не привів до зниження браку по дефекту кольорових плям. Для видалення докристалізованих включень була використана продування

аргоном в ковші. В результаті цього прийому забрудненість сталі включеннями знизилася в три рази (0,03 проти 0,09%), а кольорові плями практично повністю зникли. Помітно поліпшилися і механічні властивості: при стабільному рівні міцності відносне подовження зросла на 8-10%, відносне звуження - на 10-15%, ударна в'язкість - на 35% при збільшенні роботи поширення тріщини в 1,6-1,8% рази .

Наведені приклади демонструють, як знання термочасової природи утворення НВ, що впливають як схильність металу до руйнування, допомагає в розробці заходів, що підвищують якість сталі.

1.4 Дослідження зародження неметалічних включень в сталі при використанні комплексних розкислювачів

Зародження нових фаз, зокрема включень в сталі, обумовлено флуктуаціями: в окремих мікрооб'ємах випадково з'являються скупчення частинок (атомів, іонів), більш-менш відрізняються за складом від середнього вмісту в металі. В принципі можливі будь-які флуктуації аж до відокремлення чистих окислів. Однак з підвищенням ступеня ухилення від середнього складу і зі збільшенням обсягу флуктуацій ймовірність їх формування швидко убуває.

У загальному випадку інтенсивність I появи різних флуктуацій визначається відомою рівністю

$$I = A \exp[-\Delta G/RT], \quad (1.6)$$

в якому множник A визначає ймовірність їх утворення в умовах рівноваги, коли зміна енергії Гіббса $\Delta G = 0$

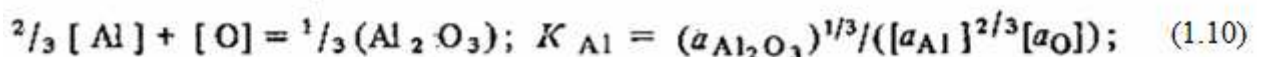
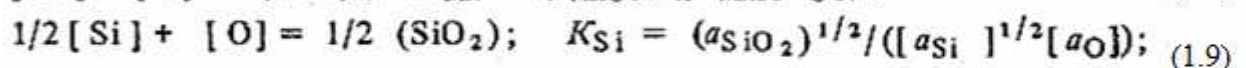
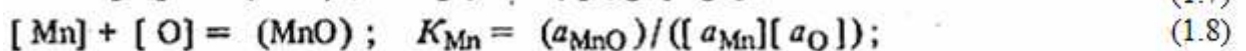
Рівняння (1.6) застосовували раніше до визначення інтенсивності гомогенного появи одно-двокомпонентних неметалевих включень (НВ) в сталі [1 - 4].

При використанні комплексних розкислювачів компонентність системи зростає, що вносить особливості в відокремлення включень.

1.5 Відокремлення різних компонентів в флуктуації в умовах рівноваги

У розчинах, близьких до ідеальних, відокремлюються в флуктуації іншого складу переважно ті компоненти, концентрації яких вище. У реальних розчинах ймовірність знаходження по сусідству двох частинок залежить не тільки від концентрації і рухливості, а й від енергії зв'язку між ними, а також від енергії взаємодії цих частинок з іншим оточенням. Зокрема, в сталі, що містить кисень і рівноважні з ним концентрації інших елементів, наприклад марганцю, кремнію, алюмінію, в найближчому оточенні близько іона кисню розміщуватимуться катіони металів пропорційно їх спорідненості до кисню (яке можна характеризувати константами відповідних рівноваг і концентраціями в розчині) і обернено пропорційно спорідненості цих компонентів до заліза.[17]

При довільному вмісті кисню в сталі найбільш ймовірний склад флуктуацій в умовах рівноваги можна оцінить звичайним способом. Зокрема, для прийнятого прикладу розгляду констант рівноваги K_i реакції



віднесених до молю розчиненого кисню, дає відношення активностей оксидів в флуктуації:

$$(a_{\text{FeO}}) : (a_{\text{MnO}}) : (a_{\text{SiO}_2})^{1/2} : (a_{\text{Al}_2\text{O}_3})^{1/3} \approx K_{\text{Fe}} : K_{\text{Mn}} [a_{\text{Mn}}] : K_{\text{Si}} [a_{\text{Si}}]^{1/2} : K_{\text{Al}} [a_{\text{Al}}]^{2/3}, \quad (1.11)$$

де $[a_i]$ - середні активності компонентів в сталі (активність заліза прийнята рівною одиниці).

Імовірність плавлення таких флуктуацій визначається відповідним зменшенням ентропії ΔS системи:

$$A = \exp [+ \Delta S / R]. \quad (1.12)$$

Її зазвичай нормують на число флуктуацій в одиницю часу в одиниці об'єму $[1 / (\text{см}^3 \cdot \text{с})]$. Знак розподіл атомів у вихідній сталі і відповідних іонів в флуктуації і відволікаючись від появи менш ймовірних відхилень, в принципі можна розрахувати і A . Однак в загальному випадку розрахунки складні і важко здійсненні. Перш за все наближеними є склади флуктуацій, які визначаються рівнянням (1.11), так як константи рівноваги з флуктуацією і з масивною фазою такого ж складу можуть відрізнятися. Слабо вивчено і вплив атомів даного сорту, наприклад алюмінію або кремнію, на розміщення в сталі атомів іншого сорту (кисню, марганцю).

Більш просто визначається величина A в однокомпонентній системі:

$$A = n' \left(\frac{\sigma}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} (2v/9\pi)^{1/3} nkT/h \quad (1.13)$$

де n' - число атомів, на поверхні флуктуації; V - об'єм, який припадає на один атом вихідної фази; n - число атомів в одиниці об'єму вихідної фази; k - постійна Больцмана; h - постійна Планка; σ - натяг на кордоні вихідного розчину з флуктуацією.

Це рівняння наближено може бути застосовано і до ідеальних розчинів, якщо прийняти $V = \sum_{i=1}^k N_i \vartheta_i$ / (де ϑ_i - обсяг, який припадає на один атом і-того компонента в розчині, а N_i - його молярна частка) і врахувати відмінності й впорядкованості флуктуації та вихідної фази, обумовлені їх неоднаковим складом.

За допомогою рівняння (1.13) до теперішнього часу виконані оціночні розрахунки величини A для зародження НВ в сталі. Двохкомпонентність враховували лише зміною назв параметрів σ , V , n , n' . У розплавах Fe - Mn - Про при 1600 °С значення A зросли з 10^{33} до 10^{35} 1 / (см³ • с) при підвищенні концентрації кисню з 0,2 до 0,02% (по масі) [2].

Природно, що для багатоконпонентних систем розрахунки вимагають подальшого вдосконалення. Однак якими б великими не були значення A , флуктуації будь-якої величини і будь-якого складу в рівноважній системі не живучі. Мимовільно виникнувши, вони також мимовільно зникають, так як при заданих умовах (температурі T , тиску p , складі N_i) подальше зростання флуктуацій вимагає витрат енергії на збільшення поверхні розділу між відокремлюваною і вихідною фазами і, отже, супроводжується збільшенням потенціалу Гіббса.

Сама рівноважна система не може зробити цю роботу проти поверхневого натягу. Необхідну для цього додаткову енергію вносять, вводячи в сталь, що містить кисень, підвищені кількості розкислювачів або переохолоджуючи її. У такій метастабільній системі енергія Гіббса не мінімальна. Її надлишок забезпечує мимовільний зростання флуктуацій, так як зниження енергії від відособленості компонентів в більш стабільних угрупованнях ΔG_1 перекидає витрати ΔG_2 на збільшення поверхні розділу.

1.6 Зародження включень в метастабільній системі

Ухилення системи від рівноваги характеризує величина ΔG в рівнянні (1.6). Для відокремлення включень в сталі ΔG визначається з рівняння [5]

$$\Delta G = RT \left[\sum_{i=1}^k n_i (\ln \Pi_{a_i} - \ln k_i) \right] = \sigma \omega, \quad (1.14)$$

в якому n_i - число молей i -того компонента, відокремлювалися в флуктуації; Π_{a_i} - відношення активностей окислів, відокремлюються в флуктуації, до активностей відповідного розкислювача і кисню в сталі в даних умовах; K_i - константи рівноваги відповідних реакцій, підсумовування ведеться за всіма k - компонентів сталі. Для конкретності подальшого аналізу припустимо, що в залізо-вуглецевий розплав, що містить кисень, ввели комплексний розкислювач у вигляді сплаву **AMS**. Тоді, відволікаючись від присутності сірки, можна записати:

$$\begin{aligned} \Delta G = RT \{ & n_{FeO} [\ln(a_{FeO})/[a_O] - \ln K_{Fe}] + n_{CO} \times \\ & \times [\ln \{a_{CO}\}/([a_C][a_O]) - \ln K_C] + n_{MnO} [\ln(a_{MnO})/([a_{Mn}][a_O]) - \\ & - \ln K_{Mn}] + n_{SiO_2} [\ln(a_{SiO_2})^{1/2}/([a_{Si}]^{1/2}[a_O]) - \ln K_{Si}] + \\ & + n_{Al_2O_3} \cdot [\ln(a_{Al_2O_3})^{1/3}/([a_{Al}]^{2/3}[a_O]) - \ln K_{Al}] \} + \sigma \omega. \end{aligned} \quad (1.15)$$

У цьому рівнянні компоненти, за якими розплав перенасичений, наприклад Mn - O, Si - O, Al - O, характеризують зменшення енергії системи ΔG_1 при формуванні та зростанні флуктуацій [величини і відповідних дужках в рівнянні (1.15) негативні], а компоненти, за якими перенасичення немає (величини в дужках позитивні) і останній доданок, - її збільшення. Складові, що характеризують перенасичення, пропорційні числу молей даного компонента в флуктуації n_i . Так як компоненти розсіяні по всьому її об'єму, то ці складові пропорційні лінійного розміру (для сферичної флуктуації радіусу r) є третьому ступені. Останній член (позитивний) пропорційний r^2 . Тому компенсація витрат енергії на збільшення поверхні розділу можлива тільки починаючи з деякого розміру флуктуації, характерного для даного перенасичення, r_k , званий критичним розміром зародка, можна знайти, прирівнявши нулю приватні похідні ΔG по числу молей кожного компонента:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_{FeO}} = 0; \dots; \frac{\partial (\Delta G)}{\partial n_{Al_2O_3}} = 0 \quad (1.16)$$

Після нескладних перетворень рівняння приймають вигляд: перше (Км - молярний об'єм флуктуації)

$$\begin{aligned} & (n_{FeO} + n_{MnO} + n_{SiO_2} + n_{Al_2O_3})^{\frac{1}{3}} RT \left[\frac{\ln(a_{FeO})}{[a_O]} - \ln K_{Fe} \right] + \left[\frac{32\pi}{3V_m} \right]^{\frac{1}{3}} \sigma V_{FeO} \\ & + \frac{(36\pi)^{\frac{1}{3}} V_m^{\frac{2}{3}} (n_{FeO} + n_{MnO} + n_{SiO_2} + n_{Al_2O_3}) \partial \sigma}{\partial n_{FeO}}, \\ \text{останнє } & (n_{FeO} + n_{MnO} + n_{SiO_2} + n_{Al_2O_3})^{\frac{1}{3}} RT \left[\frac{\ln(a_{Al_2O_3})^{1/3}}{([a_O] \cdot [a_{Al}])^{2/3}} - \ln K_{Al} \right] \\ & + \left[\frac{32\pi}{3V_m} \right]^{\frac{1}{3}} \sigma V_{Al_2O_3} + \frac{(36\pi)^{\frac{1}{3}} V_m^{\frac{2}{3}} (n_{FeO} + n_{MnO} + n_{SiO_2} + n_{Al_2O_3}) \partial \sigma}{\partial n_{Al_2O_3}} \end{aligned} \quad (1.17)$$

Аналогічно виражаться і інші похідні. (1.17)

Системи рівнянь (1.15), (1.17) визначають склад і розміри критичного зародка. Не зупиняючись на кількісних розрахунках, які, хоча і складні, але цілком здійсненні.[18]

Перш за все активність кисню в даній сталі для всіх компонентів однакова, тому величина першого члена в кожній квадратній дужки залежить від активності відповідного розкислювача в металі і активності його оксиду в флуктуації.

Відповідно до рівняння (1.15) при рівному перенасиченні навіть по речовині, що має найбільшу спорідненість до кисню, наявність інших компонентів, за якими розчин перенасичений і які можуть переходити в флуктуації, полегшує їх появу. Іншими словами, відокремлення

багатокомпонентних зародків полегшено в порівнянні з одно- і двокомпонентними. Далі схильність кожного компонента до відокремлення в зародок визначається двома факторами: величиною втрат енергії Гіббса ΔG_1 при його переході в флуктуації, яка тим більше, чим сильніше пересичення за цим компонентом, і його впливом на поверхневу енергію на кордоні флуктуації зі сталлю. Компонент, що викликає більш сильне зниження енергії ΔG_2 , при інших рівних умовах буде відокремлюватися переважно.

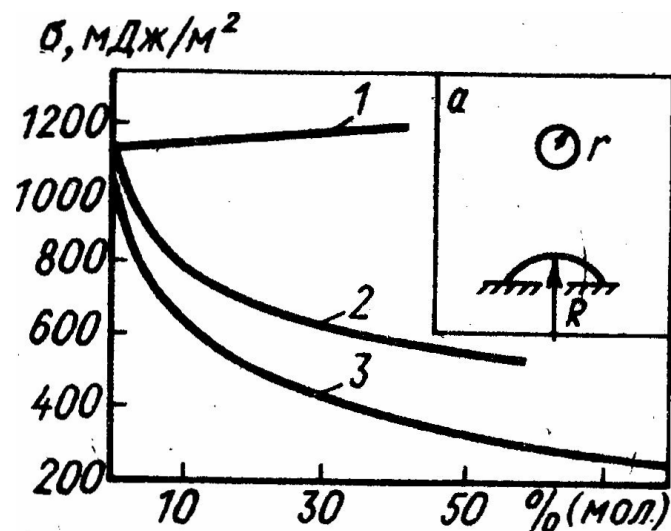
Використовуючи наявні дані по спорідненості різних компонентів до кисню і по їх впливу на міжфазний натяг, можна якісно оцінити схильність до відокремлення. Найбільшою вона буде у того компонента, який, переходячи в флуктуації, викличе найбільше загальне зниження енергії Гіббса. У розглянутому прикладі окис алюмінію виділяється, знижуючи об'ємну енергію системи через зменшення пересичення $\Delta G_1 < 0$. Залізо, володіючи порівняно малим спорідненістю до кисню, вносить невеликий внесок у зміну об'ємної енергії системи в порівнянні з алюмінієм і кремнієм. Однак його оксиди мають право на відокремлення разом з Al_2O_3 , SiO_2 й MnO , так як вони викликають інтенсивне зниження міжфазного натягу а й тим самим полегшують формування і зростання зародків.

Розглядаючи вплив закису заліза на міжфазний натяг (див. рис. 1.1), бачимо, що виділення в комплексний продукт малих кількостей FeO , викликають інтенсивне зниження σ , енергетично виправдано.

Відокремлення FeO в високозалізних флуктуаціях слабо позначається на значеннях σ і починаючи з деяких концентрацій закису заліза далі збагачується нею зародки нової фази не будуть.

При подальшому зростанні включення знижується вплив останнього доданка в рівнянні (1.15) в порівнянні з попередніми і відповідно буде зменшуватися концентрація окислів заліза НВ. Цьому сприяє також більш раннє зняття пересичення киснем заліза [реакція (1.7)] в порівнянні з пересиченням Al і Si по реакціях (1.9) і (1.10). Слідом за закисом заліза з тих же причин почне знижуватися НВ концентрація закису марганцю. Цей

висновок, що відзначався раніше [4] для двокомпонентних зародків, можна поширити на будь-які системи: при формуванні зародків нової фази спочатку переважно відокремлюються в флуктуації компоненти, що викликають найбільше зниження натягу з вихідної фазою, а при подальшому зростанні зародків концентрація капілярно-активних компонентів зменшується.



r - радіус гомогенної флуктуації;

R - радіус відокремлювалися на підкладці флуктуації

Рисунок 1.1 - Вплив Al_2O_3 (1), MnO (2) і FeO (3) на міжфазний натяг заліза з розплавом, що містить, % (по масі), 40 SiO_2 , 40 CaO , 20 Al_2O_3 , при 1550 °C:

З рівнянь (1.14), (1.15) випливають і інші цікаві висновки. Якщо в сталі присутні компоненти, концентрації яких менше рівноважних з киснем, то, не будучи капілярно-активними, вони ускладнюють формування і подальше зростання зародків (величини у відповідних дужках в рівняннях позитивні). Сказане стосується і до інших компонентів, обособлюючимся в флуктуації (сульфідам, нітриду).

Компоненти розплаву, що сприяють зниженню активності продуктів, відокремлюються в флуктуації, полегшують формування зародків, а

сприяють зниженню активності розкислювача і кисню в металі ускладнюють їх відокремлення.

1.7 Зародження на готових поверхнях

Рідка сталь має велике число зважених часток, контактує з футеровкою печі і рідким шлаком. Наявні поверхні розділу зазвичай є активними центрами, на яких можливо відокремлення включень. При рівному обсязі радіус кривизни r гомогенний сферичної флуктуації завжди менше, ніж сформувалися на змочуваній підкладці R (див. Малюнок). Тому на готовій поверхні менше флуктуації досягають критичного розміру і стають зародками.[19]

Зміни потенціалу Гіббса при формуванні зародка на готовій поверхні $\Delta G'$ і в гомогенної фазі ΔG (рівняння (1.15), (1.17)] пов'язані співвідношенням:

$$\Delta G' = \Delta G \cdot \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (1.18)$$

з якого випливає, що поряд з особливостями гомогенного зародкуутворення, розглянуті вище, тут істотно також змочування поверхні θ обособлюючої фази. Чим менше θ , тим більш дрібні флуктуації живучі, а отже, менш істотну роль грають складові, що визначають пересичення в порівнянні з $\text{про } \sigma\omega$.

Оскільки змочування поліпшується з посиленням зчеплення флуктуації з підкладкою, то формування зародків полегшує переважне відокремлення речовин, капілярно-активних на цьому кордоні. У розглянутому вище прикладі на поверхні кристалів окису алюмінію будуть в надлишку у порівнянні з обсягом відокремлюватися флуктуації, збагачені

Al_2O_3 , а не FeO , як при гомогенному зародженню. На кордоні з металом і в цьому випадку буде підвищена концентрація FeO .

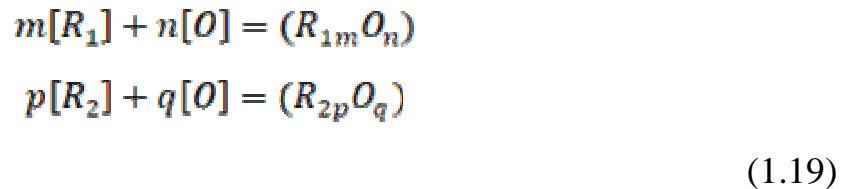
У зв'язку з полегшує дією готових поверхонь і високою концентрацією в сталі суспензії $[(10^6 - 10^8 \text{ 1}/(\text{см}^3 \cdot \text{с})]$ цікава роль гомо- і гетерогенного зародкоутворення. Судячи з результатів дослідів із зародженням парових бульбашок в нефільтрованих рідинах [7], при великих ухилення від рівноваги гомогенне зародкоутворення є визначальним. Зниження пересичень супроводжується зростанням ролі готових поверхонь як центрів зародкоутворення.

1.8 Умови утворення окисних включень на різних стадіях процесу розкислення сталі комплексними сплавами

Комплексне розкислення може мати ряд переваг в порівнянні з розкисленням окремими елементами. Зокрема, виникнення комплексних зародків окисної фази в розплавах заліза внаслідок більш низького міжфазного натягу може відбуватися досить інтенсивно при більш низьких перетинах, що сприяє формуванню великих і повніше видаляються з розплав первинних продуктів розкислення. Підбором складу комплексних розкислюючих сплавів можна регулювати склад окисних включень. У комплексних включень активність оксидів менше одиниці, що дозволяє досягти більш глибокого розкислення металу при однаковому залишковому вмісті в ньому розкислювачів. Комплексні сплави відрізняються більшою легкоплавкістю, а при наявності в них летючих компонентів пружність пара цих компонентів над ними нижче, ніж над чистим легкокипаруючим компонентом. Тому легкокипаруючі добавки зручно вводити у вигляді сплавів, в зв'язку з чим їх часто використовують для одночасного розкислення, часткової десульфурації, легування і модифікування металу. В цілому застосування комплексних сплавів є прогресивним технологічним

прийомом, однак для реалізації переваг комплексного розкислення необхідний правильний підбір композицій сплавів.

З огляду на можливість утворення при комплексному розкисленні зародків окисної фази складного складу, реакції розкислення бінарним сплавом можна записати як



маючи на увазі, що $(R_{1m}O_n)$ і $(R_{2p}O_q)$ утворюють взаємний розчин. Тоді зміна енергії системи внаслідок утворення критичного зародка нової фази змішаного складу можна виразити [1] у вигляді:

$$\Delta G(g_k, z_k) = \frac{4}{27} \cdot \frac{x^3}{[z_k \ln \alpha_1 + (1 - z_k) \ln \alpha_2 - z_k \ln a_1 - (1 - z_k) \ln a_2]^2} \quad (1.20)$$

а для випадку зародження чистих окислів $(R_{1m}O_n)$ або $(R_{2p}O_q)$ це рівняння має вигляд

$$\Delta G(g_k, 1) = \frac{4}{27} \cdot \frac{x_1^3}{\ln^2 \alpha_1} \quad \text{й} \quad \Delta G(g_k, 0) = \frac{4}{27} \cdot \frac{x_2^3}{\ln^2 \alpha_2} \quad (1.21)$$

де g_k - розмір критичного зародка, моль; z_k - склад критичного зародка (молярна частка оксиду $R_{1m}O_n$); α_1 й α_2 - пересичення розплаву відповідно по реакціях (1.19); a_1 й a_2 - активність відповідного оксиду в окисної змішаної фази; x - коефіцієнт міжфазного натягу.

Дослідження різниці (1.20) і (1.21) показало, що ΔG завжди приймає мінімальне значення при $0 < z < 1$, тобто утворення комплексного зародка

завжди енергетично вигідніше. Дослідження залежності z_k від g_k дозволило встановити [1], що зародок на початковій стадії росту збагачений тим оксидом, який знижує міжфазний натяг на кордоні окисна фаза - метал, а склад сформованого включення прагне до межі, що визначається виразом $a_1/a_2 = \alpha_1/\alpha_2$.

Таким чином, незалежно від кінцевого рівноважного складу окисної фази присутність в металі другого розкислювача полегшує зародження окисної фази, причому позитивний вплив другого розкислювача має виявлятися тим більшою мірою, чим вище різниця в величинах міжфазного натягу їх оксидів з розплавом. З огляду на кореляцію між величиною міжфазного натягу окислів з розплавами заліза і розкисною здатністю утворюють їх розкислювачів, можна зробити висновок про більш значне зниження енергетичного бар'єру при зародженні окислів сильних розкислювачів в тому випадку, якщо другий елемент має істотно нижчою розкислювальною здатністю.

Але в якості другого розкислювача можна розглядати і залізо. І так як оксиди заліза мають найменшим міжфазним натягненням з розплавами заліза, то слід зробити висновок про зниження енергетичного бар'єру зародженню продуктів розкислення будь-яким розкислювачем при зростанні вмісту в розплаві кисню. Отже, при введенні будь-якого розкислювача в попередньо не окислений розплав продукти розкислення виділяються при менших перетинах, концентрація стійких центрів нової фази менше, завдяки чому включення мають більше можливості для зростання і за певних умов для видалення з металу. Крім того, в процесі розподілу розкислювачів за обсягом не окислених розплавів значна частина включень зароджується при відносному надлишку кисню, містить тому закис заліза і виділяється в рідкому вигляді. Таким чином, одна з цілей комплексного розкислення - отримання щодо великих рідких продуктів розкислення - найбільш повно досягається при введенні розкислювачів в не окиснений розплав.

З викладених міркувань випливає, що для цього розкислювачі необов'язково вводити у вигляді композицій, так як роль другого компонента комплексних продуктів розкислення може (й вельми ефективно) виконувати закис заліза. Це положення досить переконливо доведено експериментами з багатьма розкислювачами [2], воно узгоджується з відомими результатами експериментів інших дослідників і реалізовано при виплавці, наприклад, маловуглецевої нестаріючої сталі деяких марок [3].

Проте в однакових умовах розкислення застосування правильно підібраних комплексних сплавів дозволяє отримувати комплексні рідкі включення в більшій кількості. Щоб правильно підібрати композиції сплаву, необхідно мати відомості про фазові рівноваги при розкисленні заліза відповідними сплавами і встановити структуру поверхні розчинності кисню в розплавах металу (ПРKM) відповідної системи, По виду цієї поверхні можна зробити висновок про роль кожного з компонентів в процесі розкислення.

Останнім часом запропонована методика розрахунку і побудови ПРKM, виконані розрахунки для ряду систем [4]. Як приклад на рис. 1.2 наведені результати цих розрахунків для системи Fe - Si - Al - Mn - O.

Так як відповідно до правила фаз ПРKM в такій системі неможливо зобразити в тривимірному просторі, на рисунку 1.2 наведені ізотермічні і ізовмістові перетини цієї поверхні.

При аналізі діаграми слід враховувати, що розкислювачем при довільному співвідношенні компонентів в розплаві є лише той елемент, який бере участь в утворенні продуктів розкислення.

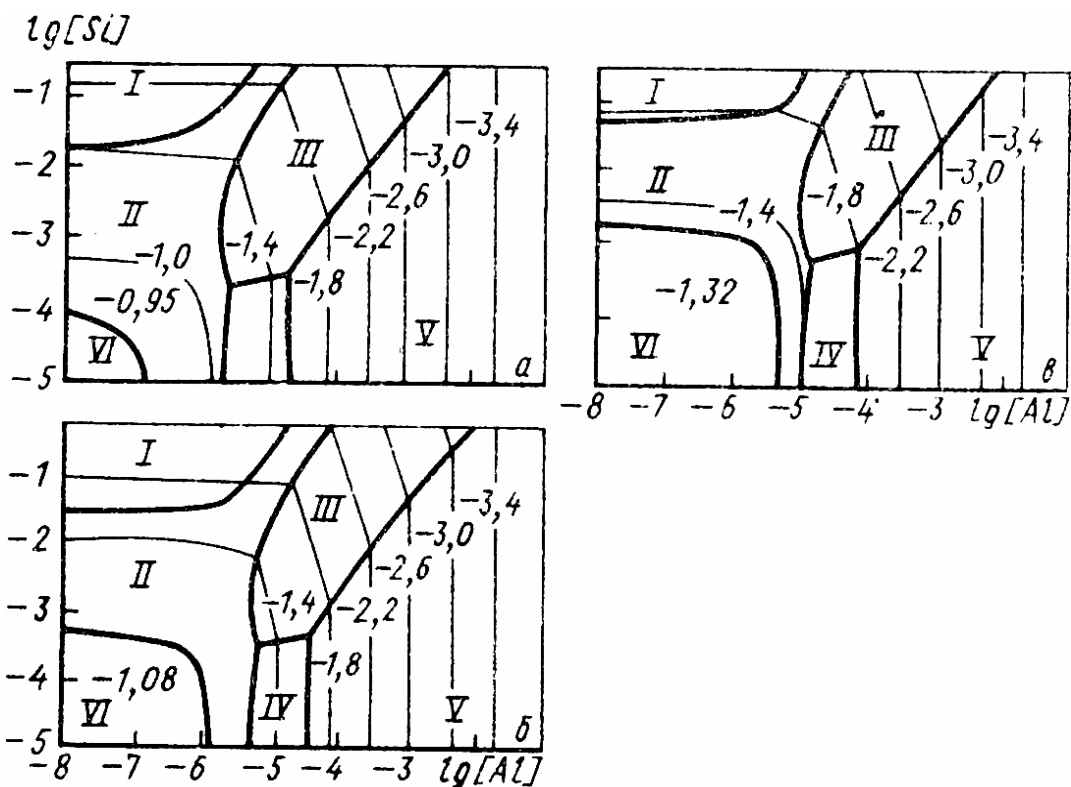


Рисунок 1.2 - Розчинність кисню в металевих розплавах системи Fe - Mn - Si - Al - O при 1600 °С. Концентрація марганцю в розплаві, %: а - 0,3; б - 0,5; в - 1,0. Області рівноважного складу металу з включеннями: I - кремнезему; II - рідкого шлаку; III - муллита; IV - герциніта; V - корунду; VI - розчинів окислів заліза і марганцю (цифри на кривих - $\lg[O]$)

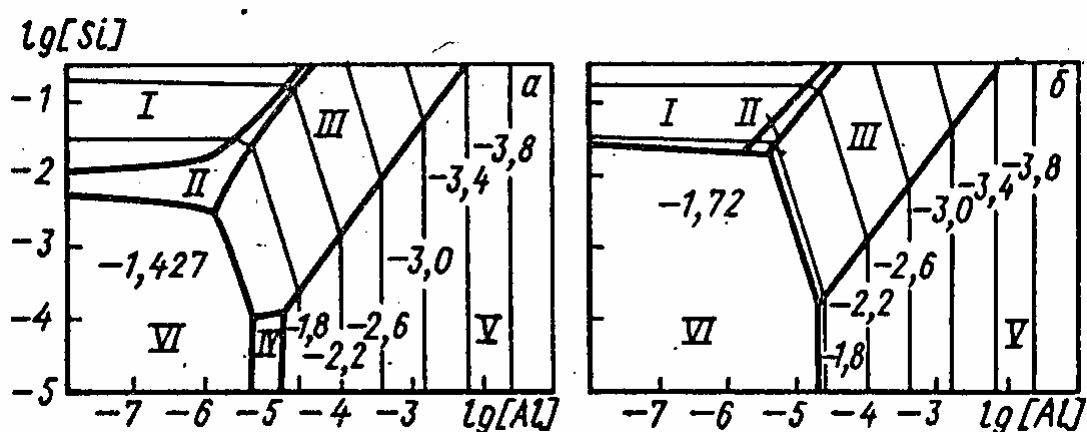


Рисунок 1.3 - Вплив вуглецю на розчинність кисню в металевих розплавах системи Fe - Mn - Si - Al - C - O при 1600 °С і концентрації марганцю 0,3%. Концентрація вуглецю в розплаві, %: а - 0,05; б - 0,1; I - VI - те саме, що на рис. 2.2

В іншому випадку його вплив може позначитися лише на величині коефіцієнтів активності компонентів металевого розплаву. З рисунку 1.2 видно, що збільшення в розплаві концентрації марганцю звужує концентраційну область рівноваги рідких включень з металом, хоча і зрушує її в область більш низьких концентрацій кисню. Значно зменшує можливість утворення рідких комплексних включень завжди присутній в розплаві вуглець (рис. 1.3).

Координати ПРКМ і дані про склад рівноважних з металом фаз можуть бути використані для розрахунку оптимальної витрати сплаву, визначення оптимального співвідношення між його компонентами і виявлення можливого впливу складу вихідного розплаву на це співвідношення.[26]

Ставлячи бажаний склад рівноважних фаз і глибину розкислення можна в залежності від складу вихідного металу скласти рівняння балансу по кожному елементу, визначити витрата кожного компонента сплаву і їх оптимальне співвідношення в сплаві. Так, якщо необхідно, щоб в рівновазі з рідким металом при розкисленні сплавом АМС були рідкі включення, рівняння балансу на 1 т металу матимуть вигляд

$$\frac{1000 [\text{Fe}, \%]}{100 \%} = \frac{y_1 [\text{Fe}, \%]}{100 \%} + \frac{y_2 (\text{FeO}, \%) A_{\text{Fe}}}{100 \% M_{\text{FeO}}};$$

$$\frac{1000 [\text{O}, \%]}{100 \%} = \frac{y_1 [\text{O}, \%]}{100 \%} + \frac{y_2 (\text{FeO}, \%) A_{\text{O}}}{100 \% M_{\text{FeO}}} + \frac{y_2 (\text{MnO}, \%) A_{\text{O}}}{100 \% M_{\text{MnO}}} +$$
(1.22)

$$+ \frac{y_2 (\text{SiO}_2, \%) 2 A_{\text{O}}}{100 \% M_{\text{SiO}_2}} + \frac{y_2 (\text{Al}_2\text{O}_3, \%) 3 A_{\text{O}}}{100 \% M_{\text{Al}_2\text{O}_3}};$$
(1.23)

$$x_{\text{Mn}} = \frac{y_1 [\text{Mn}, \%]}{100 \%} + \frac{y_2 (\text{MnO}, \%) A_{\text{Mn}}}{100 \% M_{\text{MnO}}};$$
(1.24)

$$x_{Si} = \frac{y_1 [Si, \%]}{100 \%} + \frac{y_2 (SiO_2, \%) A_{Si}}{100 \% M_{SiO_2}} ; \quad (1.25)$$

$$x_{Al} = \frac{y_1 [Al, \%]}{100 \%} + \frac{y_2 (Al_2O_3, \%) 2 Al}{100 \% M_{Al_2O_3}} , \quad (1.26)$$

де y_1, y_2 - кількість металевої і оксидної фази після розкислення; x - кількість відповідного розкислювача, введеного на 1 т металу; A та M - атомна і молекулярна маса відповідних компонентів.

При заданих складах металу і оксидної фази визначення величин $y_1, y_2, x_{Mn}, x_{Si}, x_{Al}$ проводиться рішенням п'яти лінійних рівнянь (1.22) - (1.26) з п'ятьма невідомими. У табл. 1 як приклад наведено результати подібних розрахунків для отримання рідких включень, рівноважних з мулітом (рис. 3, точка В).

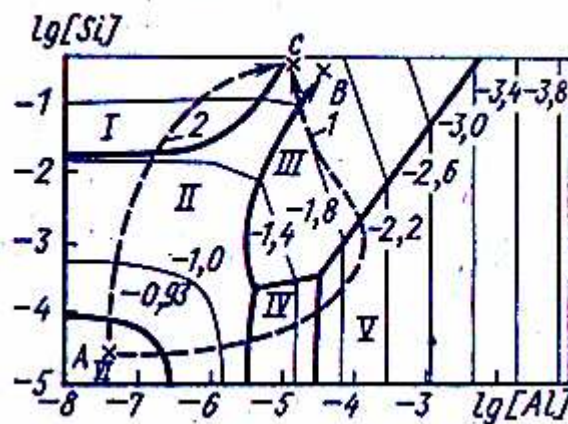
З наведених у табл. 1.1 даних бачимо, що оптимальний склад сплаву залежить від вмісту кисню в вихідному металі, і чим воно нижче, тим відносно меншу кількість сильних розкислювачів необхідно вводити в порівнянні з менш сильними. В цілому кількість введеного сплаву має знижуватися в міру зменшення концентрації кисню в вихідному металі.

З аналізу таблиці 1.1 слід було б зробити висновок про те, що марганець, присутній в сплаві АМС, практично не бере участі в розкисленні і грає роль легуючої добавки. З огляду на, однак, зазначену раніше роль слабких розкислювачів в зародженні центрів нової фази, а також нерівномірний витрата компонентів на стадії розчинення сплаву, цей висновок вимагає більш обережного підходу. Слід зазначити також, що практично весь введений в сплав алюміній витрачається на розкислення.

Описана методика визначення оптимального співвідношення розкислюючих елементів в композиції передбачає рівномірний розподіл всіх складових сплаву за обсягом металу. Однак значна різниця в розкислювальній здатності складових композицій і в їх початковій

концентрації в сплаві призводить до переважного витрачання на початковій стадії сильнішого розкислювача, зміни теоретично розрахованого балансу розкислювачів і виділенню в значній частині об'єму розплаву включень при відмінному від оптимального співвідношення розкислювачів.

Так, при розкисленні сплавом АМС поблизу поверхні контакту розкислюючого сплаву з металом складу *A* внаслідок високої концентрації алюмінію утворюються включення корунду, деяка кількість алюмінію виключається з процесу розподілу, а склад металу може змінюватися, наприклад, по лінії 1 (див. Рис. 1.4). Що володіють більш низькою розкислюючою здатністю і присутні в розкислюючому сплаві в більшій кількості кремній і марганець спочатку витрачаються в меншій мірі, поширюються швидше, внаслідок чого склад металу в переважній частині обсягу розплаву змінюється по лінії 2 (див. Рис. 1.4).



1 - обсягах розплаву, які докладають до поверхні сплаву розкислювача;

2 - в переважній частині обсягу розплаву. Склад металу: *A* - вихідний, *B* - розрахунковий, *C* - фактичний; I - VI - те саме, що на рис. 1.2

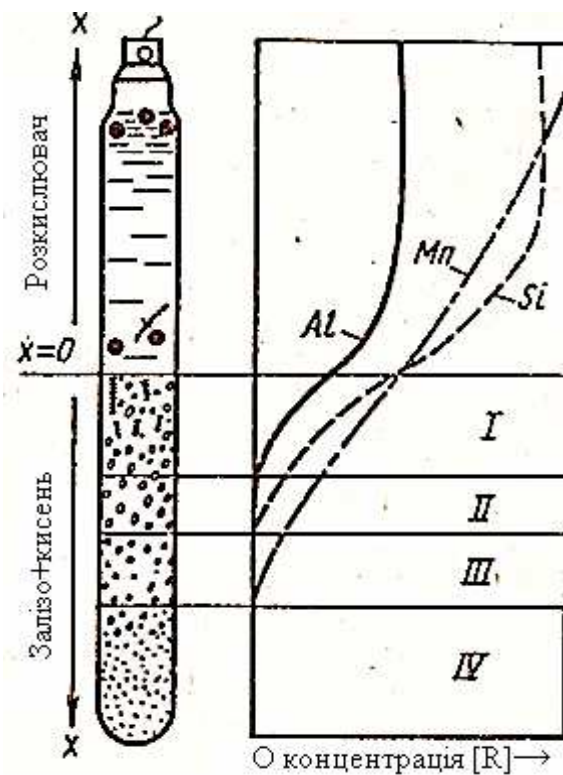
Рисунок 1.4 - Зміна складу металевого розплаву при комплексному розкисленні

Таблиця 1.1 - Результат розрахунку 1 т розплавів заліза сплавом АМС

О,%, в вихідно му металі	Оптимальний склад сплаву, %			Витрата сплаву, кг	Баланс марганцю			Баланс Кремнію			Баланс алюмінію		
	Mn	Si	Al		Витрата, кг	Засвоєння металом, кг	Перехід в включення, кг/%	Витрата, кг	Засвоєння металом, кг	Перехід в включення, кг/%	Витрат а, кг	Засвоєння металом, кг,10 ⁴ /%	Перехід в включення кг/%
0,21	40,62	56,24	3,14	7,47	3,037	3,011/99,13	0,0262/0,87	4,20	2,641/62,83	1,563/37,17	0,2343	3,7/0,16	0,2339/99,84
0,18	42,11	55,12	2,76	7,20	3,034	3,0117/99,26	0,0223/0,74	3,97	2,642/66,53	1,329/33,47	0,1993	3,7/0,18	0,1989/99,82
0,15	43,71	53,91	2,37	6,93	3,031	3,0126/99,39	0,0184/0,61	3,74	2,643/70,69	1,095/29,31	0,1643	3,7/0,23	0,1639/99,77
0,1	46,68	51,68	1,64	6,48	3,026	3,0142/99,61	0,0119/0,39	3,35	2,644/78,92	0,706/21,18	0,106	3,7/0,35	0,105/99,65
0,05	50,09	49,11	0,79	6,03	3,021	3,0157/99,82	0,005/0,18	2,96	2,646/89,31	0,317/10,69	0,048	3,7/0,79	0,047/99,21
0,02	52,3	47,38	0,23	5,76	3,018	3,0166/99,95	0,001/0,05	2,73	2,647/96,95	0,083/3,05	0,013	3,7/2,93	0,012/97,07

В результаті цього складу металу після розкислення замість розрахункової точки В відповідає певній точці С, комплексне розкислення в значній частині об'єму розплаву за характером процесів, що протікають, наближається до послідовного розкислення, а в металі більш-менш тривалий час зберігаються утворилися в процесі розподілу розкислювачів нерівноважні з цим складом включення від шлакових до корунду.

Це наочно підтверджується результатами дифузійного розкислення заліза сплавом АМС в капілярі (рис. 1.5).



I - корунд + комплексні включення; II - залізомарганцеві силікати; III - тверді розчини FeO -MnO; IV - вюстит FeO

Рисунок 1.5 - Схема зміни співвідношення розкислювачів і утворення продуктів розкислення різного складу в локальних обсягах розплаву заліза при дифузійному розкисленні його сплавом АМС

Експериментально побудовані криві розподілу елементів-розкислювачів і результати вивчення складу окисної фази не залишають

сумнівів в тому, що вже на відстані 2 - 5 мм від поверхні сплаву протікає, по суті, послідовне розкислення металу елементами зі зростаючою розкислювальною здатністю - марганцем, кремнієм і алюмінієм.

Найбільш сприятливі умови для формування окисної фази бажаного складу реалізуються при охолодженні розплаву, що містить компоненти в необхідному співвідношенні. При досить повільному зниженні температури склад які виникають вторинних включень може однозначно визначатися відповідною діаграмою розчинності кисню, тому він найбільш точно відповідає теоретичному розрахунку і піддається управлінню.

Виділяються при затвердінні металу кристалізаційні (третинні) включення формуються в двофазній зоні, тому їх склад визначається не загальним складом розплаву, а змістом елементів-розкислювачів у фронті кристалізації. Розкислювачі мають різну граничну розчинність в рідкому і твердому залізі, причому у елементів з високою розкислювальною здатністю розчинність в твердому залізі, як правило, мала. Тому в процесі кристалізації існувало в розплаві співвідношення концентрації розкислювачів порушується, у фронті кристалізації накопичується надлишок сильних розкислювачів і третинні включення збагачені оксидами цих розкислювачів.

На підтвердження можна навести добре відомі дані про те, що, незважаючи на вміст в сталі більшості марок як мінімум трьох розкислювачів: марганцю, кремнію та алюмінію, включення в готовому металі, в тому числі, безсумнівно, ендогенного походження, утворені переважно корундом, шпінелями і алюмінатами кальцію, хоча магнієм і кальцієм метал не розкислюють.

Поява магнію і кальцію в складі включень добре ілюструється експериментами по переплаву у вакуумній дуговій печі технічного заліза, розкисленого тільки одним розкислювачем - алюмінієм або кремнієм - на різних етапах виплавки вихідного металу: в печі з подальшим проведенням відновного періоду, в печі перед зливом в ківш або в ковші (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 - Зміна природи окисних включень в результаті дугового переплаву заліза, розкисленого одним розкислювачем, в атмосфері аргону(13,3 Па) або в вакуумі (0,133Па)

Технологія розкислення й переплав	Розкислення	
	Al	Si
В печі з коротким відновним періодом без переплаву	Корунд, темні глобули	Силікатне скло, муліт, корунд
В аргоні	Корунд, β-глинозем, глобули с чорним ядром	Силікатне скло, корунд, шпінель, β-глинозем
В вакуумі	так само	так само
Без відновного періоду без переплаву	Корунд, силікатне скло, муліт, глобули с чорним ядром	кремнієве скло, α-кристобаліт
В аргоні	Корунд, силікатне скло, муліт, β-глинозем, глобули с чорним ядром	Силікатне скло, кремнієве скло, корунд
В вакуумі	Корунд, силікатне скло, β-глинозем, глобули с чорним ядром	Силікатне скло, α-кристобаліт, корунд
В ковші без переплаву	Корунд, Силікатне скло, темні глобули	Кварцове скло
В аргоні	Корунд, Силікатне скло, глобули с чорним ядром	Кварцове скло, Корунд
В вакуумі	Корунд, глобули с чорним ядром	Силікатне скло, Корунд

Звертає увагу факт, що після переплавки в вакуумній дуговій печі при відсутності нових джерел забруднення в складі окисних включень з'явилися кальцій і магній. Їх поява вдалося виключити лише пізньої присадкою

алюмінію в ківш. Це може бути пояснено тим, що кальцій і магній в незначній кількості відновлювалися алюмінієм з циклу і футерування, а при затвердінні переплавленого металу в умовах спрямованого росту кристалів накопичувалися у фронті кристалізації і внаслідок великого спорідненості до кисню брали участь у формуванні теоретичних включень. Подібна поведінка, хоча може бути і в менш яскраво вираженій формі, характерно і для алюмінію. Про це, зокрема, може свідчити докорінна зміна складу кисневих включень після електрошлакової переплавки під глиноземвмісним флюсом АНФ-6 м'якого заліза, розкисленого одним кремнієм, коли замість силікатних глобул в вихідному металі після переплавки виявилися практично тільки включення корунду [5], а в металі з'явився розчинений алюміній.[13]

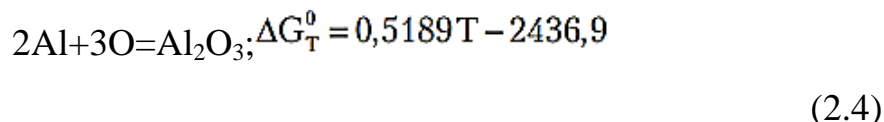
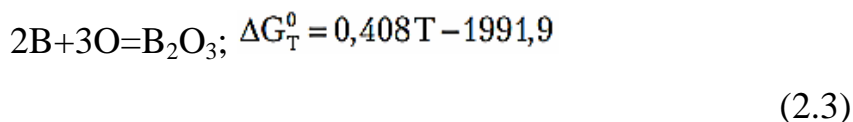
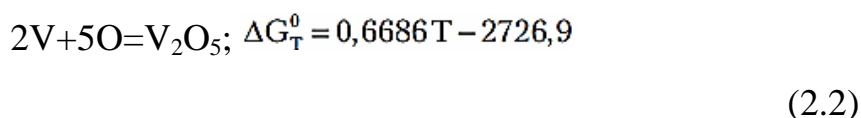
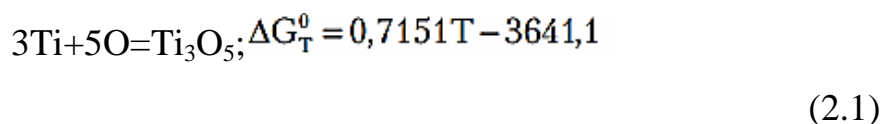
Отже, з точки зору формування продуктів розкислення бажаних складу і розмірів використання комплексних сплавів краще послідовного введення розкислювачів. Запропонований метод розрахунку дозволяє визначити найбільш доцільний склад композицій і оптимальний витрата сплаву, проте в повній мірі переваги комплексного розкислення можна реалізувати лише на стадії охолодження комплексного розкисленого розплаву, тобто на стадії формування вторинних включень. Використання цих переваг в момент присадки розкислюючого сплаву в кисневмісний розплав сталі, тобто на стадії формування первинних включень, перешкоджають неконтрольовані процеси нерівномірного розподілу і витрачання складових композиції, а на стадії кристалізації і виділення кристалізаційних (теоретичних) включень - ліквідаційні процеси. Враховуючи кількісне співвідношення між первинними, вторинними і третинними включеннями [6], а також можливість утворення складних оксидів при введенні окремих розкислювачів в попередньо не розкислений розплав, доцільність виготовлення комплексних сплавів, складених з компонентів з принципово різняться розкисними здібностями і схильностями до ліквідації, слід поставити під сумнів, якщо воно має на меті лише отримання складних продуктів розкислення.

2 ПРАКТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ КОМПЛЕКСНИХ СПЛАВІВ НА СТАЛІ

2.1 Про ефективність комплексного розкислення сталі

Виконані дослідження стосуються отримання високоякісної нержавіючої сталі. Очищення металу від неметалевих включень є однією з ключових завдань при виробництві корозійностійких сталей. Найбільш ефективним, з точки зору зменшення шкідливого впливу неметалевих включень на якісні характеристики сталі, в даний час є фізико-хімічний спосіб. В його основі лежить перетворення небажаних неметалевих включень за допомогою розкислення і модифікації в комплексні сполуки правильної форми, здатні не тільки відносно легко втечуть з металу, а й залишаючись в ньому, не чинять критичного впливу на якість металу.

При аналізі термодинамічної потенціалу утворення окислів наведеного ряду металів, найкращі показники виявилися у титану, ванадію, алюмінію і бору, які утворюють відповідні оксиди, реакції (2.1) - (2.4) [1].



Кілька відрізняються термодинамічні характеристики розкислення металевими добавками характеризуються відмінністю методик фізико-хімічних досліджень. В даний час в практиці проведення розкислення

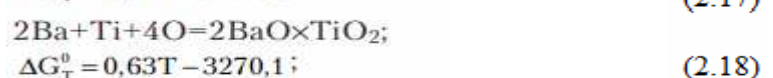
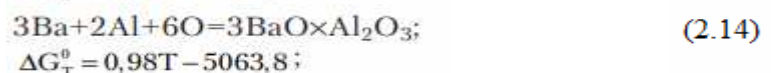
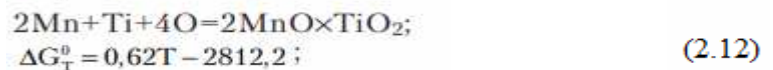
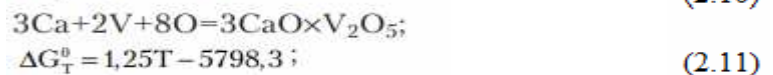
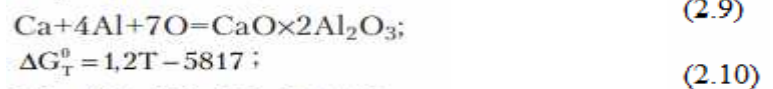
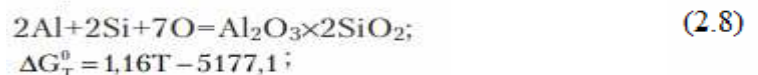
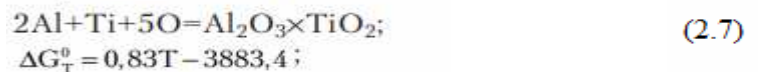
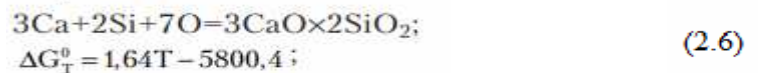
розплаву заліза широко використовується застосування комплексних розкислювачів - поєднання двох і більше металевих добавок [4].

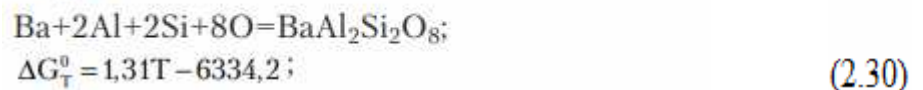
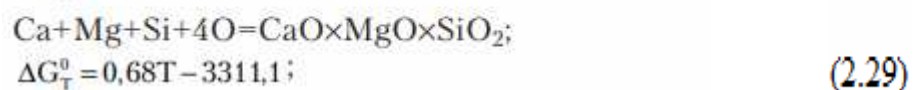
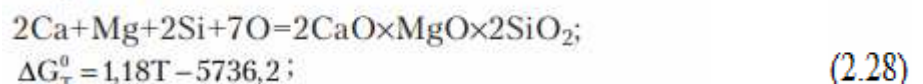
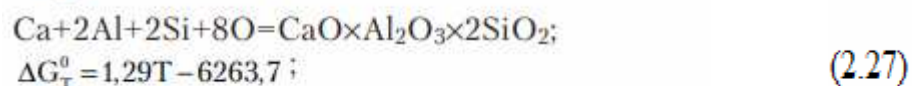
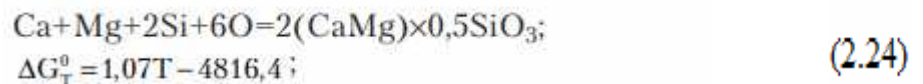
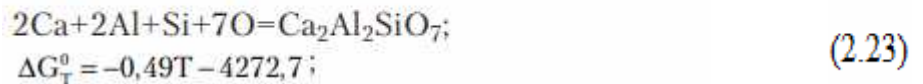
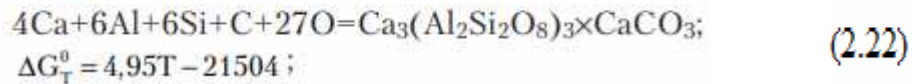
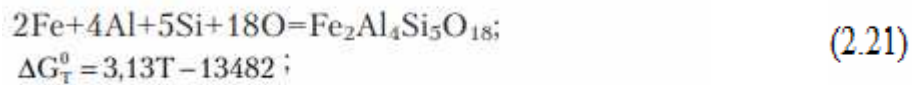
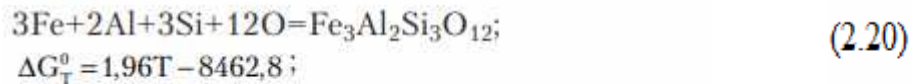
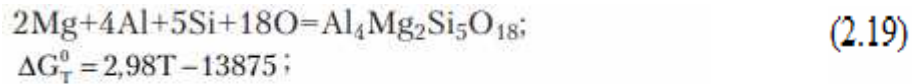
Метою цих досліджень було проведення термодинамічного аналізу процесу комплексного розкислення нержавіючої сталі в діапазоні температур від 1500 до 2500 К.

Останнім часом широкого поширення набули процеси із застосуванням технології комплексного розкислення розплаву [5]. Технологія комплексного розкислення передбачає послідовне проведення розкислення розплаву двома і більше розкислювачами [4, 6, 7].

Для виконання фізико-хімічного аналізу використовували поєднання металевих добавок, виходячи з встановленого в роботі ряду розкислювальної здатності: Ti, V, Al, B, Cr, Zr, Mn, Si, Ca, Be, Mg, а також і інших сполучень.

Наступним етапом дослідження було використання комплексних розкислювачів, складених з трьох і більше елементів. Були обрані угруповання елементів, представлені реакціями (2.19) ... (2.30).





З результатів розрахунку зміни потенціалу Гіббса видно, що найбільшою ефективністю володіє комплекс на основі алюмінію і кремнію з такими металами, як магній, залізо і кальцій. Найбільша ефективність виявлена при створенні комплексу на основі алюмінію і кремнію з кальцієм і вуглецем, реакція (2.22). Однак такий комплекс може створювати умови для легування сталі вуглецем, що призведе до погіршення її якості.

Пояснення отриманих результатів можна викласти наступною моделлю. При подачі в розплав, в якості першого, слабшого металевого розкислювача з ряду спорідненості до кисню відбувається взаємодія з розчиненим у розплаві киснем і утворення

Для оптимізації технології розкислення сталі доцільно використовувати комплексні розкислювачі на основі комбінацій металів з

ряду спорідненості їх до кисню. При цьому слід враховувати концентраційні залежності настання рівноваги реакцій взаємодії між металом-розкислювачем і розчиненим у розплаві киснем.

2.2 Комплексне розкислення сталі алюмінієм і кальцієм

Аналіз останніх досліджень. Стосовно таких Розкислювачів як алюміній і кальцій, комплексне розкислення може також розглядатися як зміну НВ з глинозему кальцієм.

Використання сильних розкислювачів, таких як алюміній і кальцій, є ефективним для зниження вмісту кисню в сталі. Комплексне розкислення алюмінієм і кальцієм розглядається як більш ефективне, і деякі дослідники провели вивчення комплексного розкислення [1, 2, 3]. Однак експериментальні дані не знаходяться в повній відповідності з термодинамічними розрахунками, оскільки термодинамічні дані по рівновазі розкислення кальцієм в рідкому залозі, є недостатньо надійними. Нещодавно рівновагу розкислення алюмінієм і кальцієм було розглянуто японськими вченими [3].

Розкислення рідкого заліза алюмінієм і кальцієм виражаються наступними рівняннями:



Константи рівноваги для реакцій (2.31) і (2.32) K_1 і K_2 мають таке значення:

$$\lg K_{(1)} = \lg \left(\frac{a_{Al}^2 \cdot a_O^3}{a_{Al_2O_3}} \right) = 11,62 - 45300/T \quad (2.33)$$

$$\lg K_{(2)} = \lg \left(\frac{a_{Ca} \cdot a_O}{a_{CaO}} \right) = -3,29 - 7220/T \quad (2.34)$$

де a_{Al} , a_{Ca} , a_O - активності алюмінію і кальцію в рідкому залізі, щодо розбавлених розчинів, а активності Al_2O_3 і CaO щодо чистих твердих, відповідно, і T - абсолютна температура (K).

Активності алюмінію, кальцію і кисню в рідкому залізі відповідно рівні:

$$a_{Al} = f_{Al} [\%Al] \quad (2.35)$$

$$a_{Ca} = f_{Ca} [\%Ca] \quad (2.36)$$

$$a_O = f_O [\%O] \quad (2.37)$$

Коефіцієнт активності елемента i щодо розведеного розчину f_i дорівнює:

$$\lg f_i = \sum e_i^j [\%i] \quad (2.38)$$

де e_i^j - позначає параметр взаємодії першого порядку від j по i .

Величини параметрів взаємодії використовуються в цій наведені в таблиці 2.1.

Параметри взаємодії між алюмінієм, кальцієм і киснем відрізняються один від одного за літературними даними. У цій статті використані величини,

опубліковані в роботі [3] тому що вони можуть надійно пояснювати експериментальні результати окремих досліджень термодинаміки розкислення алюмінієм і кальцієм в широкому інтервалі концентрацій, і розглядаються як одні з найбільш надійних даних в даний час. Комплексне рівновагу розкислення алюмінієм і кальцієм розраховане при температурі 1873К шляхом вирішення рівнянь (2.31, 2.32) одночасно з використанням рівнянь (2.33, 2.34), через рівняння (2.38) і активності Al_2O_3 і CaO в системі $CaO - Al_2O_3$. У разі рівноваги з алюмінатами кальцію $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA), $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (CA_2) або $CaO \cdot 6Al_2O_3$ (CA_6), активності Al_2O_3 і CaO визначали з стандартної енергії Гіббса утворення цих оксидів (табл 2.2).

Таблиця 2.1 - Параметри взаємодії для системи Fe-Al-Ca-O при 1873 К

i	j	e_i
Al	Al	0,0430
	Ca	- 0,047
	O	- 1,98
O	Al	- 1,17
	Ca	- 313

Таблиця 2.2 - Активності Al_2O_3 і CaO в співіснують твердих фазах

Рівноважні фази	$a_{Al_2O_3}$	a_{CaO}
$Al_2O_3(ТВ) + CaO \cdot 6Al_2O_3$	1	$3,28 \times 10^{-3}$
$CaO \cdot 6Al_2O_3 + CaO \cdot 2Al_2O_3$	0,811	0,0115
$CaO \cdot 2Al_2O_3 + CaO \cdot Al_2O_3$	0,30	0,084

Залежність між змістами алюмінію, кальцію і кисню розраховували в такий спосіб.

1. Активності Al_2O_3 і CaO визначаються відповідно до системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (табл. 2.2).

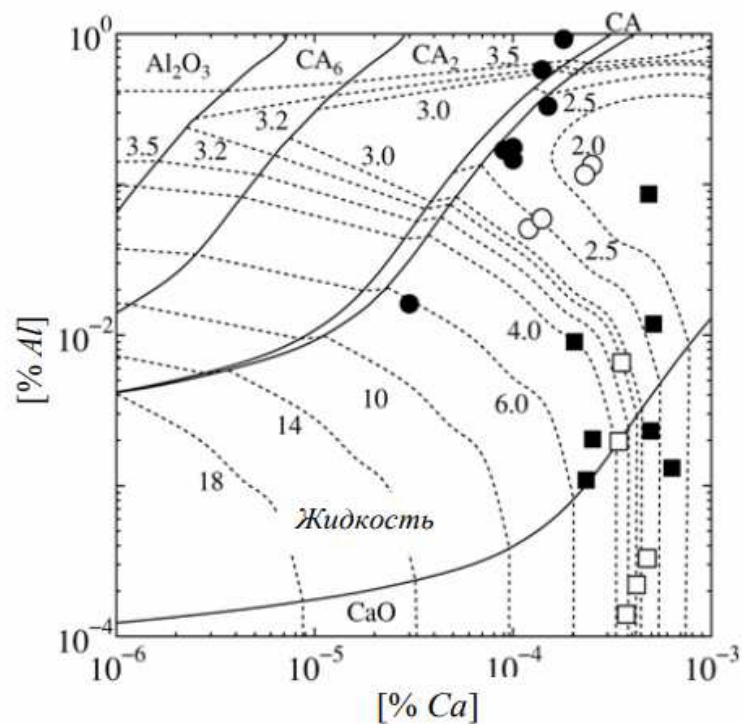
2. Допускаючи довільний вміст кисню в рідкому залізі, співвідношення між змістами алюмінію і кальцію, яке задовольняє рівняння (1) підраховано з рівнянь (2.33, 2.35, 2.37, 2.38).

3. Аналогічно, залежність між змістами алюмінію і кальцію, які задовольняють рівняння (2.32) підраховували з використанням рівнянь (2.34, 2.36, 2.37, 2.38).

4. Состав рідкого заліза в рівновазі з відповідною композицією системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ визначали з перетину залежності між змістами алюмінію і кальцію, визначеного в п.п. 2 і 3.

5. Розрахунок пунктах 2 і 4 повторювали при вмісті кисню в межах від 10-5 і до 10-2%.

Шляхом повторення зазначених вище розрахунків для всіх композицій системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, була побудована фазова діаграма комплексного рівноваги розкислення алюмінієм і кальцієм (рис 2.1).

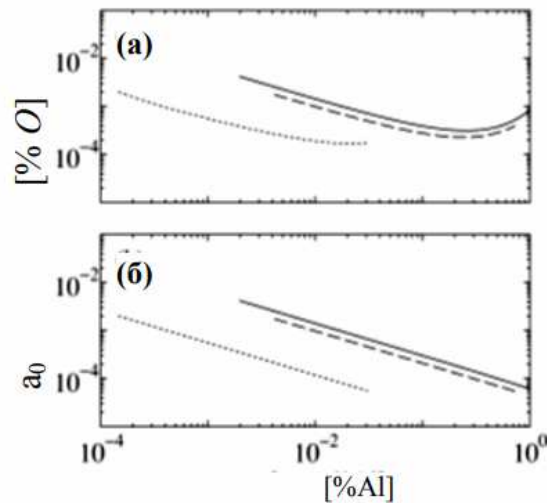


..... - [O], ppm .;

●, ■, □ - експериментальні дані

Рисунок 2.1 - Комплексна рівновага розкислення рідкого заліза алюмінієм і кальцієм при 1873К

Аналіз діаграми показує, що послідовне розкислення рідкого заліза алюмінієм (з отриманням в металі концентрації алюмінію 0,04%) і кальцій (вміст кальцію 0,002-0,003%) призводить до трансформації включень корунду в рідкі алюмінати кальцію. Таким чином, розкислення сталі алюмінієм і кальцієм дозволяє отримати благо приємні за формою НВ, не деформуються при прокатці. При розкисленні сталі алюмінієм і кальцієм необхідно виконувати ряд умов. Так, для отримання алюмінатних НВ в рідкому вигляді при температурі сталі 1580-1620оС, ставлення $Ca / Al_{окс}$ має перебувати в межах 0,8-1,6. Підвищений вміст залишкового алюмінію в сталі небажано, тому що збільшує вміст Al_2O_3 в алюмінат. Оптимальний вміст CaO в алюмінат становить 40-60%. Вміст CaO в НВ зростає зі збільшенням кількості введеного кальцію.



----- $CaO - (CaO \cdot Al_2O_3)_{нас}$,

..... .. - $CaO_{нас} - Al_2O_3$ (комплексне розкислення Al і Ca)

Рисунок 2.2 - Вплив алюмінію на утримання і активність кисню при різних умовах розкислення при 1873К - $a_{Al_2O_3} = 1$ (розкислення одним алюмінієм)

При 1600 °С і концентрації алюмінію 0,03-0,04%, вміст CaO на рівні 40% досягається при відносно $Ca / Al = 0,05-0,06$, а при 50% CaO це

відношення становить 0,11-0,14 . Обробка металу кальцієм помітно підвищує розкислювальну здатність алюмінію.

Були також проведені розрахунки залежності вмісту кисню та активності кисню від змісту алюмінію для комплексного розкислення алюмінієм і кальцієм в умовах рівноваги з насиченим $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ або CaO шлаком (рис 2.2).

Відповідні розрахунки були проведені і для умов розкислення одним алюмінієм. Проведені розрахунки показали, що в разі комплексного розкислення сталі алюмінієм і кальцієм вміст кисню і активність кисню нижче, ніж при розкисленні одним алюмінієм. Таким чином, можна розраховувати, що в разі комплексного розкислення (при одному і тому ж вмісті залишкового алюмінію) в сталі буде менше неметалічних включень.

ВИСНОВКИ

1. Для всіх композицій системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ побудована фазова діаграма комплексного рівноваги розкислення рідкого заліза алюмінієм і кальцієм при температурі 1600°C .

2. Послідовне розкислення рідкого заліза алюмінієм (з отриманням в металі концентрації алюмінію 0,04%) і кальцій (вміст кальцію 0,002 - 0,003%) призводить до трансформації включень корунду в рідкі алюмінати кальцію.

3. Для отримання алюмінатних НВ в рідкому вигляді при температурі сталі $1580 - 1620^\circ\text{C}$, ставлення $\text{Ca} / \text{Al}_{\text{окс}}$ має перебувати в межах 0,8 - 1,6. Підвищений вміст залишкового алюмінію в сталі небажано, тому що збільшує вміст Al_2O_3 в алюмінат. Оптимальний вміст CaO в алюмінат становить 40-60-%.

4. У разі комплексного розкислення сталі алюмінієм і кальцієм вміст кисню і активність кисню нижче, ніж при розкисленні одним алюмінієм.

2.3 Підвищення ефективності комплексного розкислення сталі

Управління металургійними процесами в чорній і кольоровій металургії дуже складне завдання, для вирішення якої необхідно як дослідження фізико-хімічних і енергетичних процесів, що протікають в системі, так і формалізація їх з метою отримання математичного опису та подальшої оптимізації. Не виключенням в контексті цього є і технологічний процес одержання сталі. Значна частина корозійностійких сталей проводиться в дугових печах методом переплавки відходів із застосуванням кисню. Дана технологія включає плавлення шихти, що містить відходи корозійностійких сталей, видалення вуглецю високохромистого розплаву продуванням киснем через подову фурму, розкислення металу і шлаку кремневмісними розкислювачами, проплавлення ферохрому і заключне рафінування металеві ванни.

Незважаючи на численні дослідження, які значною мірою вичерпали можливості вдосконалення загальноприйнятою технологією виробництва низьковуглецевих корозійностійких сталей в дугових печах, витрата дорогого низьковуглецевого і без вуглецевого ферохрому залишається високим [6-7].

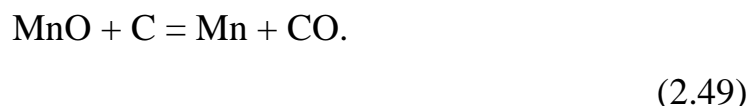
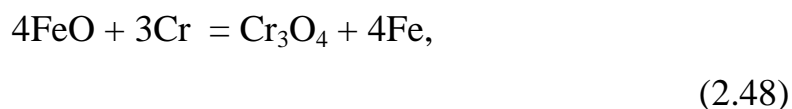
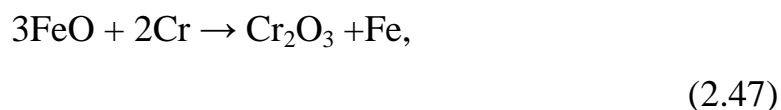
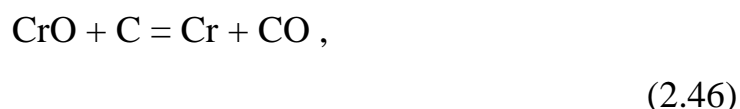
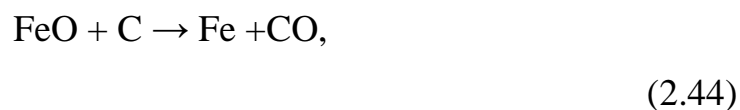
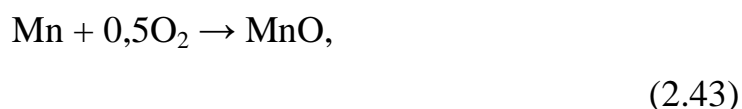
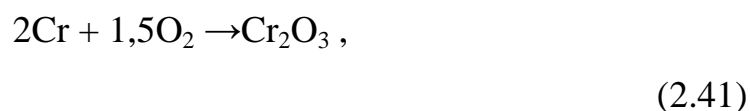
У таких технологічних схемах підвищена витрата матеріалів, розкислювачів, флюсів, електроенергії і електродів.

Метою проведених досліджень була встановлення енергетичних характеристик початкового етапу переробки металевого скрапу. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні завдання:

- 1) виконати фізико-хімічний аналіз умов видалення вуглецю сталі при проведенні плавки в конверторі;
- 2) визначити ефективність механізму окислення вуглецю і розкислення сталі.

Газокисневі рафінування проводилося в реакторі, обладнаному трьома донними фурмами. У перший період продувки проводиться видалення вуглецю розплаву. При цьому в процесі донної продувки високохромистого

розплаву киснем відбувається спільне окислення вуглецю і легуючих компонентів, а також окислення вуглецю за рахунок вторинних реакцій.

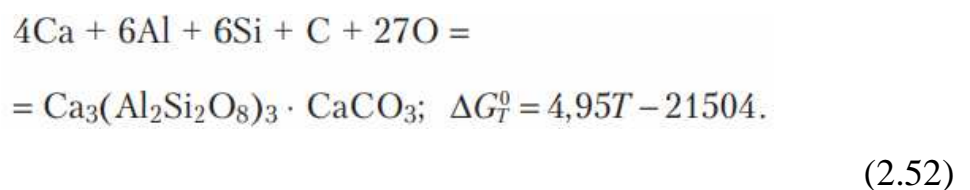
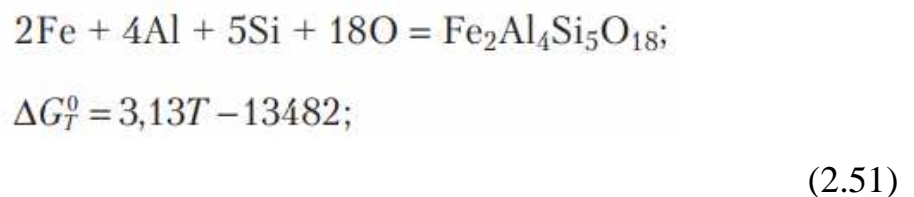
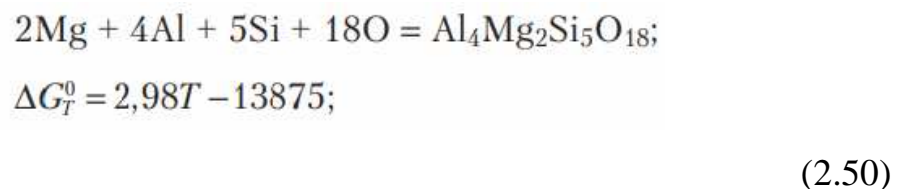


Фізико-хімічний аналіз наведених реакцій показав, що вторинні реакції окислення вуглецю є кращими. Як показали розрахунки, енергетично більш вигідно на першому етапі здійснюється процес окислення легуючих

компонентів. Наступним етапом відбувається інтенсивне вуглетермічним відновлення оксидів з видалення вуглецю розплаву сталі.

Ефективність наступного етапу обробки - розкислення сталі розглядалася з застосуванням технології комплексного розкислення розплаву. Технологія комплексного розкислення передбачає послідовне проведення розкислення розплаву двома і більше розкислювачами [11-13].

Для виконання фізико-хімічного аналізу використовували поєднання металевих добавок, виходячи з встановленого в роботі [14] ряду розкислювальної здатності: Ti, V, Al, B, Cr, Zr, Mn, Si, Ca, Be, Mg, а також і інших сполучень. При цьому простежується відмінна риса підвищення ефективності комплексу на основі металу з більш слабким спорідненістю до кисню з металів з більш сильним спорідненістю до кисню з ряду спорідненості.



На підставі аналізу результатів розрахунку зміни потенціалу Гіббса було встановлено, що досить високою ефективною комплекс на основі алюмінію і кремнію з такими металами, як магній, залізо і кальцій. Виходячи з даних розрахунків також видно, що найбільша ефективність виявлена при створенні комплексу на основі алюмінію і кремнію з кальцієм і вуглецем,

реакція (2.52). Однак такий комплекс може створювати умови для легування сталі вуглецем, що призведе до погіршення її якості.

Пояснення отриманих результатів можна викласти наступною моделлю. При подачі в розплав, в якості першого, слабшого металевого розкислювача з ряду спорідненості до кисню відбувається взаємодія з розчиненим у розплаві киснем і утворення відповідного оксиду. Реакція проходить до встановлення рівноваги, після чого метал розкислювач стає легуючим елементом в розплаві. Тому порція першого металу- розкислювача повинна розраховуватися з умови настання рівноважного стану. Наступна порція другого металу- розкислювача також доходить до рівноважного стану, після чого надлишок другого металу- розкислювача також стає легуючим елементом. Але при цьому відбувається більш інтенсивне розкислення розплаву з висновком окислів на поверхню розплаву у вигляді шлаку. Використання третього і четвертого металів в комплексному розкисленні, на основі запропонованої моделі, підвищує ефективність процесу розкислення, поліпшується кінетика розкислення і знижується кількість неметалічних включень.

Висновки: фізико-хімічний аналіз видалення вуглецю сталі показав, що вторинні реакції окислення вуглецю є кращими. Енергетично вигідніше на першому етапі проводити процес окислення легуючих компонентів, а на наступному - вуглетермічним відновлення оксидів з видалення вуглецю розплаву сталі. Для оптимізації технології розкислення сталі доцільно використовувати комплексні розкислювачі на основі комбінацій металів з ряду спорідненості їх до кисню. При цьому слід враховувати концентраційні залежності настання рівноваги реакцій взаємодії між металом-розкислювачем і розчиненим у розплаві киснем.

2.4 Синергійний ефект використання комплексних розкислювачів сталі

Зростаючі вимоги до якості сталі підсилюють увагу до процесів розкислення металу, яке є заключною операцією перед розливанням і в значній мірі визначає властивості готового металу. Зміст продуктів розкислення (неметалічних включень) впливає на основні технологічні властивості готової сталі: пластичність, зварюваність, оброблюваність, поріг холодоламкості, схильність до старіння і т.п. Основним завданням розкислення є управління поведінкою і регулюванням змісту неметалічних включень. Зниження вмісту газів в сталі забезпечує зменшення вмісту і розміру неметалічних включень, які можуть грати роль концентраторів напружень в структурі металу і бути причиною втомного руйнування сталі. Ступінь зниження вмісту кисню в розчині заліза залежить від розкислювальної здатності в ведення в метал елемента. Вона оцінюється вмістом кисню, рівноважному з певною концентрацією розкислювача при заданій температурі. Такі дані отримують при проведенні теоретичного аналізу реакцій розкислення сталі елементами- розкислювачами.[14]

2.5 Термодинамічний аналіз розкислення

Кисень в рідкій сталі знаходиться в вигляді розчину і у вигляді оксидних неметалічних включень. Температурна залежність розчинності кисню в чистому рідкому залізі виражається рівнянням [1]:

$$\log\%[\text{O}]_{\max} = - 6380/T + 2,765. \quad (2.53)$$

При температурі плавлення в чистому залізі в подвійній системі Fe-O розчиняється 0,166% кисню за масою.

Реакцію взаємодії кисню з елементом розкислювачем в рідкому залізі в загальному вигляді можна представити рівнянням:



Співвідношення між рівноважним вмістом [O] і [R] визначається константою рівноваги реакції, яка при відсутності розчинності утворюється оксиду в рідкому залізі визначається рівнянням:

$$K = a_R^y \cdot a_O^x = f_R^y \cdot [\%R]^y \cdot f_O^x \cdot [\%O]^x, \quad (2.55)$$

де: f_R^y й f_O^x - коефіцієнти активності.

При розкисленні концентрації елемента- розкислювача [R] і кисню [O] невеликі. Можна прийняти $a_R \sim [R]$ і $a_O \sim [O]$, а при утворенні в результаті реакції чистого оксиду його активність дорівнює 1. Значення твору рівноважних концентрацій розкислювача і кисню використані для порівняння розкислювальної здатності вуглецю, кремнію і марганцю в чистому залізі. При проведенні термодинамічних розрахунків використані вирази, наведені в [2 ÷ 3]. Результати розрахунків рівноважного вмісту кисню в чистому залізі наведені на рис. 3.3

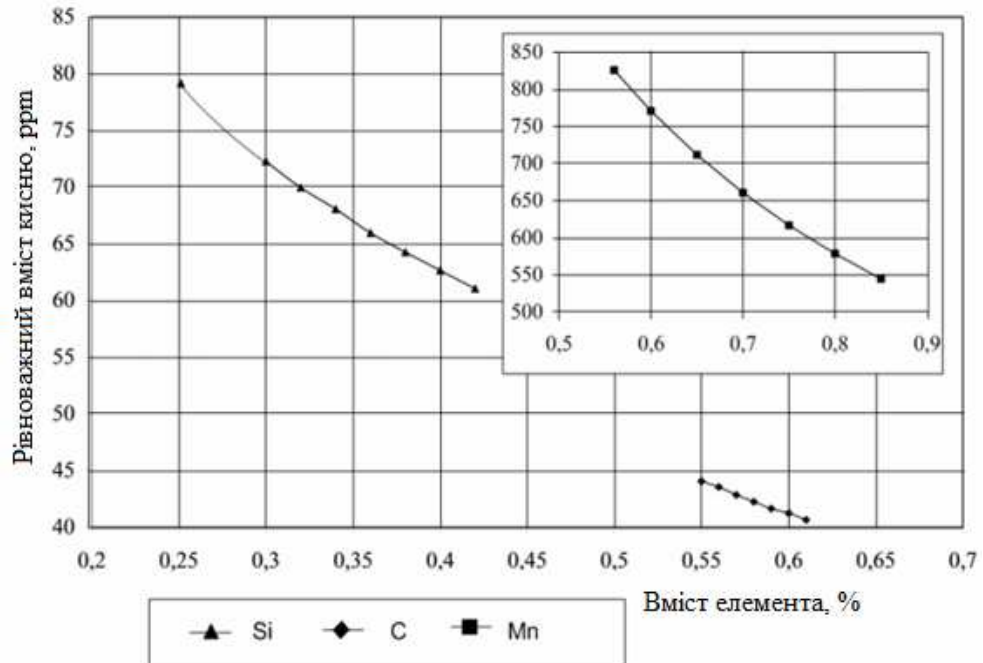


Рисунок 3.3 - Рівноважний вміст кисню в чистому залізі в залежності від вмісту розкислювача (в межах марочного для високовуглецевої сталі)

Алюміній є дуже сильним розкислювачем, більш сильним, ніж кремній і вуглець, так як вже при незначних його змісті в металі досягаються рівні кисню, які забезпечуються кремнієм і вуглецем при значно більш високих їх концентраціях. Особливої уваги потребує розрахунок присадки алюмінію для одностадійного розкислення металу після вакуумування. За час вакуумування відбувається саморозкислювання металу, яке становить $14 \div 20$ ppm. Є відомості [4], згідно з якими при вмісті вуглецю в сталі більше 0,2% концентрація розчиненого в металі кисню в сталі після вакуумування складає $20 \div 40$ ppm.

$$\lg[\text{O}]_{\Gamma} = 2/3 \lg K_{\Gamma} - 2/3 \lg[\text{Al}] + 1,17[\text{Al}],$$

$$\text{де } \lg K_{\Gamma} = -\frac{63790}{T} + 20,58,$$

(2.56)

- при різному вмісті кремнію

$$\lg[O]_T = 1/2 \lg K_T + 1/2 \lg a_{\text{SiO}_2} - 1/2 \lg[Si] + 0,037[Si],$$

$$\text{де } \lg K_T = -\frac{30477}{T} + 11,469.$$

(2.57)

У практиці виробництва сталі використання комплексних розкислювачів має ряд переваг. При їх застосуванні істотно поліпшуються термодинамічні умови розкислення. Відомо, що марганець підвищує розкисну здатність кремнію. Марганець і кремній окремо і спільно підвищують розкисну здатність алюмінію. Це пов'язано зі зменшенням термодинамічної активності утворюється оксиду в складних продуктах розкислення, які відрізняються від складу продуктів при роздільному розкислюванні.

При використанні силікокальцію для модифікування сталі кремній, що входить до складу силікокальцію, може надати розкислювальну дію за умови утворення окисної фази (силікатів кальцію), в якій активність SiO_2 буде менше одиниці. При зменшенні активності кремнезему дію кремнію в складі силікокальцію збільшується. Згідно з літературними даними мінімальна активність SiO_2 дорівнює 0,024 в двохкальцієвому силікаті. Тому, розрахунки виконані для утворення $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Результати розрахунку рівноважного вмісту кисню при різній концентрації елементів розкислювачів і температурах наведені в таблиці 1 (розкислення прийняті Al_2O_3 , SiO_2 і $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Як показують результати розрахунків, в діапазоні концентрацій, які відповідає марочним складом сталі, найбільшу розкисну здатність має алюміній. Однак, при утворенні двохкальцієвого силікату кремній силікокальцію здатний надавати розкислювальну дію, утворюючи силікатні неметалеві включення. Щоб уникнути утворення силікатів кальцію необхідно мати зміст активного кисню нижче 2,5 ppm, що забезпечується залишковим змістом розчиненого алюмінію в сталі 0,025 ÷ 0,027% (визначається датчиком CELOX).

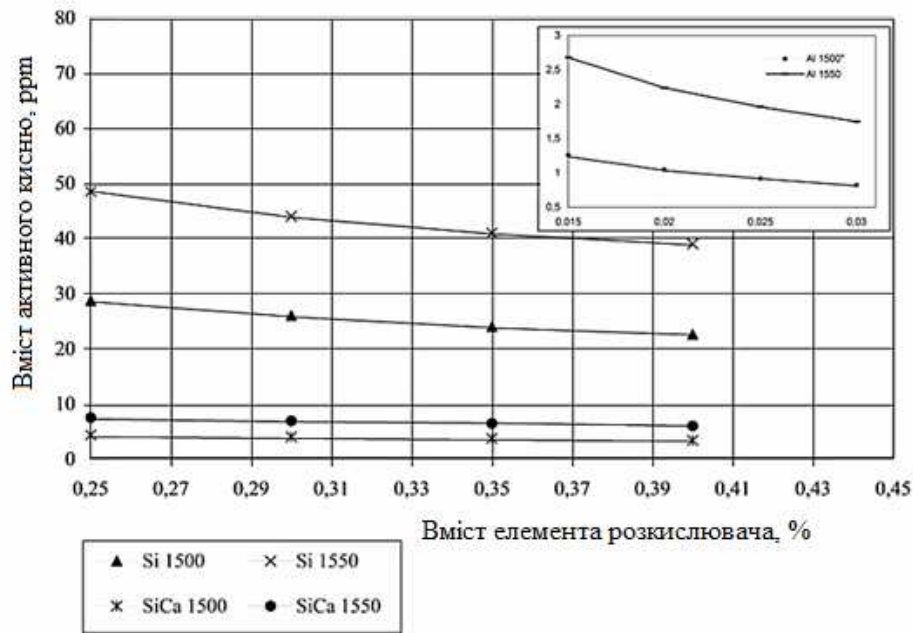


Рисунок 3.4 - Рівноважний вміст кисню при різних концентраціях розкислювачів і температурах

Висока хімічна активність чистого кальцію і висока пружність його парів при температурі виплавки сталі призводять до необхідності використовувати в металургійній технології не чистий кальцій, а його сплави. Найбільш широко використовують силікокальцій різних марок, сплави з алюмінієм, магнієм.

Алюміній є найбільш широко використовуваним розкислювачем і елементом, який подрібнює зерно, але викликає утворення тугоплавких включень, здатних до укрупнення. При прокатці вони утворюють ланцюжки з глинозему і погіршують механічні властивості сталі. Якщо одночасно з алюмінієм використовують кальцій, то утворюються включення являють собою легкоплавкі алюмінати кальцію. Вони знаходяться в рідкому стані і здатні швидко спливати в сталі. Включення, що залишилися в сталі, мають малі розміри і сферичну форму і не знижують механічні властивості сталі.

При розкисленні сталі алюмокальцієм склад продуктів розкислення визначається діаграмою станів $FeO-CaO-Al_2O_3$. Аналіз даної діаграми показує можливість утворення наступних неметалевих фаз: моно-, бі- і гексаалюмінатів кальцію, оксидів кальцію і алюмінію, герциніта, оксидного розплаву (FeO, CaO, Al_2O_3), а також газоподібного кальцію. Головним є

утворення в рідкій сталі легкоплавких з високою вологотекучістю продуктів реакцій розкислення для забезпечення асиміляції їх шлаком.

Сучасними процесами модифікації сталі є продувки металу в ковші порошкоподібною формою кальцію або його сплавів на великій глибині зануреними фурмами; вистрілювання контейнера з кальцієм в ківш; введення в метал з високою швидкістю дроту, яка містить сполуки кальцію, плакованих сталю. Як зазначалося ефективність кальцієвих сплавів підвищується при використанні їх разом з алюмінієм. У цьому випадку зменшується негативний вплив сульфідних включень і не проявляються характерні для глинозему скупчення частинок (кластерів) оксисульфідних включень.

Таблиця 2.3 - Рівноважний вміст кисню при розкислюванні алюмінієм і кремнієм

Елемент-розкислювач	Продукт розкислення	Концентрація розкислювача, %	Активність кисню, ppm при температурі °C		
			1500	1550	1600
Алюміній	Al ₂ O ₃	0,015	1,26	2,68	6,1
		0,020	1,05	2,24	5,2
		0,025	0,92	1,96	4,6
		0,030	0,825	1,75	4,1
Кремній	SiO ₂	0,25	28,7	48,5	81,0
		0,30	26,0	44,0	74,5
		0,35	24,0	41,0	69,0
		0,40	22,6	39,0	65,0
Силікокальцій	2CaO·SiO ₂	0,25	4,35	7,5	12,6
		0,30	4,0	6,9	11,5
		0,35	3,7	6,45	10,7
		0,40	3,4	6,0	10,0

Висновки: використання комплексних розкислювачів при виробництві сталі дозволяє використовувати синергетичний ефект спільного розкислюючої дії елементів-розкислювачів. Застосування кальцію дозволяє значно поліпшити якість сталі шляхом контролю морфології неметалічних включень, підвищення ступеня розкислення і десульфуратії.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВИКОРИСТАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ЛІГАТУР З РІДКОЗЕМЕЛЬНИМИ МЕТАЛАМИ ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИМИ МЕТАЛАМИ

3.1 Ефективність взаємодії комплексних лігатур з ЛЗМ та РЗМ

Комплекс фізико-механічних властивостей литих і деформованих сталей визначається за інших рівних умов (склад по основних елементів) загальним змістом і природою неметалевих включень (НВ).

Підвищення рівня механічних властивостей литих і деформованих сталей може бути забезпечено двома шляхами - зниженням концентрації шкідливих домішок, що призводить до зменшення кількості включень, або застосуванням раціональних методів модифікування, що змінюють природу включень і нейтралізують шкідливий вплив домішок [1 - 3]. Поряд з поліпшенням механічних властивостей литого і деформованого металу для вітчизняної металургії попереду стоїть завдання поліпшення його холодостійкості в зв'язку з експлуатацією значної кількості литих і деформованих сталей. Це завдання також успішно може бути вирішена за рахунок підвищення чистоти металу по шкідливих домішок або нейтралізації їх шкідливого впливу.

Ефективне зниження концентрації шкідливих домішок в металі забезпечується при виплавці в печах з основною футеровкою, а також при використанні рафінуючих переплавок і синтетичних шлаків.

Для нейтралізації шкідливого впливу домішок в литих і деформованих сталях знаходять застосування рідкоземельні і лужноземельні елементи як у вигляді чистих металів або високопроцентних сплавів (фероцирій, мішметалл, сплав ФЦМ-5), так і у вигляді лігатур на базі кремнію або алюмінію, що містять РЗМ або ЛЗМ .

Висока спорідненість РЗМ і ЛЗМ до кисню і сірки дозволяє пояснити їх позитивний вплив на комплекс властивостей литий і деформованої сталі в основному через нейтралізацію шкідливого впливу цих двох елементів. Стосовно до литих сталей, для яких існуючі ГОСТи допускають високі концентрації сірки (до 0,05%), які набагато перевищують концентрації кисню (не більше 0,005%), позитивний вплив РЗМ і ЛЗМ на комплекс властивостей проявляється в основному через зміну сульфідної фази.

Завдання, які вирішують при введенні РЗМ і ЛЗМ в сталь, призначену для виготовлення виливків, зводяться до зміни природи і форми НВ, а також зміни їх типографії щодо кордонів литого зерна, що, на наш погляд, є найбільш важливим.

Основна роль РЗМ і ЛЗМ при розкисненні металу, призначеного для подальшої деформації, зводиться до зміни деформованості НВ. Утворені НВ повинні мати при температурах прокатки більш високу твердість, ніж металева матриця, і не розкочуватися в тонкі довгі нитки, характерні для сталі, розкисленої одним алюмінієм.

В даний час для модифікування сталей РЗМ або ЛЗМ замість чистих або високопроцентних сплавів використовують лігатури РЗМ або ЛЗМ на базі кремнію або алюмінію. Використання лігатур при модифікуванні сталі для лиття та прокату замість чистих РЗМ і ЛЗМ видається більш доцільним як з економічної, так і технологічної точок зору. Застосування лігатур забезпечує більш високу ступінь засвоєння провідного елемента розплавом. Виробництво лігатур дешевше, ніж сплавів типу Фероцерій або мишметалла. Введення лігатур в рідкий розплав не супроводжується пірроефектом і димовидалення. Технологічні та економічні переваги отримання і використання лігатур замість чистих або високопроцентних сплавів [4 - 6]. Необхідно тільки відзначити, що зміст РЗМ або ЛЗМ в лігатурі в кількості 25 - 35% є оптимальним, тому що забезпечує найбільш високу засвоєння модифікуючого елемента розплавом. При використанні для модифікування сталі лігатури, що містить 30% Σ РЗМ, забезпечується в два рази вищу

засвоєння РЗМ металом, ніж при розкисленні Фероцерій (94% Σ РЗМ). Введення 2,5 кг/т лігатури (0,075% Σ РЗМ) забезпечує таке ж залишковий вміст РЗМ в розплаві (0,04%), як і 1,5 кг/т Фероцерій (0,15% Σ РЗМ). Підвищення змісту провідного елемента в лігатурі призводить до зниження ступеня засвоєння, тобто до нераціонального витрачання дефіцитних РЗМ або ЛЗМ.

У вітчизняній і зарубіжній літературі є багато публікацій, присвячених впливу РЗМ і ЛЗМ на властивості литих і деформованих сталей. Досить повно вивчені природа та характер НВ в сталях, модифікованих рідкоземельними та лужноземельними металами. Для сталей багатьох марок визначені оптимальні присадки модифікаторів, щоб забезпечити значне підвищення механічних і експлуатаційних властивостей металу.

Незважаючи на хорошу наукову опрацювання багатьох питань, пов'язаних з модифікуванням литих і деформованих сталей, до теперішнього часу в літературі не знайшли належного висвітлення питання доцільності застосування РЗМ і ЛЗМ для модифікування в залежності від концентрації шкідливих домішок, недостатньо розкритий механізм впливу модифікування РМЗ і ЛЗМ на рівень властивостей литих і деформованих сталей.

У цьому дослідженні зроблено спробу висвітлити ці питання і виявити загальні закономірності модифікування сталей для лиття та прокату сплавами з РЗМ і ЛЗМ. Велика увага при проведенні досліджень приділено НВ – основною плавильною характеристикою литий і деформованої сталей, природа і характер яких в значній мірі залежать від складу сталі і застосовуваних модифікаторів.

3.2 Дослідження присадок лігатур з РЗМ

На широко поширені для виливків марці сталі 35 Л, що йде на виготовлення значної кількості деталей різних, машин і агрегатів, вивчали вплив зростаючих присадок лігатур з РЗМ (30% Σ РЗМ) на природу НВ і

фізико-механічні властивості металу з різною концентрацією сірки - від 0,005 до 0,06%.

Мета дослідження полягала у виборі оптимальної присадки РЗМ в залежності від концентрації сірки в металі і визначенні оптимального відносини концентрацій в металі РЗМ до сірки, що забезпечує підвищення механічних властивостей і холодостійкості.

Забрудненість металу НВ оцінювали в об'ємних відсотках. Склад включень досліджували за допомогою мікро-рентгеноспектрального аналізатора.

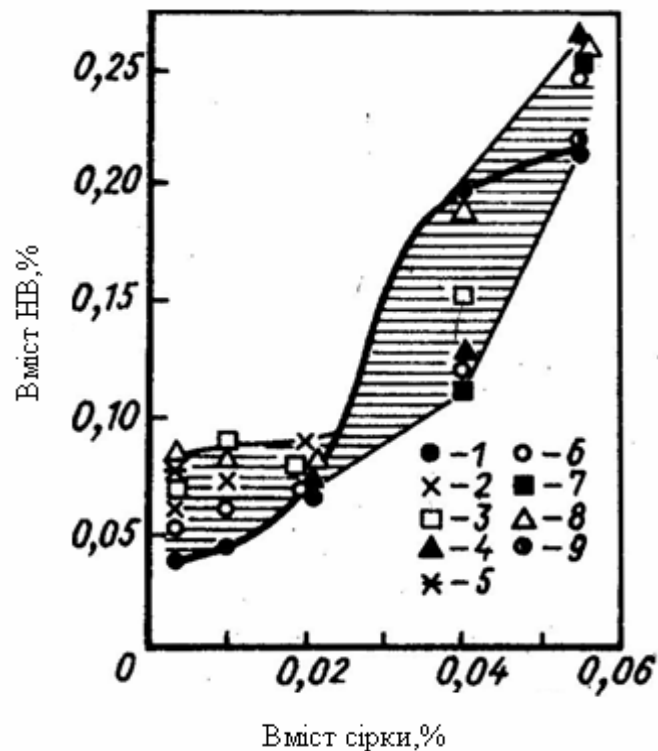


Рисунок 3.1 - Вплив сірки на об'ємний вміст неметалевих включень в сталі 35Л, розкисленої алюмінієм 0,07% (7) і алюмінієм 0,07% спільно зі зростаючими присадками РЗМ (заштрихована область),%: 0,015 (2); 0,030 (5); 0,050 (4); 0,075 (5); 0,100 (6); 0,150 (7); 0,200 W; 0,300 (9)

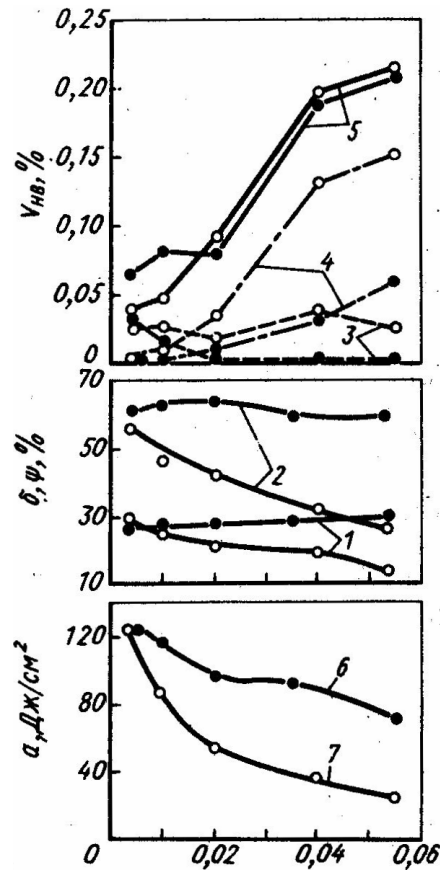
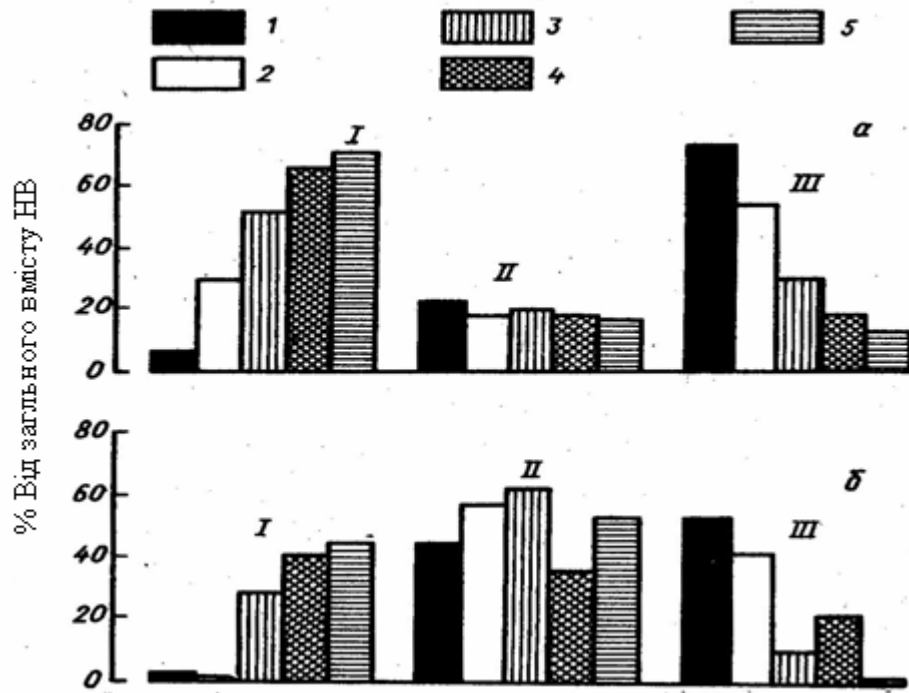


Рисунок 3.2 - Вплив додаткового модифікування оптимальними присадками РЗМ на пластичність δ (1), ψ (2), ударну в'язкість і забрудненість НВ сталі 35 Л з різним вмістом сірки: оксиди (3); сульфіди (4), НВ (5), присадки Al + РЗМ (6), Al (7)

Вплив і ефективність модифікування сталі з різною концентрацією сірки лігатурами РЗМ оцінювали по зміні ударної в'язкості і критичної температури крижкості (ГКР) як найбільш чутливої до зміни забрудненості НВ характеристики металу.

За критерій визначення критичної температури крижкості прийнята величина ударної в'язкості, що відповідає вимогам ГОСТу для даної марки сталі при позитивних температурах, для сталі 35Л 35 Дж/см². Результати металографічного контролю забруднення досвідченого металу наведені на рисунку 3 1.



0,005 (1); 0,01 (2); 0,02 (3); 0,04 (4); 0,06 (5); а - розкислення 0,07% Al;
 б - розкислення 0,07% Al + 0,1% РЗМ; I - сульфіди; II - окисульфіда; III -
 оксиди

Рисунок 3.3 - Вплив додаткового модифікування РЗМ на перерозподіл
 НВ між різними групами в сталі з різним вмістом сірки, %

При всіх досліджуваних варіантах кінцевого розкислення збільшення концентрації сірки від 0,005 до 0,06% призводить до збільшення загального вмісту НВ. При цьому кількість оксидів залишається практично незмінним, а зростання загального вмісту включень відбувається за рахунок збільшення сульфідної фази (рис. 3.2). При будь-яких концентрація сірки в металі додаткове до алюмінію розкислення сплавами з РЗМ забезпечує перерозподіл включень: зменшується частка самостійних сульфідів і збільшується частка окисульфідів (рис. 3.3).

3.3 Оптимальні присадки РЗМ

Для концентрацій сірки починаючи з 0,01 і до 0,06% визначені оптимальні присадки РЗМ, що забезпечують зниження загальної забрудненості НВ, що перетворюють їх природу і форму і, як наслідок, щоб забезпечити значне підвищення пластичності і в'язкості сталі.

Модифікування металу з 0,005% сплавами з РЗМ не приводить до зростання його пластичності і ударної в'язкості, так як при цьому позитивний вплив РЗМ, що виявляється в зміні природи, форми і характеру розташування НВ, перебивається збільшенням загальної кількості НВ за рахунок підвищення частки оксидів РЗМ.

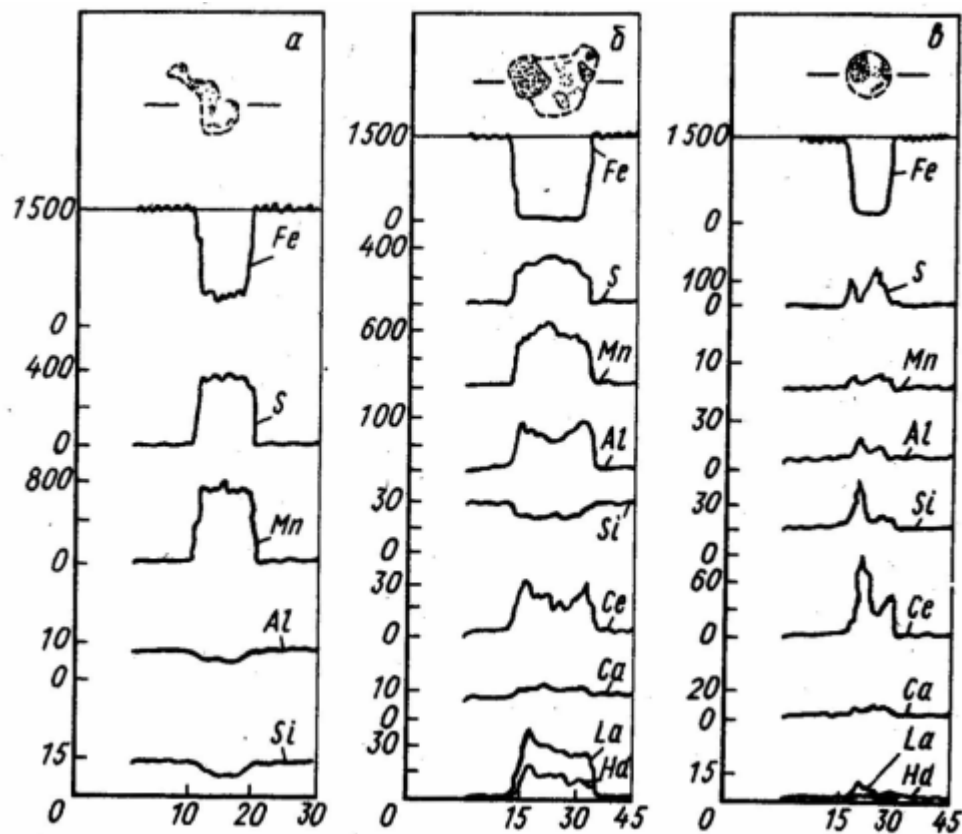


Рисунок 3.4 - Лінійний мікрорентгеноспектральний аналіз НВ в литій сталі, розкисленої:

а - 0,07% Al; б - 0,07% Al + 0,2% лігатури SiR-30 (Σ РЗМ = 30%); в - 0,07% Al + 0,3% лігатури SiR-30

Проведені дослідження показали, що стосовно литих сталей відношення концентрацій РЗМ до сірки в металі в межах 1,5 - 2,5 цілком достатньо для глобуляризації НВ і зміни їх природи. Більш високі співвідношення справедливі для металу з низькою концентрацією сірки: 0,01 - 0,02%. Оптимальна ж присадка РЗМ буде залежати від способу введення, ступеня засвоєння РЗМ металів і вмісту РЗМ в лігатурі. Так, для сталі з 0,03% сірки присадка 2,5 кг/т лігатури, що містить 32% Σ РЗМ, є оптимальною. Отримані результати добре узгоджуються з наявними в літературі даними [7], які показують, що глобуляризація і зміна природи НВ при розкисненні РЗМ відбуваються при певних відносинах концентрацій в металі РЗМ до сірки.

Оптимальні присадки лігатур РЗМ забезпечують утворення в металі НВ глобулярної форми. Основна маса включень - окисульфідів, типові за зовнішніми ознаками для розкиснення РЗМ.

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу показали, що оптимальні присадки РЗМ, забезпечуючи глобуляризацію включень, недостатні для утворення чистих окислів і сульфідів РЗМ в металі. Включення глобулярної форми - окисульфіда, мають в своєму складі значну кількість марганцю (до 30%), а також деяку кількість кремнію і алюмінію (рис. 3.4, б). Цей факт показує, що присутні в металі включення при розкисненні лігатурами РЗМ мають гетерогенну природу, хоча і не виключається можливість в момент введення розкислювача утворення окислів РЗМ по гомогенному механізму, так як перенасичення по кисню і елементу-розкислювачу в локальних обсягах металу реально досяжні. В процесі витримки і охолодження металу утворилися оксиди РЗМ можуть коалесцировать з оксидами інших металів і окисульфіда РЗМ. Зі збільшенням присадки лігатур РЗМ частка марганцю у включеннях зменшується (рис. 3.4, в).

Дослідження розкисної здатності чистих РЗМ і лігатур РЗМ і ЛЗМ методом е.р.с. [8,9] показали, що в реальних умовах виробництва литих і

деформованих сталей (відкрита виплавка і розливання, наявність шамотної футеровки ковша) розкислювальна здатність їх знаходиться на рівні розкисної здатності алюмінію. Тому досягти істотного зниження кисню за рахунок введення РЗМ не може бути можливим. Стосовно до цих умов лігатури РЗМ необхідно розглядати в першу чергу як модифікатори, ефективно взаємодіють з сіркою, що змінюють природу сульфідних і окисульфідних виділень в сталі. Виходячи з цих міркувань, введення лігатур РЗМ, а в рівній мірі і ЛЗМ необхідно вводити в метал, розкислений алюмінієм, щоб більша частина модифікатора витрачалася на взаємодію з сіркою.

Природно припустити, що при низьких концентраціях сірки в литому металі (<0,01%) використання РЗМ для модифікування може виявитися неефективним. Результати проведених досліджень підтверджують це і дозволяють в першому наближенні визначити нижню і верхню межі концентрації сірки в металі, коли зміну сплавами РЗМ є доцільним. Наведені в табл. 1 дані щодо впливу зростаючих присадок лігатури з РЗМ на комплекс властивостей сталі 35Л з вмістом сірки 0,005% показують, що введення будь-яких кількостей РЗМ не приводить до підвищення показників пластичності і особливо ударної в'язкості, а, навпаки, навіть до деякого зниження.

3.4 Вплив РЗМ и ЛЗМ на стан неметалічних включень

Введення РЗМ в сталь з низьким вмістом сірки призводить до зростання об'ємного відсотка включень. Це пояснюється тим, що при низьких концентраціях сірки введеної в метал РЗМ взаємодіє з киснем і призводить до збільшення забрудненості оксидними включеннями. Ці включення, розташовуючись в основному усередині осей дендритів, мають незначний негативний вплив на властивості литої сталі. Прогресивне падіння пластичності і в'язкості сталі з 0,005% при модифікуванні РЗМ відбуваються

за рахунок збільшення кількості включень та збагачення прикордонних ділянок і кордонів литих кристалітів поверхнево-активними РЗМ.

Ефект модифікування литих сталей РЗМ починає спостерігатися при концентрації сірки 0,01% і вище (див. Рис. 3.2).

Верхня межа концентрацій сірки в металі, що піддається модифікації сплавами РЗМ, може бути визначена, виходячи з умови отримання певного рівня фізико-механічних властивостей або експлуатаційної надійності. Верхня концентрація сірки може бути також обмежена у зв'язку з підвищенням забрудненості рідкого металу, обробленого РЗМ, тугоплавкими включеннями, що зменшують рідко-плинність і сприяють затягуванню отвору розливної склянки. На рисунку 3.5 приведена залежність критичної температури крихкості від концентрації сірки в сталі, розкисленої алюмінієм (крива 1) і алюмінієм спільно з оптимальними для кожної концентрації сірки присадками лігатури з РЗМ (крива 2). Більшість ГОСТів на холодостійкої сталі містить вимоги щодо ударної в'язкості для температури - 60 ° С. Згідно залежності, наведеної на рисунку 3.5 для сталі, модифікованої РЗМ, гранична верхня концентрація сірки, при якій метал може успішно працювати при - 60 ° С, дорівнює 0,025%. Забрудненість ж сталі НВ для забезпечення такої холодостійкості повинна бути не вище 0,12% (об'ємні.) (Див.рис. 3.2). У сталі же, розкисленої алюмінієм для забезпечення такої холодостійкості верхня межа концентрації сірки повинна бути не більше 0,01 леї 0,045% (об'ємні.).[11]

Таблиця 3.1- Вплив зростаючих присадок лігатур с РЗМ (30 % Σ РЗМ) на забруднення НВ сталі 35Л, містить 0,005 % S й 0,005 % P

Присадка розкислювача		Вміст, %			Механічні властивості				Вміст НВ, %(об'ємн.)			
Al	Лігатура $\frac{с\text{ РЗМ}}{\Sigma\text{ РЗМ}}$	[Al]	[Σ РЗМ]	$\delta, \%$	$\Psi, \%$	$a_H, \text{Дж/см}^2, \text{при } t, \text{ } ^\circ\text{C}$			всього	В тому числі		
						+20	-40	-60		оксиди	сульфіди	оксисульфідиди
0,07	-	0,065	-	28,8	63,6	124	70	64	0,0372	0,0271	0,0019	0,082
0,07	0,05/0,015	0,064	0,01	26,7	62,5	124	67	62	0,0652	0,0514	0,0005	0,0133
0,07	0,1/0,03	0,062	0,02	24,4	62,2	121	71	51	0,0670	0,0591	0,0004	0,0074
0,07	0,175/0,050	0,060	0,037	24,3	62,5	117	78	53	0,0815	0,0655	0,0001	0,0159
0,07	0,25/0,075	0,055	0,065	24,4	61,0	111	68	42	0,0795	0,0732	0,0007	0,0056
0,07	0,3/0,1	0,057	0,08	23,6	60,0	95	67	35	0,0532	0,0284	0,0011	0,0237

Аналогічні залежності можуть бути побудовані для будь-якого показника фізико-механічних властивостей або експлуатаційних характеристик металу в залежності від концентрації сірки і по необхідному рівню властивостей або заданої надійності може бути визначена верхня межа концентрації сірки в металі для різних варіантів модифікування або кінцевого розкислення.

На рисунку 3.6 приведена залежність ударної в'язкості сталі 35Л від об'ємного відсотка включень для металу, розкисленого алюмінієм і алюмінієм спільно з РЗМ, що показує, що негативний вплив включень в сталі, розкисленої РЗМ, на показники в'язкості значно менше, ніж в сталі, розкисленою алюмінієм.

Для з'ясування природи позитивного впливу модифікування лігатурами з РЗМ і ЛЗМ на пластичність і в'язкість литих сталей були проведені дослідження, що дозволили виявити вплив модифікування на розташування різних типів включень щодо литої структури металу. Виявлення меж литого зерна виробляли двома способами: травленням зразків підігрітою пікриновою кислотою і тепловим травленням в розплаві свинцю [10, 11]. Включення підраховували на не травлених зразках, а потім в світлових ділянках травлених. По різниці визначали кількість включень на кордонах і всередині зерен.

У сталі, розкисленою алюмінієм, від 65 до 80% включень знаходяться на кордонах зерен, це велика частина сульфідів і оксисульфідів і приблизно третина дрібних оксидів; в осях дендритів розташовані в основному великі оксидні включення.

Додатково до алюмінію розкислення сплавами РЗМ і ЛЗМ призводить до збільшення частки включень усередині зерен і очищенню кордону литого зерна. При оптимальних присадках РЗМ на кордонах зерна залишається близько 25% включень, а при оптимальних присадках лігатур ЛЗМ (силікокальцію, силікобарію) близько 45% включень. Якщо перерахувати дані рис. 3.6 з урахуванням забрудненості кордону зерна, то виявиться, що

для сталі, розкисленої алюмінієм і РЗМ і тільки алюмінієм, певному значенню ударної в'язкості відповідає приблизно однакова забрудненість кордону зерна.

Отримані результати показують, що рівень пластичності і в'язкості литих сталей визначається не загальною забрудненістю НВ, а забрудненістю кордонів литих зерен, і позитивний вплив модифікування сплавами РЗМ і ЛЗМ проявляється в значній мірі в зменшенні її.

На литих сталях 35Л, 35ГЛ і 27ГСЛ досліджували вплив зростаючих присадок різних лігатур з РЗМ і ЛЗМ на природу НВ і рівень фізико-механічних властивостей. Мета дослідження полягала у визначенні оптимальної величини присадки окремих лігатур, що забезпечує кращий комплекс властивостей литих сталей. У дослідженні використовували такі лігатури, як SiR- 30 (30 - 35% Σ РЗМ); SiLa (~ 27% La); SiLa Nd (~ 30% Σ La і Nd); SiY (-16% Y); SiBa (29% Ba) і SiCa R (30% Σ РЗМ і 15% Ca), Крім ведучого елемента, лігатури містять 45-55 % Si, 1,5 - 2,5% Al і Ca, інше залізо.

Зростаючі присадки лігатури досліджували при фракційному розливанні металу, що забезпечує сталість хімічного складу сталі. Сірки в досліджуваних марках сталі містилося 0,03 - 0,035%, фосфору 0,025-0,030%, вміст інших елементів відповідало складу досліджуваних марок сталі.

Досліджувані лігатури забезпечують підвищення пластичності і ударної в'язкості сталі в порівнянні з аналогічними показниками металу, розкисленого тільки алюмінієм. На показники міцності зазначені лігатури в кількості від 0,05 до 0,5% не впливають. Оптимальною для всіх досліджуваних лігатур є присадка 2 - 2,5 кг/т.

Механізм впливу лігатур на властивості сталі однаково і проявляється в основному через взаємодію з сіркою, тобто через зміни кількості і природи НВ.

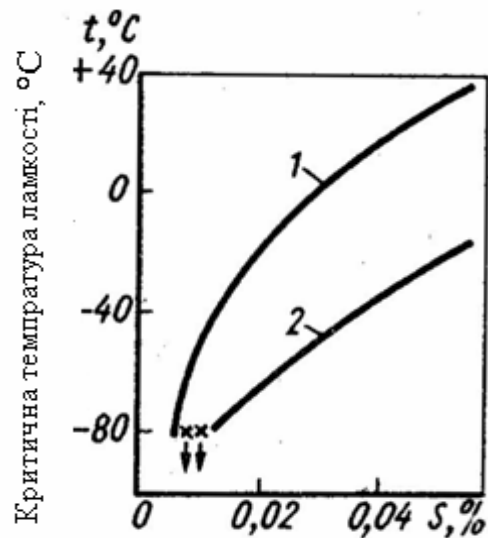


Рисунок 3.5 - Залежність критичної температури хрупкості від вмісту сірки в сталі 35Л, розкисленої алюмінієм (1) й алюмінієм спільно з оптимальною кількістю РЗМ (2)

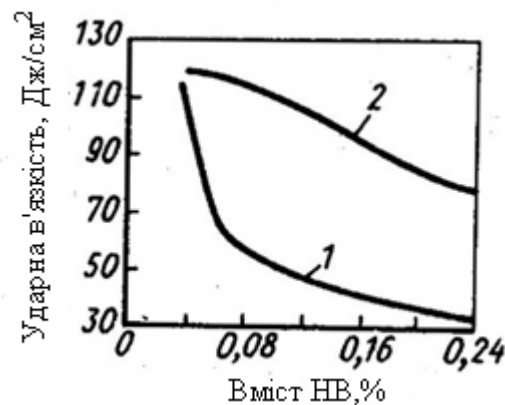


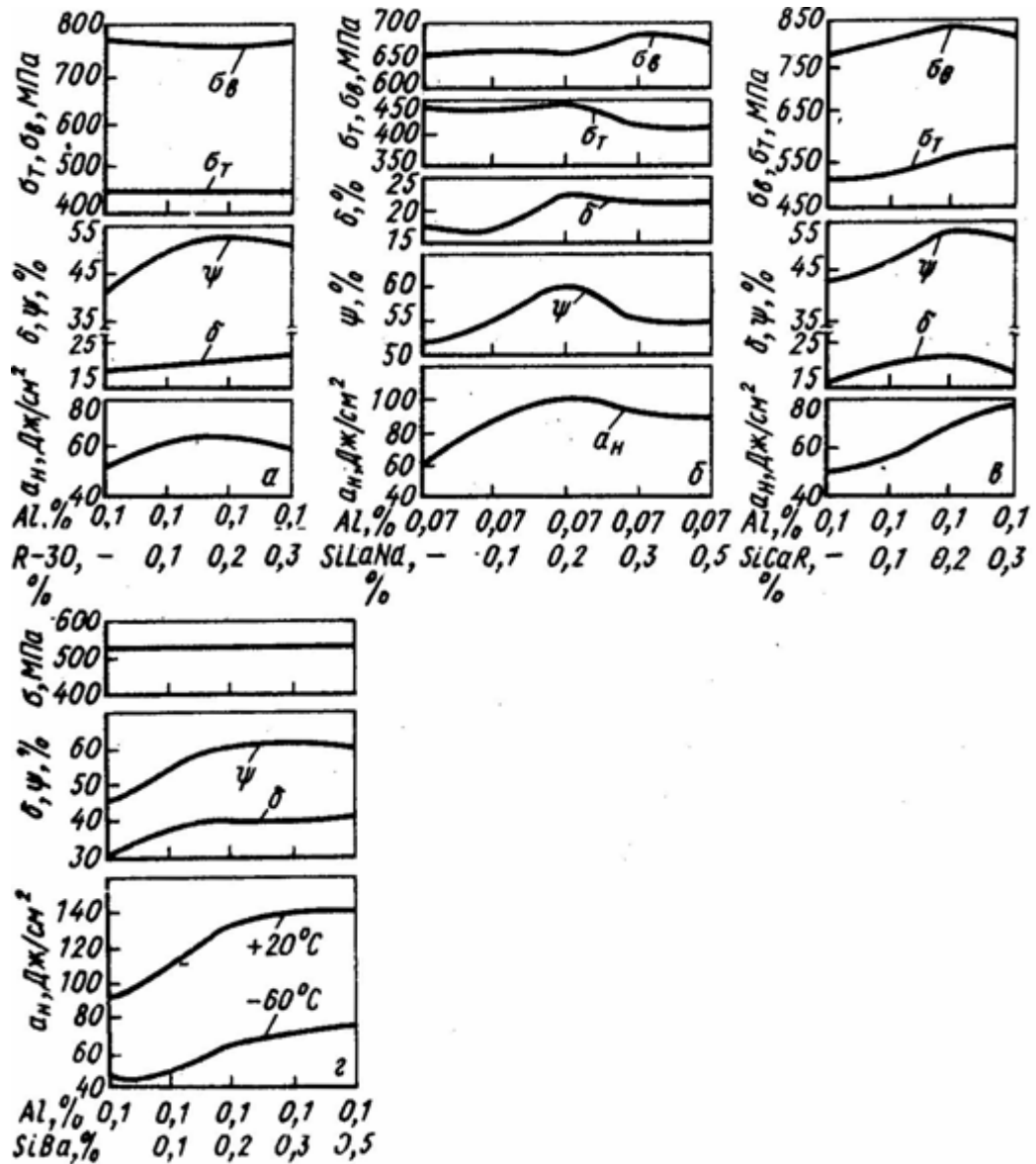
Рисунок 3.6 - Залежність між вмістом Nb, % (об'ємні.), й ударної в'язкості сталі 35Л, розкисленої 0,07% Al (1) і 0,07% Al спільно з оптимальними присадками РЗМ (2)

Характерні залежності властивостей литого металу від величини присадки лігатури наведені на рисунку 3.7. Необхідно відзначити, що екстремальний характер кривих присадка лігатури - властивості характерний для лігатур з РЗМ, таких як SiR, SiLa, SiY, SiLa Nd (рис. 3.1, а, б). Збільшено присадки лігатури понад оптимальної призводить до ефекту перемодифікування, прояви яких виявляється в підвищенні забрудненості

металу продуктами повторного окислення і в збільшенні концентрації елемент: модифікатора як поверхнево активного, на кордонах зерен.

Для лігатур ЛЗМ або лігатур, що містять ЛЗМ додатково РЗМ, характерна залежність, представлена на рисунку 3.7, в і р. Введення понад оптимальних кількостей таких лігатур не призводить до різко вираженому ефекту перемодифікування. З цієї причини введення лігатур ЛЗМ сталь, чисту по сірці, не приводить до падіння пластичності і в'язкості як при введенні РЗМ. Це пояснюється тим, що при розливанні металу, розкисленого ЛЗМ, не відбувається повторного окислення, що приводить збільшення забрудненості оксидними включеннями, як це спостерігається при розкисненні чистого по сірці металу сплавами з РЗМ. У зв'язку з цим без шкоди для якості можна рекомендувати ЛЗМ для модифікування чистого по сірці литого металу з метою поліпшення його рідко-плинності і чистоти поверхні виливків.[17]

Поряд із сіркою на показники пластичності і в'язкості негативний вплив робить фосфор, зміцнюючи металеву матрицю і охрупчиванню кордону зерен. Дослідження можливості нейтралізації шкідливого впливу фосфору при модифікуванні лігатурами РЗМ і ЛЗМ показали, що модифікування сталі, чистої по сірці (~ 0,005%), Але з різним вмістом фосфору (від 0,005 до 0,06%), не приводять до зростання пластичності, в'язкості і холодостійкості. Лігатури ні з РЗМ, ні з ЛЗМ в кількості до 0,5% не нейтралізують шкідливого впливу фосфору (рис. 3.8). Ці дані ще раз підтверджують, що позитивний вплив РЗМ і ЛЗМ на комплекс властивостей литих сталей проявляється в основному через нейтралізацію шкідливого впливу сірки і частково кисню (при розкисненні силікокальцієм і силікобарем).



а – сталь 35ГЛ, лігатура SiR-30 (Σ РЗМ = 30%);

б – сталь 35Л, лігатура SiLa Nd (La + Nd = 30%)

в – сталь 35ГЛ, лігатура SiCa R (Σ РЗМ = 30%; Ca = 15%)

г – сталь 20Г2СЛ, силікобарій (29 % Ва)

Рисунок 3.7 - Вплив зростаючих присадок лігатур з РЗМ і ЛЗМ на механічні властивості литих сталей (нормальний і високий відпуск)

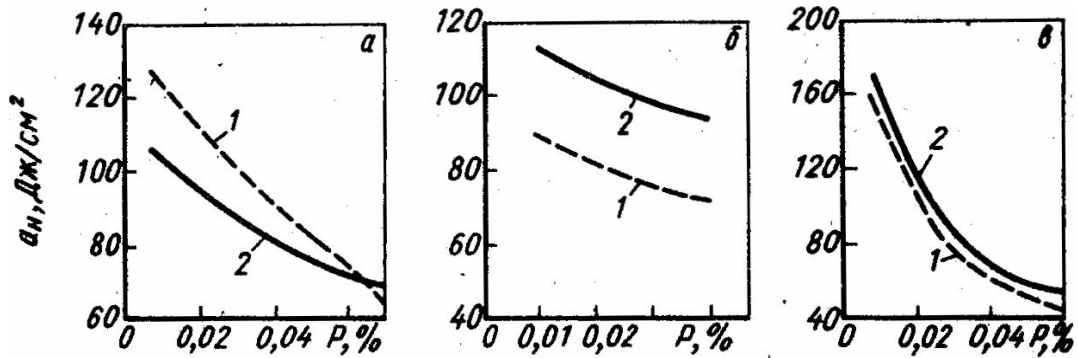


Рисунок 3.8 - Вплив фосфору на ударну в'язкість сталей 35ГЛ (а, в) і 35Л (б), розкислення алюмінієм (1) і оптимальними присадками лігатур (2): а - А1 + SiR-30; б - А1 + SiCa; в - А1 + SiBa. Вміст сірки в сталях 0,005%

Той факт, що при введенні будь-яких кількостей лігатур ЛЗМ не спостерігається ефекту перемодифікування, побічно показує, що ЛЗМ взаємодіє з домішками в момент введення в рідкий розплав, при цьому взаємодія відбувається між парами ЛЗМ і домішками. В інтервалі ліквідус - солідус концентрація кальцію і барію в металі визначається сумою останніх у включеннях, які не встигають вийти з розплаву, і малою часткою (0,002%), що знаходиться в розчині. У зв'язку з тим що утворюються при розкисненні кальцієм складні алюмокальцієві силікати і сульфідні створюють легкоплавкі системи, більша частина оксисульфідів при розкисненні кальцієм знаходиться в рідкому стані і не може бути захоплена зростаючими дендритами, а відтісняється на фронт кристалізації. З цієї причини відносна частка включень на кордоні литого зерна при розкисненні силікокальцієм або силікобарієм становить 45 - 50%.

При розкисненні металу РЗМ утворення оксидів, сульфідів і оксисульфідів відбувається в рідкому металі при температурах вище або близьких до лінії ліквідусу. Ці сполуки [12], мають кристалічну решітку, когерентну з решіткою металевої матриці, і можуть служити центрами кристалізації або захоплюватися зростаючими кристалами, що і забезпечує меншу їх концентрацію (~25%) на кордонах зерен, ніж при розкисненні ЛЗМ.

3.5 Сучасне використання комплексних лігатур

В даний час в лабораторних і промислових умовах для розкислення литих сталей використовується значна кількість лігатур з РЗМ і ЛЗМ різного складу. Нами проведено дослідження в порівнянні впливу лігатур різного складу на комплекс фізико-механічних властивостей і забрудненість НВ литої сталі 27ГЛ (0,26% С; 1,2% Мn; 0,29% Si; 0,012% Р і 0,028 % S) . На підставі цих даних був зроблений вибір лігатур, найбільш ефективних для модифікування литих сталей з точки зору як економічних, так і технологічних міркувань.

Склади лігатур і розкислювачів, використані в дослідженні, наведені в таблиці 3.2.

Умови фракційної розливання металу дозволили вивчити вплив даних лігатур на комплекс властивостей металу однакового хімічного складу.

Режим термічної обробки - відпал, нормалізація і високий відпуск - забезпечив високий абсолютний рівень пластичності і в'язкості металу всіх досліджуваних варіантів розкислення (табл. 3.3).

Найбільш чутливою до зміни кінцевого розкислення виявилась ударна в'язкість, яка збільшилася від 74 до 220 Дж/см² в залежності від використовуваних модифікаторів-розкислювачів. Цей експеримент переконливо демонструє можливості ефективного модифікування сталі, що дозволяє в три рази підвищувати ударну в'язкість литого металу як при позитивних, так і негативних (-40 °С) температурах. Рівень пластичності і в'язкості піддослідного металу добре узгоджується із загальним індексом забрудненості НВ і особливо з індексом забрудненості сульфідними включеннями(див.Табл.3.3).

Таблиця 3.2 - Приклади кінцевого розкислення й хімічний состав досліджуваних лігатур

Номер варіанту	Приклад кінцевого розкислення	Вміст, %								
		ΣP3M	Si	Ca	Ba	Sr	Zr	Y	Al	Fe
1	0,07% Al	-	-	-	-	-	-	-	-	98,2
2	0,07% Al+0.25%SiR-30	33	47	-	-	-	-	-	-	20
3	0,07% Al+0.3%SiZr R	20,6	40,4	-	-	-	6,6	-	-	Зал.
4	0,07% Al+0.25%SiBa	-	Зал.	-	29	-	-	-	-	25,8
5	0,07% Al+0.25%SiSr	-	Зал.	-	-	29	-	-	-	25
6	0,07% Al+0.20% Y-1(лігатура)	27,9	Зал.	1,8	-	-	-	7,5	-	3,4
7	0,07% Al+0.20%SiCa R-35	35	47	15	-	-	-	-	-	Зал.
8	0,03% Al+0.1% AlZr	-	-	-	-	-	60	-	40	-
9	0,07% Al+0.25%SiCa	-	72	28	-	-	-	-	-	-
10	0,03% Al+0.1% AlZr+0.15% FeCe	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	0,07% Al+0.20% SiCa+0.15% FeCe	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	0,07% Al+0.20% SiR-30+0.15% SiBa	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Зниження забрудненості і сульфідними включеннями, тобто, як було показано вище, підвищення чистоти кордонів литого кристалітів, призводить до зростання ударної в'язкості при позитивних і негативних температурах. З цієї точки зору застосування сплавів з РЗМ забезпечує кращі результати, ніж сплавів з ЛЗМ.

Кращий же рівень пластичності і в'язкості литої сталі досягається при одночасному розкисленні металу РЗМ і ЛЗМ. З цієї точки зору лігатури, що містять в своєму складі РЗМ і ЛЗМ, є кращими в порівнянні з лігатурами тільки з РЗМ або ЛЗМ.

Для отримання литих сталей з високими пластичними властивостями і холодостійкістю останні необхідно розкислювати лігатурами, що містять в своєму складі РЗМ і ЛЗМ, або комплексом з лігатур з РЗМ і ЛЗМ (наприклад, SiR-30 + SiBa або SiR-30 + SiCa). Величина присадки визначається в залежності від концентрації в сталі сірки.

Одночасне введення в рідкий метал РЗМ і ЛЗМ призводить до ефективного розкисленню металу внаслідок утворення при високих температурах окисульфідної фази, що містить РЗМ і ЛЗМ, і інтенсивному видаленню її з розплаву при барботаже металеві ванни парами ЛЗМ.

При одночасному введенні РЗМ і ЛЗМ витрата РЗМ на розкислення і взаємодія з сіркою значно менше, ніж при введенні тільки РЗМ, і велика частина його залишається для взаємодії з киснем і сіркою при охолодженні і кристалізації металу. ЛЗМ як поверхнево активні, крім інтенсивного ділянки в утворенні і видаленні неметалевої фази, змінюють фізичні властивості рідкого розплаву, значно покращуючи його рідкотекучість, що особливо важливо при виробництві тонкостінного лиття.

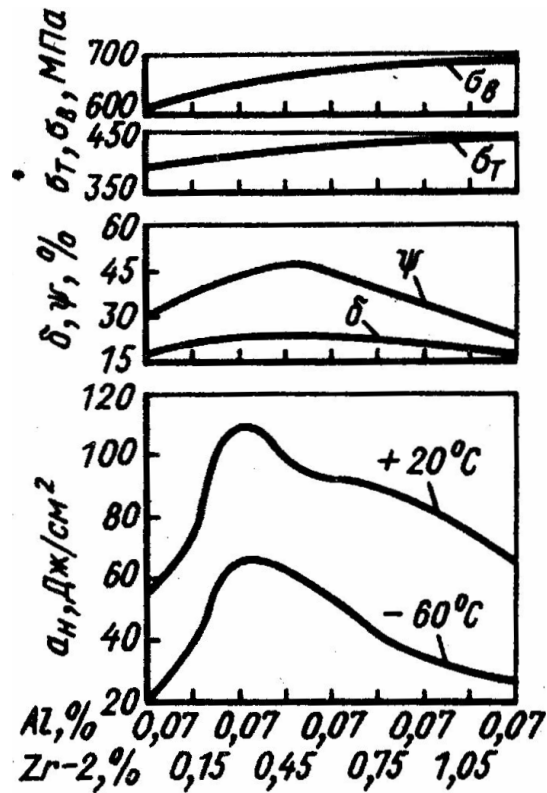


Рисунок 3.9 - Вплив присадок лігатур, що містять РЗМ і цирконій, на механічні властивості сталей 35ГЛ (нормалізація і високий відпустку)

Значний інтерес для ливарників та металургів представляють лігатури, зміст, крім РЗМ, сильні нітридоутворюючі елементи - ванадій, титан або цирконій. .

Розроблено лігатури, що містять 30 - 50% Σ РЗМ і 10 - 15 % Zr, а також до 15% Ti, що забезпечують при введенні в рідкий метал зв'язування сірки і азоту [13]. Лігатури пройшли випробування в лабораторних і промислових умовах.

Таблиця 3.3 - Вплив кінцевого розкислення на механічні якості, холодостійкість і індекс забруднення НВ сталі 27ГЛ

Номер варіанту	Приклад кінцевого розкислення	Механічні властивості						Індекс забрудненості НВ $I \cdot 10^3$			
		σ_B , МПа	δ , %	Ψ , %	a_n , Дж/см ² , при t , °С			спільний	В тому числі		
					+20	-20	-40		оксиди	сульфіди	оксисульфід
1	0,07% Al	551	31	25	74	71	53	3,169	0,068/0,509	2,098	0,49
2	0,07% Al+0.25%SiR-30	584	31,4	37,5	176	149	118	2,451	0,716/0,03	0,045	1,66
3	0,07% Al+0.3%SiZr R	563	29,4	37	195	161	121	1,955	1,150/-	0,805	-
4	0,07% Al+0.25%SiBa	573	29	33	119	81	73	3,12	0,105/0,114	1,790	1,11
5	0,07% Al+0.25%SiSr	582	27,8	42	92	83	79	3,07	0,053/0,250	1,780	0,987
6	0,07% Al+0.20% Y-1(лігатура)	573	25,4	41	167	135	125	2,022	0,516/0,190	0,076	1,240
7	0,07% Al+0.20%SiCa R-35	558	31	43	222	172	152	2,280	0,577/0,167	0,046	1,49
8	0,03% Al+0.1%AlZr	553	31,8	40	103	85	80	2,46	0,170/0,210	1,05	1,03
9	0,07% Al+0.25%SiCa	574	32	42	157	138	104	2,296	0,706/-	0,120	1,47
10	0,03% Al+0.1%AlZr+0.15%FeCe	591	26,8	48	175	149	128	1,856	0,311/-	0,428	0,12
11	0,07% Al+0.20%SiCa+0.15%FeCe	582	34	41	179	170	133	1,101	0,130/-	0,056	0,912
12	0,07% Al+0.20%SiR- 30+0.15%SiBa	588	33,2	43	199	186	153	2,070	0,752/-	0,068	1,25

Залежність пластичних властивостей литих сталей від присадки лігатури носить екстремальний характер, особливо для ударної в'язкості при низьких температурах. Оптимум властивостей досягається при введенні 0,25-0,3% зазначеної лігатури, при цьому в рідкий розплав вноситься приблизно 0,09% Σ РЗМ і 0,06-0,08% Σ цирконію і титану (рис.3.9). Подальше збільшення присадки призводить до прогресивного забруднення металу включеннями, в основному нітридними, і до збільшення міцності металу за рахунок легування цирконієм і титаном. При цьому спостерігається різке падіння холодостійкості.

Механізм впливу лігатур з РЗМ і нітридоутворюючими елементами на властивості сталі досить складний. Можна припустити, що одночасне введення РЗМ з цирконієм в метал, попередньо розкислення алюмінієм, забезпечує зв'язування більшої частки сірки і азоту ще в рідкому розплаві. Утворені тверді суспензії нітридів можуть служити підкладками для осадження на них оксисульфідів РЗМ і додатковими центрами кристалізації, що приводять до подрібнення зерна неметалевої фази.

Мікрорентгеноспектрального аналіз НВ, що утворюються в сталі, розкисленою лігатурою РЗМ з цирконієм, дозволив виявити в них одночасну присутність сірки, кисню, азоту, алюмінію, РЗМ і цирконію. Утворення твердих нітридів в рідкій сталі забезпечує також значно очищення кордонів аустенітного зерна від дисперсних виділень нітридів алюмінію.

Таким чином, розкислення сталі лігатурами РЗМ з цирконієм забезпечує більш низьку забрудненість кордонів литих і аустенітних зерен НВ і, як наслідок, більш високу пластичність і холодостійкість, ніж розкислення лігатурами, що містять тільки РЗМ. Застосування лігатур РЗМ з цирконієм забезпечує також більш високу тріщиностійкості сталі при високих температурах, що особливо важливо при виробництві великих сталевих виливків складної конфігурації.

На підставі проведених досліджень для забезпечення високої холодостійкості литих сталей можна рекомендувати лігатури, що містять РЗМ або РЗМ спільно зі ЛЗМ, а при виробництві великих сталевих виливків

відповідного призначення - модифікування лігатурами, що містять додатково цирконій.

На відміну від литих сталей, для яких основне завдання модифікування РЗМ і ЛЗМ зводиться до зміни природи неметалевої фази і очищенню від останньої кордонів литих зерен при виробництві металу, що підлягає подальшій гарячій деформації, основне завдання модифікування зводиться до створення НВ, важко або практично не деформуються при температурах прокатки або куванню.

На відміну від металу для виливків метал, призначений для подальшої деформації, необхідно модифікувати при будь-якому вмісті сірки і чим нижче вміст сірки, тим менше витрата модифікаторів і ефективніше процес модифікування, тобто вище ізотропність властивостей.

У промислових умовах на сталі 35 "селект", що виплавляється в 50-т конверторах і розливається в 9-т злитки, досліджували вплив силікокальцію (20% Са), силікобарію (29% Ва) і лігатур РЗМ (~30% Σ РЗМ) на властивості прокату в квадраті 80 X 80 мм і прутки діаметром 14-16 мм. Лігатури вводили в центрову під струмінь при сифонній розливці металу за допомогою пристосування, що забезпечує рівномірний, їх надходження в розплав в міру наповнення зливка.

Введення лігатури в центрову, як показали дослідження, забезпечує найбільш високий ступінь засвоєння провідного елемента розплавом (~80%) у порівнянні з іншими методами введення (в піч, в ківш, в виливницю зверху). При такому методі введення лігатури забезпечується рівномірний розподіл по висоті зливка залишкового вмісту модифікаторів і продуктів їх взаємодії з домішками (рис. 3.10).

Досліджували вплив різних кількостей лігатур: 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 і 0,25% на комплекс фізико-механічних властивостей сталі і природу НВ. Встановили, що при утриманні в металі ~0,02% сірки оптимальною є присадка 0,15% лігатури з РЗМ і 0,2% лігатури силікобарію. Лігатури вводили в сталь, розкислення алюмінієм з розрахунку 1 кг/т (залишковий вміст алюмінію 0,03 - 0,04%).

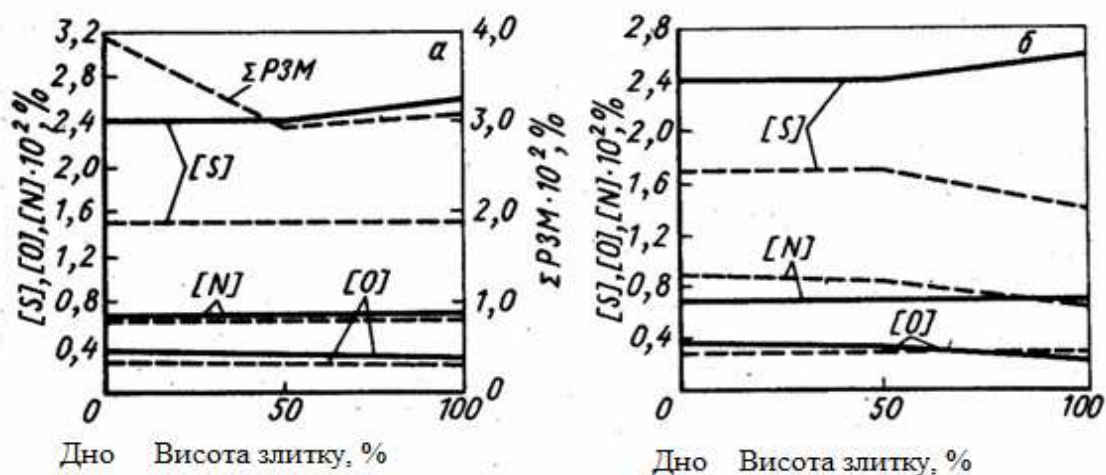


Рисунок 3.10 - Розподіл сірки і газів по висоті злитку, сталі 35 "селект", модифікованої 0,1% Al + 0,15% SiR (а) або 0,1% Al + 0,2% SiBa (б). Порівняння зі сталлю, розкисленою 0,07% Al (суцільні криві)

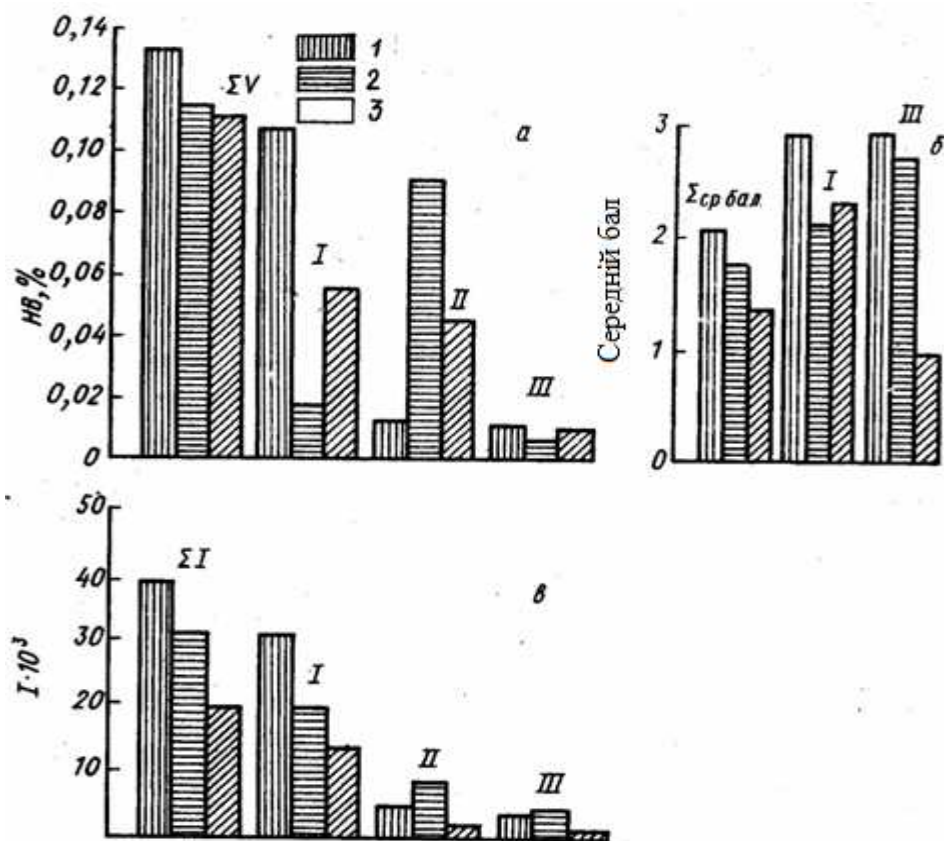


Рисунок 3.11 - Вплив додаткового модифікування оптимальними присадками лігатур РЗМ і сілікобарію на кількість включення (а), середній бал (б) і індекс забрудненості включеннями (в) сталі 35 "селект": I - сульфіди; II - окисульфіда; III - оксиди; 1 - 0,7 кг/т Al; 2 - 1,0 кг/т Al + 1,5 кг/т РЗМ; 3 - 1,0 кг/т Al + 2,0 кг/т SiBa

Розкислення металу оптимальної присадкою лігатури з РЗМ забезпечує відношення Σ РЗМ до сірки в металі $\sim 1,5$. При цьому близько 70% включень, в основному оксидів і окисульфїда, стають практично важко деформуватись і при прокатці набувають форму сочевиці, а що залишилися сульфїди представлені короткими нитками довжиною 15 - 20 мкм. У сталі, розкисленої тільки алюмінієм, довжина розкатаних окисульфїдних і сульфїдних включень досягає 200 мкм і більше.

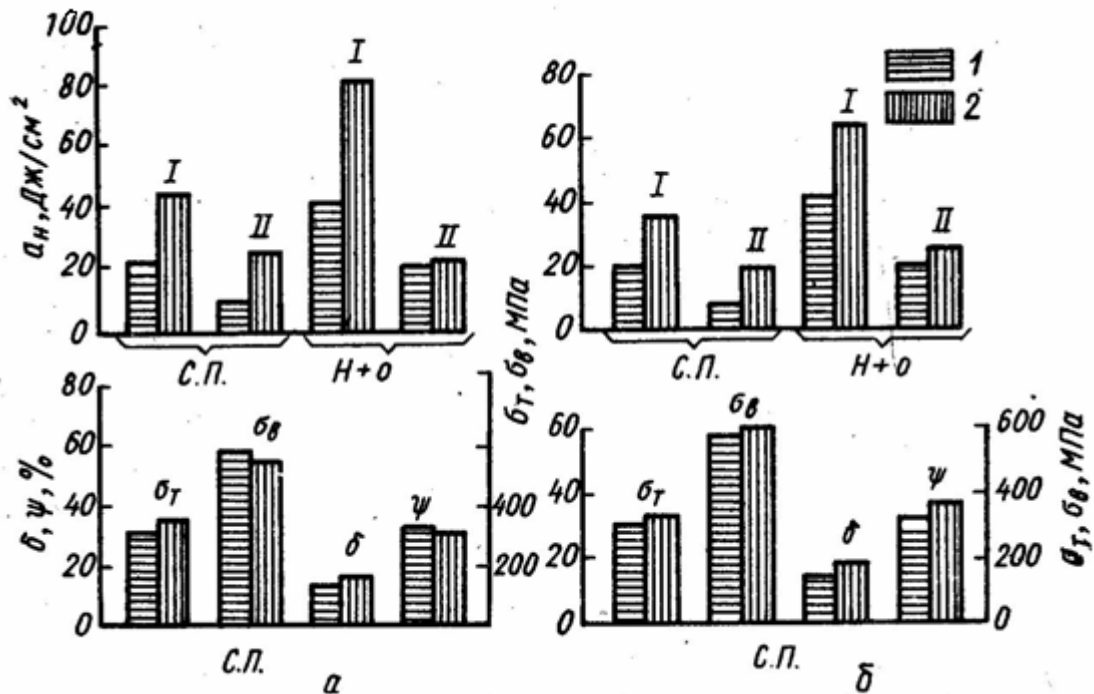
Металографічні дослідження показали, що використання лігатур РЗМ і ЛЗМ для модифікування сталі 35 "селект" призводить до деякого зменшення вмісту НВ (рис. 3.11, а) і значно зменшує індекс забрудненості включеннями, що враховує їх протяжність (рис. 3.11, б).

Зниження протяжності НВ призводить до збільшення металевих зв'язків в обсязі металу на шляху руху тріщин, які, як показали наші дослідження, поширюються по межах розділу матриця - включення і долають металеві зв'язку на шляху між включеннями. Природно, чим менше довжина НВ і їх кількість, тим вище пластичність, в'язкість і холодостійкість металу, так як для руху тріщини в металевій матриці потрібні значно більші зусилля, ніж на кордоні розділу матриця - включення. Ці міркування справедливі в основному при випробуванні металу, вирізаного в поперечному напрямку щодо прокатки (рис. 3.12).

На показники пластичності і в'язкості металу в поздовжньому напрямку модифікування РЗМ і ЛЗМ надає значно менший вплив.

Мікрорентгеноспектральний аналіз НВ показав, що вміст РЗМ і ЛЗМ в важкодеформованих включеннях значно менше стехіометричній концентрацій, особливо ЛЗМ. Але цих концентрацій (5 - 12% для ЛЗМ і 10-30% для РЗМ) вже досить, щоб включення при температурах прокатки мали високу твердість. Цей факт опосередковано підтверджує гетерогенну природу утворення спостережуваних продуктів взаємодії РЗМ і ЛЗМ з шкідливими домішками в сталі; коалесценція легкоплавких сульфїдів й окисульфїдів з тугоплавкими оксидами і сульфїдами РЗМ і ЛЗМ призводить

до підвищення тугоплавкості і температури розм'якшення утворення неметалевої фази.



I - α_n при + 20°C; II - α_n при - 40°C; 1 - 0,07 % Al; 2 - 0,1 % Al + 0,15 % SiR (а) й 0,1 % Al + 0,2 % SiBa (б)

Рисунок 3.12 - Вплив додаткового модифікування лігатури РЗМ й силікобарієм на механічні властивості сталі 35 «селект» (поперечні зразки)

З метою економії лігатур силіцидів РЗМ рекомендується комплексне модифікування останніми спільно з лігатурами ЛЗМ, що забезпечує приблизно такий же рівень властивостей, в тому числі і холодостійкості.

Модифікування рідкоземельними і лужноземельними лігатурами успішно застосовується протягом ряду років на Воронежському екскаваторному, Криворізькому рудоремонтному, Востокмашзаводе, Оротуканском горномашинобудівному та інших заводах. Надійність і довговічність виливків істотно підвищилися. Зменшились витрати на феросплави за допомогою використання комплексних лігатур.

Досвід також показує, що значна частина відповідального сортаменту виливків, виготовлених із сталей, легованих дефіцитними нікелем, молібденом, вольфрамом і ванадієм, при додатковому модифікуванні лігатурами РЗМ і ЛЗМ, може бути успішно замінена економно легованими сталями на базі марганцю, кремнію та хрому. Після відповідної термічної обробки такі виливки мають рівень властивостей, який не поступається хромонікелевим, хромонікельвольфрамовим і молібденовим сталям. Подібна заміна сортаменту марок має велике народногосподарське значення.

Управління природою включень з метою отримання заданих властивостей - важливий фактор вдосконалення і прогресу сучасної металургії.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Підводячи підсумки роботи треба сказати, що застосування комплексних розкислювачів має ряд переваг. Переваги, пов'язані із застосуванням комплексних розкислювачів, обумовлені обставинами:

- 1) істотним поліпшенням термодинамічних умов розкислення
- 2) більш сприятливими кінетичними умовами зародження, укрупнення і видалення неметалевих включень.
- 3) підвищення тугоплавкості і температури розм'якшення утворення неметалевої фази.
- 4) Надійність і довговічність виливків істотно підвищилися.
- 5) Зменшилися витрати на феросплави за допомогою використання комплексних лігатур.
- 6) Покращилась холодостійкість, пластичність та в'язкість.
- 7) Знизився рівень неметалічних включень, а саме:
 - Кисень знизився з 0,0078 до 0,0054 при використанні брикетів Al - SiO₂
- 8) Зменшилась кількість сульфідних включень з 2,098 – 0,086
- 9) При розкисленні комплексними лігатурами підвищилась оброблюваність та механічні властивості при прокатці.
- 10) З метою економії лігатур силіцидів РЗМ рекомендується комплексне модифікування останніми спільно з лігатурами ЛЗМ, що забезпечує приблизно такий же рівень властивостей, в тому числі і холодостійкості.
- 11) Досвід також показує, що значна частина відповідального сортаменту виливків, виготовлених із сталей, легованих дефіцитними нікелем, молібденом, вольфрамом і ванадієм, при додатковому модифікуванні лігатурами РЗМ і ЛЗМ, може бути успішно замінена економно легованими сталями на базі марганцю, кремнію та хрому. Після

відповідної термічної обробки такі виливки мають рівень властивостей, який не поступається хромонікелевим, хромонікельвольфрамовим і молібденовим сталям. Подібна заміна сортаменту марок має велике підприємницьке значення.

12) Використання лігатур при модифікуванні сталі для лиття та прокату замість чистих РЗМ і ЛЗМ видається більш доцільним як з економічної, так і технологічної точок зору. Застосування лігатур забезпечує більш високу ступінь засвоєння провідного елемента розплавом. Виробництво лігатур дешевше, ніж сплавів типу Феровіт або мішметалла.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Вакуленко Л. И. Анофриев В. Г. Повреждаемость при эксплуатации катаных железнодорожных колес повышенной прочности / Вісник Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна. Дніпро: ДНУЗТ, 2012. С. 231–234.
2. Вакуленко І. О. Вплив структурного стану вуглецевої сталі на процес утворення аустеніту при нагріві в двофазну ($\alpha+\gamma$)-область / Вісник Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна. Дніпро. 2011. С. 218–221.
3. Голубцов, В. А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи. Металлургия и горнорудная промышленность. Челябинск: 2006. Вып. 102. 422 с.
4. Губенко, С. И. Особенности развития пластической деформации вблизи неметаллических включений / Строительство, материаловедение, машиностроение. 2013. Вып. 148. С. 46–50.
5. Бабаченко А. И. Литвиненко П. Л., Кононенко А. А., Рослик А. В. Исследование состава и идентификация неметаллических включений, выявляемых при контроле железнодорожных колес / Металлургия и горнорудная промышленность. Д. 2011. С. 45–48.
6. Вакуленко І. О. Перков О. М., Перков Б. О., Камишний А. Е. Напрямки підвищення надійності використання залізничних коліс / Проблеми та перспективи розвитку залізн. трансп. : тези доповідей 67 міжн. наук.-практ. конф. / Дніпро НУЗТІА В. Лазаряна. Д.: 2007. С. 244–245.
7. Шаповалов О. В. Бабенко О. П., Івченко Т. І., Маркова І. А. Сировинні композити для обробки сталей та безрозплавна технологія їх виготовлення /Металлургическая и горнорудная промышленность.Д.: 2012. Вып № 6. С. 48–50.

8. Корнеев С. В. Розум В. А., Трусова И. А., Заруцкий С. П. Технологические особенности модифицирующей обработки стали /Литье и металлургия. НВ.: 2011. Вип. № 4. С. 115–121.

9. Шаповалова, О. М. Шаповалова О. М., Дейнега А. В. Влияние формы слитка и вакуумирования на содержание серы в колесной стали КП-2 / Вісник Дніпропетр. нац. ун-ту залізн. трансп. ім. акад. В. Лазаряна. Д.: 2009. Вип №28. С. 175-179.

11. Шуб, Л. Г. О Шуб Л. Г., Ахмадеев А. Ю. Целесообразности модифицирования стального лиття / Металлургия машиностроения. К: 2006. Вип. № 5. С. 38–41.

12. Зборщик О. М. Фізико-хімічні процеси поза агрегатного рафінування металу [Текст] : Навчальний посібник. Донецьк: ДонНТУ, 2001. 154 с. Библиогр. с. 149. – 150 экз. ISBN 966-7559-56-4.

13. Кньюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Часть I. Термодинамические и кинетические закономерности [Текст] : Пер. с нем. Г. Н. Еланского. М.: Металлургия, 1973. – 312 с. Библиогр. с. 305-311. 2200 экз.

14. Аменова А. А., Качественные показатели стали RR St 37-2 раскисленной комплексным ферросплавом ферросиликоалюмобарием [Электронный ресурс] / Режим выборки: <http://vestnik.kazntu.kz/files/newspapers/46/1324/1324.pdf>. – 22.11.2012.

15. Казачков, Е. А. Комплексное раскисление стали алюминием и кальцием / Вісник приазовського державного технічного університету. Серія: Технічні науки . Вип. № 20. – 2010. С. 11-14. Библиогр.: с. 14.

16. Гунько И. М., Червоный И. Ф., Егоров С. Г. Анализ техногенных источников и технологических схем производства пентаоксида ванадия [Текст] / Металургія. Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2011. Вип. 25. С. 59—67.

17. Реков, Ю. В., Червоный И. Ф., Егоров С. Г., Кисарин О. А., Воляр Р. Н. Оптимизация процесса выращивания кремниевых основ для производства поликристаллического кремния [Текст] / Восточно-Европейский журнал передовых технологий. З.: 2011. № 3/5(51). С. 15—20.

18. Шушлебін Б.А., Лунев В.В., Трегубенко В.В. и др. Авт. свид. № 606890. – «Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки», 1978, № 18, с. 151.

19. Шульга В. О. Червоний І. Ф., Егоров С. Г., Грицай В. П. Фізико-хімічний аналіз процесу раскислення сталі [Текст] / *Металлургія: наукові праці ЗДІА. Запоріжжя: ЗДІА, 2012. Вип.3 (28). С. 38-42. Бібліогр. с. 42.*

20. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали. Часть I. Термодинамические и кинетические закономерности [Текст] : Пер. с нем. Еланского Г.Н.. М.: *Металлургия*, 1973. – 312 с. Библиогр. с.305-311. – 2200 экз.

21. Терник В.А., Кириченко О.Г. Розробка та дослідження технології розкислення сталі комплексними розкислювачами / *Збірник наукових праць магістрантів факультету металургії. Запоріжжя: П ЗНУ, 2019. випуск 1(15). 192 с.*

22. Терник В.А., ст. гр. МЕТ-18-5мд, Кириченко О.Г. доцент, канд. техн. наук Розробка та дослідження технології розкислення сталі комплексними розкислювачами / *Матеріали ХХІV науково-технічної конференції студентів, магістрантів, аспірантів, молодих вчених та викладачів. Металургія як основа сучасної промисловості. Том I / П ЗНУ. – Запоріжжя: П ЗНУ. – 2019 р.-88 с.*

23. Куберский С.В. Конспект лекций по дисциплине – «Электрометаллургия стали и ферросплавов». Для студентов вуза специальности «Обработка металлов давлением», «Металлургия черных металлов» [Текст] / С.В. Куберский. – Алчевск: *ДонГТУ*. - 2006 – 102с.

24. Братковский Е.В. *Электрометаллургия стали и спецэлектрометаллургия: Учебно-методическое пособие для студентов специальности 150101 «Металлургия черных металлов» всех форм обучения [текст] / Братковский Е.В, Заводяный А.В.- Новотроицк: НФ МИСиС. - 2008.- 115с.*

25. МЕТАЛУРГІЯ [Електронний ресурс]: - Режим доступу до статті:
<http://metallurgiya.net/>

26. Еднерал Ф.П. Электрометаллургии стали и ферросплавов [Текст] / Ф.П. Еднерал, Б.В.Линчевского, О.С.Бобковой. - М.: Металлургия, 2009. - 488с.

27. Брик С. Д. Сборник теоретических основ по производству и исследованиям сталей и сплавов [Текст] / С. Д. Брик, Ю. В. Владимирова, Я. Д. Розенцвейга. - М.: ЧерМетИнформация. - 2007. – 117 с.

28. Воденніков С.А. Магістерська робота: методичні вказівки до написання та оформлення випускної кваліфікаційної роботи магіста для студентів ЗДІА спеціальності 136 “Металургія” (спеціалізації “Металургія чорних металів”, “Металургія кольорових металів”) галузі знань 13 “Механічнаінженерія” денної та заочної форм навчання [Текст] / С. А. Воденніков, Т. М. Нестеренко, О. С. Воденнікова; Запоріз. держ. інж. акад. – Запоріжжя: ЗДІА, 2017. – 68 с.

29. Криворучко, Н. П. Температурный режим поточной линии электролиза магния титанового производства [Текст]/ Металургія. 2012. Вип. № 1(26). С. 58—61.

30. Червоный, И. Ф. Порционно-периодическая подача магния в процессе магниетермического восстановления тетрахлорида титана [Текст] / Металургія. Запоріжжя: РВВЗДІА, 2009. Вип. 20. С. 63—70.