

УДК 669.18 (073)

В.О. Шульга, аспирант

И.Ф. Червоний, зав. кафедрой, д.т.н., профессор

С.Г. Егоров, доцент, к.т.н.

В.П. Грицай, зав. кафедрой, к.т.н., професор

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАСКИСЛЕНИЯ СТАЛИ

Запорожская государственная инженерная академия

Виконано термодинамічний аналіз процесу розкислювання неіржавкої сталі в області температур від 1500 до 2500 К. Показано, що за величиною змінювання ізобарно-ізотермічного потенціалу вживані розкислювачі щодо активності можна розташувати у наступний ряд: Ti, V, Al, B, Cr, Zr, Mn, Si, Ca, Be и Mg. Для оптимізації технології розкислювання доцільно використовувати металеві розкислювачі, при цьому необхідно враховувати вплив технологічних чинників на основні показники процесу.

Выполнен термодинамический анализ процесса раскисления нержавеющей стали в области температур от 1500 до 2500 К. Показано, что по величине изменения изобарно-изотермического потенциала применяемые раскислители по активности можно расположить в следующий ряд: Ti, V, Al, B, Cr, Zr, Mn, Si, Ca, Be и Mg. Для оптимизации технологии раскисления стали целесообразно использовать металлические раскислители, при этом необходимо учитывать влияние технологических факторов на основные показатели процесса.

Введение. Свойства стали во многом зависят от чистоты по неметаллическим включениям и их параметров. Сталь, содержащая пластинчатые включения, разрушается значительно раньше, чем стали с глобулярными включениями. Относительное удлинение и предел текучести стали с увеличением содержания включений уменьшаются, так как включения служат концентраторами напряжений и деформаций в матрице и вызывают локальное разрушение при более низкой средней деформации. Неметаллические включения способствуют охрупчиванию сталей, поскольку вблизи включения снижается работа зарождения трещины [1]. Механические свойства стали чувствительны к изменению природы, размера и распределения неметаллических включений. Облачные скопления неметаллических включений в литой стали при деформации образуют строчечные скопления, способствующие образованию дефектов в деформированной стали и появлению анизотропии механических свойств.

Влияние включений на технологическую пластичность зависит от поведения включений при деформации, их размеров и распределения. При всех температурах вредное влияние оказывают грубые скопления недеформированных или пластичных включений разных типов, которые вызывают высокую концентрацию напряжений и затрудняют пластическое течение стали.

Очистка металла от неметаллических включений является одной из ключевых задач при производстве коррозионностойких сталей. Известно несколько способов удаления неметаллических включений: физический, химический и физико-химический.

К физическим способам относятся такие виды очистки металла как флотация неметаллических включений, гравитационное осаждение, фильтрация и, адсорбция включений в шлаковую зону, а к химическому способу следует отнести разрушение включений за счет их восстановления углеродом и выделения его монооксида в газовую фазу.

Физико-химический способ в настоящее время является самым эффективным с точки зрения нивелирования вредного влияния неметаллических включений на качественные характеристики стали. В его основе лежит превращение нежелательных неметаллических включений посредством раскисления и модификации в комплексные соединения правильной формы, способные не только относительно легко удаляться из металла, но и, оставаясь в нем, не оказывать критического влияния на качество металла.

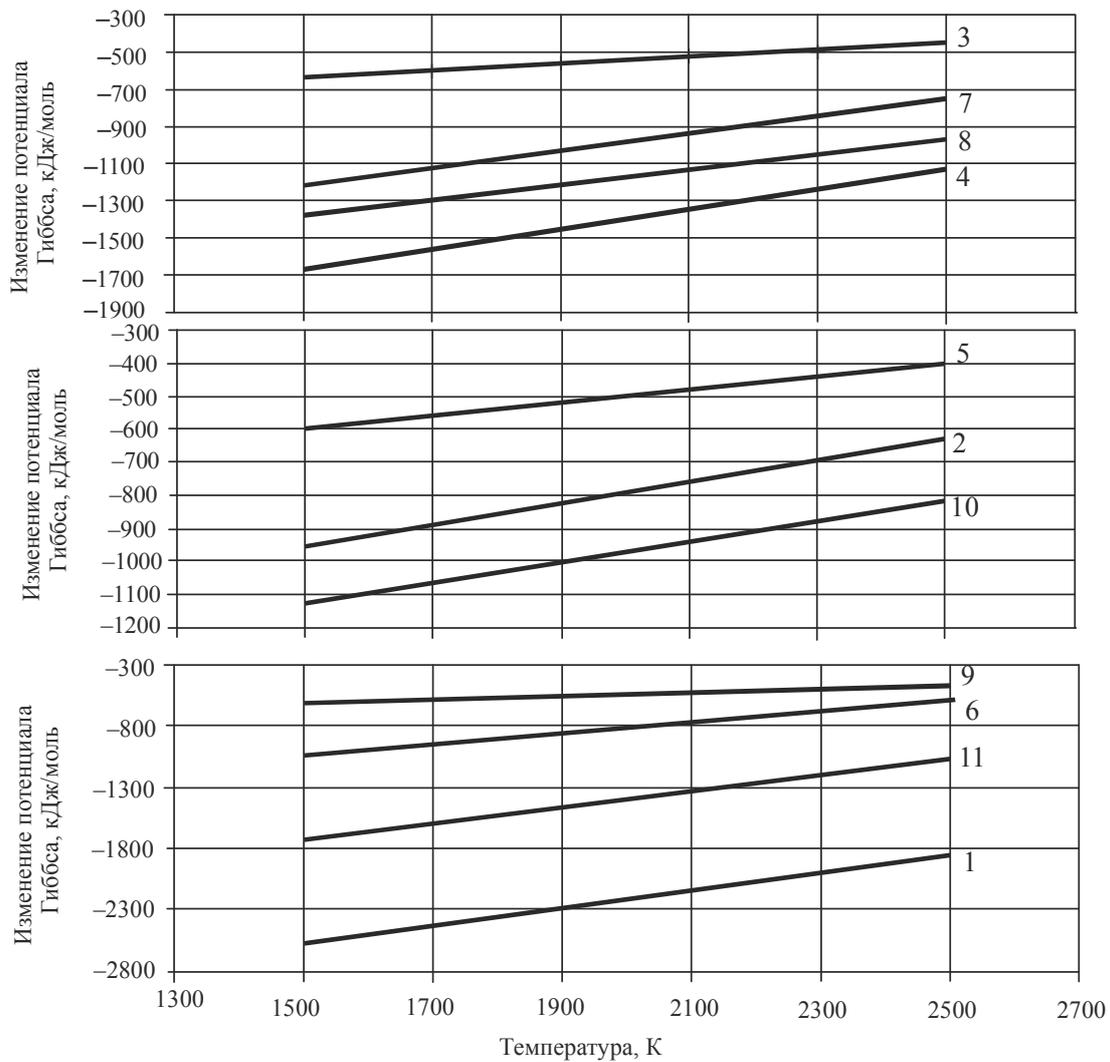
Постановка задачи исследования. Задачей исследования являлось проведение физико-химического анализа процесса раскисления нержавеющей стали в диапазоне температур от 1500 до 2500 К.

Выполнение исследований и обсуждение результатов. При производстве коррозионноустойчивых сталей используют раскисление металла и модифицирование включений. Для удаления растворенного кислорода используют химическое сродство элементов к кислороду. В соответствии с [2] по химическому сродству элементы к кислороду, в сравнении с железом, располагаются в следующем порядке: *Be, Ca, Zr, Mg, Al, Ti, C, Si, V, B, Mn, Cr, Fe, W, Mo, Co, Ni, Cu, As*. Такая последовательность прослеживается при температуре 1600 °С (1873 К).

Для физико-химического анализа процесса раскисления были рассмотрены следующие реакции



Для анализа преимущественного протекания реакций был выполнен расчет изменения потенциала Гиббса (рис. 1).



(номера на графике соответствуют номерам реакций по тексту статьи)
Рисунок 1 – Изменение потенциала Гиббса реакций раскисления стали при использовании различных металлов

Анализ физико-химических потенциалов раскисления показывает, что по величине изменения изобарно-изотермического потенциала применяемые раскислители по активности можно расположить в следующий ряд: *Ti*, *V*, *Al*, *B*, *Cr*, *Zr*, *Mn*, *Si*, *Ca*, *Be* и *Mg*. Алюминий, редкоземельные металлы и титан вызывают образование скоплений мелкодисперсных оксидов. Дополнительная присадка силикокальция снижает загрязненность стали не только за счет повышения термодинамической активности элементов раскислителей, но и улучшения условий коагуляции и удаления включений в результате появления жидкой силикатной фазы, ассимилирующей твердые частицы тугоплавких оксидов, что препятствует возникновению скоплений.

Алюминий, обладая большим сродством к кислороду, требует незначительного пересыщения в объеме металла. В противном случае образуются облачные скопления оксидов алюминия, во время прокатки вытягивающиеся в строчки, наличие которых крайне нежелательно [1]. Титан, по сравнению с алюминием, при температурах сталеварения обладает меньшим сродством к кислороду [3].

Образование оксидов титана требует больших значений пересыщения. С термодинамической точки зрения образование включений оксида титана более выгодно на готовых зародышах включений [4], какими могут являться включения корунда.

Одновременно с повышением содержания оксида титана может возрасти загрязненность нитридными включениями.

Промышленный опыт показал, что оптимальной является присадка титана в количестве 4...5 кг/т, которая обеспечивает его содержание в металле на уровне 0,08...0,15% и позволяет получить снижение уровня загрязненности оксидными включениями.

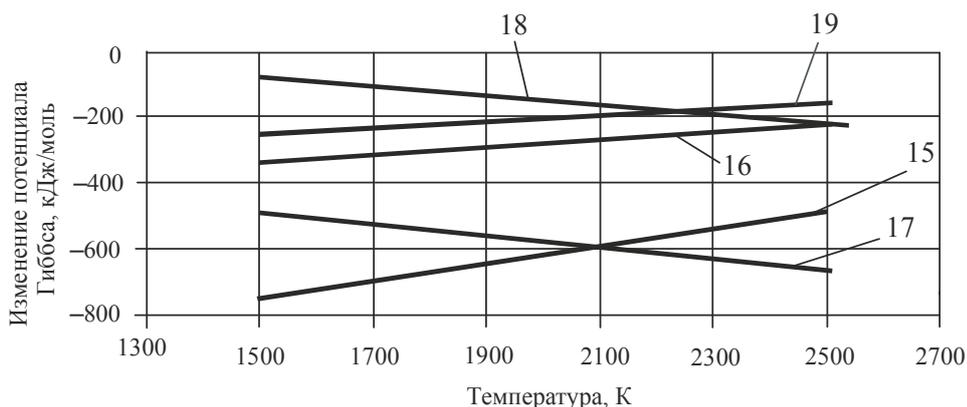
Механизм влияния титана на оксиды алюминия мало изучен. Комплексная обработка стали алюминием и титаном позволяет повысить раскислительную способность этих элементов за счет понижения термодинамической активности их оксидов. По данным [5], при концентрациях титана в металле в пределах 0,1...0,2 % его оксиды существуют как в четырех-, так и в трехвалентном состоянии. Это дает возможность предположить взаимно протекающий процесс:



Кроме такого течения процесса, возможно также совместное окисление углерода и легирующих элементов, например хрома:



Проведенный физико-химический анализ реакций (15)-(19) представлен на рис. 2.



(номера на графике соответствуют номерам реакций по тексту статьи)

Рисунок 2 – Изменение потенциала Гиббса дополнительных реакций, протекающих в процессе раскисления стали

Как видно из рис. 2, термодинамическое преимущество при температуре раскисления стали имеют реакции (15) и (17), в которых хром и углерод оказывают конкурирующее действие. Однако по величине изменения потенциала Гиббса эти реак-

ции приобретают второстепенное значение, а преимуществом обладают реакции с металлическими раскислителями.

В работах [6,7] показано, что реализация той или иной схемы окисления примесей зависит от конкретных условий организации окислительного периода, в частности в реакционной зоне в условиях реального избытка кислорода происходит окисление всех атомов контактной поверхности с образованием пленки шлака, химический состав которой определяется соотношением содержания железа и примесей и зависит от поверхностной активности последних. По мере удаления от реакционной зоны оксидные пленки частично восстанавливаются углеродом.

Выводы. Для оптимизации технологии раскисления стали целесообразно использовать металлические раскислители, при этом необходимо учитывать влияние технологических факторов на основные показатели процесса, в частности, положения реакционной зоны в условиях реального избытка кислорода. Особый интерес представляет рассмотрение влияния комплексных добавок для процесса раскисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шпис, Х.-И.* Поведение неметаллических включений в стали при кристаллизации и деформации [Текст] / Х.-И. Шпис ; перевод с нем. ; под научн. ред. В. А. Кудрина. – М. : Metallurgia, 1970. – 240 с. – Библиогр. : с. 122-126.
2. Химическое сродство элементов к кислороду [Электронный ресурс]. – Украинская Ассоциация Сталеплавильщиков. Информационный портал о черной и цветной металлургии. – Режим выборки: <http://uas.su/glossary/eng/C/chemicalaffinity.php>. – 10.10.2012 г. - Загл. с экрана.
3. *Спектор, Я. И.* Исследование усталостных микротрещин у неметаллических включений [Текст] / Я. И. Спектор, В. П. Ляшенко, А. Н. Самсонов // Сталь и неметаллические включения : темат. отрасл. сборник. – 1980. – № 4. – С. 30-38.
4. *Виноград, М. И.* Включения в легированных сталях и сплавах [Текст] : научное издание / М. И. Виноград, Г. П. Громова. - М. : Metallurgia, 1972. – 215 с. – Библиогр. : с. 201-208.
5. *Григорян, В. А.* Теоретические основы электросталеплавильных процессов [Текст] / В. А. Григорян, Л. Н. Белянчиков, А. Я. Стомахин. – М. : Metallurgia, 1987. – 272 с. – Библиогр. : с. 259-267.
6. *Харлашин, П. С.* Теоретические основы сталеплавильных процессов [Текст] : учебник / П. С. Харлашин. – Київ : ІЗМН, 1998. – 306 с. – Библиогр. : с. 298-301. – ISBN 5-11-004170-8; ISBN 5-11-004170-9.
7. *Явойский, А. В.* Научные основы современных сталеплавильных процессов [Текст] / А. В. Явойский, П. С. Харлашин, Т. М. Чаудри. – Мариуполь : ПрГТУ, 2003. – 276 с. – Библиогр. : с. 272-289.

Стаття надійшла до редакції 29.10.2012 р.
Рецензент, проф. С.А. Воденніков