

Міністерство освіти і науки України
Криворізький національний університет
Гірничо-металургійний факультет
Кафедра металургії чорних металів і ливарного виробництва

Пояснювальна записка
до випускної атестаційної роботи магістра

зі спеціальності 136 – Металургія
ОП «Ливарне виробництво чорних та кольорових металів і сплавів»

на тему:

**Удосконалення технології рафінування та модифікування
сталі з використанням рідкоземельних металів при
виробництві виливків**

Виконав: студент групи ЛВ-24-1м
Керівник випускної роботи
нормоконтролер
Завідувач кафедри

Корж Д.А.
Савельєв С.Г.
Савельєв С.Г.
Савельєв С.Г.

Кривий Ріг
2025 р.

**ВІДОМОСТІ ОБСЯГУ МАТЕРІАЛІВ
КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ МАГІСТЕРСЬКОЇ РОБОТИ**

Формат	Зона	Поз.	Позначення	Назва	Кіл.	Примітка
				<u>Документація</u>		
A4		1	КНУ.РМ.136.25.500с-05 ПЗ	Пояснювальна записка		
				<u>Графічні матеріали</u>		
A4		2	КНУ.РМ.136.25.500с-05 ПР	Презентація		
A4		3				
A4		4				
A4		5				

					КНУ.РМ.136.25.500с-05 ВМ		
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ВІДОМІСТЬ МАТЕРІАЛІВ		
Розроб.		Корж Д.А.					
Перевір.		Савельєв С.Г.					
Н. Контр.		Савельєв С.Г.					
Затверд.		Савельєв С.Г.			ЛВ-24-1М		
					Лім.	Арк.	Акрушів
						2	1

РЕФЕРАТ

У роботі представлено результати дослідження процесів рафінування та мікролегування сталі 20ГЛ із застосуванням рідкоземельних металів (РЗМ) у поєднанні зі шлаковою обробкою та розкисленням алюмінієм. Основною метою дослідження було підвищення чистоти розплаву, зниження вмісту сірки, кисню та неметалевих включень, а також покращення механічних властивостей сталі.

Дослідження показали, що найбільш ефективним способом рафінування сталі від кисню і сірки є комбіноване застосування шлакової обробки, розкислення алюмінієм та введення РЗМ. Такий підхід дозволив досягти ступеня десульфурації до 60–70 %, що суттєво перевищує показники плавок без використання РЗМ або без попереднього формування шлаку. Встановлено кількісні залежності кінцевого вмісту сірки від рівня окисненості розплаву та концентрації алюмінію перед введенням РЗМ.

Показано, що введення 0,1 % РЗМ супроводжується інтенсивними втратами активного церію у перші хвилини процесу: протягом 2 хв вилучається 30–40 % церію, через 4 хв — близько 50 %, а через 8 хв — до 70 %. Встановлено, що найбільші втрати РЗМ пов'язані з реакцією з оксидами алюмінію футерівки та розчиненим киснем. Найвищу ефективність РЗМ забезпечує попереднє розкислення сталі алюмінієм до вмісту загального кисню не більше 0,0095 %.

Окрему увагу приділено дослідженню впливу мікролегування невеликими кількостями РЗМ (до 0,004 %). Виявлено, що така обробка забезпечує зменшення вмісту сірки до 0,004 %, загального кисню — до 0,0021 %, зниження кількості та розмірів неметалевих включень. У результаті механічні властивості сталі 20ГЛ зростають майже у 1,9 раза, що є суттєвим підвищенням для литих конструкційних сталей. Також досліджено характер взаємодії церію з футерівкою плавильного агрегату. Встановлено, що при використанні тиглів із високоглиноземистою футерівкою спостерігається інтенсивне зв'язування церію оксидами Al_2O_3 , що необхідно враховувати під час розроблення технологічних регламентів.

За результатами досліджень сформовано практичні рекомендації щодо оптимізації рафінування сталі 20ГЛ, вибору режимів розкислення, умов введення РЗМ та застосування додаткових модифікаторів (зокрема силікокальцію). Упровадження запропонованої технології забезпечує суттєве підвищення якості сталі, що визначає перспективність подальших досліджень та впровадження методики у промислове виробництво.

ЗМІСТ

Вступ

1 Аналітичний огляд літератури

1.1 Обґрунтування вимог до сталей відповідального призначення, що використовуються в залізничному транспорті

1.2 Вплив хімічного складу на властивості сталі

- 1.3 Сучасний стан і перспективи процесів рафінування металу від фосфору і сірки
- 1.4 Проблема рафінування металу та технічні рішення щодо формування активного шлаку в ІТП
- 1.5 Теоретичний аналіз процесу рафінування та модифікації сталі з використанням РЗМ
 - 1.5.1 Підвищення якості сталі за рахунок застосування РЗМ
 - 1.5.2 Взаємодія РЗМ з домішками в рідкій сталі
 - 1.5.3 Термодинамічні залежності, що визначають поведінку РЗМ у металевому розплаві
 - 1.5.4 Включення в сталях, оброблених РЗМ
 - 1.5.5 Оптимальні присадки РЗМ та їх вплив на властивості сталі
- 2. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ І ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РАФІНУВАННЯ СТАЛІ З ВИКОРИСТАННЯМ РЗМ
 - 2.1 Фізико-хімічна оцінка взаємодії РЗМ з компонентами металевого розплаву та футерівки
 - 2.2 Лабораторні дослідження з рафінування сталі 20ГЛ при поєднанні операцій шлакової обробки та введення РЗМ
 - 2.2.1 Методика проведення лабораторних експериментів з рафінування сталі ТШС і РЗМ 56
 - 2.2.2 Аналіз результатів лабораторних експериментів
- 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ТА УДОСКОНАЛЕННЯ РЕЖИМІВ РАФІНУВАННЯ СТАЛІ В ПРОМИСЛОВИХ ІТП З МЕТОЮ ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ВИРОБІВ
 - 3.1 Методика проведення експериментів з дефосфорації сталі в ІТП
 - 3.2 Методика проведення експериментів з десульфурації сталі в ІТП
 - 3.3 Кінетичні особливості процесу десульфурації при виплавці сталі в ІТП
- Висновки

ВСТУП

Підвищення якості литих сталей, зокрема сталі марки 20ГЛ, є одним із ключових напрямів удосконалення сучасного металургійного виробництва. Від рівня рафінування металу, кількості неметалевих включень, ступеня десульфурації та оксидації безпосередньо залежать механічні властивості, довговічність та надійність відливок, що застосовуються у відповідальних конструкціях машинобудування. Особливої уваги потребують технології, що дозволяють зменшити вміст сірки, кисню й окисно-сульфідних включень, які негативно впливають на пластичність та ударну в'язкість сталі.

Серед відомих методів рафінування перспективним напрямом є комбіноване застосування шлакової обробки, розкислення алюмінієм та введення рідкоземельних металічних елементів (РЗМ). РЗМ здатні активно модифікувати неметалеві включення, підвищувати ступінь десульфурації, а також впливати на формування структури сталі під час кристалізації. Однак їх ефективність істотно залежить від рівня окисненості металу, технологічних параметрів введення з добавками, тривалості витримки розплаву та взаємодії з футерівкою агрегату.

Попередні дослідження свідчать, що втрати активних компонентів РЗМ у перші хвилини після введення у розплав можуть досягати 30–40 %, що зумовлено інтенсивною взаємодією з киснем і тугоплавкими оксидами. Тому важливо дослідити оптимальні умови їх додавання, механізми взаємодії з компонентами шлаку, алюмінієвмісними оксидами футерівки та металевою матрицею. Не менш важливим є встановлення впливу мікролегування невеликими кількостями РЗМ (до 0,004 %) на формування неметалевих включень та зміцнювальних структур у сталі 20ГЛ.

Актуальність роботи:

Традиційні методи позапічної обробки металу при виплавці сталі 20ГЛ, як в дугових, так і в індукційних печах, мають ряд обмежень за ступенем рафінування від таких домішок, як фосфор, сірка, кисень, неметалеві включення та інші, що багато в чому визначають якість готової металопродукції.

Зростання вимог до властивостей сталі, як правило, випереджає розвиток технологічних прийомів, спрямованих на підвищення чистоти металу. Внаслідок цього необхідний подальший пошук ефективних способів рафінування, легування та модифікування сталі. У зв'язку з цим, розробка нових технологічних прийомів виплавки та позапічної обробки сталі є актуальним.

Метою даної роботи є:

Експериментальне дослідження процесів рафінування та мікролегування сталі 20ГЛ, визначення оптимальних умов введення РЗМ та інших модифікаторів, аналіз кінетики десульфурації та розкислення, а також оцінка впливу цих процесів на структуру і механічні властивості металу.

Отримані результати дозволяють сформулювати практичні рекомендації для промислового виробництва сталі 20ГЛ з підвищеним рівнем чистоти та покращеними експлуатаційними характеристиками.

Для досягнення мети були поставлені наступні завдання:

1. Теоретичний і експериментальний аналіз процесів рафінування при виплавці сталі в ІТП і модифікації в сталерозливному ковші.
2. Лабораторні дослідження процесу рафінування сталі від сірки за допомогою ТШС і РЗМ. Дослідження впливу основних технологічних параметрів на процеси рафінування, легування та модифікування сталі при використанні РЗМ.
3. Дослідження процесів рафінування, легування та модифікації сталі марки 20ГЛ.

1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Обґрунтування вимог до сталей відповідального призначення, що використовуються в залізничному транспорті

У процесі формування службових властивостей виливків бере участь безліч факторів. Кожен фактор важливий по-своєму і впливає на якість одержуваного виливка.

Основними деталями вантажних вагонів, що отримуються методами сталевих лиття, є бічна рама і надресорна балка візка, елементи тягового пристрою. Найбільшим навантаженням в процесі експлуатації піддається бічна рама візка (рисунок 1) - один з основних конструктивних елементів каркаса візка служить для передачі навантаження на вісь візка через буксовий вузол.

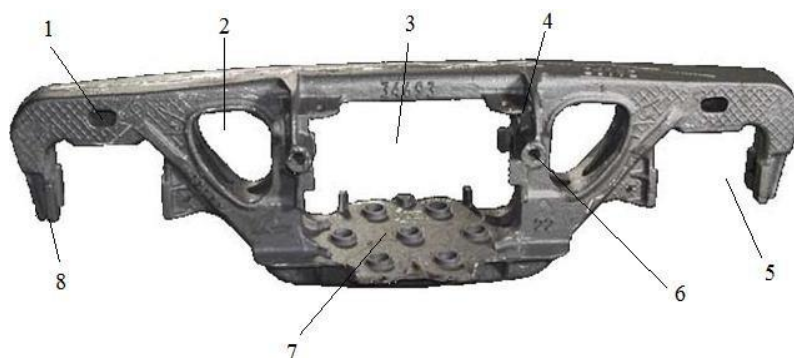


Рисунок 1 - Загальний вигляд деталі бічна рама візка моделі 18-100:

1 - технологічний отвір, 2 - технологічний отвір, 3 - середній отвір (рессорний), 4 - фрикційні планки, 5 - буксовий отвір, 6 - прилив для гальмівної поверхні, 7 - опорна поверхня для гальмівного комплексу, 8 - буксові напрямні («щелепи»)

При експлуатації виробів, в тому числі рами, спостерігаються в основному два види зламу:

- крихкий і втомний. Основні фактори, що сприяють цим зламам: знижені механічні властивості сталі;

- недоліки технології виплавки і розкислення сталі та недосконалість ливарної технології і розливу сталі, що призводять до утворення об'ємних структурних недосконалостей і підвищеної кількості неметалевих включень в сталі.

Спостереження за працездатністю деталей для залізничного транспорту в експлуатації показали, що до 85% всіх пошкоджень припадає на буксові отвори (зони 1...3, рисунок 2).

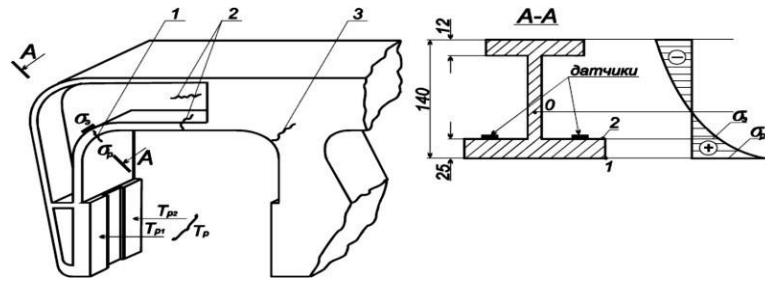


Рисунок 2 - Схема передачі поздовжньої сили на зовнішню «тріщину» бічної рами: А-А – розріз виливка;

1 - 3 - зони зародження тріщин.

При цьому характер пошкоджень у цих зонах - втомний, але причина виникнення тріщин по них різна. Визначальною причиною виникнення пошкоджень у зоні 3 є якість лиття. При попаданні ливарних дефектів на поверхню або в приповерхневий шар перетину зони 3 вони стають осередками зародження в ній втомних тріщин і руйнування деталей. Ливарні дефекти, будучи концентраторами напружень, збільшують напруження вище межі витривалості, бо основний тон номінальних напружень в них знаходиться на рівні 0,9 від допустимих. Як наслідок, термін служби деталі для залізничного транспорту по зонах, при наявності дефектів, коливається від 2-х до 23 років в залежності від виду дефекту, його розмірів і глибини залягання від поверхні деталі. Отже, і ресурс деталей для залізничного транспорту по зонах визначається якістю лиття по ним, а ймовірність руйнування деталі в експлуатації і безпека руху – якістю діагностики при планових видах ремонту і своєчасністю вибракування дефектних деталей.

Причини зламу деталей для залізничного транспорту можуть бути різними. Наприклад: через утворення і розвиток втомної тріщини, внутрішні ливарні дефекти (усадочні раковини, гарячі тріщини), термічні напруження, недоливи, хвилястість.

Основним запобіганням виникнення зламу є регламентування вмісту шкідливих домішок в металі та дотримання температурного інтервалу розливу.

До зломів схильні, як правило, бічні рами візків і надрессорні балки – найбільш відповідальні деталі вантажних вагонів. Але більшість зломів припадає на бічну раму. У процесі експлуатації вони сприймають статичні та динамічні вертикальні навантаження – від ваги вагона, від ударів при проходженні вагоном нерівностей колії. Крім того, вони зазнають поздовжніх навантажень від зусилля тяги при нерівномірному русі складу, зусилля при зіткненні вагонів, а також зазнають впливу крутного моменту при вписуванні вагонів в криві. При цьому основна частина динамічних вертикальних навантажень носить циклічний характер, і втомна міцність деталей для залізничного транспорту (здатність тривало протистояти впливу циклічних навантажень) є основною характеристикою їх експлуатаційної надійності, тобто безпосередньо впливає на безпеку руху.

Незважаючи на зміни конструкції та технології виготовлення бічної рами з метою усунення або зниження цього дефекту, розглянута проблема залишається

невирішеною.

Як уже сказано, зламання бічної рами стало однією з основних проблем. Причиною зламання, можливо, є поєднання ряду факторів, пов'язаних з хімічним складом, дефектами виготовлення типу газових усадочних раковин, перевантаженнями деталей в процесі експлуатації, порушенням стану колії.

Як відомо, хімічний склад сталі входить до числа основних параметрів, що визначають механічні властивості виробу, від оптимального поєднання яких залежить експлуатаційна стійкість і надійність деталей. Бічну раму візка відливають з низьколегованої сталі 20ГЛ, 20ГФЛ або 20ФТЛ. Модифікацій сталі для бічної рами декілька, але склади у них близькі. Зазвичай це 20ГЛ.

Прийнято рішення про вивчення причин зламу. Аналіз вогнища деталей для залізничного транспорту (рисунок 3) показав, що в більшості випадків в районі зламу підвищений вміст фосфору і сірки (таблиця 1), що призвело до підвищення крихкості



Рисунок 3 – Зразок для дослідження і його структура після травлення (х 500)

Таблиця 1 – Хімічний склад основного металу (1) і з місця зламу (2), % (маси)

Елемент	C	Mn	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al
1	0,230	0,260	1,345	0,028	0,024	0,141	0,114	0,182	0,022
2	0,234	0,261	1,343	0,036	0,033	0,139	0,109	0,180	0,021

1.2 Вплив хімічного складу на властивості сталі

Постійно зростаючі та посилені вимоги до якості відповідальних литих деталей вантажних вагонів змушують виробників забезпечувати більш високі механічні та експлуатаційні властивості цих виливків, знаходячи нові перспективні методи впливу на рідкий метал. Розвиток технологій з виробництва виливків високої якості дозволив істотно вплинути на якість вироблених виробів.

Як відомо, рівень механічних властивостей сталі та її якість визначає ступінь забруднення шкідливими домішками, а саме: сіркою, фосфором, киснем, азотом, воднем та ін. При цьому найбільш негативний вплив мають сірка і фосфор – через неметалеві включення (сульфіди, фосфіди та ін.), що призводять до ослаблення зв'язків на межі зерен. Вміст оксидів не залежить від концентрації сірки та фосфору,

а визначається операцією кінцевого розкислення, тобто залишковим вмістом елемента - розкислювача. Підвищення якості металу може бути забезпечено за рахунок значного зменшення розчинених газів і шкідливих домішок, які, утворюючи неметалеві включення або перебуваючи в розчині, сприяють значному окрипленню металевої матриці.

Показники міцності сталі визначаються ступенем її легування. Характеристики пластичності і в'язкості в значній мірі залежать від ступеня забрудненості металу шкідливими домішками і дисперсності структурних складових металевої матриці. Негативний вплив на пластичність і в'язкість сталі чинять сірка і фосфор, вміст яких у металі приблизно на порядок вищий у порівнянні з киснем, азотом або воднем. При цьому особливо шкідливий вплив сірки, що виділяється в процесі кристалізації як у вигляді неметалевих включень різної морфології, так і утворюючи сегрегації в прикордонних ділянках.

З усіх елементів, що знаходяться в сталі, сірка має найбільший ступінь ліквідації, тому навіть при відносно низькому її вмісті в загальному обсязі металу в локальних обсягах спостерігається значна сегрегація останньої.

Розмір сульфідних включень визначається часом затвердіння виливка і залежить також від його маси. Розподіл сульфідних включень в обсязі виливків приблизно рівномірний.

У литих сталях, розкислених алюмінієм, сульфідні включення, виділяючись здебільшого по межах первинних кристалітів, зменшують їх спайність (здатність кристалів розколюватися паралельно певним сіткам просторової решітки з утворенням різних поверхонь сколу) і тим самим забезпечують зниження показників пластичності і в'язкості литого металу. Тому, чим вища концентрація сірки в металі, тим більшою мірою він забруднений неметалевими включеннями і тим нижчими будуть показники пластичних властивостей такого металу незалежно від того, в литому або деформованому стані він буде перебувати.

На думку дослідників, в даний час конкурентоспроможними на світовому ринку можуть бути сталі з вмістом сірки 0,005 % і менше.

Сірка в литому і деформованому металі знижує пластичність і особливо ударну в'язкість при нормальних і низьких температурах і підвищує чутливість до крихкого руйнування.

У ряді робіт вказується, що значення величини ударної в'язкості підвищується тільки в області в'язкого руйнування металу. Однак перехідна температура, при якій характер руйнування змінюється від в'язкого до крихкого, при низькому вмісті сірки, підвищується. Вплив сірки більш відчутний на високоміцних сталях, але тільки при в'язкому руйнуванні. При переході від в'язкого до крихкого руйнування, при малій вмісті сірки, в руйнуванні беруть участь тільки цементитні частинки, а не сульфідні.

Сірка не має істотного впливу на міцнісні властивості сталі (σ_T, σ_B), але призводить до зниження дійсної міцності при нормальних температурах і істотно знижує властивості литих сталей при високих температурах. Тому зниження вмісту сірки або нейтралізація її шкідливого впливу вважають ефективним засобом

підвищення експлуатаційної надійності виливків при високих температурах.

Збільшення концентрації сірки призводить до зниження критичної температури крихкості, при оцінці останньої не за часткою волокна в злом, а за величиною ударної в'язкості, прийнятої за критерій холодноломкості.

Крім зниження ударної в'язкості і холодноломкості, сірка збільшує схильність металу до утворення тріщин при зварюванні за рахунок утворення дисперсних плівкових виділень сульфідів в зоні зварного шва. У зв'язку з цим набуває особливого значення питання підвищення чистоти котельних, трубних, листових і литих сталей, що піддаються в подальших технологічних переділах зварюванню. Поряд з цим є роботи, в яких вказується, що в деяких випадках, коли доводиться мати справу з великими перерізами, особливо при зварюванні, сталі з низьким вмістом сірки ($> 0,010\%$) виявляються більш чутливими до утворення флокенів.

Особливе місце в проблемі використання та отримання низькосірчистої сталі займає питання її оброблюваності. Тому останнім часом проведено ряд досліджень, спрямованих на поліпшення оброблюваності низькосірчистої сталі.

Теоретичний і практичний інтерес представляють кількісні залежності між вмістом сірки і показниками фізико-механічних властивостей литої сталі. Основна маса досліджень щодо впливу сірки проведена на деформованому металі, включаючи і останні дані по сталі з гранично низьким вмістом сірки ($0,005...0,002\%$).

Стосовно литого металу даних значно менше, тому питання про вплив низького вмісту сірки потребує подальших досліджень. Недостатньо переконливим є пояснення багатьох авторів щодо негативного впливу сірки за рахунок зростання забрудненості металу тільки неметалевими включеннями. Особливо це стосується низькосірчистого металу, коли збільшення концентрації сірки на кілька тисячних часток відсотка призводить до значного зниження в'язкості, а забрудненість неметалевими включеннями при цьому змінюється незначно.

Фосфор, як і сірка, відноситься до шкідливих домішок, що найбільш сильно впливають на властивості сталі. Фосфор займає друге місце за ступенем ліквідації після сірки.

За даними Е. Гудремона, в основі шкідливого впливу фосфору лежать дві його основні властивості:

- 1) значне розширення області ліквідус - солідус, що призводить до розвитку процесів первинної ліквідації, а також значне звуження γ -області, що полегшує розвиток сегрегації і в твердому стані;
- 2) відносно мала швидкість дифузії фосфору в α - і γ -розчинах, внаслідок чого утворена сегрегація погано розсмоктується.

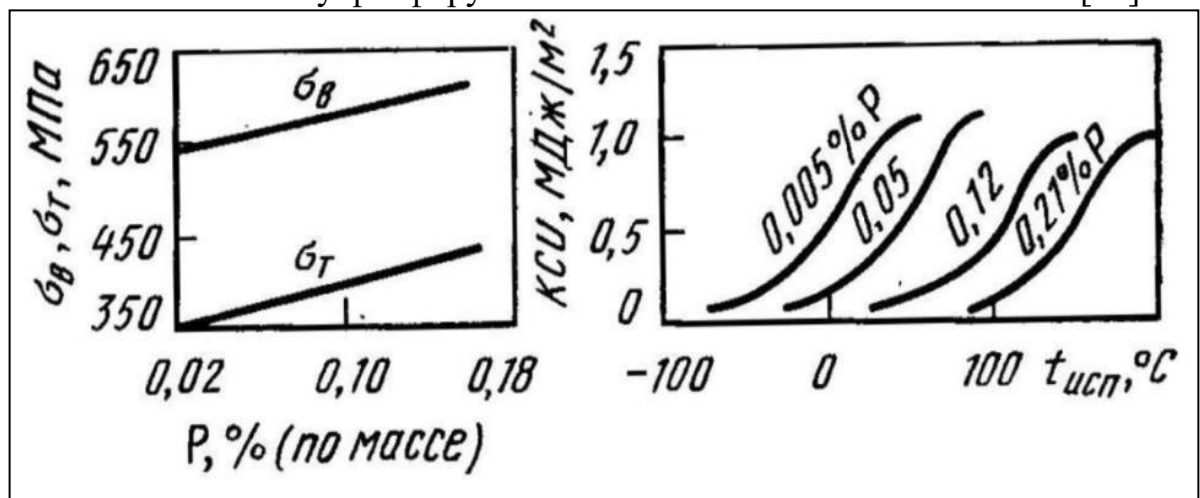
У зв'язку з тим, що розчинність фосфору в α -залізі при кімнатних температурах перевищує фактичні концентрації в конструкційних вуглецевих і легованих сталях, а сірки - значно нижча ($0,003\%$) фактичних концентрацій, то і механізм впливу цих елементів на комплекс властивостей сталі буде різним.

Фосфор впливає шляхом зміни властивостей металевої матриці, а сірка за рахунок забруднення металу сульфідною фазою, що значно відрізняється за

властивостями від металевої матриці і порушує її суцільність. Окрихчувальний вплив фосфору зростає під дією третіх елементів. Вуглець і марганець витісняють фосфор з розчину на межі зерен, що істотно послаблює міжкристалітні зв'язки і призводить до зниження пластичності і в'язкості. У більшості робіт фосфор розглядається як шкідливий елемент, що знижує пластичність і в'язкість литих і деформованих сталей [4]. Є роботи, в яких фосфор розглядається як легуючий елемент, що підвищує показники міцності низьковуглецевої будівельної сталі і мало впливає на зниження її пластичності і в'язкості.

На рисунку 4 представлено вплив вмісту фосфору на механічні властивості сталі 20ГЛ.

Рисунок 4 – Вплив вмісту фосфору на механічні властивості сталі 20ГЛ [17]



Незважаючи на те, що вміст фосфору в сталі зазвичай не перевищує 0,04 %, він збільшує межу плинності фериту на 20...30 МПа. У той же час збільшення вмісту фосфору в межах сотих часток може викликати підвищення порогу холодноламкості на кілька десятків градусів (20...25°C) завдяки сильному зменшенню роботи поширення тріщини.

Аналіз даних щодо впливу фосфору показує, що вони неоднозначні і це питання потребує подальшого вивчення для створення більш чітких уявлень про роль і вплив фосфору на формування властивостей литих сталей.

Шкідливий вплив сірки на пластичність і в'язкість сталі досить повно вивчений. Дані про те, що більшою мірою впливає на окрихтування сталі при низьких температурах, практично відсутні. Цим питанням почали займатися тільки останнім часом.

У інших роботах досліджено вплив вмісту сірки та фосфору на механічні властивості та холодостійкість сталі марки 20ГЛ (0,22 % С, 1,45 % Мп і 0,30 % Si). Плавки проводили в промислових індукційних печах на чистій шихті (сірка і фосфор менше 0,005%) з подальшими фракційними введеннями сірки та фосфору в заливальні ковші. Випробування механічних властивостей дослідного металу проводили після нормалізації та високого відпуску (таблиця 2 і рисунок 5).

Таблиця 2 – Механічні властивості сталі 20ГЛ при різному вмісті сірки та

фосфору

Масова частка, %			Механічні властивості							
S	P	[Al]	σ_T , МПа	σ_B , МПа	δ , %	ψ , %	KCU, кДж/м ² , при t, °C			
							+20	-20	-40	-60
0,003	0,005	0,048	410	620	26,8	75,2	2310	1740	1530	1450
0,009	0,005	0,049	420	613	24,9	70,0	1670	1500	1360	1200
0,021	0,005	0,058	427	600	24,1	60,0	1120	700	460	400
0,035	0,005	0,052	430	600	24,2	48,1	770	670	700	560
0,005	0,020	0,040	430	623	25,4	66,0	1840	1650	1280	970
0,005	0,035	0,048	450	630	24,8	64,0	1350	1160	860	650

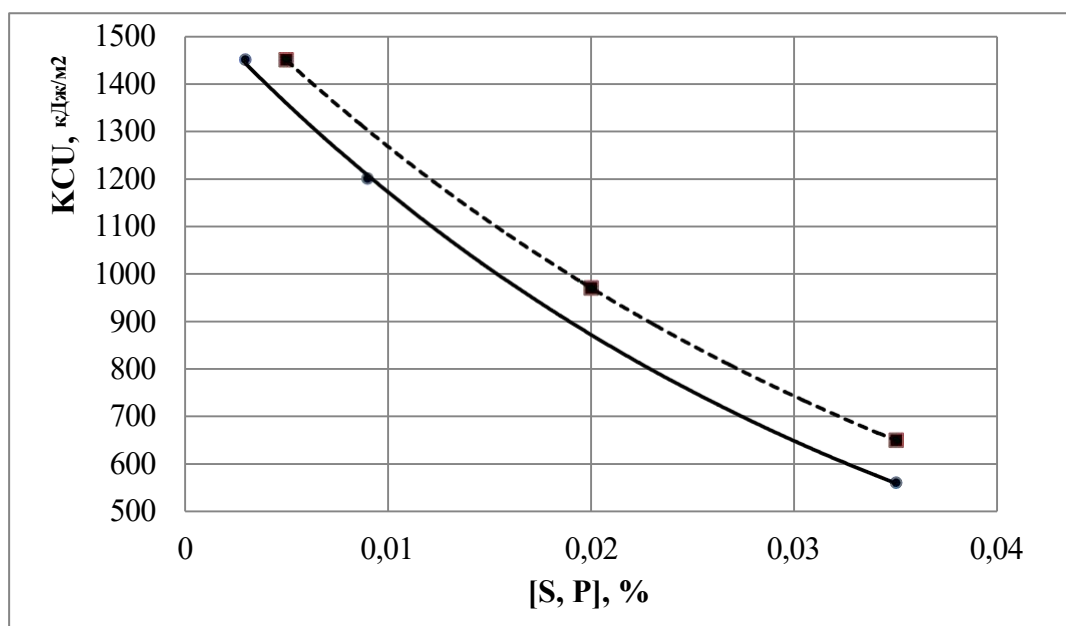


Рисунок 5 – Вплив сірки (суцільні лінії) і фосфору (пунктирні лінії) на ударну в'язкість сталі 20ГЛ (нормалізація, високий відпуск) при температурі мінус 60°C

Наведені дані показують, що збільшення вмісту сірки та фосфору (від 0,003 до 0,035%) негативно впливає в основному на пластичність і в'язкість металу. Показники міцності сталі 20ГЛ σ_T і σ_B при зміні вмісту сірки та фосфору в досліджуваних межах практично залишаються без змін. Результати досліджень показують високу доцільність зниження вмісту сірки в металі до 0,003...0,005, оскільки при досягненні малих концентрацій (менше 0,01 %) найбільшою мірою зростає ударна в'язкість сталі. При цьому особливо ефективний позитивний вплив низького вмісту сірки на холодостійкість сталі. При мінус 60°C сталь має ударну в'язкість, що в кілька разів перевищує вимоги ГОСТ для позитивних температур.

Дослідниками вивчено вплив зазначених домішок на характер зламу ударних зразків, випробуваних при позитивних і негативних температурах (таблиця 3).

Таблиця 3 – Вплив сірки на забрудненість НВ та частку сірки, пов'язаної у включення (S_{BK}).

Масова частка, %		Включення						Масова частка сірки, %	
[S] _{заг}	[P]	об'ємна частка, %			індекс забрудненості, $\times 10^3$			S _{вк} [S] _р	
		всього	оксиди	сульфіди	загальн и й	оксиди	сульфіди		
0,005	0,005	0,018	0,010	0,0075	1,08	0,820	0,260	0,001	0,004
0,021	0,005	0,0450	0,018	0,026	2,75	0,805	1,945	0,006	0,015
0,035	0,005	0,0724	0,0234	0,0490	4,21	0,790	3,420	0,013	0,022
0,005	0,035	0,013	0,0112	0,002	1,09	0,818	0,272	0,001	0,004

З наведених даних видно, що збільшення вмісту сірки призводить до збільшення забрудненості сталі 20ГЛ неметалевими включеннями, в основному, сульфідами.

У роботах Сарамутіна В.І., Бідуля П.Н. вказується, що тільки частина сірки в литій сталі при кристалізації виділяється у вигляді включень, що спостерігаються в оптичні та електронні мікроскопи. Частина сірки залишається в розчині у зв'язку з високою розчинністю в δ -залізі, інтенсивним затвердінням розплаву і концентрується в фериті в прикордонних ділянках первинних аустенітних зерен. Великий радіус атома сірки (0,104 нм) у порівнянні з атомом заліза створює напружений стан в решітці заліза, приводячи до втрати пластичності і зростання міцності.

У роботі Бяліка Г.А. досліджено вплив хімічного складу і кінцевого розкислення на коефіцієнт розподілу сірки між неметалевими включеннями і твердим розчином. У цій же роботі показано, що від загального вмісту неметалевих включень, що знаходяться в сталі, тільки 5% (об'ємні частки) складають включення, що не фіксуються оптичним мікроскопом.

Дані, наведені в роботі, показують, що збільшення концентрації сірки в залізі з 0,0003 до 0,003 % не призводить до утворення неметалевих включень, але обумовлює різке падіння ударної в'язкості і зростання критичної температури крихкості (рисунк 6).

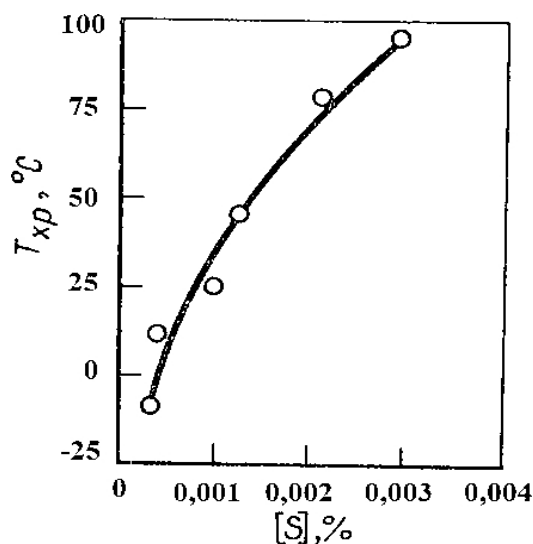


Рисунок 6 – Вплив сірки на критичну температуру крихкості чистого заліза

Автори робіт підкреслюють, що в реальних сталях окрихчувальна дія малих кількостей розчиненої сірки зміщується в присутності інших елементів.

Визначити внесок кожної з форм існування сірки в металі на зменшення показників пластичності і в'язкості сталі не представляється можливим, але безсумнівно, що настільки значні концентрації розчиненої в металі сірки повинні чинити істотний вплив на показники пластичності і в'язкості. Зменшення цього впливу є важливим резервом поліпшення якості литих сталей.

Ударна в'язкість сталі є інтегральним показником здатності сталі чинити опір дії динамічних навантажень і складається з двох величин - роботи зародження і поширення тріщин. У зв'язку з тим, що в реальних металах, і особливо литих сталях, завжди є макро- і мікродефекти, що представляють вже готові мікротріщини, важливе значення для характеристики якості сталі має здатність сталі чинити опір поширенню тріщин.

На сталі 20ГЛ (0,22 % С; 1,4 % Мn; 0,23 % Si; 0,003...0,035 % S і 0,005...0,035 % Р) було досліджено вплив зростаючих домішок сірки та фосфору на складові ударної в'язкості при температурі 20 °С після нормалізації та високого відпуску. Результати досліджень показують, що збільшення вмісту сірки та фосфору призводить до зниження в основному роботи поширення тріщини. Робота зародження тріщини зі збільшенням вмісту сірки та фосфору змінюється незначно (рисунок 7).

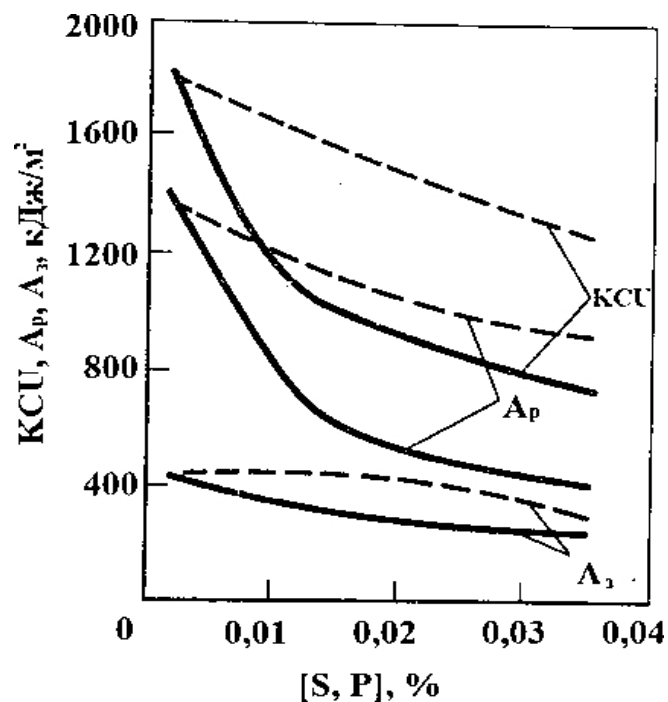


Рисунок 7 – Вплив сірки (суцільні лінії) і фосфору (штрихові лінії) на складові ударної в'язкості сталі 20ГЛ

Порівняння складових ударної в'язкості при різних вмістах сірки і фосфору показує, що збільшення вмісту сірки призводить до більш різкого зниження роботи поширення тріщини, ніж таке ж збільшення вмісту фосфору. При цьому різниця між

величинами зі збільшенням вмісту сірки і фосфору зростає. Більш низькі значення роботи поширення тріщин при приблизно рівних значеннях роботи зародження тріщин і, як наслідок, більш низькі значення ударної в'язкості сталі з певним вмістом сірки в порівнянні з аналогічними показниками сталі з такою ж кількістю фосфору, можна пояснити внеском неметалевих включень додатково до розчиненої сірки.

Дані, наведені в роботах, показують, що найбільш помітний вплив на ударну в'язкість сталі 20ГЛ має вміст алюмінію і азоту. Підвищення кількості азоту в сталі супроводжується зростанням KCV, а високі значення ударної в'язкості (понад 200 кДж/м² отримані лише при вмісті азоту 0,015%. Разом з тим трапляються випадки, коли при відносно високому вмісті азоту метал характеризується низьким рівнем KCV. На думку авторів, це пояснюється участю дисперсних (менше 1 мкм) частинок переважно нітриду алюмінію в стабілізації зернистої структури при термічній обробці литих виробів.

Насправді вплив азоту на рівень ударної в'язкості значно складніший. Він проявляється і через зміцнення твердого розчину азотом, і через вплив нітридних частинок на зернисту структуру (причому, лише частинки певних розмірів є інгібіторними, тобто гальмують ріст зерен) тощо.

1.3 Сучасний стан і перспективи процесів рафінування металу від фосфору і сірки

Як відомо, роль шлаку є визначальним фактором у процесі виробництва сталі. Видалення з металу шкідливих домішок, таких як сірка і фосфор, полягає в переведенні їх у шлак і створенні умов, що перешкоджають їх зворотному переходу зі шлаку в метал. Змінюючи склад, кількість і температуру шлаку, можна досить істотно впливати на процеси рафінування металу від вищезазначених домішок. Тому отримання шлаку необхідного складу, що володіє відповідними фізичними властивостями, є одним з важливих завдань при виплавці металу.

Найважливішими фізичними властивостями шлаків є в'язкість, щільність, електропровідність і поверхневий натяг. В'язкість шлаку має істотний вплив на швидкість масообміну в металевій ванні і тому пов'язана з показниками всього процесу [18]. При температурі 1873К в'язкість електросталеплавильних шлаків знаходиться в межах 0,01...0,06Па (в'язкість сталі 0,025 Па). В'язкість значною мірою залежить від температури.

Щільність шлаків при 1873К становить 2000...3500 кг/м³. Підвищену щільність мають залізисті та марганцовисті шлаки. За одних і тих же умов щільність основних шлаків вища, ніж кислих. З підвищенням температури щільність розплавлених шлаків зменшується приблизно на 200 кг/м³ на кожні 100 К в межах 1800...2000 К.

Електропровідність шлаків залежить від їх складу і становить 0,7...4,01/(Ом) при 1873К. Більш електропровідні основні шлаки. Електропровідність шлаку збільшують добавки лужноземельних металів, зокрема, плавикового шпату. Електрична провідність, як і рідинна рухливість, експоненціально збільшується при підвищенні температури.

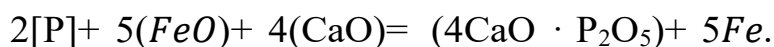
Шлаки безпосередньо контактують з металом і виконують важливі технологічні функції, пов'язані з рафінуванням сталі. Однією з таких функцій шлаку є поглинання (сорбція) фосфору, сірки та деяких інших елементів. Сорбційна здатність шлаку по відношенню до домішок визначається його складом, температурою і розкисленням системи «металл-шлак». Для видалення кожної домішки потрібні певні умови. Наприклад, видалення сірки повніше протікає в розкисленій системі, фосфору - в окислювальних умовах.

Високоосновні шлаки мають хорошу сорбційну здатність по відношенню до домішок, рідкоплинність, газопроникність, сприяють стабілізації горіння електричних дуг в електропечах. Вони мають короткий температурний інтервал переходу з рідкоплинного в твердий стан. За тих же умов кислі шлаки більш в'язкі, мають хороші ізолюючі властивості, великий інтервал переходу від рідкого до твердого стану. Важливою характеристикою шлаку є величина «окислюваності», що характеризує здатність шлаку окислювати метал і його домішки. Зазвичай мірою окислюваності служить або вміст у шлаку FeO, або суми FeO + Fe₂O₃, або заліза.

Для розрідження основних шлаків, як правило, використовують добавки бокситу (складові Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃), плавикувий шпат (CaF₂), биття шамотної цегли (SiO₂, Al₂O₃), в деяких випадках піску (SiO₂). Для «згущення» основних шлаків використовують добавки вапна (CaO), іноді - периклазу (MgO).

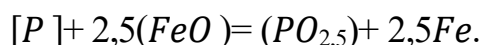
Кислі шлаки, навпаки, розріджують добавками вапна, а згущують - добавками піску (SiO₂).

Зниження вмісту фосфору в металі досягають шляхом його окислення і переведення в шлак. Компонентом шлаку для зниження активності продуктів реакції і утворюючим з оксидом фосфору (P₂O₅) міцні фосфати є вапно (CaO). Тому дефосфорація сталі в печах проводять з високим вмістом CaO в шлаку. Рівняння реакції дефосфорації частіше записують у вигляді:



Аналіз впливу температури на константу рівноваги реакції показує, що зі збільшенням температури константа зменшується, отже, процес дефосфорації протікає гірше (значення ентальпії реакції (Δ H) дорівнює -76600 Дж/моль, тобто реакція протікає з виділенням тепла).

Багато авторів записують рівняння дефосфорації за спрощеною реакцією окислення фосфору:



З наведених реакцій і видно, що для підвищення повноти протікання процесу дефосфорації необхідно мати підвищений вміст оксидів заліза і кальцію в шлаку. Крім основності шлаку і його окислюваності автори вважають за необхідне забезпечити певне співвідношення між оксидами кальцію і заліза в шлаку і

рекомендоване співвідношення $(\text{CaO})/(\text{FeO})$ в межах від 2 до 4.

Вимоги щодо надлишку основних оксидів у шлаку роблять дефосфорацію металу можливою лише при обробці розплаву в основних агрегатах при активній взаємодії двох фаз – метал і шлак, причому це може бути здійснено як в плавильному агрегаті, так і в ковші, в тому числі спеціальними шлаковими сумішами, що відповідають перерахованим вище вимогам. Дуже важлива правильна кількісна оцінка таких технологічних параметрів, як температура процесу, вміст оксиду кальцію в шлаку, основність і окисленість шлаку, кратність шлаку.

Зниження вмісту сірки в металі можна досягти за рахунок переведення її в шлак. Процес десульфурації з використанням ТШС і алюмінію можна описати

Видалення сірки з металевого розплаву відбувається за рахунок розподілу її між металом і шлаком. Найважливішим параметром цього процесу є коефіцієнт розподілу сірки (L_S) між шлаком і металом. Чим більший коефіцієнт розподілу, тим більша кількість сірки може перейти в шлак.

1.4 Проблема рафінування металу і технічні рішення щодо формування активного шлаку в ІТП

У ІТП важливу роль відіграють захисні (покривні) властивості шлаку. Проникність шлаків по відношенню до компонентів атмосфери - кисню, азоту і водню - значною мірою визначає газонасиченість металу і розвиток процесів окислення. Процеси масопереносу пов'язані з дифузійною рухливістю домішок, в'язкістю шлаку, його складом. З урахуванням специфіки конкретних процесів шлаки можуть виконувати і деякі інші функції - підтримка заданого теплового режиму в печі.

Зазвичай шлаки в ІТП з основною футерівкою не виконують таких функцій, як окислення, відновлення, десульфурація і дефосфорація. У процесі плавки металу шлаки в печі утворюються в результаті окислення компонентів шихти і футерувальних матеріалів тигля. Ці шлаки зазвичай видаляють в кінці розплавлення і наводять «свіжі» з бою скла і кварцового піску для кислих печей і з вапна та плавикового шпату для печей з основною футерівкою. Основне призначення цих шлаків — захистити рідкий метал від взаємодії з атмосферою і зменшити втрати енергії, що випромінюється поверхнею дзеркала металу. Значні втрати енергії через поверхню шлаку призводять до низької текучості і великих перепадів температур по висоті (до 1200 К).

Шлаки, як рафінуючий матеріал, в процесі виплавки металу в ІТП до теперішнього часу не знайшли широкого застосування в металургійній практиці. Це обумовлено, перш за все, низькою реакційною здатністю шлаків, розігрів яких відбувається тільки за рахунок теплопередачі в зоні контакту з поверхнею металу, малою величиною поверхні контакту метал – шлак, охолодженням шлаків футеровкой тигля. На підставі чого часто роблять висновок про недостатню рафінуючу здатність шлаків в ІТП, і відповідно пред'являють підвищені вимоги до металошихти, за вмістом таких елементів як фосфор і сірка. Рафінування металів

в ІТП за традиційними схемами практично відсутнє.

Електромагнітні зусилля і викликана ними електродинамічна циркуляція металу деформують поверхню ванни, яка набуває опуклого меніска висотою Δh_m (рисунок 8). Внаслідок цього шлак, що покриває поверхню металу, стікає до стінки тигля, і внаслідок чого доводиться давати більше шлакоутворюючих сумішей.

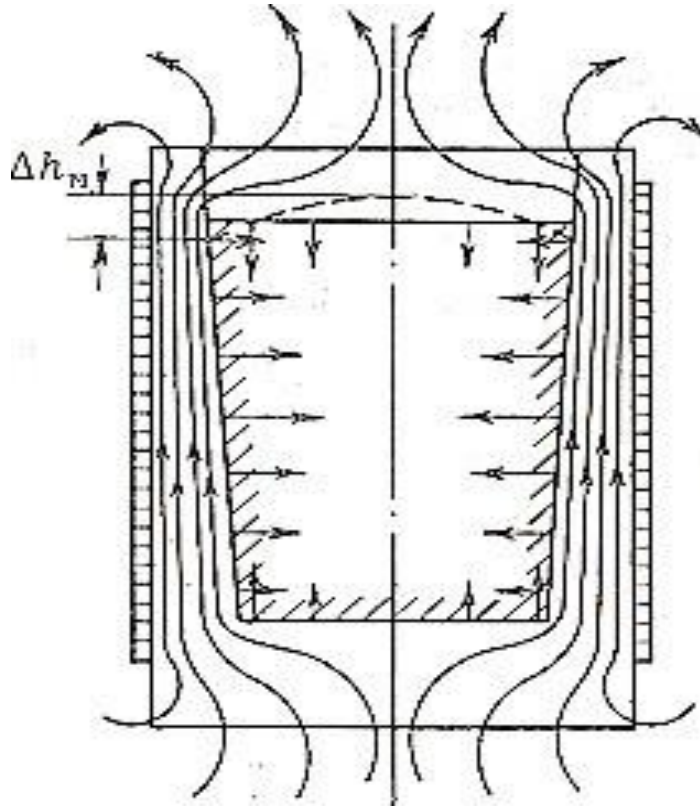


Рисунок 8 – Магнітне поле, електромагнітні сили в тиглі ІТП

Шлак, що накопичується біля стінки тигля і хімічно взаємодіє з футерівкою, роз'їдає її на більшій протяжності, ніж при плоскій поверхні металу. Крім того, при циркуляції металу відбувається збільшення екзогенних частинок шлаку і продуктів руйнування футерівки тигля в обсязі металу. Електромагнітні сили в металевому циліндрі, поміщеному в циліндричний індуктор, спрямовані радіально до осі циліндра (у напрямку потоку енергії), причому максимальний тиск створюється цими силами на осі циліндра.

Під дією електромагнітних сил форма поверхні металу має вигляд, представлений на рисунку 9. Чим вище висота меніска, тим менша рафінуюча здатність шлаку через вищезазначені причини.

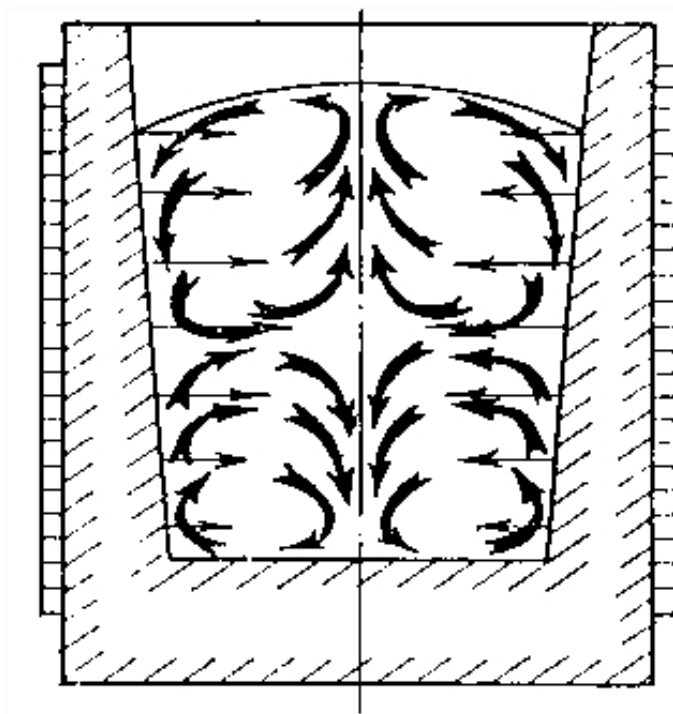


Рисунок 9 – Двоконтурна електродинамічна циркуляція металу в тиглі ІТП

Зазвичай висоту меніска обмежують 15 % від висоти металу в тиглі.

Ряд дослідників вважають, що шлак при індукційній плавці може брати участь у процесі рафінування металу, але за певних умов. Нижче описані деякі прийоми, що дозволяють підвищити активність шлаку.

Спосіб зниження висоти меніска. Найбільш поширений спосіб зменшення висоти меніска Δh_m заснований на зменшенні напруженості магнітного поля у верхній частині ванни ІТП, в результаті чого циркуляція поблизу дзеркала ванни послаблюється і пригнічується феростатичним тиском (рисунок 10).

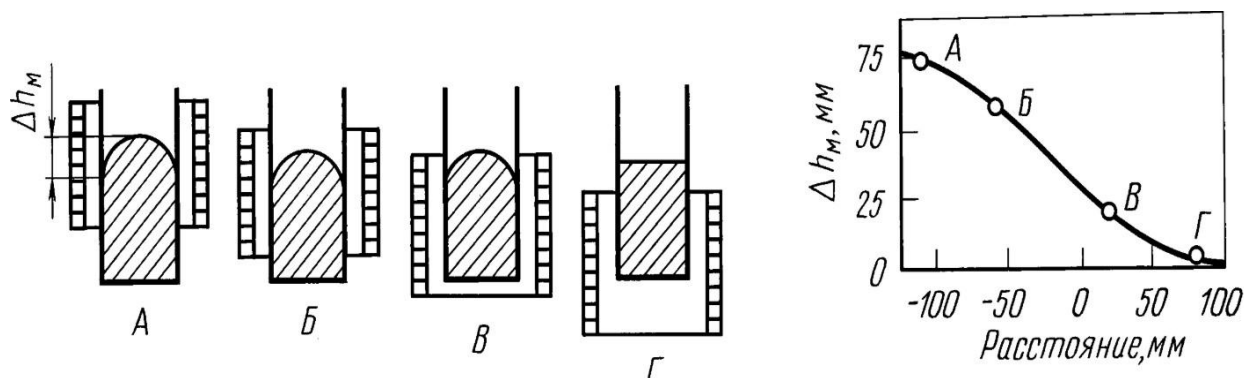


Рисунок 10 - Залежність висоти меніска Δh_m від відстані між центрами металу та індуктора при різному їх взаємному розташуванні (позиції. А, Б, В і Г).

[за даними Ф. Нортрупа (F.P. Northrup, 1931 р., США)]

Однак, несиметричне розташування індуктора відносно металу зменшує теплогенерацію у верхній частині тигля і ускладнює плавлення металошихти (окремі шматки шихти зварюються в суцільний «міст», що перешкоджає сходу холодної

шихти в зону плавлення). Тому доцільно регулювати електродинамічну циркуляцію по ходу плавки, застосовуючи або механічне зниження рівня індуктора підняттям тигля або опусканням індуктора, або електричне зниження рівня індуктора шляхом відключення верхніх витків (рисунок 11).

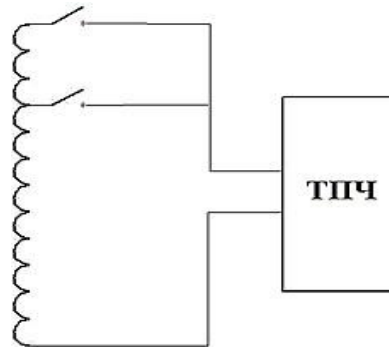


Рисунок 11– Електричне зниження рівня меніска (ТПЧ - тиристорний перетворювач частоти)

Видалення шкідливих домішок методом окислення. Окислення вуглецю, видалення фосфору і сірки в ІТП з основною футерівкою можуть бути проведені з великою швидкістю. Здавалося б, що форма ванни у вигляді тигля повинна ускладнювати проведення операції очищення ванни від домішок, через малу поверхню контакту металу зі шлаком. Насправді ж інтенсивна і циркуляція металу ілком компенсує цей недолік.

Дифузійні процеси в ІТП проходять швидше, продукти реакції інтенсивно виносяться на поверхню і видаляються, тобто реакції можуть протікати досить повно.

Видалити шкідливі домішки з рідкої ванни в ІТП з основною футерівкою можна було б протягом декількох хвилин, але практично це важко здійснити, так як велика кількість оксиду заліза викличе занадто енергійне кипіння ванни і виплескування з печі металу і шлаку. Виходячи з цього, залізорудний концентрат додають невеликими порціями, кожен раз після заспокоєння ванни. Крім залізорудного концентрату, що витрачається зазвичай в кількості 3...5% від маси металеві шихти, додають також приблизно 2% вапна і 0,2% плавикового шпату, необхідного для підвищення текучості шлаку. Чим нижча в'язкість шлаку, тим енергійніше відбувається процес видалення фосфору. Такий шлак дуже успішно впливає на рідку металеву ванну і за 15 хв дозволяє знизити в ній вміст вуглецю на 70...80%, фосфору — на 50...60%. Поряд з цим вигоряють також кремній на 40...50% і частина марганцю. Процес вигорання домішок може бути ще інтенсивнішим, якщо поверхню шлаку захистити від охолодження, закривши тигель склепінням, виготовленим з теплоізоляційної цегли, або прогріваючи шлак.

На рисунку 12 показана схема ІТП, призначена для рафінування сталі від фосфору шляхом введення газоподібного кисню і підігріву шлаку плазматроном, встановленим в склепінні печі.

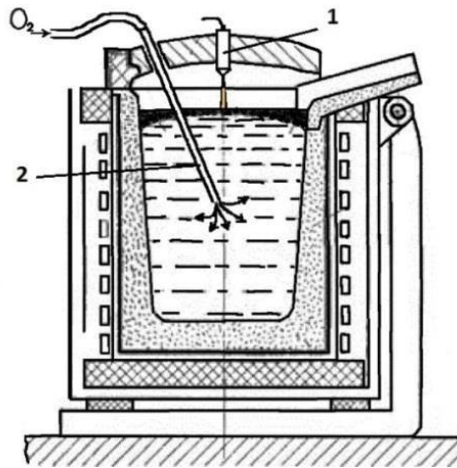


Рисунок 12 – Схема модернізованої ІТП: 1 – плазматрон; 2 – футерована труба

У період рафінування металу включення плазматрона дозволяє нагрівати шлак, збільшуючи його реакційну здатність, що неможливо в ІТП.

А. М. Самарін наводить зміну вмісту вуглецю і фосфору в процесі виплавки сталі, проведеної з окисленням в ІСТ-0,3, потужністю 100 кВт і частотою струму 500 Гц. При застосуванні шлаку, що складається з 51,8% CaO і 12,9% SiO₂, вміст фосфору за 15хв було знижено з 0,130 до 0,020%. У процесі плавки тигель був прикритий склепінням з теплоізоляційної цегли, що захищало шлак від охолодження.

У процесі іншої дослідної плавки, після витримки розплавленого металу під окислювальним шлаком протягом 20 хв, вміст вуглецю знизився з 2,7 до 1,7 %, а в наступні 35 хв – до 0,14 %. Таким чином, швидкість окислення вуглецю склала 3 % на годину. У ДСП ця швидкість в 5 разів менше.

Більш швидке і ефективне окислення домішок може бути досягнуто в ІТП з основною футерівкою, якщо вдувати повітря на поверхню ванни. У цьому випадку вдається майже повністю видалити з ванни кремній і марганець, а вміст вуглецю і фосфору довести до 0,02%. Метод вдування повітря в порівнянні з окисленням рудою ефективніше підвищує швидкість і ступінь вигорання домішок. Роз'їдання стінки тигля при цьому також зменшується. Для зменшення роз'їдання стінок тигля при основній футеровці рекомендується додавати в шлак 15...20% периклазу від маси шлаку. Шлак при цьому не втрачає своєї рідкоплинності. Природно, що чим більша площа контакту металу зі шлаком, чим вища температура шлаку і чим менша глибина ванни, тим вища швидкість очищення металу від домішок, отже, вищі механічні властивості одержуваного виробу.

Введення легкоокислюваних легуючих добавок як під час процесу окислення, так і незабаром після нього неприпустимо, оскільки це викличе великий відсоток їх вигорання. Такі добавки рекомендується додавати лише після процесу розкислення і рафінування.

Нагрівання шлаку плазмовою дугою. При установці плазматрона в склепінні печі (рисунок 13) з'являється можливість підігріву шлаку до температури, необхідної для проведення металургійних процесів на межі «металл-газова фаза-шлак».

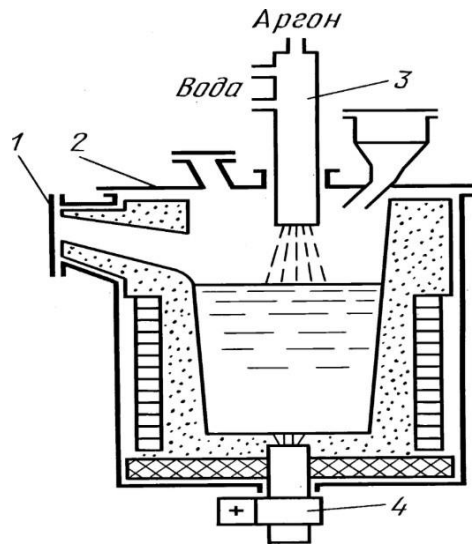


Рисунок 13 - Схема ІПП: 1 - герметичний зливний носок; 2 - кришка (сводов); 3 - дуговий плазматрон; 4 - подовий електрод – анод

Застосування шлаку системи ($\text{CaO}:\text{CaF}_2:\text{MgO}=7:2:1$) в індукційно-плазмовій печі (ІПП) дозволило значно збільшити швидкість процесу десульфурації. При цьому в порівнянні зі звичайною плавкою ступінь видалення сірки з низьколегованої сталі підвищився з 40 до 70%, а з жароміцного сплаву з 20 до 50 %.

У період рафінування металу включення плазматрона дозволяє нагрівати шлак, збільшуючи його реакційну здатність, що неможливо в ІТП.

Нагрів шлаку дугою постійного струму. Для інтенсифікації процесу плавки в ІТП застосовують енергію дуги постійного струму (рисунок 14). У цьому випадку графітований електрод вводять через склепіння, а піддонний електрод - через дно тигля. Додатковий підігрів дугою нагріває шлак, і поліпшити якість металу за рахунок підвищення активності флюсу і скорочення випалювання елементів.

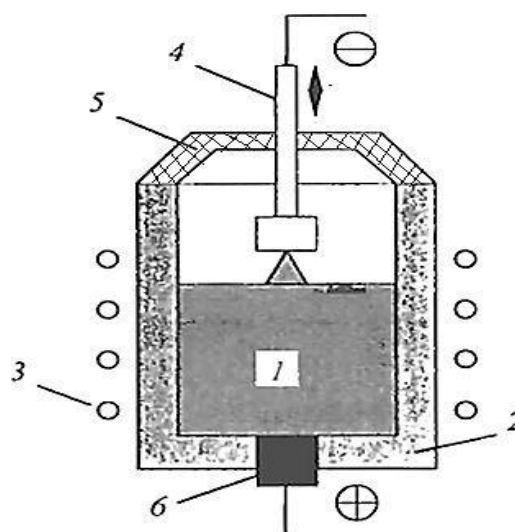


Рисунок 14 - Схема печі комбінованого нагріву: 1- нагрівальний метал; 2 – тигель; 3 – індуктор; 4 - графітований електрод; 5 – склепіння; 6 - піддонний електрод

У технологічний період дуговий нагрів дозволяє підігрівати «холодний» малоактивний шлак ІТП, збільшуючи його рафінувальні властивості.

Додаткове застосування дуги постійного струму, що горить між графітованим електродом і шихтою, дозволяє швидко проплавити в ній вертикальний «колодязь». Окремі шматки шихти, що утворюють внутрішні стінки «колодязя», оплавляються і електрично перемикаються, в результаті чого загальний електроопір шихти знижується, а потужність, що передається їй від індуктора, різко зростає. Відбувається скорочення тривалості періоду розплавлення на 20...30 % і зниження питомої витрати електроенергії.

Нагрівання шлаку графітовою кришкою і струмом за принципом опору. Проведено лабораторні експерименти процесу десульфурації в ІСТ-0,02 під шлаком, що складається з 80% доломіту ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) і 20 % плавикового шпату (CaF_2). При підігріві шлаку графітовою кришкою (рисунок 15), що нагрівається індукованим струмом, вміст сірки в металі знизився за 21 хв з 0,090 до 0,036% і з 0,040 до 0,022 %.

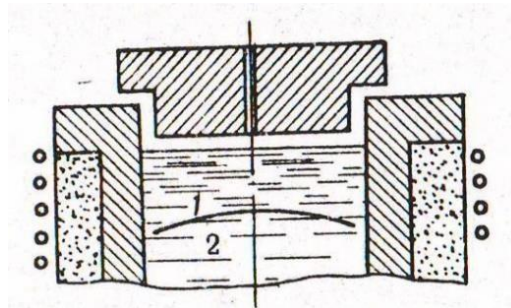


Рисунок 15 – Графітова кришка для підігріву шлаку: 1- шлак; 2 – метал

У другій серії експериментів застосували безпосереднє нагрівання вищевказаного шлаку струмом за принципом опору (рисунок 16). Після розплавлення два графітових електроди діаметром 30 мм занурювали в шлак на 50 % його товщини. При відстані між електродами 30 мм і напрузі 50 В дуга не виникала. Сила струму підтримувалася на рівні 100...150 А. За рахунок електролізу шлаку протягом 25 хв вміст сірки знизився з 0,090 до 0,007%, а вміст вуглецю в металі при цьому підвищувався зі швидкістю 0,001% на хвилину.

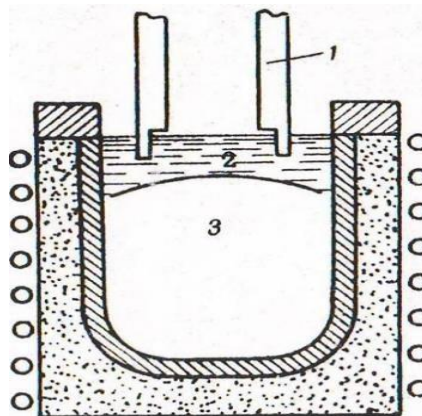


Рисунок 16 – Підігрів шлаку струмом за принципом опору: 1- електроди; 2- шлак; 3 – метал

Вищевказані технічні рішення ще раз показують можливість формування

активного шлаку при виплавці сталі в ІТП і використання в якості шихти відносно дешевого брухту зі зниженим вмістом кремнію, марганцю і підвищеним вмістом сірки і фосфору.

1.5 Теоретичний аналіз процесу рафінування та модифікації сталі з використанням РЗМ

1.5.1 Підвищення якості сталі за рахунок застосування РЗМ

Останнім часом при виготовленні сталевих виливків велика увага приділяється модифікації рідких розплавів. При модифікації відбувається поліпшення якості виливків, яке включає подрібнення структури зерна, зменшення кількості неметалевих включень і зміну їх морфології, додаткове розкислення і рафінування сталі.

Зміна структури зерна, зменшення кількості неметалевих включень і надання їм більш сприятливої форми сприяють підвищенню пластичних властивостей металу. У процесі модифікування також змінюються і технологічні властивості сталі, підвищуються текучість, тріщиностійкість виливків і знижується схильність сталі до утворення дефектів газоусадочного характеру. Модифікування сталі знижує ліквідацію, тим самим підвищує рівномірність розподілу в виливку вуглецю, сірки та фосфору. Для модифікації сталей найчастіше використовують алюміній, магній, лужноземельні елементи і РЗМ. Застосування РЗМ для обробки сталей у вигляді лігатур знижує пружність пари цих елементів, що дозволяє значно підвищити їх розчинність.

Підвищення властивостей сталі можна досягти за рахунок зниження кількості неметалевих включень і нейтралізації шкідливих домішок, застосовуючи модифікування церієм. При концентраціях, що представляють практичний інтерес, церій майже не повинен розчинятися в залізі при температурах сталеплавильних процесів. Розчинність церію в твердих металах і сплавах досить обмежена, оскільки атоми церію відрізняються порівняно великими розмірами, що стримує утворення широких областей розчинності в інших металах у твердому стані. Так, у залізі розчиняється 0,2% церію. У багатьох роботах наводяться дані, що свідчать про те, що церій є поверхнево-активним елементом. Додавання церію в рідке залізо викликає зниження його поверхневого натягу на 100...200 Дж/м², що повинно сприяти підвищенню текучості.

В даний час при виробництві сталі широко застосовують РЗМ, що мають високу спорідненість до кисню, сірки, азоту, кольорових металів та інших домішок. Вплив РЗМ проявляється як у зниженні вмісту цих домішок у сталі, так і в переведенні їх з активних форм у пасивні, що сприяє очищенню меж зерен і забезпечує формування дрібнодисперсної дендритної структури. Очищаючи сталь РЗМ від шкідливих домішок покращують її ливарні властивості як рідкотекучість, тріщиностійкість виливків, а також знижують анізотропію механічних характеристик

сталі. Висока ефективність впливу РЗМ на властивості сталі обумовлена їх сприятливим впливом на склад, тип, форму, кількість і рівномірність розподілу утворюваних НВ, істотним поліпшенням макро- і мікроструктури заготовки, зниженням її фізичної та хімічної неоднорідності, забезпеченням підвищеної щільності і дисперсності кристалічної структури у всіх зонах литої заготовки, в тому числі малого перетину.

Інші дослідники вважають, що роль РЗМ полягає в досягненні в рідкій сталі такого сумарного вмісту сірки, який значно нижчий за значення, що отримуються за допомогою звичайних десульфураторів, як наприклад марганець, магній та інші.

Виходячи з вищевикладеного, дана магістерська робота присвячена розробці нових технологічних прийомів виплавки і позапічної обробки, зокрема щодо вдосконалення процесів рафінування в ІТП і модифікації сталі в сталеливарному ковші.

1.6 Взаємодія РЗМ з домішками в рідкій сталі

Термодинамічний аналіз показує, що РЗМ можуть утворювати сполуки з домішками і газами, що знаходяться в сталі (сірка, миш'як, олово, сурма, свинець, кисень, азот та ін.), тобто вони є сильними розкислювачами і десульфураторами, а також, на думку ряду дослідників, нейтралізують шкідливий вплив фосфору і кольорових металів (рисунк 17).

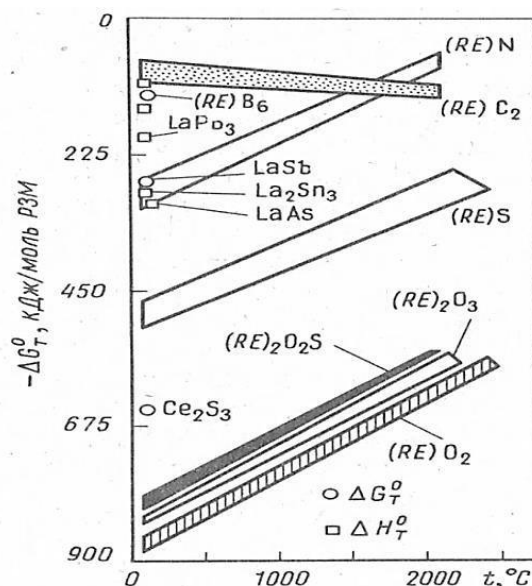


Рисунок 17 – Енергії Гіббса утворення сполук РЗМ

Як видно з рисунка 17, для утворення сполук з меншими величинами енергії Гіббса необхідно зменшення вмісту шкідливих домішок, що мають високі значення енергії Гіббса в розплаві. Ці дані показують, що величини вільних енергій утворення оксидів РЗМ, що застосовуються в сталеливарному виробництві, досить близькі.

Всі види сполук РЗМ мають температуру плавлення вище, ніж у заліза, і щільність незначно нижчу за щільність сталі, тобто в рідкій сталі сполуки, що

утворюються, повинні перебувати в твердому стані, а їх видалення - ускладнене. Всі РЗМ утворюють з киснем оксиди типу R_2O_3 . Церій і празеодим можуть утворювати оксиди RO_2 , а деякі РЗМ оксиди типу RO . РЗМ мають значну спорідненість до азоту, порівнянну зі спорідненістю таких нітридоутворюючих елементів, як титан і цирконій. При введенні в рідкий метал РЗМ реалізують, в першу чергу, міцні зв'язки з сіркою і киснем, навіть титан і цирконій не мають такої високої спорідненості до сірки і кисню, як РЗМ, і це дозволяє їм активно брати участь в утворенні нітридів, особливо в області високих температур. При температурах – $900...1100^\circ C$ зміна ΔG^0 утворення нітридів у РЗМ становить велику величину (порядку 225 кДж/моль РЗМ), але наявність в сталі вільного алюмінію (0,03...0,04%), що перевищує в десятки разів (з урахуванням значної різниці в атомних масах) вміст РЗМ, не дозволяє останнім брати участь в процесах нітридоутворення.

З фосфором РЗМ утворює ряд сполук. Це дозволяє усунути негативний вплив легкоплавких фосфоровмісних фаз на властивості корозійностійких і жароміцних сталей і може бути реалізовано тільки при високих концентраціях РЗМ в металі. При введенні технологічно прийнятних з точки зору успішного розливу металу кількостей РЗМ (0,1...0,2 %) в вуглецеві та леговані сталі взаємодія РЗМ з фосфором залишається спірною.

РЗМ зв'язують домішки кольорових металів у міцні хімічні сполуки з високими температурами плавлення і забезпечують усунення міжкристалітної низькотемпературної і високотемпературної крихкості.

Маючи негативну енергію Гіббса утворення оксидів РЗМ при розкисленні сталі, останні взаємодіють з продуктами реакцій попереднього розкислення, а також з вогнетривами ковша або печі. Це призводить до малого засвоєння РЗМ розплавом і зменшення частки РЗМ, що залишається для взаємодії з сіркою. Навіть у разі створення спеціальних умов (вакуум, нейтральне газове середовище) не вдається виключити реакцію взаємодії РЗМ з вогнетривами. Це різниця в оцінці розкислювальної здатності РЗМ пояснюється також різним підходом дослідників до оцінки активності РЗМ, розчинених у рідкому залізі.

При оптимальних концентраціях РЗМ (0,2...0,3 %) мінімальний вміст кисню повинен дорівнювати $1,0 \cdot 10^{(-5)}$ і $2,0 \cdot 10^{(-5)}\%$ (маси). Реальні концентрації кисню в залізних розплавах при обробці їх РЗМ на два порядки вищі.

Ці дані показують, що в умовах відкритої плавки розкислювальна здатність РЗМ не реалізується в такій мірі, як це передбачає термодинамічний розрахунок, і реальна технологія повинна будуватися таким чином, щоб забезпечити їх максимальну взаємодію з сіркою.

З сіркою РЗМ утворює досить міцні сполуки з високою температурою плавлення. З усієї групи РЗМ найбільш негативна вільна енергія у CeS , навіть більше, ніж у CaS .

При реальних концентраціях сірки тільки РЗМ і ЩЗМ можуть утворювати в рідкій сталі сульфідну фазу, здатну до відокремлення і виділення з металу. У міру

зменшення сірки в металі сульфідна фаза з РЗМ може змінюватися від R_2S_3 до R_3S_4 і до RS .

Параметри взаємодії РЗМ з сіркою на два порядки вищі, ніж у таких елементів, як титан і цирконій, і при температурі 1873 К для лантану і церію становлять $e^{SLa} = -18,3$, $e^{Ce} = -9,1$, у порівнянні з $-0,18$ і $-0,32$ для титану і цирконію відповідно. При наявності цих елементів у сталі, переважно взаємодія сірки з церієм і лантаном.

Зміна вільної енергії реакції утворення оксидів і сульфідів РЗМ відрізняється незначно. Невелика різниця у величинах вільних енергій і подібність кристалічних решіток полуторних оксидів і сульфідів зумовлює можливість утворення оксисульфідів типу R_2O_2S . В утворенні цього сполучення простежується переважна участь кисню. Перехід від оксидів до сульфідів через оксисульфід визначається співвідношенням кисню до сірки в металі. При введенні РЗМ в розплав, що містить розчинені кисень і сірку, можуть протікати реакції послідовно і паралельно з утворенням оксидів, сульфідів і оксисульфідів.

Для рівноваги сульфід - оксисульфід вміст сірки повинен перевищувати вміст кисню в 100 разів. У реальних розплавах при глибокому розкисленні сталі алюмінієм перед присадкою РЗМ завжди буде виділятися сульфідна і оксисульфідна фази. При низькому вмісті кисню і високому співвідношенні $[S]/[O]$ (> 10) в сталі, глибоко розкисленої алюмінієм, утворення R_2O_3 малоімовірне.

По відношенню до шкідливих домішок індивідуальні РЗМ мають деяку вибірккову спорідненість, і концентрації їх у включеннях не відповідають співвідношенню концентрацій у використовуваному модифікаторі. Лантаном збагачуються включення оксисульфідів, а церієм більш збагачені включення сульфідів.

Припустивши, що весь кисень йде на утворення R_2O_2S і вся сірка бере участь в утворенні спочатку R_2O_2S , а потім RS , розрахунок добавок РЗМ для умов сталеплавства проводиться за формулами:

$$[Ce] = \frac{140}{32} ([O] + [S]),$$

$$\frac{[Ce]}{[S]} = 4,38(1 + \frac{[O]}{[S]}).$$

У цих розрахунках не враховано активність РЗМ і шкідливих домішок у розплаві та можливість повторного окислення розкисленого металу в результаті взаємодії РЗМ з атмосферою, вогнетривом і шлаком. Згідно з наведеними вище рівняннями для реального розплаву, що містить 0,025 % сірки і 0,004 % кисню, з урахуванням ступеня засвоєння РЗМ (50%), величина присадки повинна бути 0,2...0,25 %.

При введенні РЗМ в сталь, розкислена алюмінієм, оптимальний рівень властивостей досягається при присадках 1,0...1,5 кг/т або вмісті РЗМ в твердому металі в кількостях 0,03...0,05 %. Ці дані показують, що для реалізації позитивного впливу РЗМ на комплекс фізико-механічних властивостей абсолютно не обов'язково повне зв'язування кисню і сірки у включеннях РЗМ.

У реальних розчинах здатність участі високореакційних елементів з домішками, розчиненими в сталі, визначається двома факторами: активністю домішки і елемента в залізі, що визначається константою рівноваги і пов'язаною з нею зміною вільної енергії в результаті їх взаємодії.

У низьковуглецевих сталях, легованих марганцем до 1,5%, активність церію під впливом марганцю буде знижена в 1,5 рази.

Ці фактори, поряд зі зниженням ліній ліквідус і солідус, відповідно до розширення температурної області рідкого твердорідкого стану розплаву, повинні враховуватися в практиці використання РЗМ.

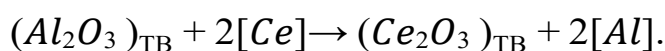
1.6.1 Термодинамічні залежності, що визначають поведінку РЗМ в металевому розплаві

Дослідження вільної енергії для різних сполук РЗМ дають можливість зробити деякі припущення про взаємодію РЗМ з киснем і сіркою. Більшість результатів узгоджуються з теоретичними передумовами, тоді як інші не збігаються, і, нарешті, іноді виявленням включенням важко дати пояснення на основі термодинамічних параметрів. Для ефективного застосування РЗМ необхідно більш чітке уявлення про умови утворення тих чи інших сполук, види включень РЗМ і послідовність їх формування.

При температурі 1600°C і вмісті церію та лантану в металі 0,25% і 0,30% (відповідно) окисленість розплаву, а саме частка кисню у ванні становить $1,4 \cdot 10^{-5}$ і $1,5 \cdot 10^{-5}$ (за масою).

У роботі, проведеної в умовах, близьких до рівноважних, встановлено, що розкислювальна здатність церію, лантану і цирконію майже така ж, як і алюмінію. При цьому оптимальна концентрація церію і лантану становить 0,1%. Мінімальна концентрація кисню в цирконієвому тиглі 0,0011 % при 0,11 % [Ce] і 0,0011% при 0,058 % [La].

Фішером встановлено відновлення корунду церієм, що знаходиться в розплаві, за реакцією у вигляді:



При цьому вміст алюмінію в розплаві при 1600°C за 40 хв витримки досягав 0,6 %. Нові добавки церію призводили до подальшого підвищення вмісту алюмінію в розплаві. Відновлення глинозему церієм з футерівки, включень, шлаку тощо підтверджено в багатьох дослідженнях.

При витримці в глиноземистому тиглі металу протягом 15 хв після додавання домішки церію вміст алюмінію підвищився з 0,008 до 0,074 %. Після додавання РЗМ відбувається не тільки відновлення глинозему футерівки тигля (за рахунок цього значно підвищується вміст алюмінію в розплаві), але і знижується вміст продуктів розкислення сталі.

У міру зменшення вмісту сірки в сталі склад сульфідної фази може змінюватися від Re_2S_3 до Re_3S_4 і далі ReS . Встановлено, що сульфідна фаза в діапазоні $[\text{Ce}]+4,37[\text{S}]=0,02\dots0,16$ при $1550\dots1650^\circ\text{C}$ складається з $\text{CeS}_{\text{ТВ}}$, фаза, Ce_2S_3 при $[\text{Ce}] \geq 0,005$ відсутня.

1.7 Включення в сталях, оброблених РЗМ

Рідкоземельні елементи (РЗМ, або R) - церій, лантан, неодим та інші мають велику спорідненість до кисню (більшу, ніж алюміній) і до сірки; утворюють тугоплавкі оксиди і сульфідів: Ce_2O_3 , CeO_2 , CeS , Ce_3S_4 , Ce_2S_3 . У сталь РЗМ вводять у вигляді мішметалу, в якому міститься приблизно 50% Ce, або у вигляді фероцерію.

Термодинамічний аналіз взаємодії РЗМ з киснем і сіркою в сталі показав, що утворення оксидів, оксисульфідів і сульфідів залежить від величини відношення $[\text{O}]/[\text{S}]$. Якщо це відношення дорівнює приблизно одиниці, утворюється оксид R_2O_3 ; при $[\text{O}]/[\text{S}] < 0,1$ можливе виділення оксисульфідів $\text{R}_2\text{O}_2\text{S}$; тільки менш окислених ($[\text{O}] < 0,01[\text{S}]$) сталі можливе утворення сульфідів R_2S_3 , а потім R_3S_4 і RS .

З метою економії дорогих РЗМ і зменшення кількості неметалевих включень, сталь попередньо розкислюють і знижують $[\text{S}] < 0,015\%$.

РЗМ взаємодіють не тільки з розчиненим киснем, але і з оксидами Al_2O_3 , відновлюючи їх або утворюючи комплексні оксиди.

Детальні дослідження зміни природи включень із збільшенням добавок РЗМ [50, 55, 56] показали, що вже при 0,01 % залишкового вмісту РЗМ у металевому розплаві починається відновлення глинозему, утворюючи оксиди типу $\text{RAl}_{11}\text{O}_{18}$. Зі збільшенням добавки РЗМ зменшується кількість Al_2O_3 , утворюються $(\text{R},\text{Al})_2\text{O}_3$. При вмісті РЗМ $> 0,02\%$ з'являються оксисульфідів $\text{R}_2\text{O}_2\text{S}$, оточені оболонкою сульфідів R_xS_y . У сталі з РЗМ $> 0,03\%$ глинозем відсутній, утворюються глобулярні двофазні оксисульфідів $\text{R}_2\text{O}_2\text{S}\cdot\text{RS}$ і сульфідів RS . Однак деякі дослідники [56] вважають, що при введенні і 0,06% РЗМ, в сталі вміст Al_2O_3 становить приблизно 10% від загальної кількості оксидних неметалевих включень і тільки при 0,12 % РЗМ оксид алюмінію практично відсутній.

У багатьох роботах вказується, що в сталі з невеликою кількістю РЗМ ($[\text{R}]/[\text{S}] < 3$) утворюються комплексні сульфідів $(\text{Mn}, \text{Ce})\text{S}$ або $(\text{Ce}, \text{Mn})\text{S}$. Вже при малому вмісті церію в сульфіді MnS деформованість сталі істотно знижується; поряд з однофазними комплексними сульфідів утворюються двофазні сульфідів: сульфід MnS зі світлою оболонкою сульфідів церію. Коли величина $[\text{R}]/[\text{S}] > 3$, кристали глинозему не спостерігаються, не виявляється алюміній і в оксисульфідів; в сульфідів відсутній марганець, тобто комплексні сульфідів не утворюються.

Більшість дослідників стверджують, що РЗМ є десульфуратором сталі, що їх

додавання призводить до значного зниження вмісту сірки. Інші дослідники вважають, що сірка і РЗМ тривалий час зберігаються в рідкій сталі після введення РЗМ. Це можливо пов'язано з сульфідами РЗМ, які не встигли спливати, свідченням чого можуть служити пластівчасті скупчення включень в поверхневій зоні злитків; однак, мабуть, значна частина введеного РЗМ деякий час залишається в рідкій сталі в розчиненому стані.

У злитках сталі з РЗМ часто спостерігається значна неоднорідність у розподілі сірки та РЗМ по висоті: малий вміст у верхній частині і дуже великий у нижній, у конусі осадження. Поява конуса осадження залежить від вмісту сірки та кількості введеного РЗМ, а саме від величини відношення $[R]/[S]$. Багатьма дослідженнями показано, що при $[R]/[S] > 3$ в сталі не утворюються сульфіди MnS і оксиди Al_2O_3 . Всі утворюються включення являють собою глобулярні сульфіди і оксисульфіди РЗМ, рівномірно розподілені по перетину злитка. Однак, якщо це - оксидів і оксисульфідів РЗМ. Пластівцеподібні скупчення включень, що містять РЗМ, в поверхневому шарі злитка і безперервнолитої заготовки спостерігаються і при введенні невеликих кількостей РЗМ. Ця неоднорідність розподілу включень призводить до значного зниження властивостей литої сталі.

У роботах [5, 56] показано, що умова $[R]/[S]=3...6$ є необхідною, але не достатньою для рівномірного розподілу сульфідів РЗМ в злитку; для цього необхідно ще, щоб $[R] \cdot [S] \leq (1,0 \dots 1,5) \cdot 10^{(-4)}$. Ці дві умови графічно представлені на рисунку 18.

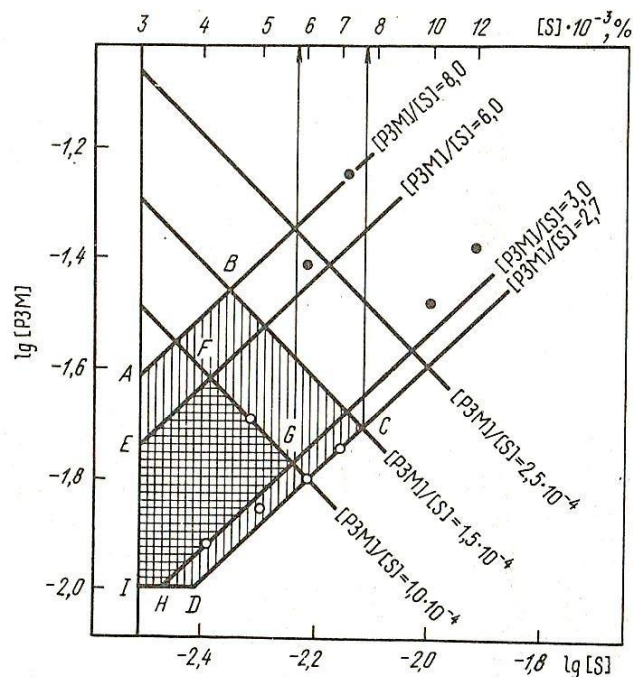


Рисунок 18 – «Зона РЗМ» для низьковуглецевої сталі [5]

Як видно з рисунка 18, ці умови визначають область складів сталей за РЗМ і сіркою, в злитку яких не утворюється конус осадження включень, а глобулярні сульфіди і оксисульфіди РЗМ рівномірно розташовуються по всьому перетину злитка. Однак ця область визначена для сталей з малим вмістом сірки, $< 0,01\%$. У разі великих

вмістів сірки конус осадження, мабуть, утворюється і при відношенні $[R]/[S] < 3$.

Велике скупчення сульфідів і окисульфідів РЗМ в конусі осадження спостерігали багато дослідників. Ці включення овальні і різноманітної неправильної форми (рисунок 19).



Рисунок 19 – Форма неметалевих включень в конусі осадження злитка:

a – $\times 100$ і *б* – $\times 600$ не травлено; *в* – $\times 200$ травлено пікратом натрію

Як видно з рисунка 19, нерідко НВ об'єднуються в розгалужені утворення (рисунок 19, *a*). При великому збільшенні видно, що включення, як правило, двофазні: складаються з сірої серцевини і темної або помаранчевої (при підвищених добавках РЗМ) оболонки (рисунок 19, *б*). Дуже важливо, що скупчення включень в конусі осадження розташовуються в міжгілках дендритів аустеніту. При невеликих збільшеннях це добре видно і на нетравлених шліфах і чітко після травлення пікратом натрію (рис. 19, *в*).

1.8 Оптимальні добавки РЗМ і вплив їх на властивості сталі

Для залежностей основних властивостей сталі від добавки РЗМ характерним є явно виражений максимум, що вказує на те, що поліпшення властивостей відбувається до певної кількості добавки, вище якої властивості сталі знижуються. Таким чином, добавки РЗМ для кожної марки сталі в конкретних умовах її виробництва повинні визначатися експериментально. Різна дія РЗМ на структуру і властивості одних і тих же сплавів і марок сталі при зіставленні окремих досліджень пов'язана з рядом факторів: недосконалість способів введення РЗМ і коливаннями їх засвоєння, відсутність контролю за концентрацією алюмінію, кисню, сірки, РЗМ та їх співвідношенням, взаємний вплив РЗМ, а також вплив РЗМ на інші елементи та інше.

У роботі вказані оптимальні добавки РЗМ (0,1...0,2 %), що забезпечують найвищий рівень механічних властивостей литої сталі. Згідно з даними роботи, для середньовуглецевої сталі рекомендується 0,3 % РЗМ. Я. Є. Гольдштейн пропонує для середньовуглецевих марок сталі добавку, що складається з 0,15...0,20% фероцерію, 0,03...0,05% алюмінію і 0,2...0,3% силікокальцію. Б. Б. Гуляєв та ін. Оптимальну добавку РЗМ залежно від вмісту сірки, без достатнього обґрунтування, визначають $[Ce]/[S] = 8...10$.

Однозначні результати отримано щодо впливу РЗМ на підвищення ударної в'язкості поперечних і вертикальних зразків. Повне усунення слідів сульфідів

марганцю при $[R]/[S] = 3,0$ або $[Ce]/[S] = 1,5$ призводить до значного (у два і більше разів) збільшення ударної в'язкості на поперечних зразках і поліпшення в'язкого зламу. Ударна в'язкість поперечних зразків виходить найбільшою при відношенні $[R]/[S] = 3 \dots 4$ і досягає 90 % від значень для поздовжніх зразків, після чого вона знову знижується при більш високих співвідношеннях $[R]/[S]$.

При виплавці електросталі в 110 т печах на заводах Houston компанії «Armco Steel Corporation» РЗМ вводять в ковш при низькому вмісті кисню в сталі зануренням разом з алюмінієм: засвоєння при цьому досягає 27,3 % і значення відношення $[R]/[S] = 3$ або дещо перевищує його. Відбувається повна модифікація форми сульфідів і ударна в'язкість зразків поперек волокна досягає високих значень (збільшення приблизно в два рази).

У роботі Едзіма та ін. в сталі, що містить до 0,008% сірки, зі збільшенням відношення $[R]/[S]$ до 3,0 ударна в'язкість підвищується, що підтверджують результати, показані на рисунку 20.

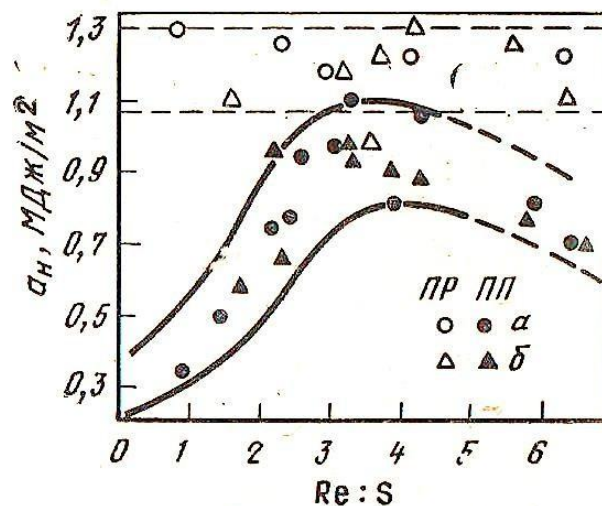


Рисунок 20 — Залежність ударної в'язкості на поздовжніх (ПР) і поперечних (ПП) зразках від відношення $[Re]/[S]$

Як видно з рисунка 20, поріг холодноломкості зі збільшенням відношення $[Re]/[S]$ зміщується в бік більш низьких температур, досягаючи мінімуму при значенні 3,0. Ударна в'язкість при низьких температурах максимальна при цьому співвідношенні як гарячекатаних поперечних зразків, так і нормалізованих, досягаючи значень для поздовжніх зразків.

2. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ І ЛАБОРАТОРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РАФІНУВАННЯ СТАЛІ З ВИКОРИСТАННЯМ РЗМ

Цей розділ присвячений вивченню в лабораторних умовах процесу рафінування сталі від сірки за допомогою ТШС спільно з РЗМ і дослідженню впливу основних технологічних параметрів на процеси рафінування, легування і модифікування сталі при використанні РЗМ, взаємодії РЗМ з елементами розплаву і футерівки.

2.1 Фізико-хімічна оцінка взаємодії РЗМ з компонентами металевого розплаву і футерівки

На підставі аналітичного огляду літератури випливає, що РЗМ, зокрема церій, вважається одним з елементів, що дозволяють істотно впливати на службові властивості виробів як за рахунок його рафінувальних можливостей, так і участі в мікролегуванні та модифікації сталі. Необхідно відзначити високу спорідненість церію до цілого ряду шкідливих домішок, таких як кисень, сірка, фосфор, азот, водень та ін.

Як відомо, церій дуже активно, в першу чергу, взаємодіє з киснем в металі, при цьому продуктом реакції можуть бути різні оксиди. Однак, як відзначають багато дослідників, основним оксидом є Ce_2O_3 .

В металургійному процесі бере участь ряд елементів, що мають дуже високу спорідненість до кисню, таких як кальцій, магній і алюміній, утворення CaO , MgO , Al_2O_3 .

На рисунку 21 представлені залежності стандартної спорідненості елементів до кисню від температури розплаву. З рисунка 24 видно, що в залізі спорідненість елементів до кисню зменшується в такому порядку: Ca , Ce , Mg і Al . Тому перед введенням церію в розплав доцільно розкислити метал алюмінієм.

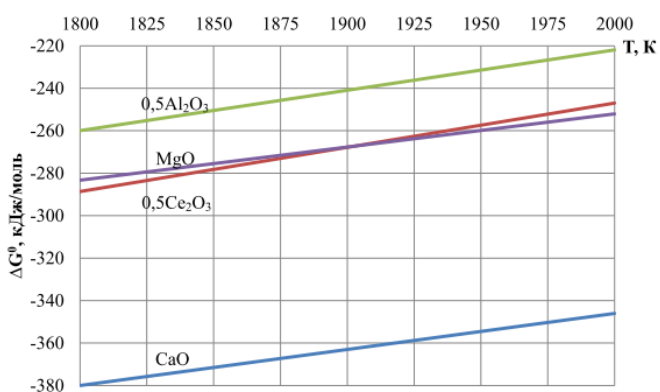


Рисунок 21 — Залежність стандартної спорідненості елементів до кисню від температури в розплаві

Однак дуже важливо оцінити розкислювальну здатність цих же елементів з урахуванням їх введеної кількості при виплавці конкретних марок сталі. На рисунку 22 показано вплив залишкового вмісту церію та алюмінію на залишковий вміст кисню

в розплаві при 1873 К.

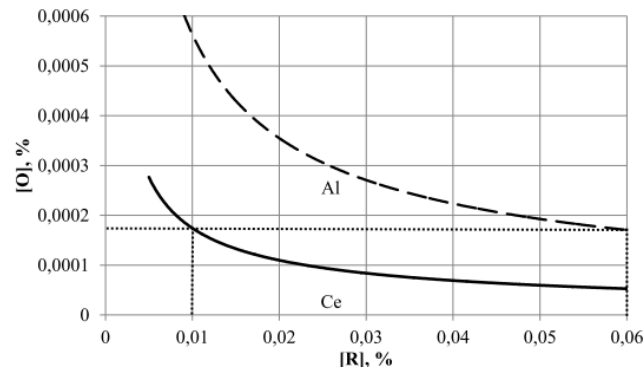
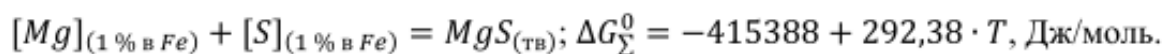
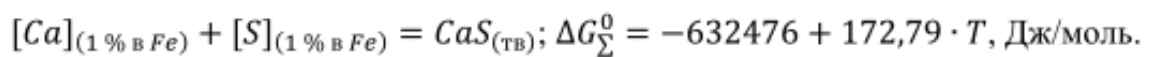


Рисунок 22 – Вплив залишкового вмісту церію та алюмінію на залишковий вміст кисню в залізі при 1600 °С

Як видно з рисунка 22, для того, щоб зберегти 0,01 % церію без його окислення, знадобиться 0,06 % алюмінію.

В якості наступного елемента, що активно взаємодіє з церієм, виступає сірка. Причому в ряді випадків церій і вводиться для забезпечення процесу десульфурації і модифікації сталі за рахунок створення з нею сполуки. Відомо, що в залежності від вмісту сірки в розплаві склад сульфідної фази з церієм змінюється від Ce_2S_3 до CeS . Однак необхідно відзначити, що однозначної думки дослідників щодо величини вільної енергії утворення сульфідів немає. У таблиці 5 наведено розрахункові значення добуток активностей (K) церію і сірки при десульфурації з використанням РЗМ.

На рисунку 26 представлені залежності стандартної спорідненості елементів до сірки від температури розплаву. У сталеплавильному виробництві бере участь ряд елементів, що мають досить високу спорідненість до сірки, таких як кальцій, магній та ін., тому необхідно дати термодинамічну оцінку цим процесам. Реакції утворення CaS і MgS , отримані методом комбінування і енергії Гіббса цих реакцій, мають вигляд:



На рисунку 23 наведено залежності, що відображають вплив температури на вільну енергію утворення сульфідів кальцію, церію та магнію. Розрахунки енергії Гіббса для утворення сульфідів виконано з використанням даних, отриманих у цій роботі.

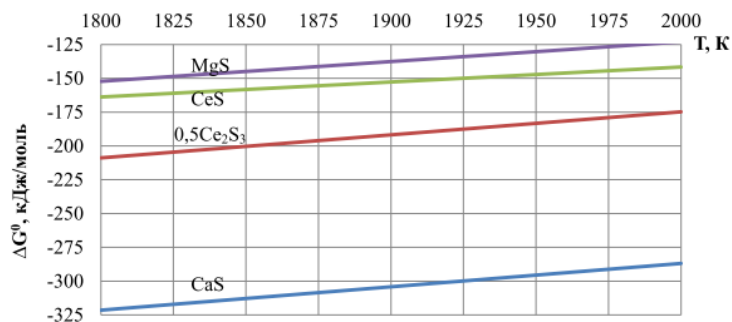


Рисунок 23 – Залежність стандартної спорідненості елементів до сірки від температури в залізі

Як видно з рисунка 23, в розплаві найсильнішу спорідненість до сірки виявляють елементи Ca і Ce. Це ще раз доводить можливість використання церію в якості модифікатора і десульфуранта. Однак дуже важливо оцінити десульфуруючу здатність церію при виплавці конкретних марок сталі. На рисунку 24 показано вплив залишкового вмісту церію на вміст сірки в залізі при 1600 °С. Результати залежності залишкового вмісту сірки від церію отримано за результатами даної роботи.

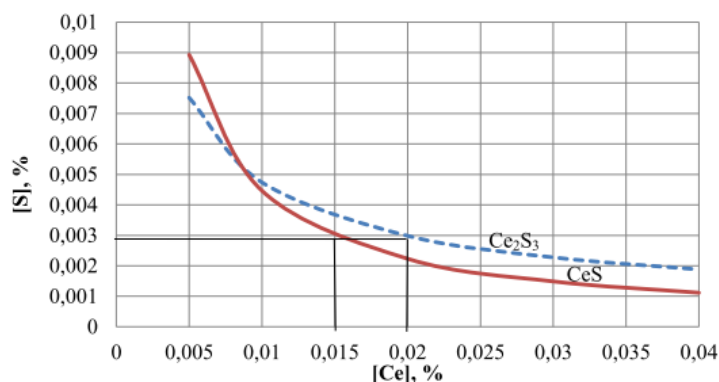
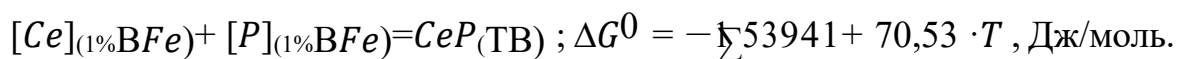
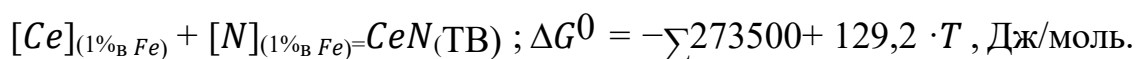


Рисунок 24 – Вплив залишкового вмісту церію на вміст сірки в металі при 1873K

З рисунка 24 випливає, що для забезпечення залишкового вмісту сірки в розплаві не більше 0,003 %, необхідно мати залишковий вміст церію від 0,015 до 0,020%.

Як відомо, РЗМ мають значну спорідненість до азоту і фосфору. Тому виникає необхідність у визначенні термодинамічної залежності. Реакції утворення CeN і CeP, отримані методом комбінування і енергії Гіббса цих реакцій, мають вигляд:



На рисунку 25 наведено залежності, що відображають вплив температури на вільну енергію утворення різних сполук церію в порівнянні зі сполуками азоту і фосфору. Розрахунки енергії Гіббса для утворення сполук церію виконані з

використанням даних, отриманих в даній роботі.

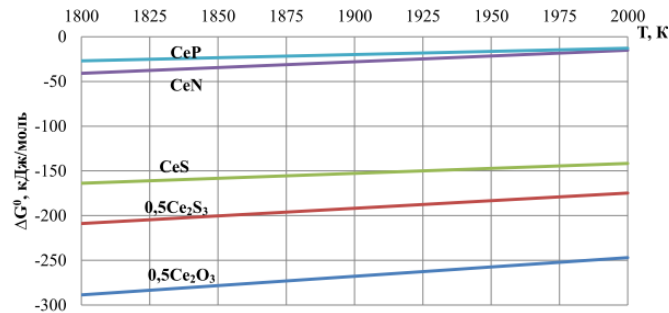


Рисунок 25 - Стандартна енергія Гіббса утворення різних сполук церію

Як видно з рисунка 25, в розплаві стандартна спорідненість церію до шкідливих домішок зменшується в наступній послідовності: кисень, сірка, азот і фосфор.

Крім вищезазначених елементів, церій в металі може взаємодіяти з неметалевими включеннями, особливо алюмінатами і з вогнетривкою футерівкою агрегату. Для оцінки взаємодії церію з вогнетривкими футерівками, що складаються з Al_2O_3 і MgO .

Таблиця 6 – Дані взаємодії церію з вогнетривкою футерівкою в розплаві при 1873К

[Ce], %	0,005	0,01	0,01	0,015	0,025	0,03	0,035	0,040
[Al], %	0,006	0,058	0,087	0,116	0,145	0,174	0,203	0,232
[Mg], %	0,0005	0,002	0,003	0,0036	0,004	0,0047	0,0052	0,0057

Руйнування периклазової футерівки відбувається повільніше, ніж корундової, за рахунок відновлення оксидів цих елементів церієм.

2.3 Лабораторні дослідження з рафінування сталі 20ГЛ при поєднанні операцій шлакової обробки і введення РЗМ

Багато металургійних заводів при обробці сталі в ковші використовують ТШС на основі CaO і Al_2O_3 . Використання ТШС на випуску зазвичай забезпечує десульфурацію сталі на рівні 30...40% в залежності від виплавленої марки сталі. Тривалість випуску сталі, залежно від типу і місткості плавильного агрегату, зазвичай становить від 5 до 10 хв, причому ТШС присаджують на дзеркало металу при наповненні 0,25...0,33 ківша. Взаємодія металу зі шлаком становить від 3...10 хв, за цей час присаджувана ТШС встигає розплавитися і взяти участь у рафінуванні металу. Як свідчать результати ряду робіт, найбільш ефективно використання РЗМ спільно з ТШС. При цьому в кожному конкретному випадку необхідно приділити увагу як підбору ТШС, так і рівню окисленості металу перед введенням РЗМ.

Для вивчення процесу рафінування сталі 20ГЛ були проведені лабораторні дослідження з використанням ТШС і РЗМ. Мета даних експериментів полягала в дослідженні впливу часу обробки розплаву, складу і кількості шлаку, окислюваності

системи, добавок РЗМ на десульфурацію сталі.

2.4 Методика проведення лабораторних експериментів з рафінування сталі ТШС і РЗМ

У лабораторних умовах в якості моделі індукційної печі і розливного ківша служила піч опору з графітовим нагрівачем потужністю 24 кВт·А.

З метою зменшення впливу атмосферного кисню досліди проводили в поточній атмосфері очищеного аргону з витратою 4,62 л/хв. Витрату аргону вимірювали ротаметром РМ - 0,63 ГУЗ. Температуру вимірювали вольфрамово-риєвою термопарою ВР5/20 з точністю $\pm 15^{\circ}\text{C}$, встановленою в корундовому чохлах знизу тигля.

Хімічний склад сталі 20ГЛ, прийнятий для дослідження, наведено в таблиці 7.

Таблиця 7 - Хімічний склад сталі марки 20ГЛ, % (маси)

C	Mn	Si	S	P	Cr	Cu	Ni	Al
0,250	1,163	0,509	0,025	0,025	0,157	0,172	0,151	0,025

Хімічний аналіз металу визначали за допомогою атомно-емісійного спектрометра фірми OBLF з калібруванням програми стандартними зразками РГ24А, RN19/33, RG16/123.

Першу серію експериментів з десульфурації сталі проводили з використанням тільки ТШС різного складу. Склад ТШС наведено в таблиці 8.

Таблиця 8 – Хімічний склад ТШС, % (маси)

№ шлаку	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaF ₂
1	50	50	-	-	-
2	60	23	9	8	-
3	62	25	-	8	5

Метал масою 300 г розплавляли в алундовому тиглі діаметром 45 мм, висотою 60 мм. На нерозкислений метал давали ТШС. При досягненні температури металу 1600°C у сталь обробляли ТШС. На цих плавках оцінювали вплив часу обробки розплаву, складу і кількості шлаку на кінцевий вміст сірки в металі. Результати експериментів представлені в таблиці 9 і на рисунках 26 і 27.

Таблиця 9 - Експерименти з десульфурації металу із застосуванням ТШС

Варіант обробки	QTШС, (% від маси металу)	твид, хв	[S] _{кон} , %	[Al] _{кон} , %
1 Шлак 1	5	2	0,024	0,011
		4	0,022	
		8	0,021	

		10	0,021	
1 Шлак 2	5	2 4 8 10	0,022 0,019 0,016 0,017	0,014
1 Шлак 3	5	2 4 8 10	0,021 0,018 0,014 0,014	0,023
2 Шлак 1	1 3 7	8	0,024 0,023 0,02	0,011
2 Шлак 2	1 3 7	8	0,023 0,019 0,013	0,014
2 Шлак 3	1 3 7	8	0,023 0,017 0,010	0,023

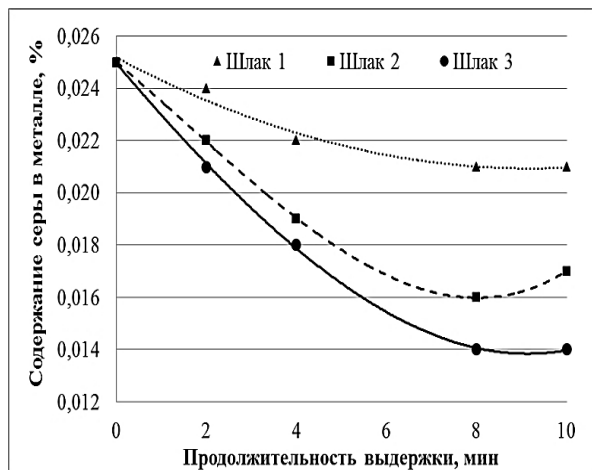


Рисунок 26 – Вплив складу шлаку і часу обробки на вміст сірки в металі

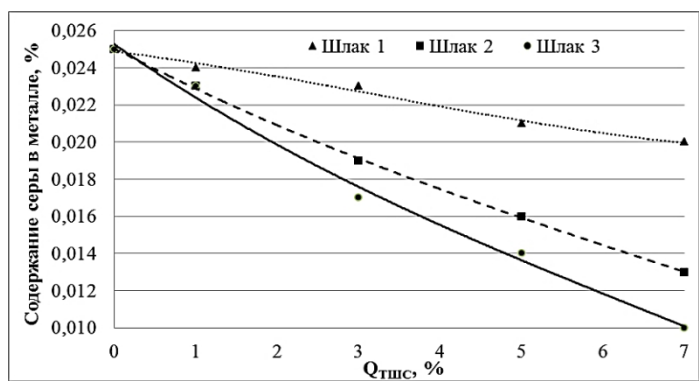


Рисунок 27 – Вплив складу і кількості шлаку на вміст сірки в металі

Як видно з рисунків 26 і 27, на всіх експериментах із збільшенням часу обробки розплаву і кількості шлаку вміст сірки в металі зменшується. Найкращі результати спостерігали при використанні ТШС №3 в кількості 7 % від маси металу при обробці розплаву протягом 8 хв, оскільки використання цієї суміші забезпечувало найбільший вміст залишкового алюмінію і дозволило знизити окисленість розплаву, а це, в свою чергу, є найважливішою умовою проведення процесу десульфурації. Як правило, на практиці для десульфурації використовують ТШС в кількості від 3 до 5 %. Це пов'язано зі збільшенням часу плавки і витрати електроенергії. Тому наступні експерименти проведені з використанням ТШС тільки в кількості 5%.

Наступні експерименти проводили за традиційною схемою, тобто метал перед додаванням шлакоутворюючих матеріалів розкислювали алюмінієм. Маса металу і його температура аналогічні першим експериментам. На цих плавках оцінювали вплив часу обробки розплаву і складу шлаку на кінцевий вміст сірки в металі (таблиця 10 і рисунок 28).

Таблиця 10 - Експерименти з десульфурації металу із застосуванням ТШС спільно з Al

Варіант обробки	Q_{Al} , (% від $Q_{мет}$)	$Q_{ТШС}$, (% від $Q_{мет}$)	$\tau_{вид}$, хв	$[S]_{кон}$, %	$[Al]_{кон}$, %
1	0,1	-	8	0,025	0,043
Шлак 1	0,1	5	2	0,022	0,058
			4	0,020	
			8	0,018	
Шлак 2	0,1	5	2	0,020	0,033
			4	0,017	
			8	0,015	
Шлак 3	0,1	5	2	0,018	0,073
			4	0,014	
			8	0,010	

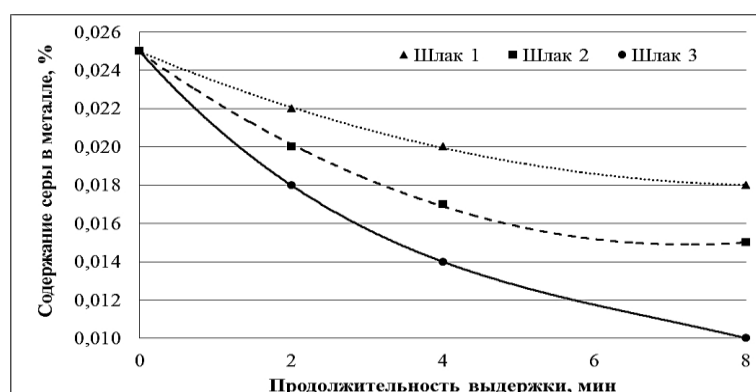


Рисунок 28 – Вплив часу обробки розплаву на вміст сірки в металі залежно від складу шлаку при додаванні Al

Як видно з рисунка 28, на всіх експериментах із збільшенням часу обробки розплаву вміст сірки в металі зменшується. Найкращі результати спостерігали при використанні ТШС№3 при обробці розплаву протягом 8 хв. При цьому ступінь десульфурації склав 60 %. Збільшення алюмінію в сталі в період проведення процесу десульфурації згідно з формулою 8 забезпечило більш високий рафінуючий ефект металу від сірки.

Наступні експерименти проведені з використанням ТШС спільно з РЗМ і Al. Як відомо, церій відноситься до одного з кращих десульфураторів, проте він має досить високу спорідненість до кисню. Тому необхідно перед додаванням церію забезпечити йому можливість проведення десульфурації при низькій окислюваності металу за рахунок введення алюмінію. РЗМ додавали у вигляді лігатури (50% Се, 25% La, 15% Nd, 5% Pr, 3% Fe, 2% інші РЗМ) у кількості 0,1% від маси металу. Сталь обробляли за трьома різними варіантами, які характеризувалися наступними особливостями. Варіант 1. Метал масою 300 г розплавляли в алундовому тиглі. При досягненні температури металу 1600°C у сталь обробляли РЗМ. При цьому вихідний метал містив 0,025% сірки. Варіант 2. Метал рафінували шлаковими сумішами спільно з РЗМ. Варіант 3. Попередньо розкислений алюмінієм метал обробляли шлаковими сумішами і 0,1% РЗМ. Після додавання рафінувальної суміші метал витримували протягом 8 хв і піч вимикали. Результати експерименту представлені в таблиці 11 і на рисунку 29.

Таблиця 11 – Експерименти з десульфурації сталі із застосуванням ТШС спільно з Al і РЗМ

Варіант обробки	Кількість R, %	QTШС, мас.	твид, хв	[S] _{кон} , %	[Al] _{кон} , %	[Ce] _{кон} , %
1	РЗМ - 0,1	-	4 8	0,022 0,019	0,023	0,010
2 Шлак 1	РЗМ - 0,1	5	8	0,016	0,033	0,018
2 Шлак 2		5	8	0,013	0,027	0,014
2 Шлак 3		5	8	0,009	0,029	0,015
3 Шлак 1	1-добавка: Al – 0,1 2-добавка: РЗМ - 0,1	5	8	0,011	0,059	0,023
3 Шлак 2		5	8	0,010	0,037	0,01
3 Шлак 3		5	2 4 6 8	0,006	0,079	0,032 0,026 0,023 0,021

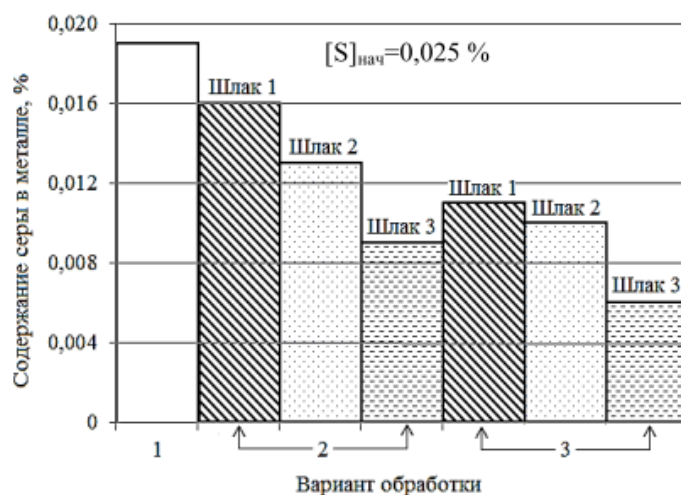


Рисунок 29 - Вміст сірки в металі при різних варіантах рафінування сталі 20ГЛ

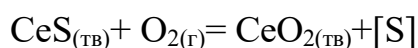
Як видно з рисунка 29, найкращі результати з десульфурації спостерігали на експериментах, проведених за варіантом 3. На цих експериментах при досягненні температури розплаву 1600°C, метал розкислювали 0,1% Al, обробляли ТШС, додавали РЗМ і витримували при зазначеній температурі 8 хв. При цьому вміст сірки в металі знижувався від вихідних значень (0,025 %) до 0,011...0,006 %. Для забезпечення процесу десульфурації металу необхідно виконати кілька умов.

Основними з них є:

- наявність певного вмісту церію в металі, тобто знизити окисленість розплаву перед введенням церію, або кількість введенного церію повинна бути збільшена, з урахуванням того, що частина його піде на взаємодію з киснем металу;
- забезпечити протягом певного часу відносно стабільну (низьку) окисленість шлаку з метою виключення або зниження можливої десульфурації.

Для виконання цих умов і була застосована присадка алюмінію в необхідній кількості для зниження окисленості розплаву до рівня, що дозволяє уникнути або виключити надмірне окислення РЗМ. Припускаючи, що окисленість шлаку навіть при створенні інертної атмосфери за рахунок аргону може збільшуватися (вміст кисню в технічному аргоні досягає 0,005%), час процесу десульфурації в експериментах не перевищував 8 хв.

Плавки, оброблені РЗМ без попереднього наведення ТШС, відрізняються більш низьким ступенем десульфурації. Це можна пояснити високою активністю утвореного сульфідів церію в тонкій «плівці» шлаку (активність сульфідів церію може бути прийнята одиницею) і їх низькою термодинамічною міцністю. При наявності навіть незначної окисленості атмосфери в печі опору за рахунок подачі аргону досить імовірний істотний ступінь ресульфурації, який може бути оцінений за реакцією:



Якщо прийняти, що активність сульфідів церію та оксиду церію дорівнює

одиниці, то вже при

$P_{O_2} = 2,31 \cdot 10^{-14}$ атм., рівноважний вміст сірки повинен становити

$[S]_{\text{равн}} = 0,018 \%$.

Експериментальні плавки закінчувалися з вмістом сірки значно нижче цієї концентрації.

Для уточнення характеру зміни вмісту церію в залежності від витримки було проведено чотири плавки при 1600°C , під шлаком 3 (див. таблицю 2.6 і рисунок 30).

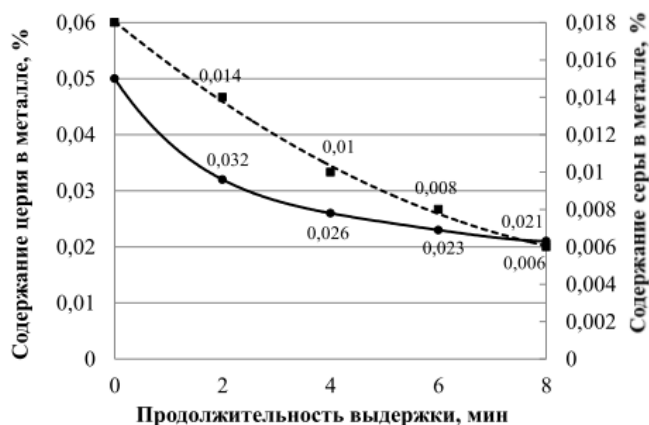


Рисунок 30 – Вплив часу витримки на залишковий вміст церію (лінія) і сірки (штрихова лінія) в металі

Встановлено, що при введенні 0,1% РЗМ в метал вміст церію різко знижується зі збільшенням витримки металу. Виявлено, що в конкретних умовах найбільша швидкість втрат церію спостерігається в перші хвилини після введення РЗМ. Протягом перших 2 хв виходить 30...40% введенного церію, через 4 хв видаляється приблизно 50% і через 8 хв – 55...70% церію. Як показують розрахункові дані, основною причиною зниження вмісту церію може бути його окислення, тобто більш глибоке розкислення ванни перед додаванням церію дасть кращі результати.

Для уточнення засвоєння церію металом залежно від кількості мішметалу провели серію плавок, на яких у попередньо розкислений алюмінієм розплав при 1600°C а вводили різну кількість РЗМ під шлаком 3. Результати експериментів наведено в таблиці 12 і на рисунку 31.

Таблиця 12 - Зміна залишкового вмісту церію в металі залежно від кількості доданого РЗМ

Варіант обробки	Кількість R, %	QTШС, мас. %	твид, хв	$[S]_{\text{кон}}$, %	$[Al]_{\text{кон}}$, %	$[Ce]_{\text{кон}}$, %
	1-добавка: Al – 0,1 2-добавка: РЗМ - 0,05	5	8	0,009	0,07	0,01
	1-добавка: Al – 0,1 2-добавка: РЗМ - 0,15	5	8	0,004	0,079	0,027

Шлак 3	1-добавка: Al – 0,1 2- добавка: PЗМ - 0,20	5	8	0,003	0,07	0,03
	1-добавка: Al – 0,1 2- добавка: PЗМ - 0,25	5	8	0,002	0,07	0,037
	1-добавка: Al – 0,1 2- добавка: PЗМ - 0,30	5	8	0,002	0,07	0,04

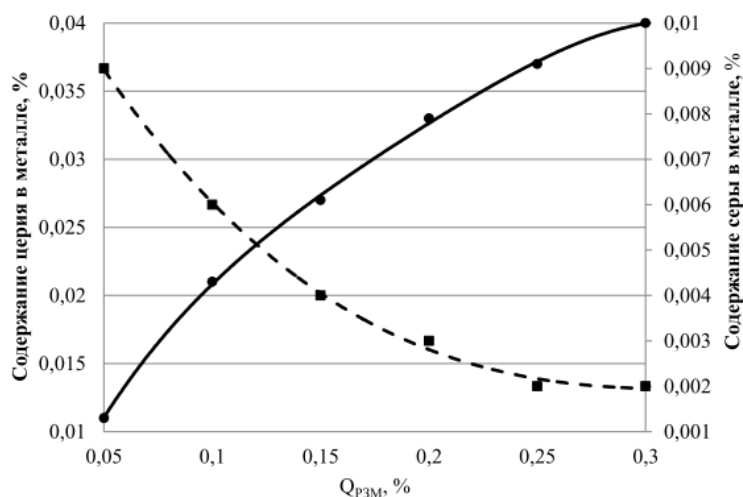


Рисунок 31. Зміна остаточного вмісту церія (●) та сірки (■) в металі після витримки 8 хв під шлаком 3 в залежності від кількості доданого PЗМ

Як видно з результатів експериментів, при додаванні 0,05 % PЗМ засвоюється приблизно 45 % церію, вміст сірки при цьому знижується і досягає 0,009 %. При додаванні 0,3 % PЗМ коефіцієнт засвоєння становить 27 %. Найкращі результати з десульфурації спостерігали при додаванні 0,25 і 0,30 % PЗМ. При цьому вміст сірки знизився від вихідних значень 0,018% до 0,002 %. Але тигель при таких добавках, взаємодіючи з PЗМ, інтенсивно почав руйнуватися. Щоб уникнути руйнування тигля з Al_2O_3 , необхідно збільшити вміст алюмінію або знижувати кількість введеного PЗМ в розплав.

2.5 Аналіз результатів лабораторних експериментів

У даному розділі наведені результати лабораторних експериментів з десульфурації розплаву. Коефіцієнт активності сірки і церію визначено, використовуючи параметри взаємодії, в таблиці 2.4. Результати експериментальних даних авторів по десульфурації сталі PЗМ представлені в таблицях 13, 14 і на рисунку 32.

Таблиця 13 – Дані по десульфурації сталі PЗМ

[Ce], %	0,010	0,015	0,02	0,02	0,030	0,040	0,045	0,050
[S], % (CeS)	0,011	0,0074	0,0056	0,0045	0,0037	0,002	0,002	0,002

Таблиця 14 – Експериментальні значення добутоків розчинених у металевому розплаві концентрацій і активностей церію та сірки при 1600 °С

№	Автори	$[Ce] \cdot [S]$	Умови (тигель)
1	Сакурая та ін.	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Промислові злитки (23 т)
2	Фішер та ін.	$1,9 \cdot 10^{-4}$	ВІП (СаО)
3	Ісігуро та ін.	$7,0 \cdot 10^{-5}$	Великі промислові злитки (30 т)

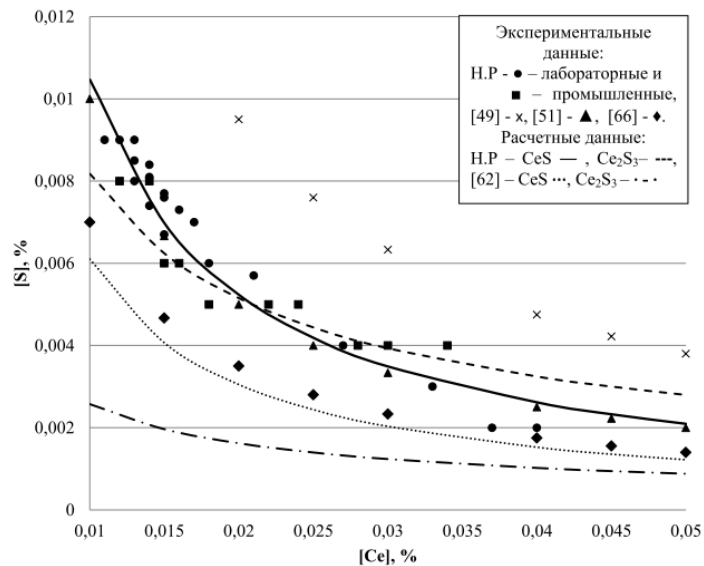


Рисунок 32 - Результати експериментальних даних процесу десульфурації сталі з використанням РЗМ

Проведені порівняння розрахункових даних з експериментальними значеннями за вмістом сірки в залежності від залишкового вмісту церію в металі, показують, що розрахункові дані, отримані методом комбінування, описують експериментальні значення з більшою достовірністю.

Як відомо, на вміст церію, здатного брати участь у процесі десульфурації, визначальний вплив має окисленість системи. Окисленість системи в даних експериментах контролюється вмістом алюмінію в розплаві. На рисунку 36 представлені розрахункові та експериментальні дані впливу алюмінію у ванні на частку вільного церію в металі. При цьому експериментальні дані були порівняні з розрахунковими. Для отримання розрахункових значень, що відображають залежність вмісту церію в металі від частки в ньому алюмінію, використана вільна енергія Гіббса реакції відновлення оксиду церію алюмінієм за даними ряду авторів.

Результати розрахунку взаємодії церію з вогнетривкою футерівкою представлені в таблиці 15 і на рисунку 33.

Таблиця 15 – Розрахункові дані взаємодії РЗМ з футерівкою

[Ce], %	0,001	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04
[Al], %	0,002	0,02	0,029	0,039	0,049	0,059	0,068	0,078

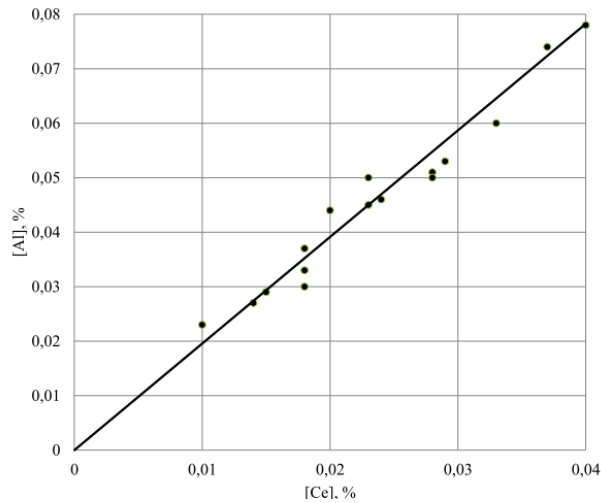


Рисунок 33 – Результати експериментального (точки) і термодинамічного аналізу (лінія) взаємодії РЗМ з вогнетривкою футерівкою з Al_2O_3

Як видно з рисунка 33, взаємодія церію з вогнетривкою футерівкою з Al_2O_3 призводить до появи в металі додаткового [%Al], тобто відбувається відновлення матеріалу тигля, що викликає руйнування футерівки.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ТА УДОСКОНАЛЕННЯ РЕЖИМІВ РАФІНУВАННЯ СТАЛІ В ПРОМИШЛЕННИХ ІТП З МЕТОЮ ПІДВИЩЕННЯ ЯКОСТІ ВИРОБІВ

Проведено дослідження технологічних особливостей виробництва сталі 20ГЛ, що впливають на вміст фосфору і сірки в сучасних індукційних печах.

Виробниче підприємство ливарний – механічний завод (ЛМЗ).

Роботи проводились в ІТП компанії OTTO – JUNKER місткістю 6 т (рисунок 34).

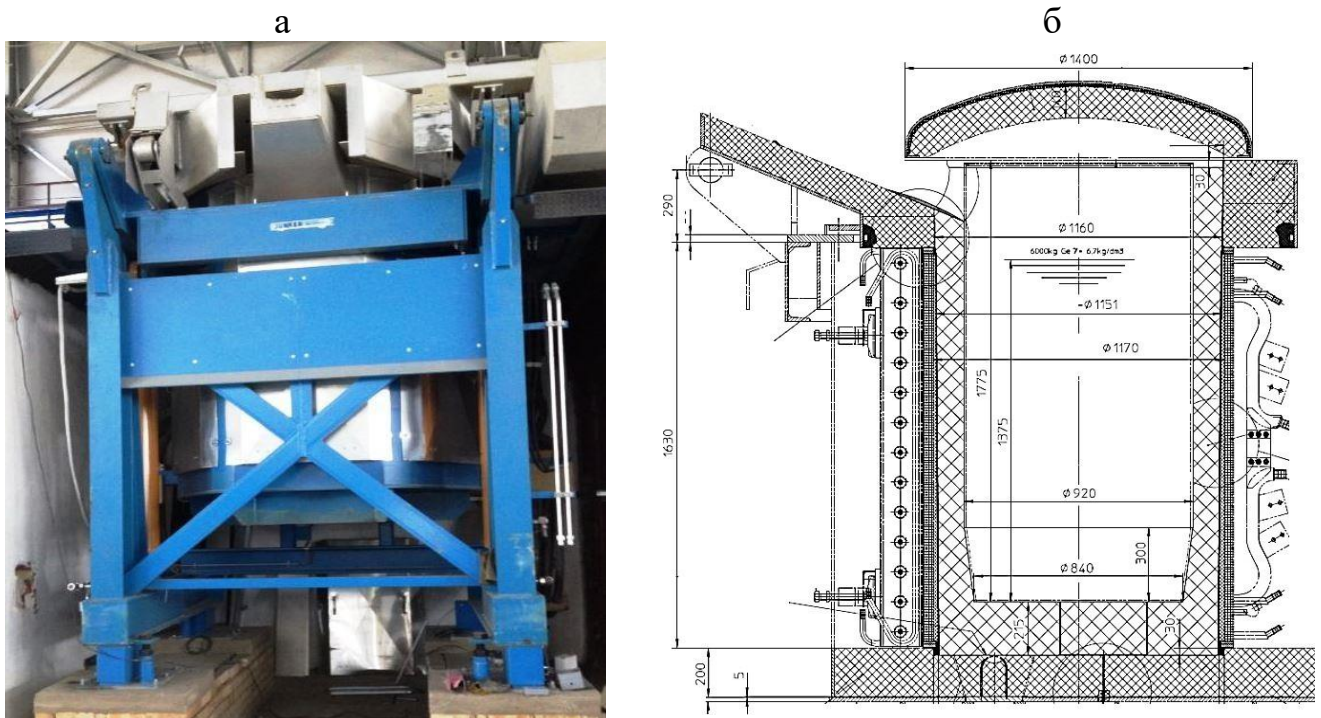


Рисунок 34 – Загальний вигляд (а) і схема (б) ІТП – 6 ЛМЗ

При виплавці сталі марки 20ГЛ, з якої відливають ці вироби, на ЛМЗ стикаються з проблемою низьких службових властивостей, що пов'язано в основному з підвищеним вмістом фосфору і сірки в готовій продукції. Як було вже сказано вище, видалення цих домішок зі сталі базується на переведенні їх у шлак і створенні умов, що перешкоджають їхньому зворотному переходу зі шлаку в метал. Тому отримання шлаку, що має заданий склад і властивості, є одним з головних завдань при виплавці металу.

Шлаки в ІТП з нейтральною футерівкою (саме на такій печі проводили експерименти, таблиця 16), як правило, не виконують таких функцій, як дефосфорація і десульфурація. Основне призначення цих шлаків обмежується захистом рідкого металу від взаємодії з атмосферою і зменшенням втрат енергії, що випромінюється поверхнею дзеркала металу. Значні втрати енергії через поверхню шлаку призводять до їх низької температури, відповідно до зниження плинності і великих перепадів температур по його товщині (до 1200 К).

Таблиця 16 – Технічна характеристика нейтральної футерівки ІТП

Хімічний склад, (% мас.)			Зв'язка	Щільність, кг/м ³	Т _{роб} , К
Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO			
86	<0,1	13	Кераміка	2900	2073

Основне завдання промислових експериментів полягало в дослідженні процесів дефосфорації та десульфурзації сталі 20ГЛ в ІТП за допомогою ТШС, сутністю якого є зменшення висоти меніска дзеркала ванни за рахунок підвищення рівня рідкого металу та підбору відповідного складу шлаку.

3.1 Методика проведення експериментів з дефосфорації сталі в ІТП

Основні характеристики печі наведені в таблиці 17. При цьому оцінено температурні, кількісні та якісні характеристики шлаків, їх вплив на ступінь дефосфорації та десульфурзації металу.

Таблиця 17 – Технічна характеристика ІТП

Найменування параметрів	Норма
Місткість	6 т
Активна потужність	4800 кВт
Частота струму	500 Гц
Внутрішній діаметр тигля	920
Товщина футерівки	125
Питома витрата електроенергії	505 кВт·год/т

На підставі запланованих і надалі проведених плавок було необхідно отримати якісні та кількісні залежності технологічних параметрів, їх вплив на ступінь дефосфорації та десульфурзації металу, як основи нової технології виробництва конкретної марки сталі в конкретному агрегаті. Надалі цей підхід до вдосконалення технології можна було б поширити і на інші агрегати.

Фосфор є поверхнево активним елементом, тому реакція дефосфорації протікає не в глибині розплаву, а на межі розділу «металл-шлак» і, отже, залежить від площі реакційної поверхні. На цьому заснований процес дефосфорації металу ТШС (вапно, плавиковий шпат, залізна руда).

При плавці металу умови дефосфорації найбільш сприятливі в період розплавлення шихти, що характеризується низькою температурою металу.

Перші експерименти з дефосфорації металу проводили з використанням ТШС на основі вапна і плавикового шпату, склади яких наведені в таблиці 18. Металошихту в кількості 6400 кг (таблиця 19) завантажували в ІТП за допомогою завантажувального пристрою в чотири прийоми (завалка і три підвалка).

Таблиця 18 – Хімічний склад шлакоутворюючих матеріалів

Найменування	Вміст компонентів, %						
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	P ₂ O ₅
Вапно	93,0	3,0	2,0	1,0	0,35	-	0,15
Плави́ковий шпат Ф-85	0,3	-	7,8	0,2	0,7	90,0	-

Таблиця 19 – Середній хімічний склад металошитки, % (маси)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Fe
0,306	0,359	0,470	0,036	0,033	0,128	0,103	0,140	0,065	98,360

Залізорудний концентрат вводили з третьою і четвертою завантаженням металевого брухту, що дозволяло уникнути різкого «скипання» ванни. Для підтримки шлакового покритву підсипали вапно і плави́ковий шпат – 100 і 10 кг відповідно.

Для поліпшення взаємодії між металом і шлаком було збільшено рівень рідкого металу в тиглі вище межі індуктора, що забезпечило зменшення висоти меніска дзеркала ванни і тим самим дозволило утримати шлак над розплавом і зменшити його —сповзання» до стінки тигля. У період окислення металу для запобігання сильного охолодження шлаку рідку ванну перемішували металевим прутком, тим самим і збільшуючи реакційну здатність шлаку.

Як відомо, електромагнітні сили чинять на рідкий метал статичний і динамічний вплив, в результаті чого верхня частина металу при недостатньому ферростатичному тиску віджимається від стінки тигля і набуває форму опуклого меніска з висотою Δh_m , тобто на цю величину стовп металу перевищує рівень металу, що знаходиться біля стінки тигля. Зменшення висоти меніска дзеркала ванни забезпечувалося підвищенням рівня рідкого металу в тиглі вище верхнього витка індуктора (рисунок 35).

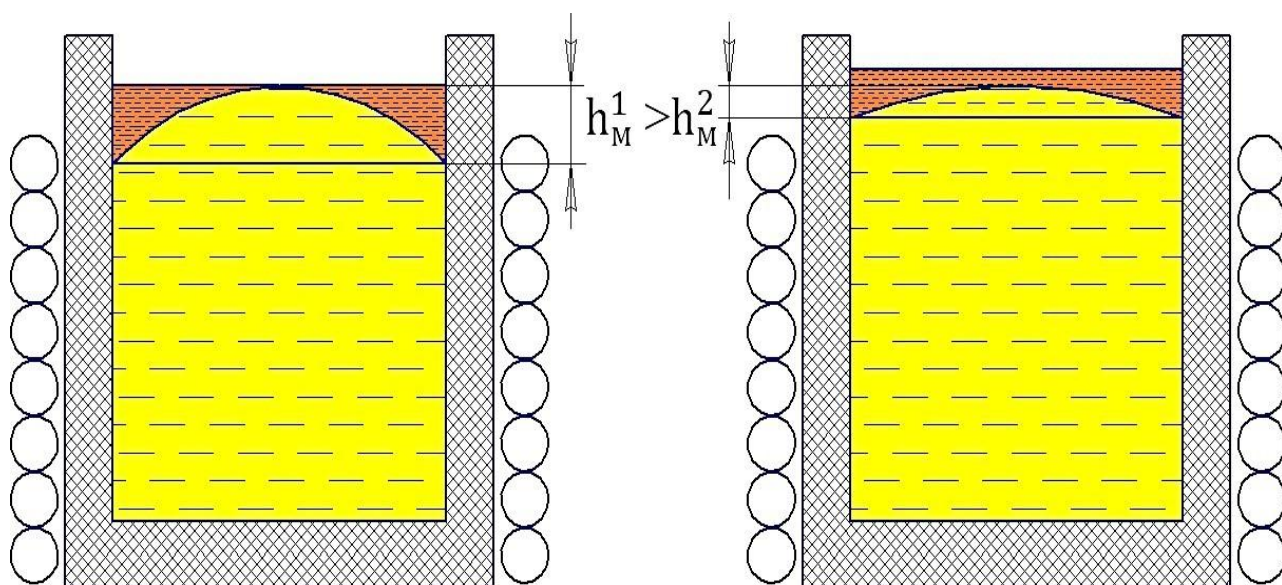


Рисунок 35 - Методика проведення експериментів з рафінування сталі в ІТП з ТШС

Маса металу на рівні індуктора становила 6163 кг. У процесі дефосфорації маса

рідкого металу в тиглі становила 6250 кг, шлаку приблизно 250 кг.

Як відомо, визначальними параметрами процесу дефосфорації є окисленість системи і температура металу. Однак забезпечити ефективність цього процесу в ІТП досить складно. Це свідчить про те, що в ІТП обмежують подачу окислювача, що вводиться для розвуглецювання розплаву, і окисленість шлакових сумішей (велика кількість залізної руди викликає енергійне «кипіння» ванни, що супроводжується виплескуванням металу і шлаку з печі), тому, як визначальний параметр обрано температуру металу.

У роботі досліджено вплив температури на процес дефосфорації сталі в конкретних виробничих умовах при виплавці вищевказаної сталі в ІТП. Температуру розплаву змінювали від 1525 до 1650°C, і після витримки протягом 5 хв відбирали пробу металу на повний хімічний аналіз. Хімічний аналіз металу визначали за допомогою атомно-емісійного спектрометра «Poly Spek» фірми «Arun Technology Ltd» з точністю 0,001% і калібруванням програми стандартними зразками УГ7і, RN19/33, RG16/123. Середній хімічний склад металу для дослідження, наведено в таблиці 20.

Таблиця 20 - Середній хімічний склад металу на кінець періоду розплавлення

Елемент	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al
%	0,189	0,028	0,348	0,014	0,033	0,164	0,123	0,180	0,002

Для визначення хімічного складу шлаку при плавці сталі марки 20ГЛ були відібрані проби шлаку з ІТП, період спуску останнього і проаналізовані в лабораторії. Для визначення хімічного складу шлаку використовували спектральний атомно-емісійний метод з індуктивно- пов'язаною плазмою (АЕС-ІСП). Середній хімічний склад шлаку на кінець періоду розплавлення, наведено в таблиці 21.

Таблиця 21- Середній хімічний склад шлаку на кінець періоду розплавлення

Оксид	CaO	SiO ₂	FeO	MnO	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅
%	45	23,1	13	5	10	2	1,4

У таблиці 22 і на рисунку 36 наведено експериментальні значення, що характеризують вплив температури металу на вміст фосфору в металі та в шлаку.

Таблиця 22 - Вплив температури металу на вміст фосфору в шлаку і в металі

t _м , °C	1525	1550	1575	1600	1625	1650
(P) _к , %	0,62	0,55	0,50	0,40	0,36	0,30
[P] _к , %	0,011	0,012	0,014	0,016	0,019	0,022

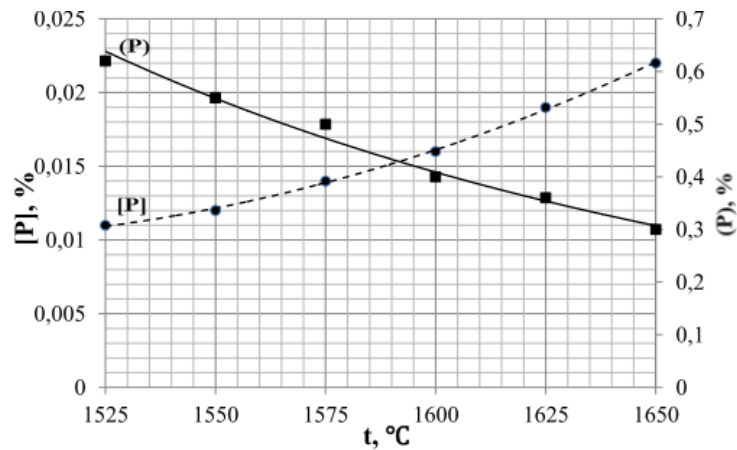


Рисунок 36 – Вплив температури металу на вміст фосфору в металі та в шлаку (точки - експериментальні дані вмісту фосфору:● - в металі ■ - в шлаку)

Як видно з рисунка 36, на плавках зі зниженою температурою ступінь дефосфорації був значно вищим, ніж на експериментах з підвищеною температурою. Якщо при температурі 1525°C було видалено 70 % фосфору, то на плавках з температурою 1650°C це значення становило приблизно 40 %. Відповідно і частка фосфору, що перейшла в шлак на експериментах при низькій температурі, була істотно вище, ніж при високій.

Вміст фосфору в шлаках при низькій температурі процесу досягав 0,62 %, при високій - близько 0,30 %. При цьому баланс по фосфору дотримувався. Отримані дані особливо важливі при виплавці сталі в ІТП, так як змінювати хімічний склад і фізичні властивості шлаку, як правило, не вдається в широких межах через специфічні умови індукційної плавки.

Подальший технологічний процес пов'язаний з легуванням і розкисленням металу, для цього значно підвищують температуру розплаву. Тому для максимального виключення процесу дефосфорації окислювальний шлак необхідно знімати при знижених температурах. Найкращі результати спостерігали при 1525°C . Однак зниження температури ванни в період зняття шлаку призводило до часткового «заморожування» металу на стінці тигля. Тому технологічні операції, пов'язані з оновленням шлаку, доцільно проводити при температурі близько 1550°C .

Після проведення процесу дефосфорації в ІТП, зливали шлак в кількості від 194 до 212 кг, маса металу в становила від 6245 до 6258 кг.

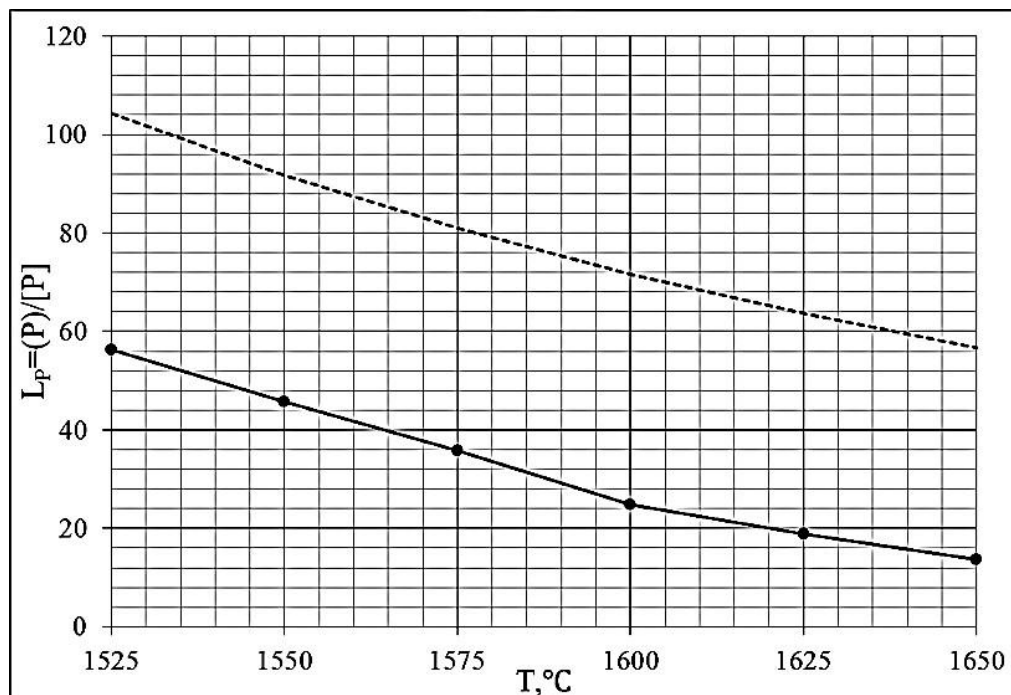


Рисунок 37 - Вплив температури металу на коефіцієнт розподілу фосфору (Штрихова лінія – розрахункові дані Турсунов Нодіржон, лінія – експериментальні значення)

Як видно з даних, наведених на рисунку 37, істотний вплив на коефіцієнт розподілу фосфору має температура розплаву в ІТП. Такий вплив температури на процес дефосфорації, як відомо, викликаний термодинамічними параметрами переходу фосфору з металу в шлак, що особливо важливо для виплавки сталі в ІТП, де малоактивні шлаки. Найкращі результати спостерігали при 1525°C. Однак зниження температури ванни в період зняття шлаку призводило до часткового «заморожування» металу на стінці тигля. Тому технологічні операції, пов'язані з оновленням шлаку, доцільно проводити при температурі близько 1550°C .

Як показали експерименти, при дотриманні умов, пов'язаних з підбором спеціальних шлаків, контролем температури ванни і зменшенням висоти меніска, можна домогтися істотної дефосфорації сталі в ІТП.

3.2 Методика проведення експериментів з десульфурзації сталі в ІТП

У даному розділі наведені результати дослідження процесу десульфурзації сталі в ІТП. Як відомо, значний вплив на десульфуріацію надає окисленість системи. В експериментах для коригування окисності системи використовували алюміній.

При проведенні процесу десульфурзації в ІТП попередньо повністю знімали окислювальний шлак. Потім включали піч на потужність 2000 кВт, розкислювали метал кремнієм в кількості 49 кг і марганцем 65 кг. Хімічний склад феросплавів наведено в таблиці 24.

Таблиця 24 - Хімічний склад використовуваних феросплавів при виплавці сталі, (% мас.)

Матеріал	C	Si	Mn	P	S	Al
ФС45	0,2	45	0,6	0,05	0,02	2
ФМн88	2	3	90	0,4	0,02	-

Шлак для десульфурації сталі наводили присадками ТШС (на основі вапна – 100 кг, плавикового шпату -12 кг і алюмінію - 0,2%), які подавали на металевий розплав трьома порціями. Щоб розширити поверхню контакту між металевою фазою і шлаком, було збільшено рівень рідкого металу в тиглі за межі індуктора, що дозволило зменшити меніск дзеркала. На початку періоду десульфурації металу для запобігання сильного охолодження шлаку рідку ванну перемішували металевим прутком протягом 15 хвилин, збільшуючи його (шлаку) реакційну здатність. Після цього витримували метал під шлаком протягом 30 хв.

Температуру металу, при якій досліджували процес десульфурації, підтримували на рівні 1650°C . Для цього піч переводили в режим термостатування на 30 хв. Проби металу відбирали через кожні три хвилини.

У таблиці 24 наведено типовий склад шлаку. У додатку наведено склади шлаків основних експериментів. Для визначення вмісту CaO, SiO₂, FeO, MnO, Al₂O₃, MgO в шлаку використовували спектральний атомно-емісійний метод з індуктивно-пов'язаною плазмою (АЕС-ІСП).

Таблиця 25 - Середній хімічний склад рафінувального шлаку, %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO	CaF ₂
57,3	9,7	22,7	2,9	0,5	0,2	ост.

Результати експерименту з десульфурації металу представлені в таблиці 26 і на рисунку 38.

Таблиця 26-Зміна вмісту сірки в сталі залежно від часу витримки металу

	Тривалість, с										
Параметри	0	18	36	540	720	900	1080	1260	1440	1620	1800
[S] _г , %	0,033	0,03	0,028	0,02	0,024	0,023	0,021	0,019	0,016	0,015	0,015

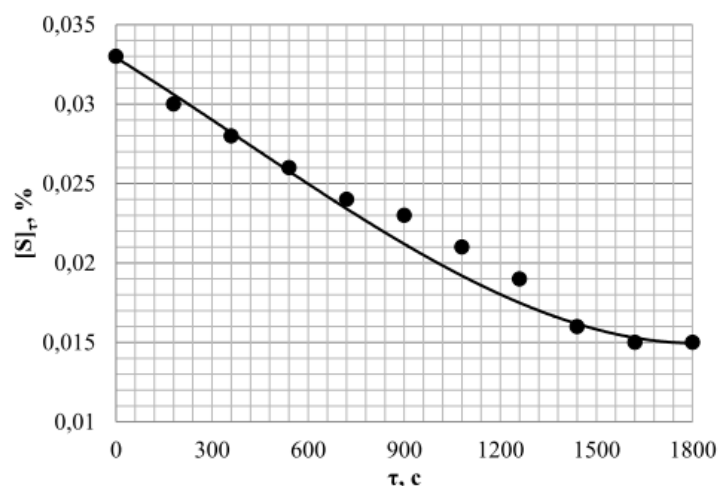


Рисунок 38– Вплив часу витримки металу під шлаком в ІТП на вміст

сірки в сталі

Як видно з рисунка 38, зі збільшенням часу обробки розплаву вміст сірки в металі зменшувався. Найкращі результати спостерігали при обробці розплаву протягом 24...30 хв. Подальший час витримки після 24 хв вже не призводив до настільки інтенсивного десульфурації сталі.

Середній хімічний склад металу в процесі десульфурації після витримки 30 хв наведено в таблиці 27.

Таблиця 27 - Середній хімічний склад металу перед процесом десульфурації з ТШС

Елемент	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al
Проба, %	0,204	0,320	1,296	0,019	0,033	0,162	0,121	0,177	0,005

ОЦІНКА СТАНУ УМОВ ПРАЦІ І БЕЗПЕКИ ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ ПІСЛЯ ВПРОВАДЖЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Магістерська робота присвячена дослідженню процесів рафінування та мікролегування сталі 20ГЛ із застосуванням рідкоземельних металів (РЗМ) у поєднанні зі шлаковою обробкою та розкисленням алюмінієм.

Даний процес є достатньо високотехнологічним, але супроводжується низкою специфічних шкідливостей та небезпек.

Процеси рафінування та легування сталі корелюються з термічними небезпеками, а також та небезпеками, пов'язаними з високою температурою (табл. 1).

Таблиця 1

Термічні небезпеки та небезпеки, пов'язані з високою температурою

Небезпека	Джерело	Ризик
Викиди металу та шлаку	Внесення вологих матеріалів, активне кипіння металу при взаємодії з РЗМ або при недостатньому прогріві ківшу.	Термічні опіки персоналу, пошкодження обладнання, пожежа.
Розплавлення шлаку	Висока температура металу ($>1600^{\circ}\text{C}$) та введення флюсів для створення активного рідкого шлаку.	Інтенсивне тепловипромінювання, ризик вигорання захисних елементів обладнання та ЗІЗ.
Вибух	Залишки вологи (вода, іржа) на футеровці ковша, в РЗМ або алюмінії при взаємодії з розплавом.	Катастрофічне руйнування ковша та обладнання, небезпека для життя.

Виділення пилу та шкідливих газів утворюється через вигорання домішок, окислення компонентів та випаровування металів при високих температурах.

Оксиди вуглецю (CO , CO_2) утворюються при вигоранні вуглецю, особливо при введенні РЗМ та активній шлаковій обробці. CO є отруйним газом.

Оксиди алюмінію (Al_2O_3) утворюються в процесі розкислення алюмінієм. Це дисперсні тверді аерозолі (дим), які є основним компонентом металургійного диму. Вони можуть викликати подразнення дихальних шляхів та пневмоконіоз (при тривалій експозиції).

Оксиди рідкоземельних металів (Ln_2O_3) утворюються при високій температурі, коли частина РЗМ (лантаніди), що вводяться, окислюється та випаровується. Оксиди РЗМ також є дрібнодисперсними аерозолями.

Токсичність РЗМ зазвичай нижча, ніж у важких металів, але їхні аерозолі можуть мати фіброгенну дію на легені та викликати подразнення слизових оболонок. Довгострокові ефекти вимагають ретельного контролю.

Оксиди марганцю (MnO), тако ж мають місце серед шкідливостей, оскільки сталь 20ГЛ містить марганець. При рафінуванні виділяються його оксиди, які токсичні та можуть впливати на нервову систему (манганізм).

Шлакова обробка зазвичай передбачає використання флюсів (наприклад, вапно, плавиловий шпат) для створення активного кальцієво-алюмінатного шлаку.

Якщо використовується плавиловий шпат (CaF_2), при високих температурах утворюються токсичні та їдкі фтористі гази – фтористий водень та його похідні (HF , SiF_4). Ці гази викликають сильне подразнення дихальних шляхів, опіки та отруєння.

При завантаженні вапна виникає вапняний пил (CaO), який є їдким і при контакті з вологою викликає подразнення та хімічні опіки очей і шкіри.

Вапно (часто використовується як негашене вапно, оксид кальцію, CaO) є одним з основних компонентів для створення шлаку при позапічній обробці сталі. Воно є

їдкою та гігроскопічною речовиною, що створює специфічні ризики при зберіганні та використанні.

Основна небезпека при зберіганні вапна пов'язана з його активною взаємодією з водою та вологістю повітря.

При контакті з вологою повітря або водою відбувається реакція гасіння вапна (гідратація):



Утворюється гашене вапно (гідроксид кальцію, Ca(OH)_2), яке є сильним лугом. Його пил або розчин може викликати хімічні опіки шкіри та слизових оболонок, серйозне подразнення очей та дихальних шляхів.

Реакція гасіння є екзотермічною (виділяє велику кількість тепла). Якщо вапно зберігається великими насипами або в негерметичній тарі, неконтрольоване поглинання вологи може призвести до значного підвищення температури всередині маси, створюючи ризик самозаймання навколишніх горючих матеріалів (наприклад, дерев'яних конструкцій, пакувальних матеріалів), а також пароутворення та підвищення тиску у закритих ємностях.

Вапно — це дрібний порошок. Його пересипання або транспортування призводить до утворення їдкого лужного пилу, що є небезпекою для дихальних шляхів та очей.

Якщо використовується невідповідна або пошкоджена тара, контакт вапна з вологою може призвести до руйнування тари та неконтрольованого розсипу.

При введенні вапна в розплавлений метал виникають додаткові ризики, пов'язані з високою температурою.

Введення вологого вапна (особливо з наявністю кристалізаційної води або вологи від неправильного зберігання) у рідкий метал (шлак) призводить до миттєвого перетворення води на пару. Це може спричинити викид (розбризування) розплавленого металу та шлаку, мікрровибухи всередині шлакового шару, ризик термічних опіків персоналу.

Навіть сухе вапно, при контакті з надзвичайно гарячим шлаком та металом, може спричинити інтенсивне димовиділення та теплове випромінювання, вимагаючи посиленого захисту.

Респіраторні небезпеки виникають під час виділення шлакового пилу та аерозолів, у тому числі частинок CaO та Ca(OH)_2 , під час завантаження та перемішування.

Вапно повинно зберігатися у сухих, добре вентильованих складах у герметичній тарі, захищеній від атмосферної вологи та дощу.

Перед використанням вапно повинно пройти сушіння або бути гарантовано сухим, щоб уникнути вибухів при взаємодії з розплавом.

При роботі з вапном обов'язкове використання захисних окулярів або лицьового щитка (для захисту очей від лужного пилу), респіраторів з протиаерозольними фільтрами Р2 або Р3, захисний одягу та рукавички (для захисту шкіри від опіків).

У разі контакту з вапном (пилом або розчином) необхідно негайно промити уражену ділянку шкіри або очі великою кількістю проточної води і звернутися до лікаря.

Якщо для позапічної обробки використовується установка ковш-піч (LF), виникають додаткові ризики і небезпеки, пов'язані з використанням високовольтного обладнання.

Наявність потужних трансформаторів та електродів створює ризик ураження

електричним струмом при порушенні ізоляції або правил безпеки під час обслуговування, а також можливе виникнення блукаючих струмів та електромагнітного випромінювання.

РЗМ, особливо лантаноїди, можуть містити незначні домішки радіоактивних елементів (наприклад, торій, уран).

Хоча концентрація радіоактивних елементів зазвичай дуже низька, при роботі з великими обсягами та при вдиханні оксидного пилу (аерозолів) існує дуже невеликий додатковий ризик внутрішнього опромінення. Цей ризик контролюється шляхом дозиметричного контролю сировини та робочої зони.

Серед основних заходів захисту необхідно передбачати потужну місцеву витяжну вентиляцію над ковшем для відведення диму, газів (CO, HF) та аерозолів (Al_2O_3 , MnO, Ln_2O_3).

Також необхідно організувати суворий контроль вологості всіх вхідних матеріалів (РЗМ, алюміній, шлакоутворювальні), а також сушіння ківшу для запобігання вибухам.

Серед ЗІЗ обов'язково необхідно мати жаростійкий спецодяг, теплозахисні маски/щитки та респіратори з високоефективними фільтрами РЗ (для захисту від аерозолів, включаючи Al_2O_3 та оксиди РЗМ) та фільтрами для кислих газів/фтористих сполук.

Мінімізації присутності персоналу в зоні активного димовиділення забезпечується максимальною автоматизацією та дистанційним керуванням процесами введення РЗМ та шлакоутворювачів.

3 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

Аналізуючи економічну ефективність технології отримання сталі з використанням рідкоземельних металів (РЗМ) не можна не розглянути їх ринок, так використання технології пов'язано з доступністю до ресурсів. Протягом останніх кількох десятиліть світовий рівень виробництва та споживання РЗМ став надійним показником економічного розвитку та національної безпеки для промислово розвинених країн. Основними їх користувачами є в основному країни з високотехнологічними галузями промисловості, так як ці метали широко використовуються у виробництві електроніки, постійних магнітів, акумуляторів для гібридних та електричних транспортних засобів, медичних приладів, в металургії (що підтверджує наші пропозиції), нафтохімічній промисловості, виробництві скла та кераміки (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Структура використання РЗМ по галузям промисловості

Види застосування РЗМ	Зміна долі застосування РЗМ, %	
	2010 р.	2025 р.
Магнітні матеріали	26	40
Сплави з РЗМ	19	14
Каталізатори	16	14
Скло та оптика	9	6
Люмінофори	6	3
Кераміка	4	4
Інше	20	19

Всього	100	100
--------	-----	-----

Як бачимо з табл. 3.1 доля використання РЗМ для виробництва сплавів у металургії зменшується з 19 до 14%. Але ця тенденція зменшення пов'язана в основному з готовністю купувати цей ресурси за більшу ціну у високорентабельні галузі, наприклад для виготовлення електроніка. Металургія ж у світі не є високорентабельною галуззю. Середній рівень її у світі сягає рівня 20-30%. А наприклад виробництво чипів для електроніки може становити і 250%.

За оцінками експертів, обсяг світового попиту на РЗМ до 2030 року досягне 185-250 тис. тонн на рік, і більша частину з них йтиме на постійні магніти (близько 40%).

Сьогодні актуальним в раціональному використанні ресурсів є також концепція використання вторинних ресурсів. Що стосується раціональності, то нами доведено оптимальне введення РЗМ не більше 0,1%, що забезпечує умови, при яких основна маса доданих РЗМ витрачається на модифікування включень і на взаємодію з сіркою, покращуючи при цьому якість сплаву, в від так і ливарної продукції виготовленої з неї.

Для оцінки економічної доцільності та ефективності реалізації технології рафінування та модифікації сталі з використанням РЗМ можна використати один з підходів (табл. 3.2).

Таблиця 3.2 – Традиційні підходи до оцінки економічної ефективності

Підхід	Сутність	Призначення	Недоліки
Затратний	Передбачає визначення суми витрат, необхідних для виробництва або заміни устаткування, з урахуванням його зносу	Основою підходу є вартісна оцінка витрат, що виникають на момент впровадження	- потреба в прозорій та достовірній інформації для визначення вартості виробництва або заміни активів; - метод не враховує зміну майбутньої вартості активу, яка частіше всього більша за базові витрати
Порівняльний	Необхідне порівняння собівартості продукції за варіантами технології	При оцінюванні використовуються ринкові ціни або реальні у відповідності з договорами на поставку ресурсів	- необхідною умовою є наявність порівнюваних аналогів, щодо яких на ринку є доступна та достовірна цінова інформація; - ринкові ціни не завжди відображають справедливую оцінку вартості використаних ресурсів
Доходний	Передбачає оцінку вартості ресурсів на основі розрахунку очікуваної вартості його вигод з урахуванням часу (дисконтовану) та собівартість базового періоду	Особливе значення набуває ставка дисконту та ризику пов'язані з отриманням очікуваної вигоди	- необхідна достовірна інформація для прогнозування майбутніх доходів і витрат для визначення вигоди від впровадження

Найбільш доступний для нас порівняльний метод, так як ми можемо визначити зміну собівартості виготовлення сталі для виробництва виливок при використанні РЗМ.

За базову технологію порівняння обрано виробництво сталених виливків із сталі 20ГЛ. Досліджуючи ринкову інформацію, можемо стверджувати, що середньо ринкова собівартість 1 т таких виливків становить 15500 грн./т. Удосконалення технології, що полягає у використанні РЗМ для рафінування та модифікації сталі в процесі плавлення збільшить собівартість на 3%. Тому маємо порівнювану нову собівартість придатних виливків на рівні

$$C' = 15500 \times 1,03 = 15965 \text{ грн./т.}$$

Покращення механічних властивостей сталі при введенні до 0,1 % РЗМ в попередньо розкислений алюмінієм сталь за рахунок оптимізації процесу десульфурації (до 60-70%) покращує якість сплаву та якість кінцевого продукту ливарного виробництва – придатних до реалізації виливків з цієї сталі. Це покращення забезпечує можливість підвищення ціни реалізації на 5%.

Початкова ціна виливків, що забезпечує ливарному підприємству середньо ринкову рентабельність виробництва в 25% становила

$$Ц = 15500 \times 1,25 = 19375 \text{ грн./т.}$$

З урахуванням можливої надбавки до ціни за якість, нова ціна становитиме:

$$Ц' = 19375 \times 1,05 = 20343,8 \text{ грн./т.}$$

Це означає, що рентабельність виробництва лиття за оптимізованою технологією з використанням РЗМ при виплавці сталі для відливок дорівнюватиме

$$R' = 20343,8 / 15965 \times 100 = 27,4\%$$

при початковому значенні 25%.

Порівняння отриманих при розрахунку показників зводимо в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Використання порівняльного підходу для визначення економічної ефективності удосконалення технології рафінування та модифікування сталі 20ГЛ при виробництві виливків

Показник	Величина за порівнюваними технологіями		Зміна	
	базова	удосконалена	абс.	відн, %
Собівартість 1 т виливків, грн./т	15500,0	15965,0	+465,0	+3,0
Ціна реалізації й т виливків, грн./т	19375,0	20343,8	+968,8	+5,0
Питомий прибуток від реалізації 1 т виливків, грн./т	3875,0	4378,8	+503,8	+13,0

Рентабельність виробництва, %	25,0	27,4	+2,4	+9,6
----------------------------------	------	------	------	------

Висновки:

Збільшення ціни реалізації ливарної продукції, виготовленої зі сталі отриманої за запропонованою технологією за рахунок покращення механічних властивостей на 968,8 грн./т, навіть при збільшенні собівартості її виробництва на 465 грн./т, – забезпечить виробнику додаткові 503,8 грн. з кожної проданої тони лиття. При цьому рентабельність виробництва збільшиться з 25 до 27,4%. Це повністю доводить, що впровадження технології виплавки сталі для виробництва виливків з використанням рідкоземельних металів є економічно прийнятним.

ВИСНОВКИ

Проведено дослідження з рафінування сталі 20ГЛ в лабораторних умовах. Показано, що ефективним способом рафінування сталі від кисню і сірки є поєднання шлакової обробки з розкисленням алюмінієм і введенням РЗМ. Ці плавки відрізняються більш високим ступенем десульфурзації (до 60...70 %). Отримано кількісні залежності, що відображають кінцевий вміст сірки в металі від варіантів обробки, рівня окислюваності металу, контрольованого вмістом алюмінію в розплаві перед введенням РЗМ.

Встановлено, що при введенні 0,1 % РЗМ в метал вміст церію різко знижується зі збільшенням витримки металу. Показано, що плавки, оброблені РЗМ без попереднього наведення шлаку, відрізняються більш низьким ступенем десульфурзації. Виявлено, що в конкретних умовах найбільша швидкість втрат церію спостерігається в перші хвилини після введення РЗМ. Протягом перших 2 хв йде 30...40 % введенного церію, через 4 хв видаляється приблизно 50 % і через 8 хв – 55...70 % церію. Показано, що при введенні РЗМ в попередньо розкислений алюмінієм сталь, метал частково очищається від сірки. Ефективним способом рафінування сталі від кисню і сірки є поєднання шлакової обробки з одночасним розкисленням алюмінієм і РЗМ. Ці плавки відрізняються більш високим ступенем десульфурзації (до 60...70%).

Проведено дослідження впливу мікролегування сталі 20ГЛ зі зниженою часткою (до 0,004 %) РЗМ на її механічні властивості. Введення РЗМ дозволило отримати метал з істотно меншим вмістом сірки (до 0,004 %), загального кисню (до 0,0021%), неметалевих включень і значно (в 1,9 рази) підняти рівень механічних властивостей, що покладено в основу технології виробництва сталі 20ГЛ.

Розглянуто взаємодію церію з футерівкою агрегату. Показано, що при введенні 0,1% РЗМ в розплав, що знаходиться в тиглі з високоглиноземистою футерівкою, відбувається активна його взаємодія з оксидами алюмінію.

Рекомендовано

1) Після проведення процесу десульфурзації в ІТП необхідно не повністю знімати відновний шлак, щоб запобігти взаємодії розплаву з киснем.

2) Перед позапічною обробкою сталь, виплавлену в ІТП, необхідно розкислити алюмінієм у кількості 0,1 % від маси металу, щоб мати в розплаві перед введенням РЗМ не більше 0,0095 % загального кисню, що забезпечує умови, при яких основна маса доданих РЗМ витрачається на модифікування включень і на взаємодію з сіркою.

3) РЗМ необхідно додати в розплав на 1/3 частину ковша на тонкостінному сталевому стрижні і з продуванням аргоном через блоки, встановлені безпосередньо в днищі сталеливарного ковша, без оголення металу. Це призводить, перш за все, до зменшення кількості оксидних, сульфідних і складного складу неметалевих включень в сталі, а також рівномірного розподілу їх в обсязі металу.

4) Для підвищення ефективності рафінування сталі 20ГЛ перед введенням РЗМ доцільно вводити силікокальцій у кількості 0,1 % від маси металу. Це призводить до збільшення ступеня засвоєння РЗМ, при цьому збільшуються механічні властивості сталі 20ГЛ.

