

Получение стального поликристаллического слитка

1. Способы производства стали

- Железо в металлической форме в природе не встречается (за исключением метеоритного). Поэтому **производство стали** начинается с **восстановления** руды, затем **рафинирования** и **легирования** полупродукта в расплавленном состоянии с целью получения необходимого химического состава стали. При наличии развитого производства в настоящее время широко используется переплав металлолома.
- **Рафинирование** – удаление избыточного количества примеси из металлического раствора, которое происходит в результате окисления примесей и перехода их в шлак.
- **Процессы, происходящие при плавке стали, носят окислительно-восстановительный характер.**
- **Путь, который проходит железо от руды до изделия, можно изобразить, в частности, следующей схемой: железная руда + кокс ⇒ домна ⇒ чугуна ⇒ конвертер ⇒ стальной слиток ⇒ заготовка ⇒ механическая и термообработка ⇒ изделие, деталь.**

1.1. Способы получения железа из руды

Продукт	Сырье	Энергоносители и восстановители	Технологический способ и агрегат
Чугун	Кусковая железная руда, агломерат*, окатыши*, лом*	Кокс, нефть*, газ*, угольная пыль*	Доменная печь
Губчатое железо	Кусковая железная руда, окатыши, рудная мелочь	Уголь, газ, нефть	Шахтная печь
			Вращающаяся печь
			Агрегат восстановления в кипящем слое

* По выбору. Агломерат – куски руды. Окатыши – обожженные комки пылевидной руды.

1.2. Реакции в доменной печи

- **Получение чугуна осуществляется в доменных печах и заключается в восстановлении железной руды коксом.**
- **1. Горение кокса** – экзотермическая реакция, необходимая для реализации всех последующих реакций: $\langle C \rangle + \{O_2\} = \{CO_2\}$, где в угловых скобках обозначено твердое состояние; в фигурных – газообразное.
- **2. Образование моноокси углерода**, являющейся восстановителем: $\{CO_2\} + \langle C \rangle = 2\{CO\}$.
- **3. Восстановление железа:**
 - $3\langle Fe_2O_3 \rangle + \{CO\} = 2\langle Fe_3O_4 \rangle + \{CO_2\}$,
 - $\langle Fe_3O_4 \rangle + \{CO\} = 3\langle FeO \rangle + \{CO_2\}$,
 - $\langle FeO \rangle + \{CO\} = \langle Fe \rangle + \{CO_2\}$.
- **4. Науглероживание железа:** $3\langle Fe \rangle + 2\{CO\} = \langle Fe_3C \rangle + \{CO_2\}$. Образующиеся капли расплава стекают вниз, контактируют с раскаленным коксом и науглероживаются до 4÷4,5 % с образованием заэвтектического чугуна.

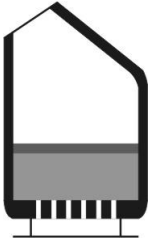
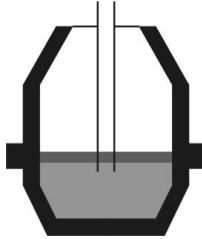
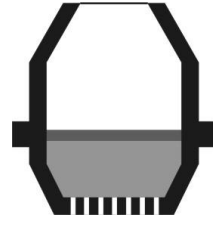
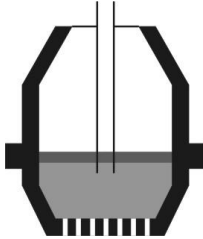
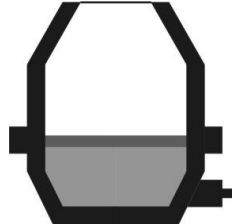
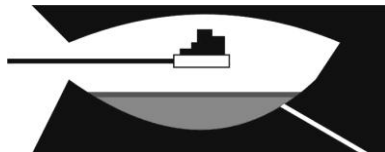
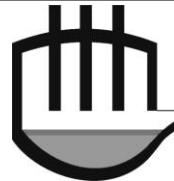
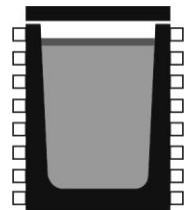
1.3. Прямое получение железа

- Производство стали с использованием чугуна не является экономически оптимальным, поскольку в доменной печи происходит науглероживание железа, а при плавке стали приходится этот углерод окислять.
- Значительно экономичнее **прямое получение железа** – непосредственное получение металлизированного продукта (металлизированных окатышей, губчатого (кричного) железа) восстановлением из руды с помощью H_2 и CO . В этом случае производят конверсию природного газа по реакции
$$\{CH_4\} + \{CO_2\} = 2\{H_2\} + 2\{CO\}.$$
- Получаемые окатыши содержат 95 % Fe и ~1 % C, мало серы и примесей цветных металлов. При прямом восстановлении пустая порода не восстанавливается вместе с рудой, как при доменном процессе, а остается в губчатом железе и отделяется только в процессе получения стали.

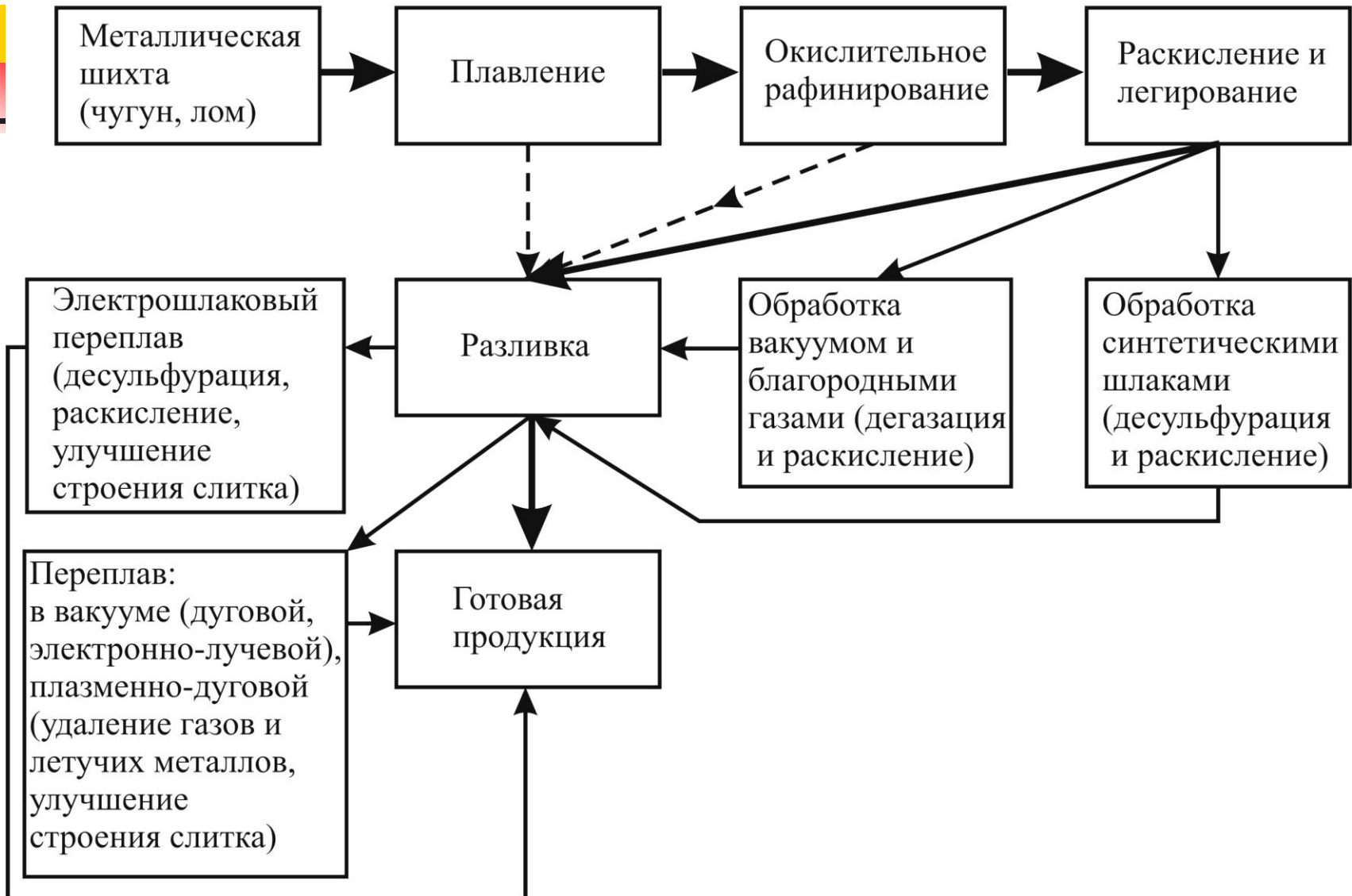
1.4. Шихта

- В качестве исходных материалов (**шихты**) при производстве стали используются жидкий или твердый чугун, стальной лом, губчатое железо, металлизированные окатыши, **мягкое железо, раскислители, легирующие и шлакообразующие** материалы.
- **Шихта** – смесь материалов в определенной пропорции для переработки в металлургических печах.
- **Мягкое железо** выплавляется по заказу в мартеновских или электросталеплавильных печах и применяется при выплавке легированных сталей для снижения общего содержания углерода.
- В качестве **шлакообразующих** используются: **известняк** $\geq 97\%$ CaCO_3 ; **известь** CaO ; **плавиковый шпат** CaF_2 ; **боксит** $20\div 60\%$ Al_2O_3 + $3\div 20\%$ SiO_2 + $15\div 45\%$ Fe_2O_3 и бокситы с $\geq 50\%$ Al_2O_3 и Al_2O_3 : $\text{SiO}_2 \geq 12$; песок $95\div 96\%$ SiO_2 ; **кварцит** $96\div 97\%$ SiO_2 ; **шамотный бой** 60% SiO_2 + 35% Al_2O_3 .
- **Раскислители и легирующие** являются присадками, добавляемыми в шихту, шлак или металлический расплав с целью проведения процесса (раскисления или легирования), так как обладают бóльшим сродством к кислороду, чем рафинируемый металл.

1.5. Технологии получения жидкой стали

Конвертеры	Бессемеровский или томасовский, конвертер (воздушное дутье)	Кислородное дутье			
		Верхнее дутье	Донное дутье	Комбинированное дутье	Нижнее дутье
					
Мартеновская печь					
Электродуговая печь					
Индукционная печь					

1.6. Технологическая схема сталеплавильного производства

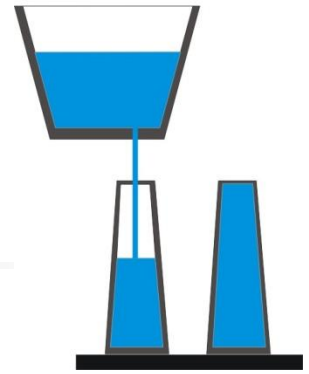


2. Разливка стали в изложницы

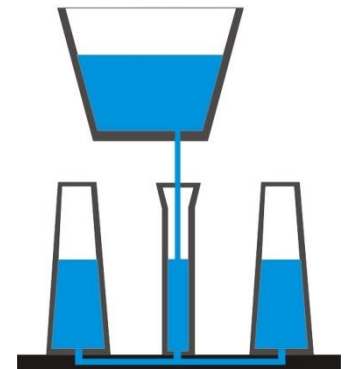
- **Разливка стали** – один из важнейших процессов в получении слитка. Условия разливки определяют строение слитка.
- В зависимости от технологического оборудования (сталелитейного и сталепрокатного) жидкую сталь разливают в **изложницы** или на **установках непрерывного литья заготовки**.
- **Изложница** – металлическая форма для отливки металла в виде слитка.
- **Разливка в изложницы** – наполнение жидким металлом изложниц или литейных форм для получения слитков.
- Разливке предшествует выпуск металла из плавильного агрегата в сталеразливочный ковш.
- На качество слитка высокосортной стали **влияют многие факторы**: чистота оборудования и в цехе, форма и размеры изложниц, температура и скорость разливки, смазка изложниц, метод разливки, качество огнеупорных материалов, характер остывания слитка.
- **Стальной слиток** – сплав на основе железа, затвердевший при остывании в изложнице.

2.1. Способы разливки

- Преимущества разливки сифоном.
 - Оптимальное время разливки: не более 30–40 мин. Слитки одной плавки более однородны.
 - Наполнение изложницы в 2÷3 раза медленнее, чем при разливке сверху – важно для качества слитка. В частности, газы от сгорающей смазки имеют возможность подняться и выйти из изложницы. Поэтому слитки имеют меньше подкорковых пузырей, чем при отливке сверху.
 - Металл, поднимающийся в изложнице, доступен наблюдению в течение всего времени разливки.
 - При разливке сверху струя металла, ударяясь о дно изложницы, разбивается и образует много брызг, которые создают некачественную поверхность. При сифонной разливке металл в изложнице поднимается спокойно, и благодаря этому слитки получают с более чистой поверхностью.



a



б

a – сверху;
б – сифоном

2.2. Особенности разливки

- **Отрицательные стороны сифонной разливки** связаны с большей вероятностью загрязнения металла. Разливка сифоном – более дорогая операция, так как она связана с дополнительными затратами на огнеупоры.
- **Разливка струей сверху** применяется преимущественно для слитков большого веса (> 20 т) и в случаях, когда требуется высокая степень чистоты.
- В изложнице жидкая сталь, в зависимости от содержания в ней кислорода, затвердевает как **спокойный, полуспокойный** или **кипящий** слиток. Чем ниже содержание кислорода в стали, тем меньше его прореагирует с углеродом и тем спокойнее, т.е. без образования пузырей и «кипения», пройдет кристаллизация.
- Содержание кислорода в жидкой стали определяется содержанием углерода, марганца, кремния и алюминия. В зависимости от содержания кислорода сталь затвердевает с образованием пузырей или **усадочной раковины. Наиболее плотный слиток у спокойной стали.**

2.2.1. Особенности разливки. Продолжение.

- **Усадочная раковина** – пустота, возникающая в слитке (отливке) в результате **усадки** (уменьшения объема) при переходе металла из жидкого состояния в твердое (объемный эффект фазового превращения).
- **Главные факторы**, от которых зависит качество отливаемых слитков, – температура, скорость разливки и скорость кристаллизации.
- Разницу между температурой струи металла и температурой кристаллизации стали называют **перегревом**. Он должен быть не ниже определенной величины.
- **При холодном** металле вынужденная большая скорость разливки вредна, потому что газы от сгорающей смазки не успевают выделяться, задерживаются вязким металлом, образуют поры, которые обнаруживаются при обдирке или на заготовке в виде **волосовин**. Холодно разлитый вязкий металл имеет и больше включений. Отлитые при низкой температуре последние слитки в плавке дают больше брака по механическим свойствам и порокам излома, чем остальные слитки.

2.2.2. Особенности разливки. Продолжение.

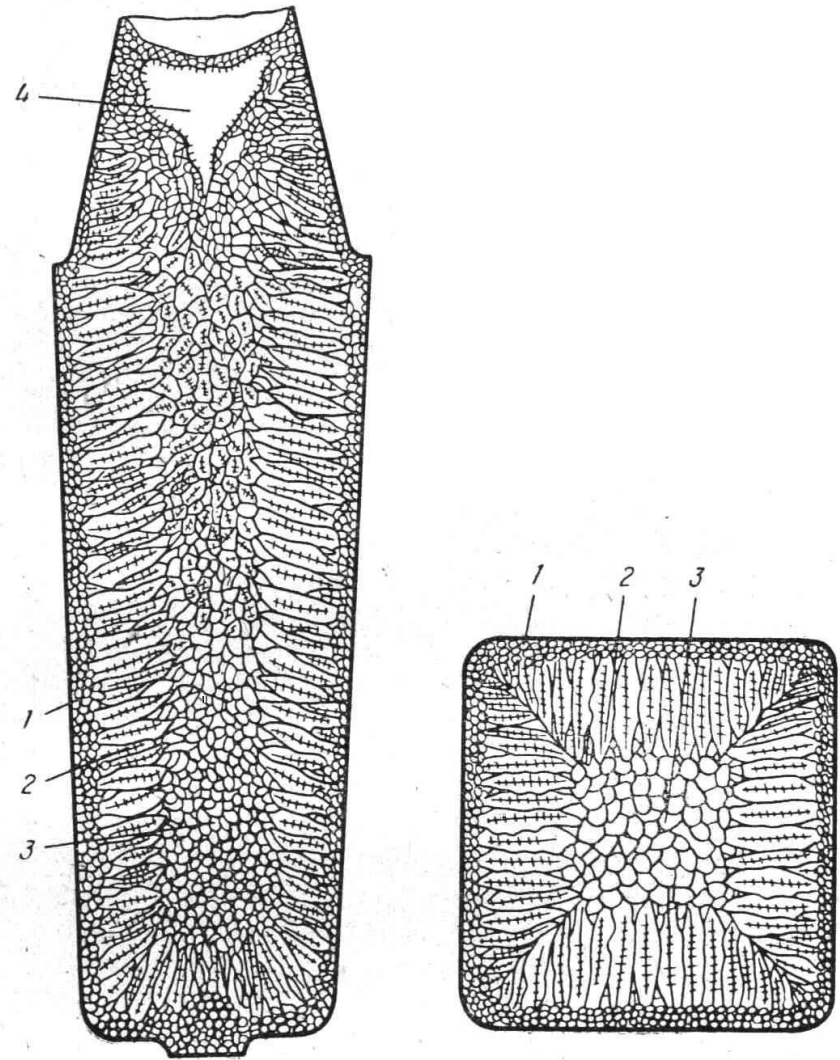
- **При быстрой разливке горячего металла** слитки будут поражены **продольными трещинами**. Слишком быстрая разливка приводит к увеличению усадочной раковины, большему развитию химической неоднородности (**ликвации**). Перегрев уменьшают продувкой аргоном, добавлением металлолома во время продувки.
- **Структура стального слитка** формируется в результате последовательной кристаллизации, которая начинается на поверхности (так как работа образования критического зародыша при гетерогенном зародышеобразовании меньше) в наиболее холодных местах, распространяется в глубину и заканчивается в центре слитка.
- **Кристаллизация стали** в изложнице начинается еще при разливке сразу из многих центров от стенок изложницы. Большой перегрев расплава не препятствует зародышеобразованию у стенок изложницы, однако замедляет рост кристаллов.

3. Строение стального слитка

- **Поверхностный слой равноосных кристаллов 1**, состав которых совпадает с составом металла в ковше, имеет толщину (6÷15 мм). Отсутствие направленного роста кристаллов этого слоя и их малый размер объясняются:

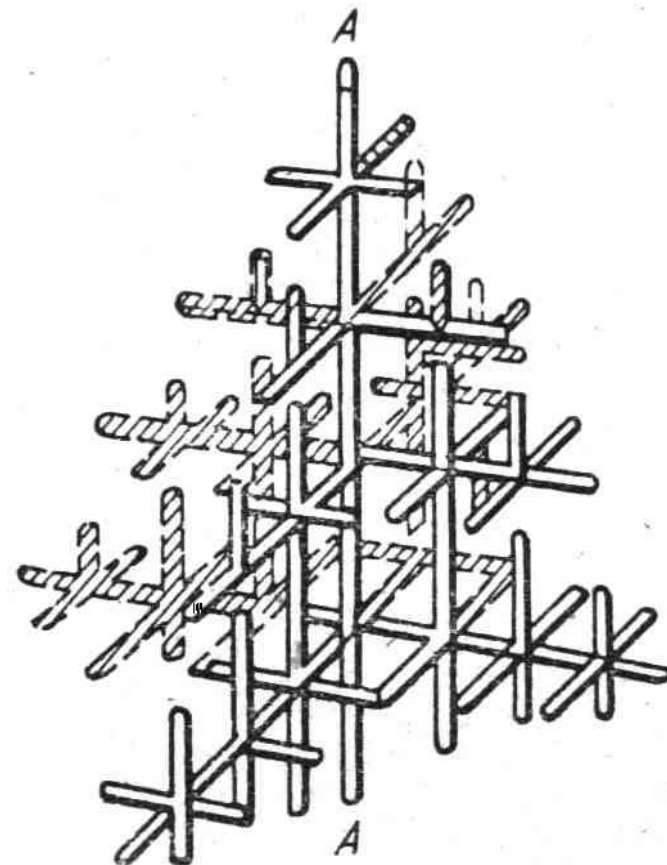
- большим количеством центров кристаллизации,
- случайной ориентацией роста,
- столкновением кристаллов и прекращением их роста.

1 – поверхностный слой равноосных кристаллов; 2 – зона столбчатых кристаллов; 3 – центральная зона беспорядочного ориентирования равноосных кристаллов; 4 – усадочная раковина



3.1. Дендриты

- Концентрация примеси в жидкой фазе приводит к блокированию примесями граней растущих кристаллов, что, в частности, способствует образованию дендритной (древовидной) структуры. При этом образуются сначала скелеты кристаллов в виде первичных осей, относительно бедных углеродом, которые отбрасывают от себя перпендикулярные ветви – вторичные оси, а те, в свою очередь, отбрасывают также перпендикулярные к ним ветви – оси третьего порядка и т. д.



У дендрита в последнюю очередь застывают междуосные пространства, заполненные сплавом, более богатым примесями, входящими в состав стали. Главные оси дендритов образуют **зону столбчатых кристаллов.**

3.2. Зона столбчатых кристаллов

- Образование столбчатых кристаллов связано с ухудшением теплоотвода, уменьшением числа центров кристаллизации, возможностью роста кристаллов, только благоприятно ориентированных по отношению к направлению теплоотвода.
- На протяженность зоны столбчатых кристаллов влияют следующие факторы.
 - **Интенсивность теплоотвода** (∇T – градиент температуры) – чем выше интенсивность теплоотвода, тем крупнее кристаллы, пока не достигнуто переохлаждение, необходимое для гомогенного зародышеобразования.
 - **Степень перегрева расплава** – чем выше перегрев, тем крупнее кристаллы.
 - **Конвекция** – интенсивное движение расплава приводит к обламыванию ветвей растущих дендритов.
 - **Неметаллические включения** – они становятся центрами кристаллизации и уменьшают зону столбчатых кристаллов.
 - **Модифицирование модификаторами 1-го рода** – поверхностно-активные примеси препятствуют росту граней, **и 2-го рода** – частицы тугоплавких материалов служат центрами кристаллизации, что приводит к измельчению структуры и исчезновению зоны столбчатых кристаллов.
 - **Механическое измельчение зерен** – оно происходит в результате вибрации изложницы или воздействия ультразвуком.



3.3. Центральная зона слитка

■ На образование центральной зоны влияют следующие факторы.

- Понижение температуры ликвидуса, возникающее в результате оттеснения примесей в жидкую фазу, может приводить к снижению скорости кристаллизации.
- Теплота кристаллизации, выделяющаяся в процессе роста столбчатых кристаллов, частично передается жидкой части слитка. Поэтому возможно замедление или даже остановка процесса кристаллизации.
- Очень слабая анизотропия теплоотвода при достаточном количестве кристаллических зародышей приводит к образованию равноосных неориентированных кристаллов больших размеров.



3.4. Нижний конус слитка

- Изолированные кристаллы переносятся потоками жидкого металла вниз из-за большей по отношению к расплаву плотности твердой фазы. В нижней части слитка эти кристаллы образуют **нижний конус слитка**. Они содержат меньше примесей, но более загрязнены неметаллическими включениями.
- Из-за совместного охлаждающего влияния массивного дна и стенок нижней части изложницы в слое металла небольшой толщины у фронта кристаллизации возникает переохлаждение, обуславливающее появление конуса кристаллов повышенной чистоты.

4. Технологические дефекты строения слитка

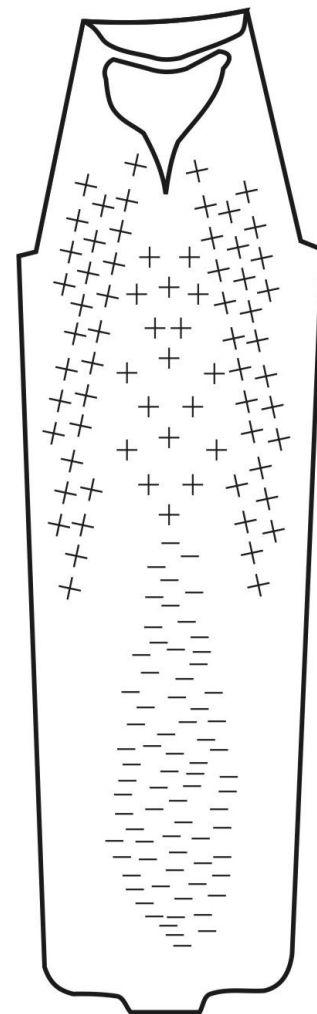
- Дендритная ликвация.
- Зональная ликвация.
- Усадочная раковина.
- Усадочная рыхлость.

4.1. Дендритная ликвация

- Стальной слиток обладает не только неоднородностью кристаллического строения, но и неравномерностью распределения основных элементов, входящих в состав стали, неметаллических включений и газов.
- Неравномерность распределения называют **ликвацией**.
- При равновесном коэффициенте распределения $K_0 < 1$ примесь оттесняется в расплав, а при $K_0 > 1$ примесь захватывается твердой фазой. Для характеристики ликвации примеси используют **коэффициент ликвации** K_L , который пропорционален K_0 :
 $K_L = y_S / y_L$, где y – массовое содержание примеси, %; индексы S и L относятся к твердой и жидкой фазам соответственно. Ликвация тем больше, чем меньше коэффициент ликвации. При $K_L < 1$ дендриты чище, а между ними кристаллизуется более грязный маточный раствор – **дендритная ликвация (микроликвация)**.
- Развитие дендритной ликвации количественно определяется соотношением скоростей диффузии и скорости кристаллизации.

4.2. Зональная ликвация

- В слитке также различают **зональную ликвацию** (макроликвацию, гравитационную ликвацию). **Зональная ликвация** является результатом дендритной ликвации, диффузии примесей и перемещения металла, обогащенного примесями, из междендритных пространств во внутренние и в верхние зоны слитка.
- Более легкие примеси всплывают в верхнюю часть слитка. Переносу примесей вверх способствуют также поднимающиеся газы, которые увлекают примеси.
- Чем больше скорость кристаллизации, тем более она неравновесна и тем меньше ликвация.
- В более крупном слитке кристаллизация идет медленнее, а следовательно, ликвация будет больше.
- В кипящей стали перемещения масс идут быстрее, поэтому зональная ликвация сильно развита. В спокойной стали ликвация меньше.
- Слиток большой массы характеризуется двумя зонами: **положительной зональной ликвации** (концентрация примеси выше средней) и **зоной отрицательной ликвации** (концентрация примеси ниже средней).





4.3. Усадочная раковина

- Жидкая сталь имеет меньшую плотность, чем твердая, поэтому застывание стали сопровождается **усадкой**. Кристаллизационная усадка углеродистой стали составляет 3÷3,5 % и увеличивается с ростом перегрева металла (за счет явления теплового расширения).
- Чтобы избежать образования усадочной раковины внутри слитка, используют изложницы, расширяющиеся кверху на 2÷5 %. При разливке в изложницы с утепляющими надставками последним застывает металл в головной части слитка, где и образуется **усадочная раковина**.

4.4. Усадочная рыхлость

- Уменьшение объема при затвердевании вызывает перемещение жидкого металла из верхних частей слитка в нижние и из средних частей в междендритные пространства. По мере уменьшения осевой жидкой части продвижение жидкого металла затрудняется. Дендриты, растущие навстречу, могут встретиться и образовать мостики. Это ухудшает питание нижележащих слоев. При затвердевании последних порций жидкий металл может оказаться не в состоянии заполнить все пустоты, что приводит к образованию осевой **усадочной рыхлости** и **междендритной пористости**.
- **Пористость** может быть вызвана и скоплением газов, выделившихся из раствора при понижении температуры: повышенная в конце затвердевания слитка вязкость металла затрудняет их удаление в усадочную раковину.