

рост серы в металле в конце рафинирования в конвертере не зависимо от ее содержания в чугуна составил 0,002 – 0,004 %. При использовании скрапа поступление серы в металл увеличилось. Его величина зависела от начального содержания серы в чугуна. Однако, при содержании серы в чугуна более 0,020 % этот прирост не оказал существенное влияния на качество готового металла. При наличии в составе конвертерного цеха АКП конечное содержание серы в готовом металле составляло 0,002 – 0,003 %. При этом общая степень десульфурации металла на опытных плавках за период внепечной обработки составила 82-89 % при относительно постоянном расходе шлакообразующих.

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ В
КАЧЕСТВЕ МИКРОЛЕГИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА ПРИ
ВЫПЛАВКЕ КАЧЕСТВЕННЫХ СТАЛЕЙ**
Обзор литературных источников

Л. Ю. Назюта, проф., д-р техн. наук, ГВУЗ «ПГТУ»,
А. Зраенко, студент, ГВУЗ «ПГТУ»

В настоящее время цирконий из-за высокой стоимости (более 200 долл./кг) в черной металлургии Украины применяется крайне редко. В мировой металлургии его, как правило, используют при производстве сложно и экономнолегированных сталей с целью повышения их жаропрочности и коррозионной стойкости.

Вместе с тем этот элемент обладает рядом уникальных свойств, которые позволяют рекомендовать его применение в качестве микролегирующего элемента при выплавке качественных сталей нового поколения (особо низкоуглеродистых и чистых сталей). Его применяют при выплавке конструкционных низколегированных, нержавеющей, жаропрочных и других специальных марок стали.

В низкоуглеродистых сталях содержится 0,05-0,1 %, в конструкционных сталях — 0,03-0,05 %, в коррозионностойких — до 0,5 % циркония. В специальных сталях, используемых для наполнителей наплавочных проволок содержание циркония достигает 5-7,5 %.

Среди микролегирующих элементов цирконий обладает наибольшим сродством к элементам внедрения – кислороду, сере, азоту и углероду. Поэтому в современной металлургии цирконий преимущественно используют

с целью микролегирования и модифицирования стали.

Микролегирующее и модифицирующее действие циркония на сталь связывают с образованием нитридов и карбидов циркония, которые образуются в жидком расплаве при температурах 700-900°C. Имея высокую температуру плавления (температура плавления составляет 3350 и 2980°C для карбида и нитрида циркония соответственно) они повышают эксплуатационные характеристики (в том числе прочностные свойства стали) за счет измельчения первичного зерна и модифицирования неметаллических включений. По прочности и устойчивости к распаду карбида и нитриды циркония значительно превосходят аналогичные соединения титана, ванадия и молибдена, уступая только гафнию.

Цирконий относится к сильным ферритообразующим элементам. Введение циркония способствует повышению хладостойкости стали, дисперсному упрочнению за счет образования мелкодисперсной структуры стали и модифицированию неметаллических включений, в том числе сульфидов. Присутствие циркония в борсодержащих сталях защищает бор от окисления и повышает эффективность его использования в качестве модификатора.

Эффект микролегирования циркония зависит от технологии раскисления, в том числе от окисленности металла в период ввода циркония. Следует отметить, что раскислительная способность циркония на порядок больше наиболее сильного раскислителя -алюминия. При температуре $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в равновесии с цирконием при его содержании 0,01 % находится $[\text{O}] = 0,98 \cdot 10^{-4}\text{ \%}$, при $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $[\text{O}] = 0,48 \cdot 10^{-4}\text{ \%}$. Поэтому он может применяться в качестве антиоксиданта при производстве, в том числе коррозионностойких марок стали.

Поэтому после раскисления железа цирконием в металле обычно обнаруживают скопления мелких продуктов раскисления. Включения ZrO_2 не влияют на матрицу железа, так как имеют сходные с ней коэффициенты термического расширения. По оптическим свойствам они могут быть отнесены к моноклинной модификации двуокиси циркония ZrO_2 . Встречаются частицы с тетрагональной структурой двуокиси циркония, а также крупные глобулярные включения размером до 50 мкм, которые имеют неоднородное строение.

Следует отметить, что в реальных условиях раскисления многокомпонентных сталей остаточное содержание кислорода может быть значительно выше равновесных значений. По данным металлографического исследования Г. А. Гонгадзе и др. в слое, который непосредственно примыкает к поверхности раскислителя, среднее содержание кислорода составляет 0,003 %,

а в зоне формирования более крупных включений - содержание кислорода более высокое (0,016 % при концентрации циркония 0,003 %). Фактическое содержание кислорода после раскисления цирконием значительно больше равновесных значений этого параметра. Последнее объясняется высоким сродством циркония не только к кислороду, но и к другим элементам внедрения (азот, углерод, сера). Цирконий образует с ними прочные соединения ZrO_2 , ZrN , ZrS_2 , ZrC . В малоуглеродистых сплавах могут появляться интерметаллические соединения Fe_3Zr_2 . По отношению к углероду и азоту, цирконий располагается на втором месте после титана. С алюминием цирконий образует интерметаллические фазы Zr_2Al .

При выплавке качественных сталей цирконий используют для связывания азота и предотвращения образования нитридов алюминия. В результате более высокой активности циркония к кислороду и азоту по сравнению с алюминием, он подавляет образование оксидов и нитридов алюминия. Частичная замена алюминия цирконием повышает ударную вязкость стали и задерживает рост зерна. При этом сталь имеет меньше продуктов раскисления, чем при раскислении одним алюминием.

Считают, что если к стали предъявляются жесткие требования по составу неметаллических включений, то её следует раскислять цирконием. Дополнительные расходы связанные с использованием циркония, во многих случаях могут компенсироваться более высоким качеством металла за счет его однородности. Применение циркония позволяет получить высококачественный металл, практически не содержащий кислорода.

Термодинамические расчеты показывают, что при температуре жидкой стали (1560-1620°C), содержании азота менее 0,01 % и циркония до 0,3 % нитриды циркония (аналогично нитридом титана) не образуются. Так как изменение энергии Гиббса реакции образования оксида циркония (221,7 Кдж/моль) значительно больше этой величины при образовании нитрида циркония (19,249 Кдж/моль). Нитриды циркония выделяются в процессе кристаллизации расплава. При этом плотность нитридов циркония практически равна плотности жидкого металла (6,93-7,03 г/см³). Поэтому они образуют в нем устойчивую взвесь, в естественных условиях практически не расслаивается, но приводит к образованию более измельченной структуры расплава. Нитриды и карбиды циркония образуют сложные конгломераты. Оксид циркония не влияет на матрицу железа. Нитриды циркония приводят к образованию более измельченной структуры расплава.

Образующиеся в процессе кристаллизации вторичные нитриды имеют относительно крупные размеры (несколько мкм) и являются нежелательными

ми. Их плотность практически совпадает с плотностью расплава, в котором они образуют устойчивую взвесь.

Известно, что цирконий – один из наиболее сильных карбидообразующих элементов. Однако, несмотря на свою склонность к карбидообразованию, он способствует графитизации высокоуглеродистых сталей. Карбиды циркония, как и титана становятся центрами кристаллизации и измельчают структуру. С нитридами они образуют карбонитриды.

Вместе с тем, стабилизирующее влияние циркония на структуру низкоуглеродистой стали выражено в сохранении наследственного цементита, а также измельчении карбидов и торможение диффузии углерода при их коалесценции.

С серой цирконий образует сульфидные соединения; это приводит к тому, что при раскислении удаляются азот и сера. На сульфидные включения циркония действует аналогично алюминию, изменяя их состав. Добавка циркония за счет трансформации неметаллических сульфидных включений позволяет устранить красноломкость стали с относительно высоким содержанием серы. Известно о повышении пластичности микролегированной цирконием стали в результате образования сложных карбидосульфидов $Zr_2C_2S_2$. При этом рекомендуемое соотношение содержания циркония и серы составляет $Zr./S = 2^{-10}$.

Что касается эффекта модифицирования, то в результате высокой раскислительной способности вводимый в сталь цирконий в начале реагирует с кислородом. Поэтому его легирующее и модифицирующее действие возможно только в случае если он вводится в предварительно глубоко раскисленный металл. Однако, и в этом случае в составе неметаллических включений присутствуют частицы оксида циркония.

Цирконий увеличивает прокаливаемость углеродистой, марганцевистой и хромистой стали, улучшает свариваемость. При анализе качества конструкционной стали показано что действие циркония в количестве $[Zr]=0,33\%$ аналогично хрому $[Cr]=0,60-0,80\%$ и является предпосылкой дальнейшего сокращения расхода никеля.

Влияние циркония на прокаливание стали аналогично влиянию титана, а в сочетании с элементами, образующими легкорастворимые карбиды, повышает устойчивость аустенита, и поэтому, увеличивает прокаливаемость.

В работе [П. А. Коровин] сравнивали микролегирующее действие циркония и ванадия на свойства конструкционной стали. Установили что практически одинаковый эффект на структуру и механические свойства стали достигаются при остаточном содержании $[V]=0,1\%$ и $[Zr]=0,05\%$. Однако,

учитывая более высокий угар циркония его рекомендуют при выплавке наиболее качественных марок стали.

По мнению Г. Г. Михайлова цирконий следует использовать в составе комплексных раскислителей с кремнием и алюминием. Цирконий применяют в виде ферроциркония или ферросиликоциркония с содержанием циркония 7-40 %. Наиболее распространён сплав с содержанием циркония 12-15 %. Его используют при раскислении стали с относительно высоким содержанием кремния. При выплавке низкокремнистых сталей используют сплав с содержанием циркония 30-40 %. В процессе ЭШП нашли применение брикеты, состоящие из циркониевого концентрата Алтаминского месторождения (30-60 %), алюминиевой стружки (15-20 %) и известняка (20-30 %).

ВЛИЯНИЕ ПРИСАДКИ В СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫЙ КОВШ ОТСЕВА ИЗВЕСТИ В КОЛИЧЕСТВЕ ДО 1,0 % ОТ МАССЫ МЕТАЛЛА ВЗАМЕН СИНТЕТИЧЕСКОГО ШЛАКА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА И СЕРЫ МЕЖДУ ШЛАКОМ И МЕТАЛЛОМ

П. А. Плохих, доц., канд. техн. наук, ГВУЗ «ПГТУ», О. В. Носоченко проф., д-р техн. наук, ГВУЗ «ПГТУ», Ю. В. Хавалиц, преподаватель, проф., лицей ГВУЗ «ПГТУ», П. А. Плохих, магистр, ГВУЗ «ПГТУ»

Исследования проводились в ККЦ МК «Азовсталь» на базе большегрузных 350 тонных конвертеров на плавках текущего производства.

По завершении продувки на повалке конвертора отбирали пробы металла, шлака и производили замер температуры ванны. При сливе плавки из конвертора в сталеразливочный ковш старались не допустить попадания в последний технологического шлака. Там же отбирали пробы металла и шлака перед и после обработки стали аргоном и производили замер её температуры.

Было проведено пять опытных плавов, причем следили, чтобы масса присаженной твёрдой шлакообразующей смеси (ТШС) в ковш во время выпуска металла была различной (от 3 до бкг/т стали). Провели одну сравнительную плавку, металл которой обрабатывали синтетическим шлаком (СШ).

Полученные в результате проведенных экспериментов данные показывают, что абсолютный рост конкуренции фосфора в металле в период от окончания продувки в конверторе до начала разливки на проведенных плавках практически не отмечается. Однако следует отметить, что низкое значе-