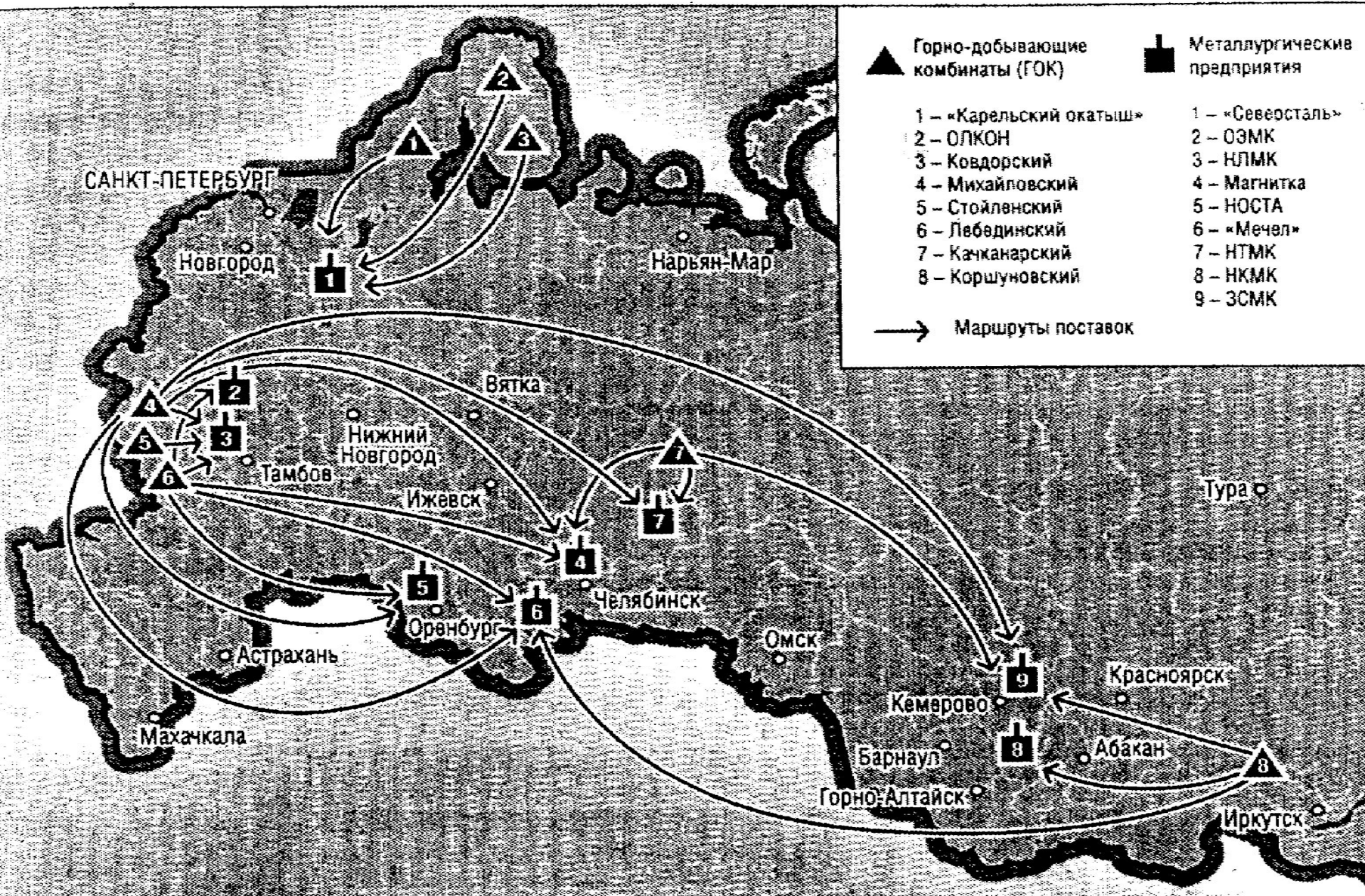


Материаловедение. Технология конструкционных материалов

**Производство чугуна и стали.
Разливка стали в изложницы.
Строение стального слитка.**

Производители и потребители железной руды в России



Новолипецкий Металлургический комбинат.



ОАО "НЛМК" - одна из крупнейших в мире металлургических компаний. Будучи предприятием с полным металлургическим циклом, НЛМК производит чугун, слябы, холоднокатаную, горячекатаную, оцинкованную, динамную, трансформаторную сталь и сталь с полимерным покрытием, а также широкий ряд сортового проката. В 2009 году Компания осуществила поставки в более чем 70 стран Европы, Южной и Северной Америки, Азии, Африки, Ближнего и Среднего Востока. Группа НЛМК производит 17% всей российской стали.



Оскольский электрометаллургический комбинат



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:**

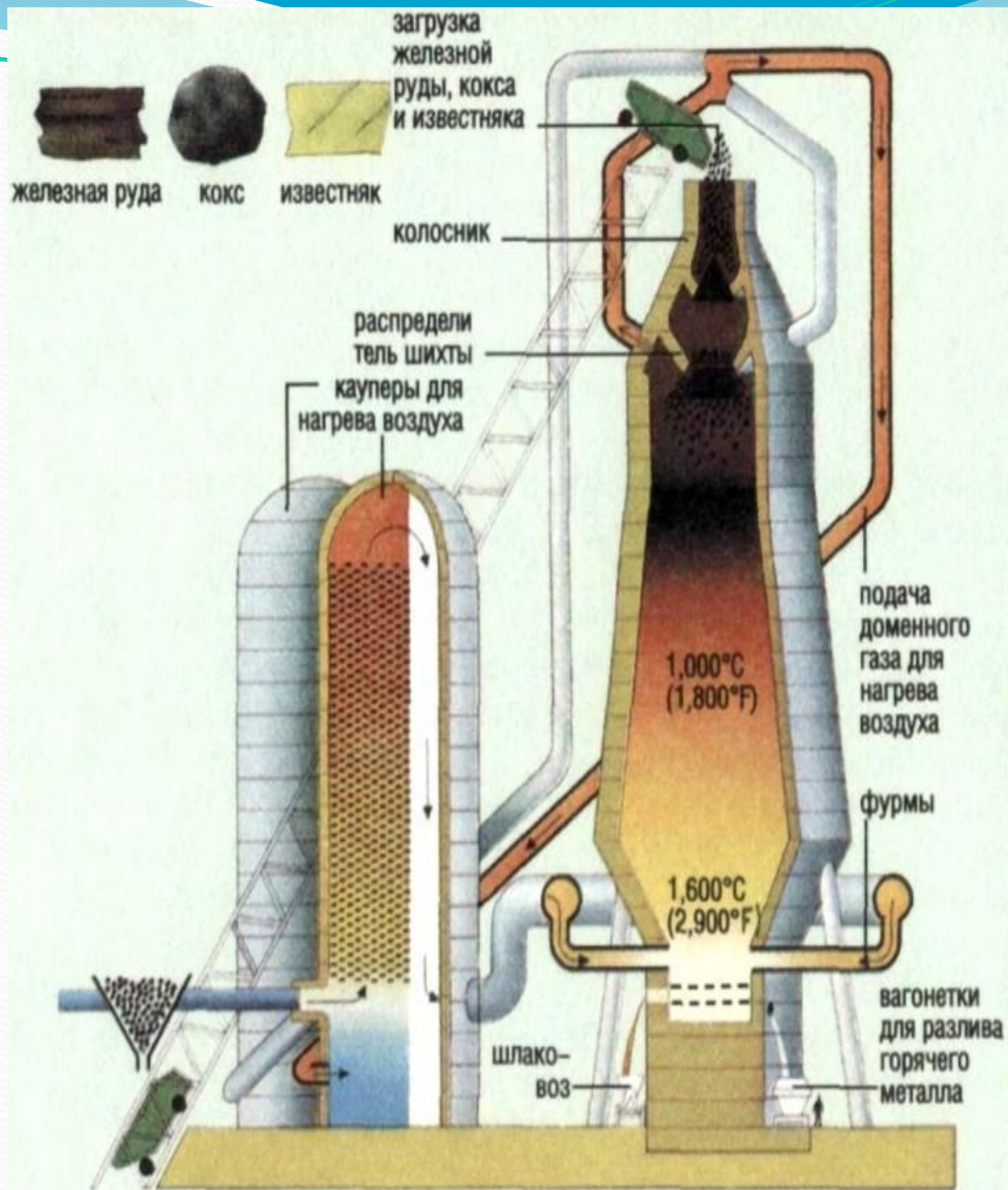
**железная руда + кокс ⇒ домна ⇒ чугуны ⇒
конвертер ⇒ стальной слиток ⇒ заготовка ⇒
механическая и термообработка ⇒ изделие,
деталь.**

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			

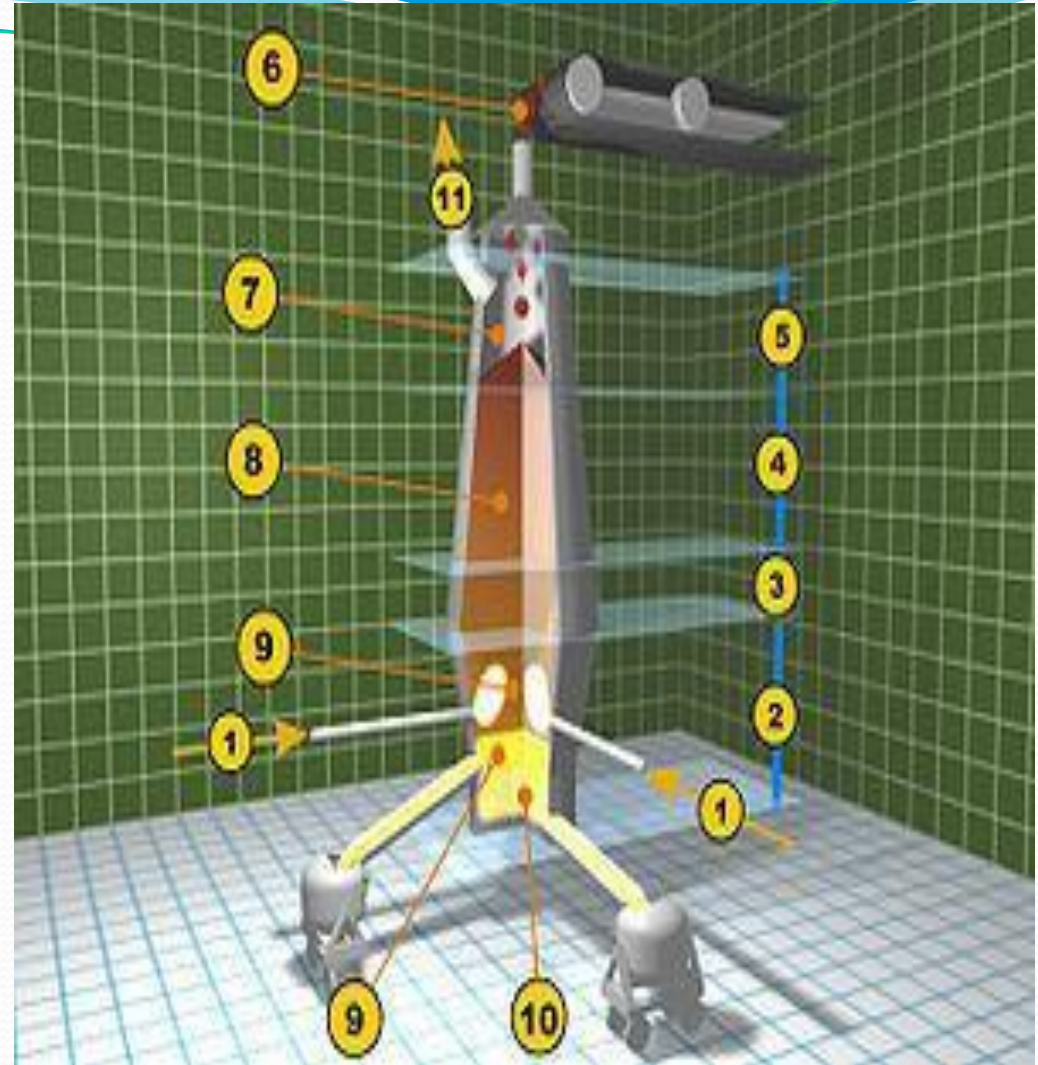
Доменная печь, дóмна

— большая металлургическая, вертикально расположенная печь шахтного типа для выплавки чугуна, ферросплавов из железорудного сырья. Первые доменные печи появились в Европе в середине XIV века, в России — около 1630 г.



Устройство доменной печи

1. Горячее дутьё
2. Зона плавления (заплечики и горн)
3. Зона восстановления FeO (распар)
4. Зона восстановления Fe_2O_3 (шахта)
5. Зона предварительного нагрева (колошник)
6. Загрузка железорудных материалов, известняка и кокса
7. Доменный газ
8. Столб железорудных материалов, известняка и кокса
9. Выпуск шлака
10. Выпуск жидкого чугуна
11. Сбор отходящих газов



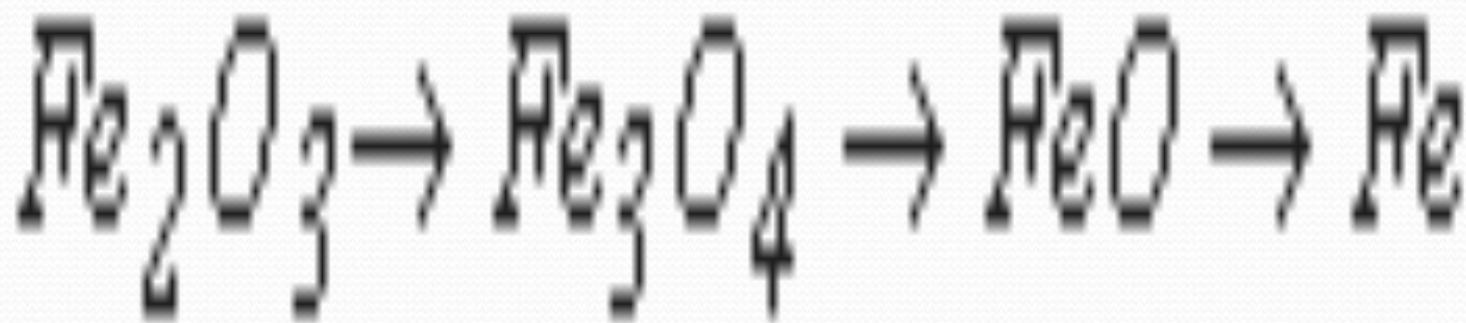
Доменная печь донецкого металлургического завода



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.

Восстановление железа происходит по мере продвижения шихты вниз по шахте и повышения температуры от высшего оксида к низшему, в несколько стадий:



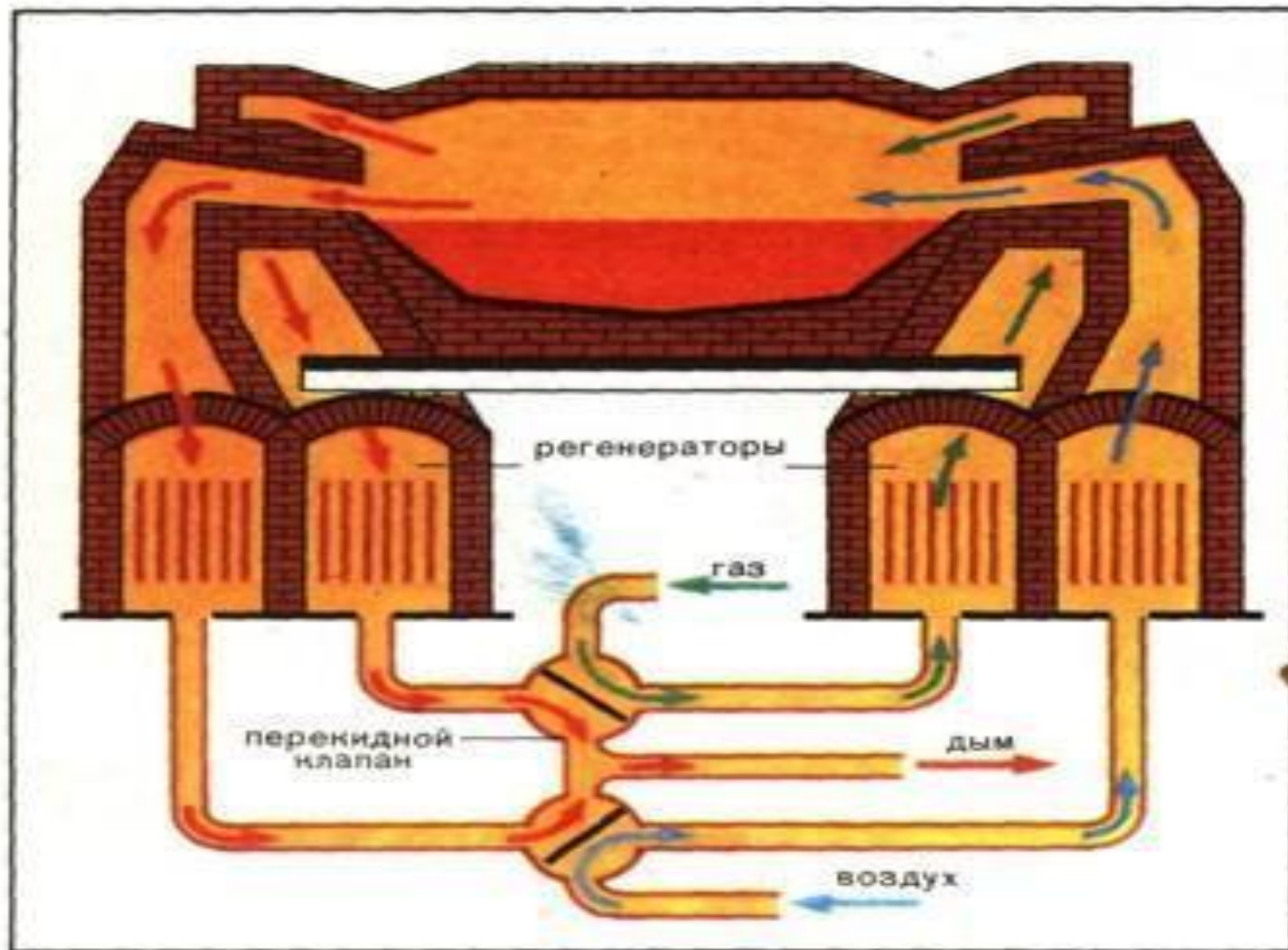
1.3. Прямое получение железа

- 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 $\{\text{CH}_4\} + \{\text{CO}_2\} = 2\{\text{H}_2\} + 2\{\text{CO}\}$.
- 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.

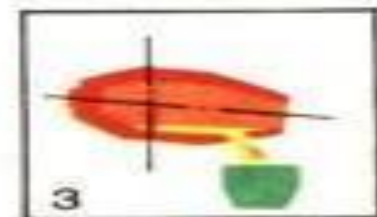
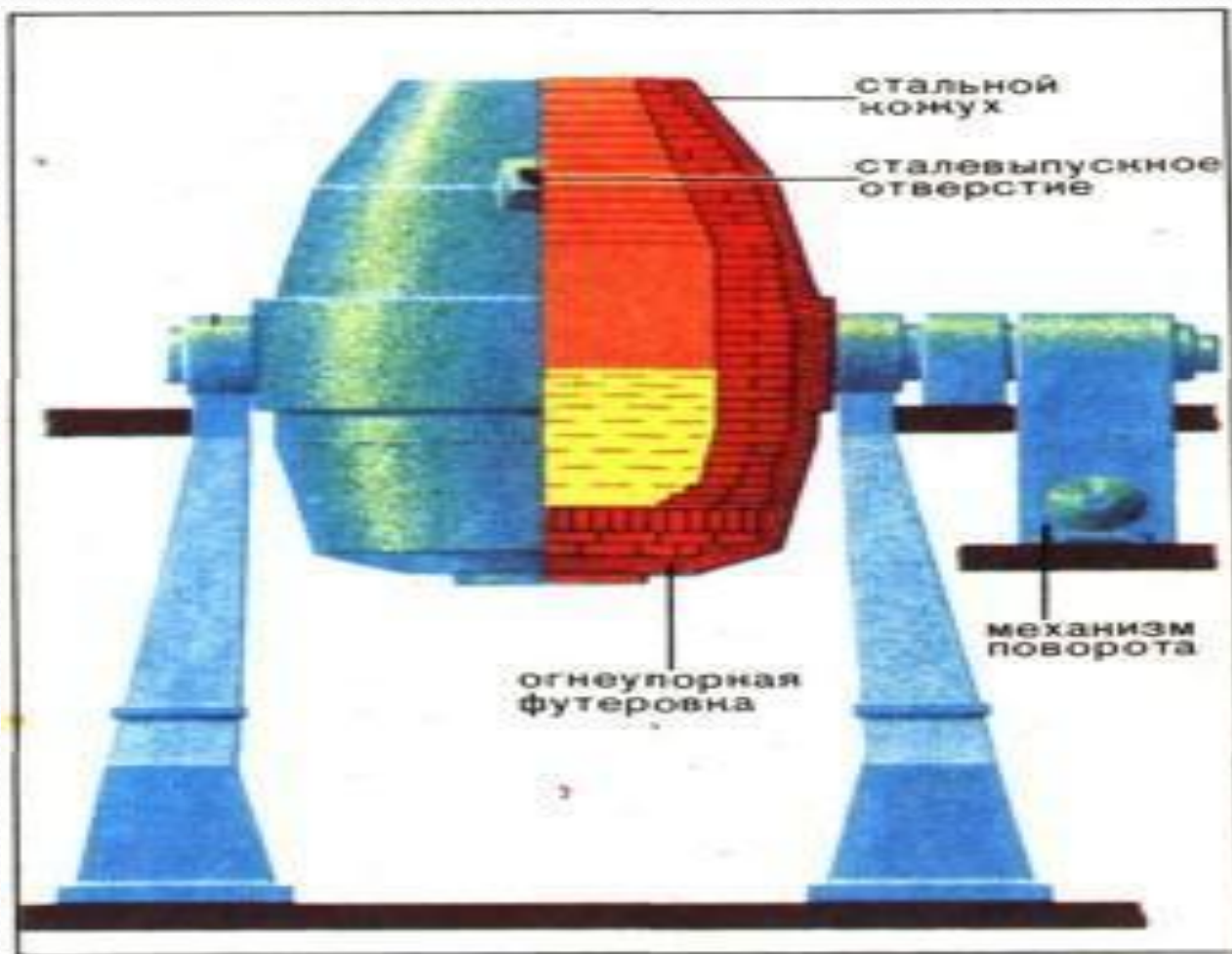
1.4. Шихта

- 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** $20\div 60\%$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\div 20\%$ $\text{SiO}_2 + 15\div 45\%$ Fe_2O_3 и бокситы с $\geq 50\%$ Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 \geq 12$; **песок** $95\div 96\%$ SiO_2 ; **кварцит** $96\div 97\%$ SiO_2 ; **шамотный бой** 60% $\text{SiO}_2 + 35\%$ 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.

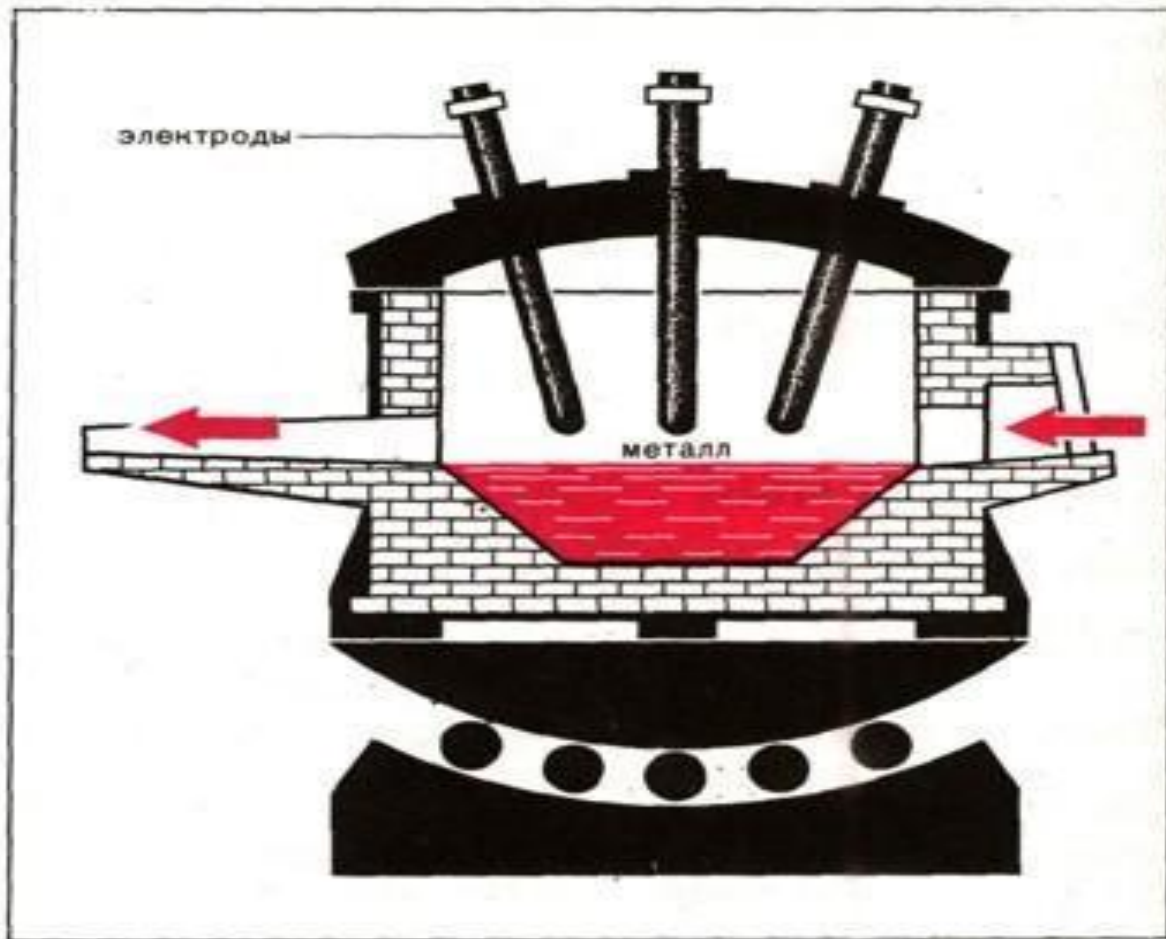
Схема мартеновской печи



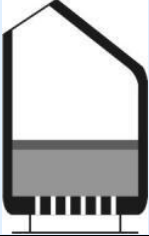
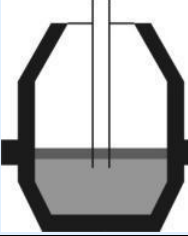
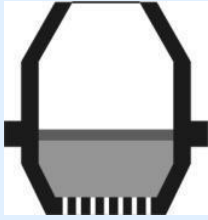
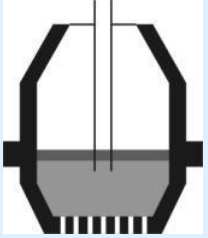
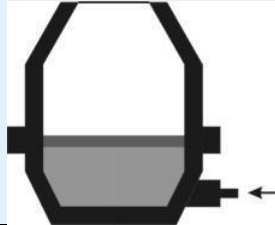
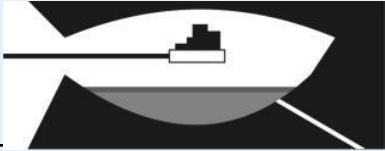

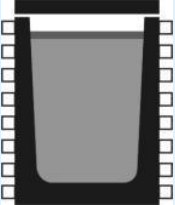
Кислородный конвертер в разрезе и схема производства стали в нем: 1 - заливка чугуна; 2 - продувка ; 3 - выпуск стали; 4 - слив шлака.



Разрез дуговой электросталеплавильной печи. Источником тепла в ней служит электрическая дуга, возникающая между электродами и металлом.

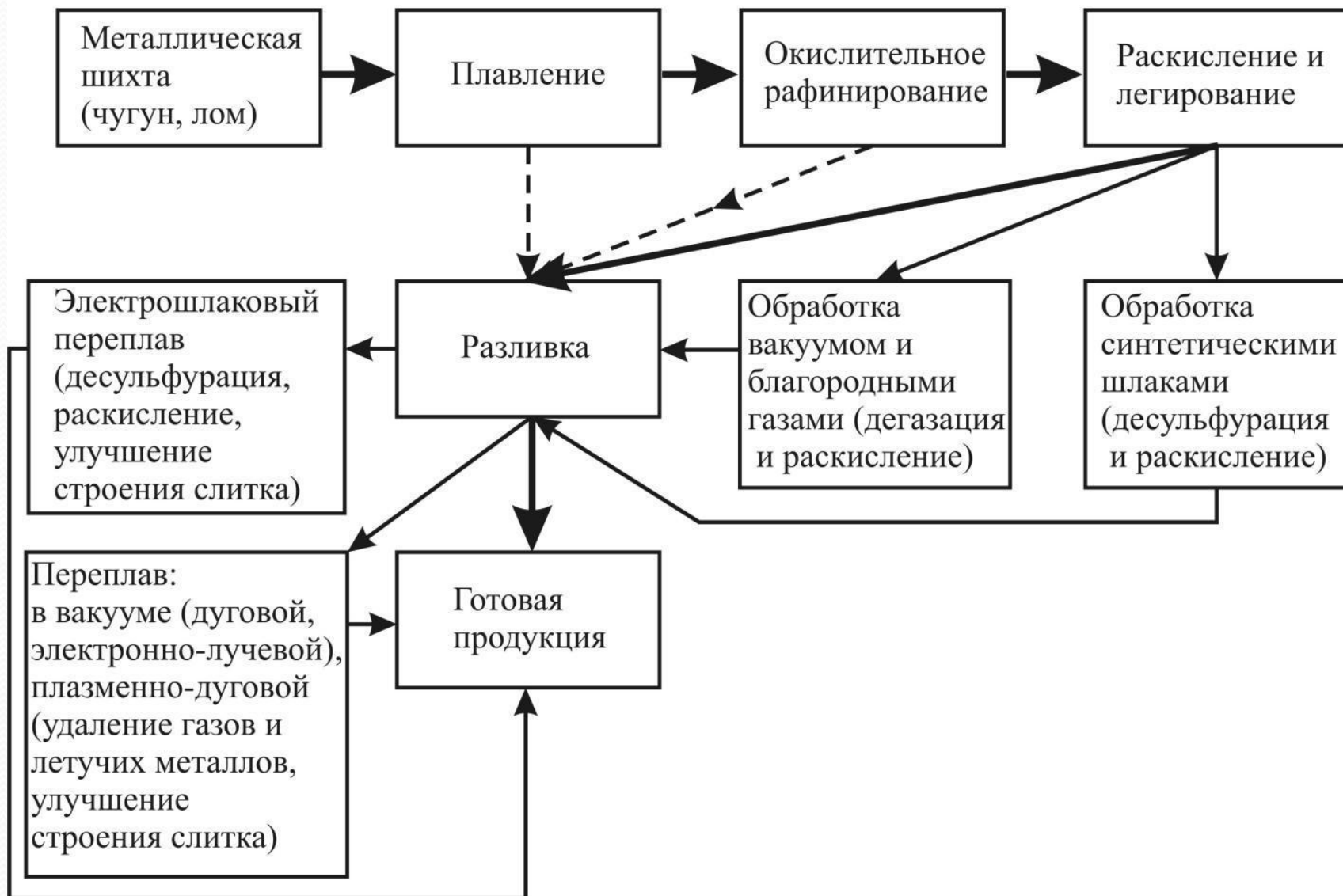


стали

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



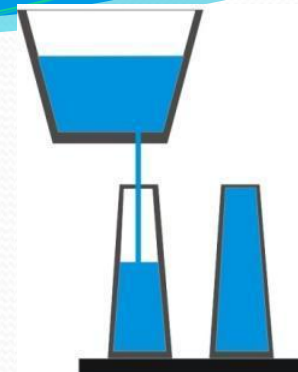
ИЗЛОЖНИЦЫ

- **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.

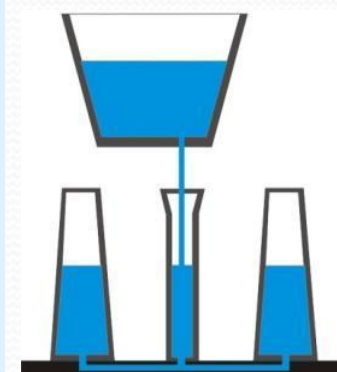
2.1. Способы разливки

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.

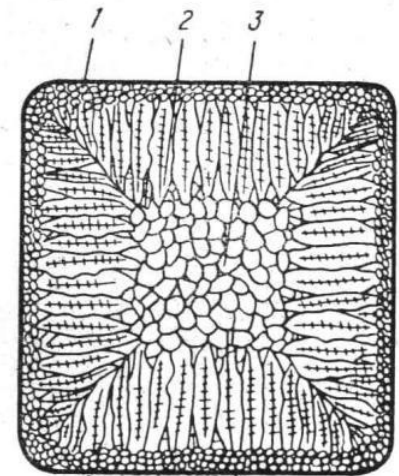
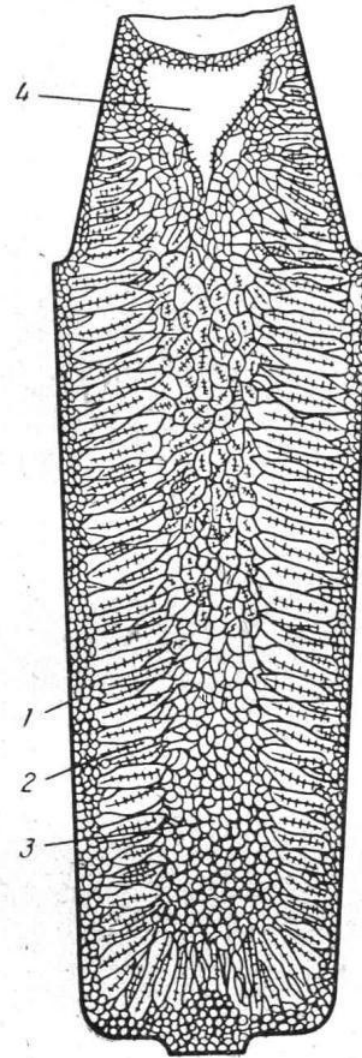
- При быстрой разливке горячего металла слитки будут поражены продольными трещинами. Слишком быстрая разливка приводит к увеличению усадочной раковины, большему развитию химической неоднородности (ликвации). Перегрев уменьшают продувкой аргоном, добавлением металлолома во время продувки.
- Структура 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.

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.

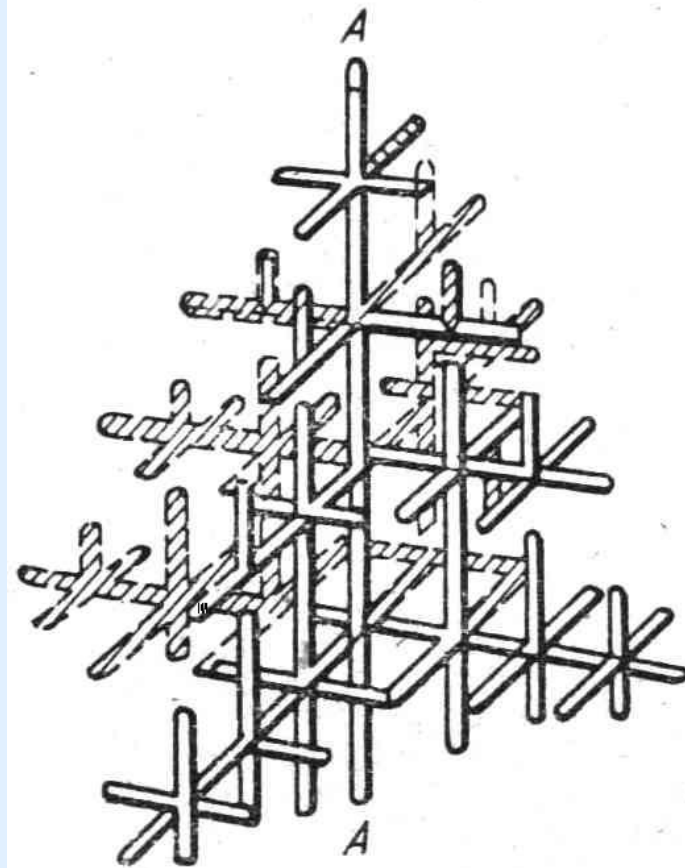
1 – поверхностный слой равноосных кристаллов; 2 – зона столбчатых кристаллов; 3 – центральная зона беспорядочного ориентирования равноосных кристаллов; 4 – усадочная раковина



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. Технологии литья дефекты строения слитка

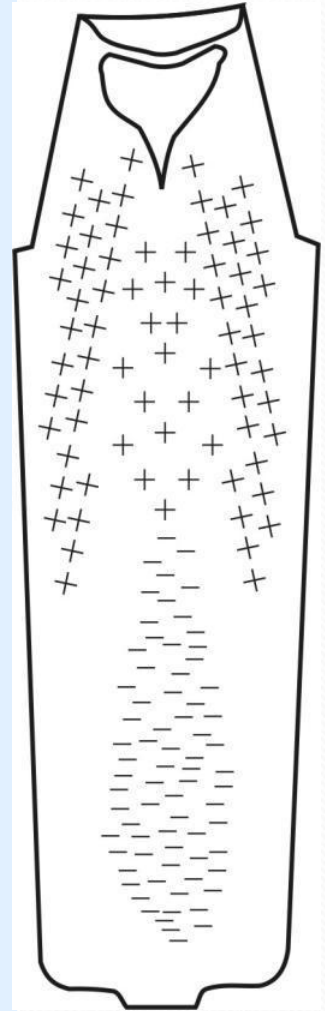
- Дендритная ликвация.
- Зональная ликвация.
- Усадочная раковина.
- Усадочная рыхлость.

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 $3 \div 3,5$ % и увеличивается с ростом перегрева металла (за счет явления теплового расширения).
- Чтобы избежать образования усадочной раковины внутри слитка, используют изложницы, расширяющиеся кверху на $2 \div 5$ %. 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.