



Производство чёрных и цветных металлов

Лабораторная работа 6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА
ХИМИЧЕСКУЮ НЕОДНОРОДНОСТЬ СЛИТКОВ СТАЛИ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

Исследование влияния различных факторов на химическую неоднородность слитков стали

Цель работы – освоить методы исследования химической неоднородности, изучить влияние различных факторов на ликвацию химических элементов.

Оборудование, приборы, материалы

1. Образцы для исследования ликвации серы.
2. Набор наждачной бумаги.
3. Травители и фильтровальная бумага.
4. Засвеченная фотобумага.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

Макроструктура – это строение материала, которое изучают невооруженным глазом или при небольших увеличениях (до 30 раз) с помощью лупы. Исследование макроструктуры называют **макроструктурным анализом (макроанализ)**.

Одна из задач макроанализа – **изучение химической неоднородности распределения элементов** (серы, фосфора, кремния и т.д.).



Макроанализ широко используется в заводской практике для контроля **ликвации** химических элементов в слитках чугуна и стали.

Жидкая сталь представляет собой однородный раствор углерода, кремния, марганца, фосфора, серы, кислорода и газов в жидком железе, но содержание этих примесей в различных точках стального слитка неодинаково. **Ликвация** – это химическая неоднородность в распределении химических элементов, она возникает при затвердевании слитка.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

Причиной возникновения ликвации является то, что растворимость ряда примесей в твердом растворе ниже, чем в жидком. Вследствие этого растущие при затвердевании оси кристаллов содержат меньшее количество примесей, чем исходная сталь (так называемый процесс «избирательной кристаллизации»), а остающийся жидкий металл обогащается примесями.

Склонность к ликвации различных элементов, содержащихся в стали, неодинакова. Степень ликвации обычно характеризуют следующим выражением:

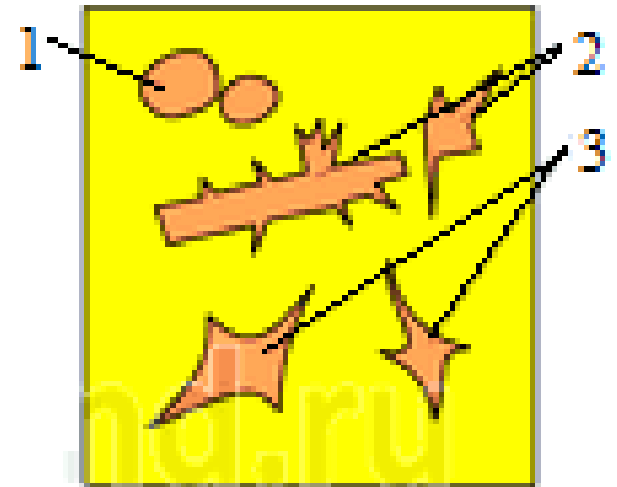
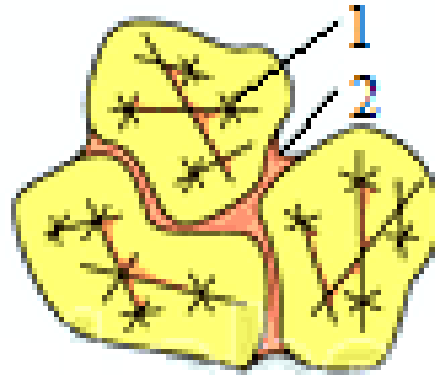
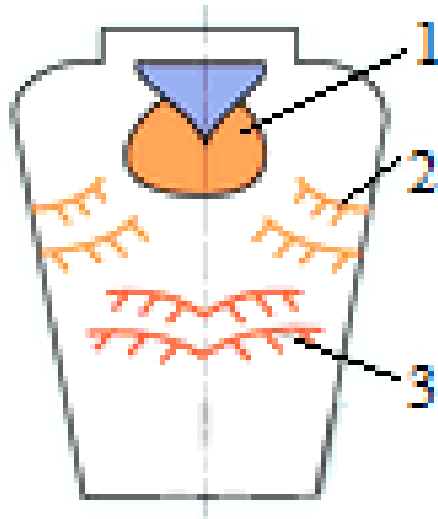
$$\frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{\text{ж}}} 100\%$$

где C — максимальное, минимальное и среднее содержание элемента в той или иной части слитка.

Различают ликвацию: дендритную, зональную, гравитационную.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

Различают ликвацию: дендритную, зональную, гравитационную.



Зональная ликвация:

1 - ликвационное
пятно,
2 – внеосевая
ликвация,
3 – осевая
ликвация.

Дендритная ликвация:

1 – внутридендритная,
2 – междендритная.

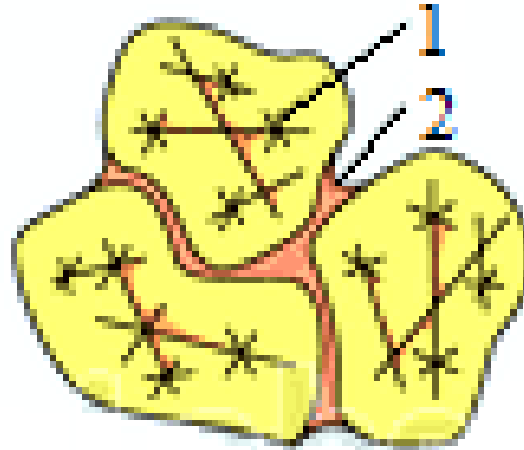
Неметаллические включения:

1 - округлые,
2 – дендритные,
3 – плёночные.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

При формировании кристаллов – дендритов часть жидкости, обогащенной ликватами, останется между растущими ветвями и затвердеет в междендритных участках. Таким образом, содержание примеси в осях дендритов будет ниже, чем в межосных объемах. Возникнет так называемая **дендритная ликвация**.

Кроме этого, обогащенная примесями жидкость будет перемещаться в направлении от фронта затвердевания.



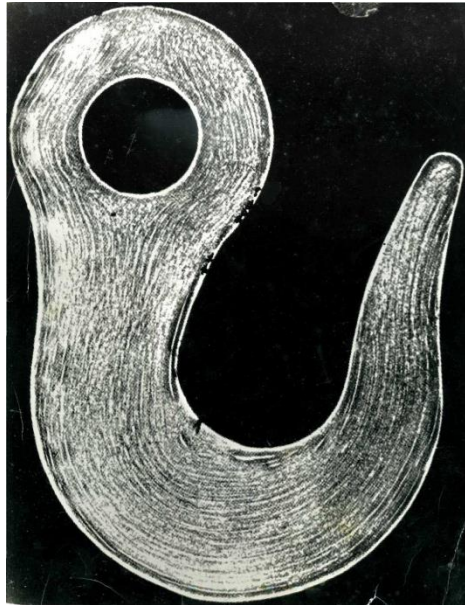
При этом могут возникать объемы с повышенной концентрацией примеси, которые, затвердевая в последнюю очередь, образуют **зональную ликвацию**.

Дендритная ликвация — это неоднородность стали в пределах одного кристалла (дендрита); она возникает в результате избирательной кристаллизации.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

Наибольшей склонностью к **дендритной ликвации** обладают сера, фосфор и углерод.

Вместе с тем дендритной ликвации подвержены также кремний, марганец, вольфрам, хром, молибден и ряд других элементов.



Величина дендритной ликвации, т. е. различие между содержанием отдельных элементов в осях и межосных пространствах дендритов достигает существенных значений,

так степень дендритной ликвации в 3-т слитке составляет, %: серы около 200, фосфора 150, углерода 60, кремния 20, марганца 15.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

Отрицательное влияние дендритной ликвации проявляется в том, что она вызывает появление в готовой стали **полосчатой структуры**: при прокатке оси дендритов и межосные участки вытягиваются, образуя волокна или полосы, обладающие неодинаковым составом и свойствами.

Структурная же полосчатость, а также вытягивающиеся вдоль волокон неметаллические включения



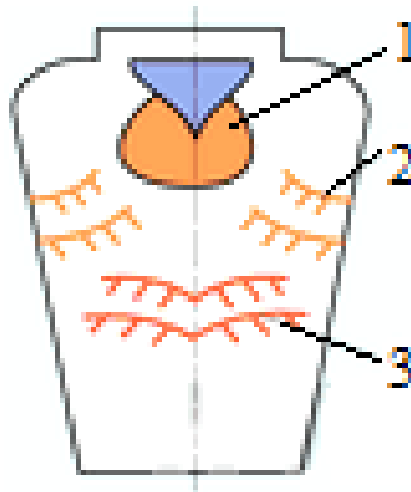
вызывают анизотропию механических свойств металла в продольном и поперечном относительно оси прокатки направлениях:

пластические свойства стали в поперечном направлении оказываются более низкими, чем в продольном.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

Зональная ликвация — это неоднородность состава стали в различных частях слитка. Она достигает больших значений, чем дендритная ликвация и представляет существенно большую опасность.

К образованию зональной ликвации склонны сера, фосфор, углерод и кислород. Зональной же ликвации марганца, кремния, хрома, никеля, вольфрама, ванадия и титана практически не наблюдается.



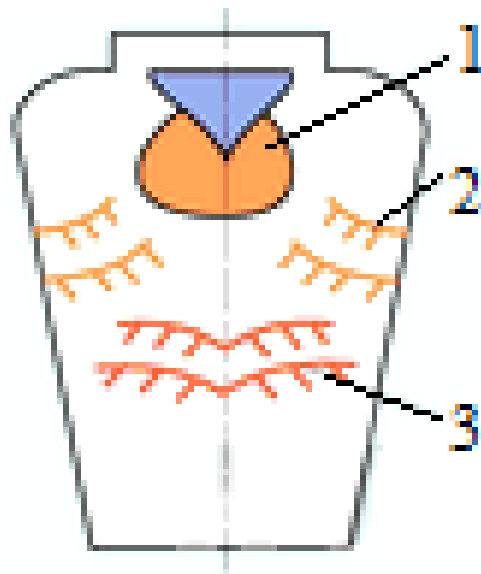
Наибольшей склонностью к зональной ликвации обладает сера, несколько меньшей фосфор и еще меньшей — углерод.

Зональная ликвация вызывает неоднородность свойств в различных частях стальных изделий и может вызывать отбраковку металла вследствие отклонения состава металла от заданного.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

В возникновении зональной неоднородности наряду с избирательной кристаллизацией важную роль играют процессы, приводящие к перемещению ликвирующих элементов из одной части слитка в другую.

Таковыми процессами являются: диффузия примесей из двухфазной области в объем оставшегося жидкого металла;



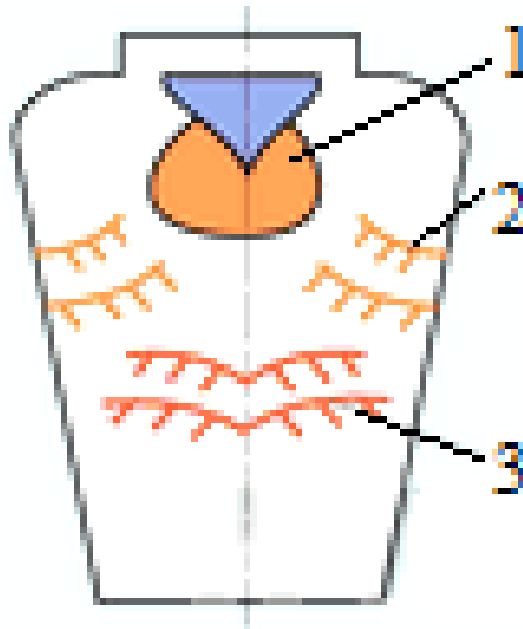
конвективные потоки металла в изложнице, приводящие к выносу ликватов в верхнюю и среднюю части слитка; всплывание объемов загрязненного примесями металла вследствие того, что их плотность меньше плотности остального металла.

По этим причинам верхняя и осевая части слитка, кристаллизующиеся в последнюю очередь, обычно обогащаются примесями.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

Проявление зональной ликвации зависит кроме всего прочего от степени раскисленности металла.

Зональная ликвация в слитке спокойной стали. В наружной корковой зоне слитка ликвация отсутствует и состав металла здесь не отличается от состава жидкой стали,



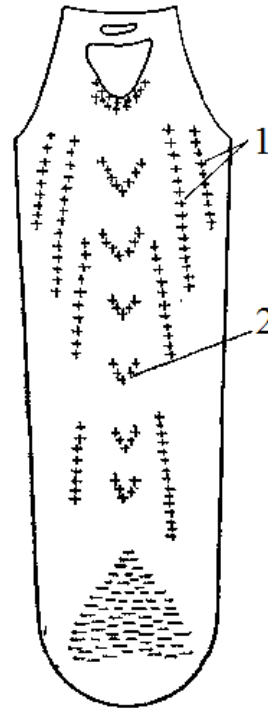
поскольку из-за быстрой кристаллизации поверхностных слоев слитка ликвационные процессы здесь не успевают развиваться.

В остальном объеме слитка ликвация серы, фосфора и углерода подчиняется следующей закономерности: в верхней части слитка содержание элементов возрастает в направлении к оси; в средней по высоте части слитка ликвация незначительна; в нижней части наблюдается обратная ликвация — содержание серы, фосфора и углерода убывает в направлении к оси слитка.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

Отрицательную ликвацию в нижней части слитка объясняют всплыванием и перемещением примесей в верхнюю часть слитка.

Наряду с отмеченной общей закономерностью распределения ликвирующих примесей в слитке спокойной стали наблюдаются специфические виды ликвации:



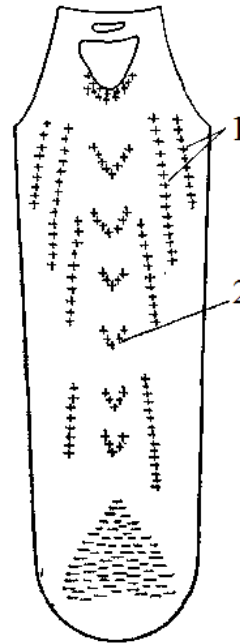
V-образная ликвация под усадочной раковиной и скопление примесей в виде нитей или полос — **Λ-образная ликвация** или «зона усов».

Образование V-образной ликвации объясняют опусканием в усадочные пустоты осевой части слитка загрязненного примесями металла из прибыли. В процессе кристаллизации последние объемы металла, находящегося в двухфазном состоянии, опускаются вследствие усадки по осевой части слитка.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

При перемещении увлекается и загрязненная ликватами жидкость из примыкающей двухфазной области, которая заполняет возникающие при усадке разрывы, располагаясь в форме воронки.

Повышенная вязкость металла в конце кристаллизации и наличие мостов препятствуют всплыванию ликватов, и в этой зоне сохраняется повышенное содержание серы, фосфора и углерода.



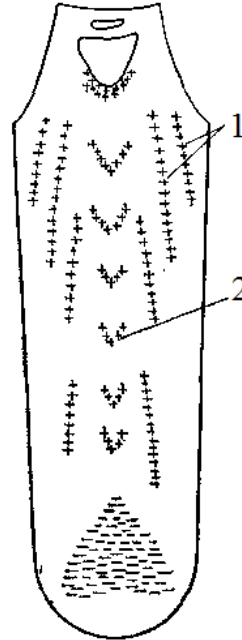
Причина образования **Λ-образной** ликвации окончательно не выяснена.

Одни металлурги считают «усы» следами выделявшихся при кристаллизации пузырьков водорода, которые увлекали за собой примеси; другие видят причину образования «усов» в опускании загрязненного примесями металла в усадочные полости низа слитка по узким каналам между осями дендритов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

Наибольшее количество ликвирующих элементов обнаруживается в **подприбыльной осевой части слитка**, где металл затвердевает в последнюю очередь, а также в районе «усов».

В слитках легированной стали массой 2,5—4,5 т степень ликвации подсадочной раковины составляет, %: серы 170—300, фосфора 150—260, углерода 150—200. Обычно эта часть слитка отрезается при прокатке.



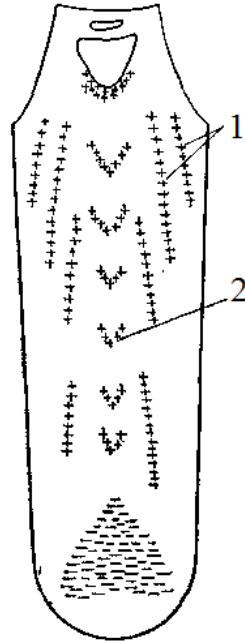
Развитие в слитке зональной ликвации того или иного вида зависит от ряда факторов. Зональная ликвация развивается тем сильнее, чем больше масса и поперечное сечение слитка и чем больше длительность его затвердевания.

Одни металлурги считают «усы» следами выделявшихся при кристаллизации пузырьков водорода, которые увлекали за собой примеси; другие видят причину образования «усов» в опускании загрязненного примесями металла в усадочные полости низа слитка по узким каналам между осями дендритов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

В связи с этим высококачественные и легированные стали, используемые для изготовления деталей ответственного назначения, разливают в слитки небольшой массы (<6,5 т).

При увеличении содержания легирующих элементов (Ni, Cr, V) в стали ликвация несколько уменьшается.



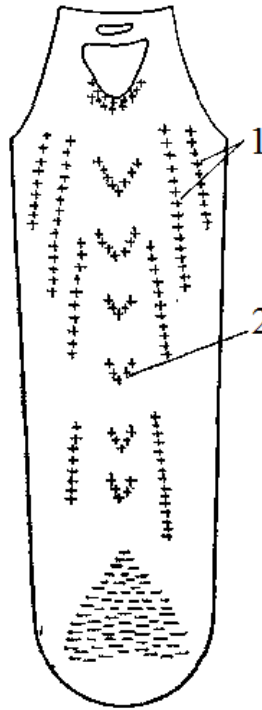
Существенно снижает ликвацию серы, фосфора и углерода никель; при содержании никеля в стали более 4 % ликвация этих элементов в слитке незначительна.

Все мероприятия, направленные на борьбу с развитием усадочных дефектов, будут способствовать также и уменьшению **V-образной ликвации**. В свою очередь факторы, вызывающие повышение скорости охлаждения и кристаллизации слитка, будут уменьшать развитие Л-образной ликвации.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

Уменьшению развития зональной ликвации обоих видов будет способствовать меньшая газонасыщенность стали, так как выделение газов при кристаллизации приводит к развитию перераспределения примесей.

При увеличении содержания легирующих элементов (Ni, Cr, V) в стали ликвация несколько уменьшается.



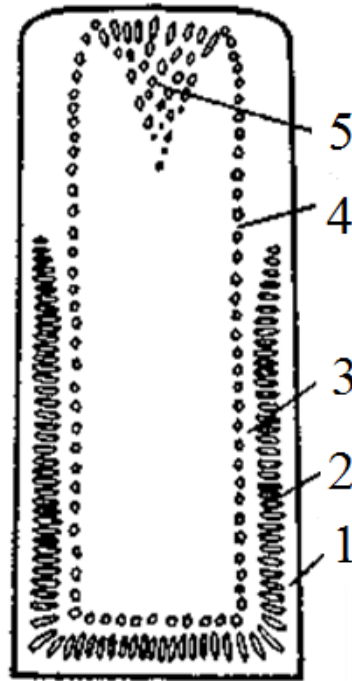
Низкое содержание ликвирующих примесей (S и P) в металле не только снижает абсолютное количество этих примесей в местах скопления ликватов,

но также повышает температуру плавления металла, уменьшает интервал кристаллизации и повышает скорость кристаллизации. Все это ослабляет процесс перераспределения примесей.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

Зональная ликвация в слитке кипящей стали. В механически закупоренном слитке наружный слой здоровой корки вследствие очень быстрого затвердевания по составу не отличается от жидкой стали.

В остальном объеме до вторичных пузырей наблюдается отрицательная ликвация серы, фосфора и углерода.



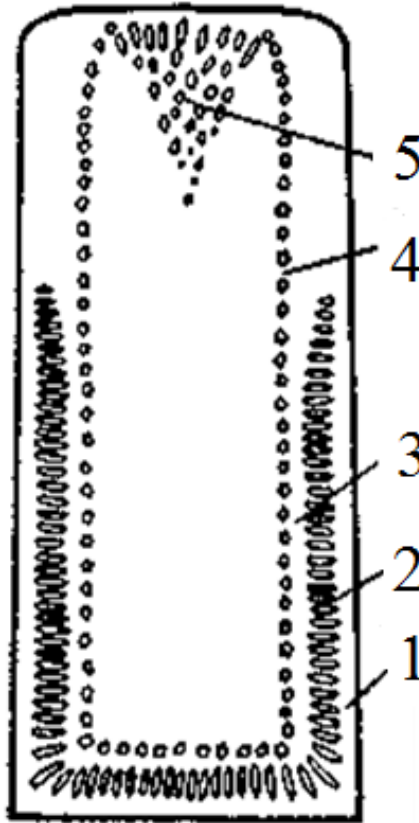
Это объясняется тем, что при активном кипении ликваты выносятся в верхнюю часть слитка. Центральная часть слитка (внутри вторичных пузырей), затвердевающая после закупоривания, загрязнена ликватами.

Строение слитка кипящей стали: а - механически закупоренного; б - химически закупоренного; 1 - плотная наружная корочка; 2 - зона сотовых пузырей; 3 - промежуточная плотная зона; 4 - зона вторичных пузырей; 5 - скопление пузырей CO;

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

При этом содержание серы, фосфора и углерода возрастает в направлении от поверхности к оси и от низа к верху слитка.

Максимальное скопление примесей «ликвационный центр» находится в середине верхней части слитка на расстоянии 10—20 % высоты от его верха.



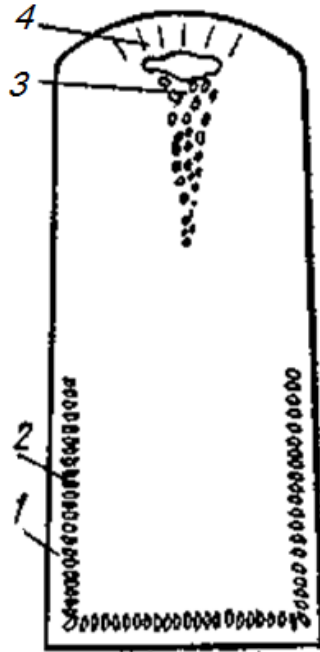
Зональная ликвация в слитках кипящей стали в связи с интенсивной циркуляцией металла выражена значительно сильнее, чем в слитках спокойной стали.

В центре скопления примесей крупных механически закупоренных слитков степень ликвации серы может достигать 800 %, фосфора 500 %, углерода 300 %.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

В связи с этим при производстве качественных кипящих сталей для удаления скопления вредных примесей головную обрезь приходится увеличивать до 10—13 % от массы слитка (вместо 5—9 % для рядовой стали).

В связи с сильным развитием ликвации при механическом закупоривании его в последние годы заменяют химическим.



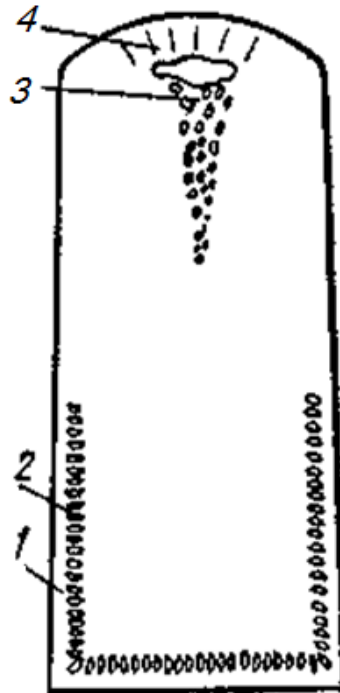
В этом случае зональная неоднородность выражена значительно слабее из-за раннего прекращения кипения, поскольку химическое закупоривание производят через 1—1,5 мин после окончания наполнения изложницы, а механическое — через 7—15 мин.

Строение химически закупоренного слитка: 1 - плотная наружная корочка; 2 - зона сотовых пузырей; 3 - скопление пузырей и усадочных пустот; 4 - мост плотного металла

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАБОТЫ

В химически закупоренном слитке быстро затвердевающая корковая зона и зона слабо развитых сотовых пузырей не имеют заметной ликвации.

В остальном объеме слитка отмечается слабо заметное повышение содержания примесей в направлении от низа к верху и от поверхности к оси слитка.



Имеется слабо выраженные Λ-образная ликвация и V-образная, располагающаяся под зоной пустот и пузырей.

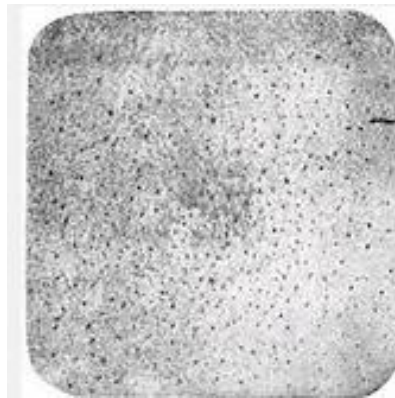
На оси слитка на расстоянии 25—35 % высоты от верха сходится ликвационный центр — локальное скопление примесей.

В слитке полуспокойной стали характер ликвации примерно такой же, как в химически закупоренном слитке кипящей стали.

ВЫЯВЛЕНИЕ ЛИКВАЦИИ

Ликвация (неоднородность распределения) примесей - углерода, серы, фосфора и т.д. - определяется методом отпечатка. В этом случае изучают не непосредственно макроструктуру шлифа, а ее отпечаток, полученный на фотобумаге следующим образом.

На поверхность готового к травлению макрошлифа накладывают засвеченную бромсодержащую фотобумагу, которую предварительно пропитывают 5% водным раствором серной кислоты.

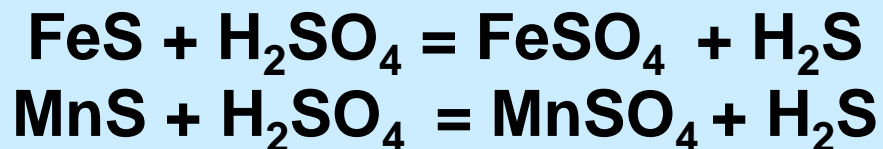


После выдержки в течение 2-3 мин фотобумагу снимают с макрошлифа, тщательно промывают водой, фиксируют в растворе гипосульфита, снова промывают и просушивают.

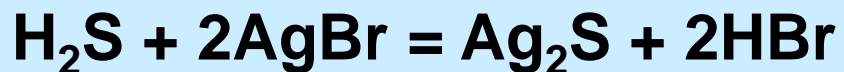
Сера содержится в стали в виде соединений FeS или MnS .

ВЫЯВЛЕНИЕ ЛИКВАЦИИ

На участках поверхности, где есть скопление серных соединений, происходит реакция между ними и серной кислотой, оставшейся на фотобумаге



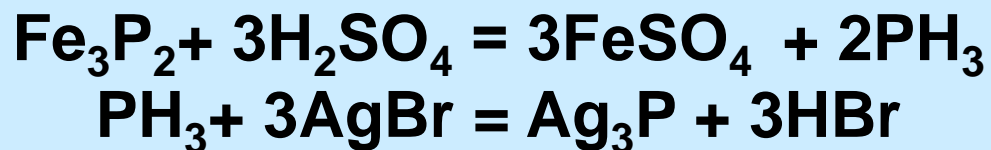
Сероводород H_2S вступает в реакцию с бромистым серебром фотоэмульсии по реакции



Сернистое серебро Ag_2S , которое образуется в результате реакции, имеет темный цвет. Таким образом, на оттиске образуются темные пятна, которые соответствуют местам расположения сернистых включений. Чем больше количество серы в металле, тем больше темных пятен на поверхности отпечатка.

ВЫЯВЛЕНИЕ ЛИКВАЦИИ

Аналогичным образом оценивают количество и расположение включений фосфора, который находится в железоуглеродистых сплавах, главным образом, в виде химического соединения Fe_3P_2 :

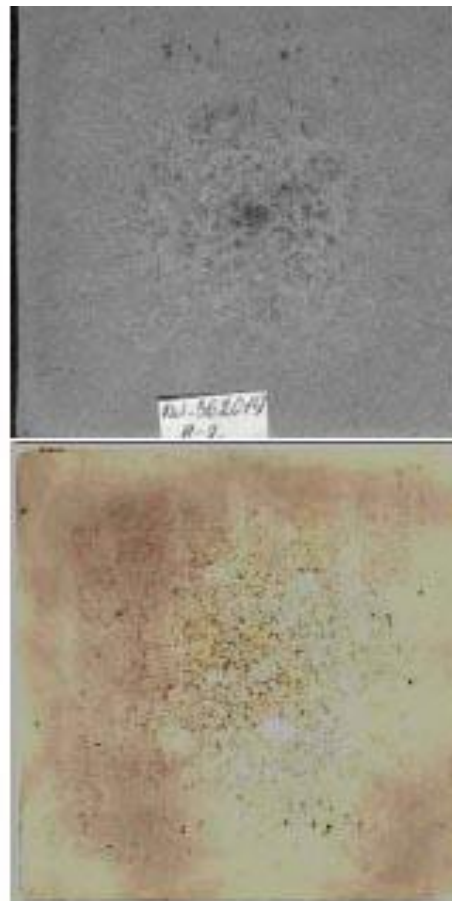


Химическое соединение Ag_3P имеет желто-лимонный цвет, и на отпечатке места, где расположен фосфор, хорошо выявляются.

Такие отпечатки характеризуют степень загрязненности металла этими элементами и их распределение.



а)



б)

**Серный отпечаток (а) и фото(б)
продольного сечения блюмовой
заготовки с осевой ликвацией**

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Отшлифовать образцы для проведения макроанализа.

2. Протравить образцы.

3. С одного макрошлифа снять отпечаток для выявления ликвации серы и проанализировать его.

4. С другого макрошлифа снять отпечаток для выявления ликвации фосфора и проанализировать его.

8. Оформить отчёт о работе.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Оформление отчета

Отчет должен включать:

1. Цель работы.
2. Краткое изложение теоретических основ работы.
3. Сернистый отпечаток и его описание.
4. Отпечаток с соединениями фосфора и его описание.
5. Выводы.

ОТЧЁТ О РАБОТЕ

Контрольные вопросы

1. С какой целью проводится раскисление стали?
2. Как раскисляют спокойную сталь?
3. Как раскисляют кипящую сталь?
4. Как раскисляют полуспокойную сталь?
5. Строение слитка спокойной стали.
6. Строение слитка полуспокойной стали.
7. Строение слитка кипящей стали.
8. Факторы, влияющие на строение слитков.
9. Мероприятия по уменьшению усадочной раковины в слитке спокойной стали.
10. Как влияет степень раскисления на свойства стали?