

УДК 669.187-661.938

<https://doi.org/10.34185/tpm.6.2019.03>

Камкіна Л.В., Мішалкін А.П., Камкін В.Ю., Грищенко Ю.М., Ісаєва Л.Є.

Зменшення шкідливого впливу азоту на властивості низьковуглецевої сталі 08Ю шляхом підбору раціональної кількості нітридоутворюючих елементів

Kamkina L., Mishalkin A., Kamkin V., Grishchenko Y., Isaeva L.

Reduction of harmful effects of nitrogen on the properties of low-carbon steel 08Y by selecting a rational amount of nitride-forming elements

На підставі термодинамічного аналізу реакцій утворення нітридів встановлена перевага утворення нітридів титану, найменша вірогідність утворення нітридів бору. На основі аналізу експериментальних даних встановлено аналітичний вираз, що дозволяє розрахувати необхідну кількість присадок титану для нейтралізації шкідливого впливу азоту, яке враховує ще й концентрацію алюмінію в сталі і дозволяє попередити формування шкідливих нітридів алюмінію. Розраховані необхідні і достатні концентрації бору в сталі, для початку перебігу реакції нітридоутворення і для забезпечення розміцнюючого ефекту, пов'язаного з формуванням нітридів бору. Термодинамічними розрахунками і на основі аналізу результатів попередніх дослідних плавів низьковуглецевої сталі, показано, що активність кисню в напівпродукті для отримання особливої низьковуглецевої сталі повинна бути такою, щоб забезпечити видалення вуглецю з нього до заданої межі, а також тих кількостей вуглецю, які надходять при розкисненні сталі з феросплавів і з електродів при нагріванні сталі на установці «ківш-піч, а також з періклазовуглецевої футеровки сталюва (вміст вуглецю в районі шлакового пояса 10-12%, в футеровці стін і днища - 6%). Витрату алюмінію на випуску з печі необхідно співвідносити зі ступенем переокислення металу, що було б бажаним для стабілізації і зменшення угару силіко-марганцю та кількісних феросплавів. При організації вакуумування сталі зниження тиску у вакуумній камері до 100 мбар теоретично досить для переважаючого окислення вуглецю в порівнянні з марганцем і кремнієм у всьому діапазоні температур технологічного процесу. При вакуумуванні не розкисненого алюмінієм металу кінцевий вміст вуглецю в металі 0,01% досягається навіть при його початковому вмісті 0,074%. За рахунок використання реакції вакуум кисневого зневуглецювання без додаткового введення кисню в газоподібному вигляді або у вигляді оксидів можливо одержати низьковуглецевий метал з гарантованим вмістом вуглецю на рівні 0,01% в готовому металі і мінімальним вмістом марганцю до 0,12% і кремнію до 0,02%, що забезпечує високі пластичні властивості металу.

Ключові слова: низьковуглецева сталь, нітриди, титан, бор, алюміній, вакуум вуглецеве розкиснення.

Based on the thermodynamic analysis of nitride formation reactions, the advantage of titanium nitride formation and the lowest probability of boron nitride formation are established. Based on the analysis of experimental data, an analytical expression was established to calculate the required amount of titanium additives to neutralize the harmful effects of nitrogen, which also takes into account the concentration of aluminum in steel and prevents the formation of harmful aluminum nitrides. Necessary and sufficient concentrations of boron in steel are calculated to start the nitride formation reaction and to provide a strengthening effect associated with the formation of boron nitrides. Thermodynamic calculations and based on the analysis of the results of previous experimental melts of low-carbon steel, it is shown that the activity of oxygen in the intermediate to obtain particularly low-carbon steel should be such as to ensure the removal of carbon from it to a given limit, as well as the amounts of carbon deoxidized steels from ferroalloys and electrodes when heating steel on ladle-furnace installations, as well as from periclase-carbon lining-stalkovsha (carbon content in the area of the slag belt 10-12%, in the lining of the walls and bottom - 6%). The consumption of aluminum at the outlet of the furnace should be correlated with the degree of peroxidation of the metal, which would be desirable to stabilize and reduce the precipitation of silicomanganese and ring-containing ferroalloys. When organizing the evacuation of steel, reducing the pressure in the vacuum chamber to 100 mbar is theoretically sufficient for the predominant oxidation of carbon in comparison with manganese and silicon in the entire temperature range of the process. When evacuating non-deoxidized aluminum metal, the final carbon content in the metal of 0.01% is achieved even at its initial content of 0.074%. Due to the use of vacuum oxygen decarburization reaction without additional introduction of oxygen in gaseous form or in the form of oxides, it is possible to obtain a low-carbon metal with a guaranteed carbon content of 0.01% in the finished metal and a minimum manganese content of 0.12% and silicon up to 0.02%, which provides high plastic properties of the metal.

Keywords: low carbon steel, nitrides, titanium, boron, aluminum, vacuum carbon deoxidation

ВСТУП

Підвищення рівня вимог щодо економії палива і безпеки експлуатації вимагає підвищення міцності автолиста для виготовлення різних складових деталей автомобіля. Однак, для забезпечення високого рівня технологічності виробництва металопродукції складної форми необхідно використовувати лист з високоштампуємими сталей. Більшість традиційних шляхів підвищення міцності автолис-

та призводить до зменшення характеристик штампуючості, зниження величини коефіцієнта нормальної пластичної анізотропії, а також збільшення зміцнюєчості при деформації. Гарячекатані сталеві листи з межею міцності при розтягуванні близько 300 МПа з чудовою формуючістю були розроблені з використанням процесу РН-дегазації і технології гарячої прокатки. Основний хімічний склад нової сталі відповідає складу зверхнізкову-

Камкіна Людмила Володимирівна – д.т.н., проф. НМетАУ
Мішалкін Анатолій Павлович – к.т.н., доц. НМетАУ
Камкін Володимир Юрійович – аспірант НМетАУ
Грищенко Юрій Миколайович – ст.наук.співроб. НМетАУ
Ісаєва Людмила Євгенівна - к.т.н., доц. НМетАУ

Kamkina L. - Doctor of Technical Sciences, prof. NMetAU
Mishalkin A. - Ph.D, Assoc. NMetAU
Kamkin V. - postgraduate NMetAU
Grishchenko Yu. - Senior Scientist, NMetAU
Isaeva L. - Ph.D, Assoc. NMetAU

глецевій сталі, з низьким вмістом марганцю і з низьким вмістом азоту для поліпшення пластичності, крім того, для запобігання укрупнення зерна, застосовується контрольоване охолодження або мікролегування ніобієм. Ці сталеві листи мають високе подовження і чудову формуємість та високу стійкість до окрихчення при холодній обробці [1].

Сталь без фаз впровадження (Interstitial Free (IF) steels - IF-сталі) застосовують для отримання комплексних виробів складної форми, що зумовлює істотне збільшення частки штампованої продукції внаслідок зменшення кількості операцій при штампуванні і зварюванні, що, в свою чергу, дозволяє вивільнити обладнання. Наприклад, при виготовленні дверної панелі з листової особливо високоштампуємої сталі з'явилася можливість її штампування тільки з однієї заготовки, в той час як при традиційному способі виробництва потрібно шість компонентів. Таким чином скорочуються виробничі витрати на 20% (вартість п'яти комплектів оснастки). Досягнення необхідного рівня штампуємості листа такого типу виробів можливо лише завдяки використанню IF-сталей.

Виробництво м'яких IF-сталей успішно освоєно на металургійних підприємствах Європи, Америки та Росії. Ця сталь по своїй суті є добре дегазованим технічним чистим залізом, що має високу пластичність [2-4]. Цей клас IF-сталей був розроблений в 90-х роках минулого століття. Створення такої сталі було продиктовано необхідністю звести до мінімуму ризик вм'ятин на зовнішніх панелях кузова: капота, крил, даху автомобіля, а також все більш наполегливими вимогами законодавчих організацій і ринку зменшити витрату палива за рахунок зменшення ваги кузова завдяки застосуванню тонких, але досить міцних листів [5].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як встановлено дослідженнями, на якість прокату впливає хімічний склад IF-сталі [1, 5-8]. Особлива увага звернута на вміст азоту. Більшість азоту, розчиненого в сталях, що містять Al і B, існує у формі асоційованих AlN та/або BN. Розчинність газу N₂ значно збільшується зі збільшенням концентрації Al і B в сталі за рахунок утворення асоціантів AlN і BN. Змінення вмісту вуглецю в сталі, мікролегованої титаном, не робить помітного впливу на механічні властивості. У випадку, коли разом з титаном в мікролегуванні бере участь Nb, збільшення в сталі вмісту вуглецю помітно збільшує її міцність і зменшує пластичність, що пояснюється меншим розміром зерна фериту. Вміст в IF-сталях сірки і азоту має бути мінімальним.

Для холоднокатаного прокату з автолистової сталі одним з основних напрямків підвищення споживчих властивостей є забезпечення все більш високих показників штампуємості. Основною маркою високоштампуємих сталей, як і раніше, залишається низьковуглецева сталь типу 08Ю. Вона знаходить широке застосування для виготовлення листових деталей кузовів автомобілів.

Завдяки проведенню ряду наукових і технологічних робіт, вдалося істотно підвищити рівень показників штампуємості холоднокатаного прокату зі сталі 08Ю, освоїти виробництво прокату найбільш високих категорій витяжки з низькою межею плинності. У той же час, в окремі періоди стали виникати проблеми, пов'язані з різким зниженням показників штампуємості окремих партій прокату, зокрема, з отриманням більш високих значень границі плинності і більш низьких значень відносного подовження, ніж необхідні для сталей вищих категорій витяжки [8-10].

Спостережувані відхилення властивостей можуть бути пов'язані з корінними змінами металургійних технологій, які привели до зниження вмісту азоту і сірки в сталі. Ці зміни можуть впливати на умови утворення, кількість і морфологію виділень надлишкових фаз - нітриду алюмінію і сульфиду марганцю - основного чинника структуроутворення в розглянутих сталях [8, 9]. Автори пов'язують зниження пластичності з виділенням AlN та звертають увагу на прискорення осадження AlN за рахунок відповідних нуклеантів, таких як MnS [11-13]. Раніше [13] було звернуто увагу на посилення впливу термічно або механічної обробки на зародження нітриду алюмінію у сталі. Ця важлива характеристика визначає кінетику осадження AlN і містить великі варіанти морфології осадків, досягнуті після різних застосованих видів обробки. Найбільше суттєвим ефектом AlN є стабільний контроль розміру зерна, який безпосередньо впливає на прокалюваність, пластичність у гарячому стані, текстуру та механічні властивості. Крім того, супутнє видалення азоту з твердого розчину впливає на характеристики старіння при деформації, зварюваність, механічні властивості і характеристики повзучості. Нітрид алюмінію також впливає на осадження нітридів інших сплавів.

Досліджували [14] морфологію, просторовий розподіл, розподіл за розмірами частинок та кінетику розчинення/зростання осаду нітриду алюмінію при повторному нагріванні. Осади мають шестикутну форму після тривалого часу старіння у фериті. Форми змінюються від шестикутної до прямокутної після відпалу в області аустеніту. У фериті більшість осадів розподіляється по межах феритових зерен. Мережі осадів AlN можна знайти після відпалу в аустеніті. Визрівання AlN відбувається при ізотермічних температурах нижче приблизно 1150°C, тоді як повне розчинення осадів відбувається при температурі вище 1150°C. Аналогічні дослідження проведені в роботі [15], в якій осадження AlN та здрібнення зерна вивчали з використанням імітатора гарячої деформації Gleeble. Існування високого енергетичного бар'єру для зародження AlN стримує значне здрібнення зерна під час гарячої прокатки або гарячої деформації. Під час повторного нагрівання здійснюється значне осадження нітриду алюмінію та різке здрібнення зерна. Такий вплив автори пояснюють впливом утворених нестабільних сульфідів марганцю, ба-

гатих залізом, як попередників для осадження AlN під час повторного нагріву [16-18].

Таким чином, існуючі відомості однозначно вказують на вплив хімічного складу сталі та технологічних параметрів подальшої обробки на механічні властивості сталі, в першу чергу штампуємісті.

Метою даної роботи було встановлення технологічних параметрів виробництва для підвищення показників механічних властивостей виплавленого металу.

МАТЕРІАЛ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Здійснено виплавку нової ультранизьковуглецевої (вміст 0,002–0,005% вуглецю), мікролегованої алюмінієм сталі, з мінімальним вмістом шкідливих домішок ($P \leq 0,010\%$; $S \leq 0,005\%$; $N \leq 50ppm$; $O \leq 30ppm$; $H \leq 2ppm$).

Після гарячої прокатки на безперервному широкополосному стані (НШС 2000) і травленні на безперервно-травильному агрегаті (НТА) відібрані картки сталей 01ЮТА, 01ЮТ товщиною 3,5 мм.

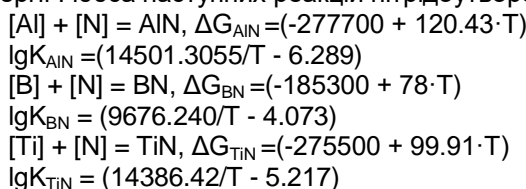
Таблиця 1. Хімічний склад досліджених марок сталей

Марка сталі	Вміст хімічних елементів, % мас.											
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	N ₂	Ca
01ЮТА	0,002	0,12	0,01	0,006	0,011	0,01	0,01	0,02	0,05	0,062	0,005	0,0002
01ЮТ	0,003	0,13	0,02	0,008	0,012	0,01	0,01	0,02	0,041	0,056	0,004	-
01ЮТ(Ca)	0,003	0,12	0,01	0,005	0,011	0,01	0,01	0,02	0,041	0,07	0,004	0,0003

ТЕРМОДИНАМІЧНА ОЦІНКА НІТРІДОУТВОРЮЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ РОЗКИСЛЮВАЧІВ, ЩО ВВОДЯТЬСЯ В СТАЛЬ

Особливістю електропічного напівпродукту є підвищений вміст азоту, який призводить до утворення дисперсних частинок нітридів заліза, що гальмують рух дислокацій і знижують пластичність сталі. Тому одним із завдань позапічної обробки є забезпечення нейтралізації шкідливого впливу азоту шляхом підбору раціонального складу нітрідоутворюючих елементів [19]. В розглянутій марці сталі використовують для попереднього розкислення алюміній, що підвищує ймовірність утворення нітридів алюмінію, які, осідають на поверхні первинних зерен у вигляді надлишкової неметалевої фази, викликають схильність сталі до крихкого руйнування [20]. В цій роботі розглянуто вплив параметрів структури (типу, форми, розміру, розподілу часток другої фази, неметалевих включень і величини зерна) на зародження і поширення тріщин. Визначення сутності процесів і умов формування того чи іншого структурного елементу поверхні зламу відкриває перспективу надійної інспекції зламів зруйнованих елементів металевих будівельних конструкцій.

Для визначення першочергового утворення нітридів металів, проведено термодинамічний аналіз можливості утворення нітридів Al, Ti і B в металевому розплаві. Визначали величину зміни енергії Гіббса наступних реакцій нітрідоутворення:



При розрахунках скористались даними, наведеними в роботах [21-23]. Авторами визначено термодинамічні умови утворення нітридів титану та алюмінію за рахунок встановлення характеристик рівноваги системи метал-нітрид-газ під різними

парціальними тисками азоту в діапазоні температур 1873–1973К.

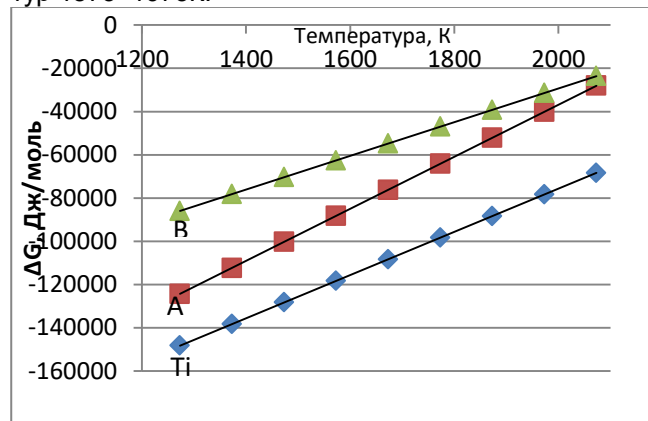


Рис. 1 Змінення величини енергії Гіббса від температури для реакцій нітрідоутворення Al, Ti і B.

Результати розрахунків свідчать про перевагу утворення нітридів титану, найменша вірогідність утворення нітридів бору. Для температури 1873К розраховані рівноважні концентрації нітрідоутворюючих елементів для різних концентрацій азоту (табл.2).

За результатами проведених розрахунків визначена можливість використання титану в якості стабілізатора азоту, при цьому введення присадок титану дозволяє знизити рівноважну концентрацію азоту для реакції нітрідоутворення алюмінію, і, тим самим, попереджає формування нітридів алюмінію. На основі аналізу одержаних даних хімічного складу дослідних сталей одержано аналітичні вирази для розрахунку величини присадок титану після вакуумування для нейтралізації дії азоту в сталях:

$$[Ti] = 1,687 \cdot [Al] \cdot a \cdot [N] \cdot b \quad (1)$$

де [Al], [N] вміст елементів в розплаві після вакуумування, а і b - емпіричні коефіцієнти, значення яких змінюється в межах $a = (-0,186 \div 0,467)$, $b = (0,918 \div 1,736)$.

Таблиця 2

Рівноважні концентрації нітридоутворюючих елементів (Ti, Al, B) при різних концентраціях азоту.

N, %	[Ti]*100, [Al]*10, [B], %		
	TiN	AlN	BN
0,01	$9,98 \cdot 10^{-5}$	$8,08 \cdot 10^{-4}$	0,0015
0,009	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$8,98 \cdot 10^{-4}$	0,0017
0,008	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	0,0019
0,007	$1,43 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	0,0022
0,006	$1,66 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	0,0026
0,005	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-3}$	0,0031
0,004	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-3}$	0,0038
0,003	$3,33 \cdot 10^{-4}$	$2,69 \cdot 10^{-3}$	0,0051
0,002	$4,94 \cdot 10^{-4}$	$4,04 \cdot 10^{-3}$	0,0077
0,001	$9,98 \cdot 10^{-4}$	$8,08 \cdot 10^{-3}$	0,0154
0,005	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	0,031

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИПЛАВКИ НИЗЬКОВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ

Присадка титану після вакуумування, який має значно більшу спорідненість до азоту, ніж алюміній, відповідно до наведеної залежності, дозволяє нейтралізувати дію азоту в сталях і сприяє усуненню дефектів металу, пов'язаних з виділенням нітридів алюмінію по межах первинних зерен. При цьому, при вмісті в сталі титану вище запропонованого залежності, спостерігається поява дефектів, пов'язаних вже з нітридами титану, а менша кількість є недостатньою для досягнення зазначеного технічного результату, тому що спостерігається утворення нітридів алюмінію.

рівноважних концентрацій бору і азоту для різних рівноважних концентрацій азоту:

[N] p, %	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.01
[B]p/[N]p	15.38	3.85	1.71	0.96	0.62	0.43	0.31	0.24	0.19	0.15

Для утворення нітридів бору, необхідно щоб фактичне співвідношення компонентів перевищувало наведене вище рівноважне значення. Залежно від фактичного вмісту азоту в сталі розра-

[N], %	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.01	0.011	0.012
[B], %	0.0039	0.0046	0.0054	0.0062	0.0069	0.0077	0.0085	0.0093

При виплавці напівпродукту в електродуговій печі, вміст азоту перебуває у межах 40-110ppm, а при конвертерній плавці - 10-40ppm. Підвищений вміст азоту приводить до старіння сталі і сприяє утворенню специфічних макродефектів, які негативно впливають на пластичну деформацію металу і погіршують механічні властивості сталі. Відомий спосіб позапічної обробки не дозволяє знизити вміст азоту до необхідного (не більше 40ppm), при цьому в якості основного розкислювача використовується алюміній. У сталі алюміній взаємодіє з азотом, утворюючи нітриди алюмінію, які, накопичуючись на поверхні первинних зерен аустеніту у вигляді надлишкової неметалевої фази, надають стійкість грануляційній структурі твердої сталі і, тим самим, викликають схильність сталі до крихкого руйнування.

Для виключення появи дефектів, які пов'язані з нітридами алюмінію [27], необхідно виконання

Аналіз результатів дослідних плавок показав вплив бору на рівень міцності і пластичних властивостей. Так, зі збільшенням концентрації бору з 0,003% до 0,009% падіння межі міцності становить близько 15 МПа, і межі текучості до 27 МПа. Властивості міцності залежать від співвідношення бору і азоту. Автори [24-26] стверджують, що бор, як нітридоутворюючий елемент, пов'яже частину азоту, і виводить його з міжвузлів, і, тим самим, сприяє зниженню міцності сталі. Тимчасовий опір розриву σ_B зі збільшенням відношення B/N зменшується. На цих відомостях визначено співвідношення

ховані фактично необхідні концентрації бору для зв'язування азоту, що міститься в сталі в нітрид бору:

встановлених технологічних прийомів. Зазначений технічний результат виробництва низьковуглецевої сталі включає виплавку у сталеплавильному агрегаті напівпродукту, розкислення алюмінієм, легування, регулювання співвідношення концентрацій вуглецю і кисню, безперервне вакуумування при залишковому тиску в камері не більш 6,7кПа.

Для запобігання скипання у ковші під час випуску, через високий рівень окисленості металу, здійснювали його попереднє розкислення алюмінієм. Витрати алюмінію повинні бути такими, щоб забезпечити зняття переокисленості (різниця між реальним виміром окисленості і мінімально необхідним вмістом кисню при зневуглицюванні напівпродукту і, у той же час, не перешкоджати протіканню реакції вакуум-кисневого зневуглицювання металу при вакуумуванні. Позапічну обробку напівпродукту виконували по схемі: електроду-

гова піч – ківш – піч – вакууматор – машина безперервного лиття заготовок. На установці ківш-піч здійснювали корегування металу по складу і температурі. Для десульфурації сталі і модифікування неметалевих включень застосовували порошковий дріт, що містить 30мас.% SiCa або 40мас.% FeCa. Швидкість введення дротів трайб апаратами становила 1-3м на хвилину.

РЕЖИМИ ОБРОБКИ СТАЛІ З ОСОБЛИВО НИЗЬКИМ ВМІСТОМ ВУГЛЕЦЮ НА УСТАНОВЦІ КІВШ-ПІЧ

Дослідний метал після вакуумування передавали на установку позапічної обробки «ківш-піч», де проводили доведення сталі за хімічним складом і температурою. Основні параметри позапічної обробки дослідних плавок наведені в таблиці 3.

Таблиця 3 – Основні параметри і показники процесу позапічної обробки сталі на УКП

№ плавки	Вміст вуглецю, %		Вміст кремнію, %		Вміст сірки, %		Ступінь десульфу-
	перед УКП	після УКП	перед УКП	після УКП	перед УКП	після УКП	
1	0.01	0.0211	0.0218	0.0127	0.0748	0.0244	67.4
2	0.01	0.0127	0.0155	0.0159	0.0553	0.0121	78.1
3	0.01	0.01	0.0288	0.0219	0.0532	0.0113	78.7
4	0.01	0.0127	0.01	0.0191	0.0748	0.0346	53.7
5	0.021	0.0477	0.1381	0.0554	0.0328	0.008	75.6
6	0.01	0.0237	0.01	0.0144	0.0306	0.0153	50

Одержані дані свідчать, що вміст сірки в металі перед УКП є нестабільним (0,0306-0,0748 %) і в більшості випадків істотно вище необхідного марочного вмісту. Знесірчання металу можливо здійснювати як за рахунок наведення високоосновного шлаку (присадками вапна і плавикового шпату), так і за рахунок десульфуруючої здатності кальційвмісних матеріалів (силікокальцію і ферокальцію). Згідно з літературними даними [30.], середній ступінь десульфурації за рахунок такого шлаку становить 20,5%. Отже, велика частина сірки на УКП видаляється за рахунок взаємодії з кальційвмісними матеріалами, тому збільшення на дослідних плавках витрати вапна і плавикового шпату в

порівнянні з рекомендованими технологічною картою, є не раціональним. У той же час слід врахувати, що кальцій з кальційвмісних феросплавів реагує не тільки з сіркою, а й з киснем. Тому, зробили розрахунок необхідної витрати алюмінію, силікокальцію і ферокальцію (приймали 100% засвоєння) за умови розкислення тільки одним із зазначених розкислювачів для забезпечення окисленості спокійної сталі перед розливанням, яке дорівнює 10 ppm (таблиця 5). Реальна витрата кальційвмісних матеріалів повинна бути більшою, ніж зазначена в таблиці 4, оскільки ступінь засвоєння кальцію завжди нижче 100%.

Таблиця 4 Витрата кальційвмісних матеріалів

№	Витрата матеріалів, кг/плавку					
	CaO	CaF2	SiCa	FeCa	Al	SiMn73
1	2088	604	40	156	0	52
2	2122	655	120	117	0	0
3	1416	282	40	117	0	0
4	2053	741	0	281	170	FeSi65-159
5	2061	523	64	78	45	315
6	2482	521	0	240	205	204

Аналогічно, невідповідність розрахункового збільшення вмісту кремнію за рахунок присадки SiCa з реальними величинами також пов'язано з цим припущенням і прийнятим в розрахунках утворенням в якості продуктів розкислення однокальцієвого силікату. Крім того, порівняння неможливо зробити і з тієї причини, що на більшості плавок вводять кілька різних матеріалів-розкислювачів.

Ступінь відповідності розрахункових величин реальним витратам буде залежати від температури металу і виду застосовуваного матеріалу, оскільки відомо, що ефективність використання кальцію збільшується при зниженні тиску його парів: при застосуванні феросплавів бідніших кальцієм і більш низькій температурі оброблюваної сталі.

На дослідних плавках спостерігалось незначне збільшення вмісту вуглецю в металі за рахунок контакту його з графітованими електродами, що може бути виключено веденням нагріву в шлаковому режимі. Слід врахувати, що вогнетривка футеровка ковша містить вуглець (5-12%) і в ході розливання може відбуватися збільшення вмісту останнього (до 0,01%).

На підставі аналізу результатів дослідних плавок для отримання низьковуглецевих сталей можливо застосування зворотної схеми позапічної обробки (ДСП-2-VD-УКП-МБЛЗ), як найбільш гнучкою в технологічному відношенні. Одержання особливо низького вмісту вуглецю в металі здійснили за рахунок використання реакції вакуумного зневуглецювання металу без додаткового введення кисню в газоподібному вигляді або у вигляді оксидів.

Для зменшення науглецювання металу на УКП після вакуумування нагрівання вели в шлаковому режимі, тривалість перебування плавки під струмом на УКП була мінімально можливою.

Таблиця 5

Розрахункові величини витрати розкислювачів для зняття окисленості металу на УКП

Вихідна окисленість, ppm	Витрата алюмінію, кг/плавку	Витрата СК-30 з урахуванням 30%Ca, кг/плавку	Збільшення вмісту кремнію (100% засвоєння надлишку Si из SiCa), %	Витрата FeCa 40, кг/плавку
800	89	219	0.064	493.75
700	78	192	0.056	431.25
600	66	164	0.048	368.75
500	55	136	0.039	306.25
400	44	108	0.031	243.75
300	33	80	0.023	181.25
250	27	67	0.019	150
200	22	53	0.015	118.75
150	16	39	0.011	87.5
100	10	25	0.007	56.25
50	4,5	11	0.003	25
20	1	3	0.001	6.25

Після ківша-печі проводили вакуумуванню сталі у ковші з продувкою аргонем і при залишковому тиску в камері не більше 6,7кПа. Після одержання хімічного складу металу додавали феротитан у кількості відповідно до запропонованого рівняння

$[Ti] = 1,687 \cdot [Al] \cdot a \cdot [N] \cdot b$, де $[Al]$, $[N]$ вміст елементів в розплаві після вакуумування, a і b - емпіричні коефіцієнти, значення яких змінюється в межах $a = (-0,186 \div 0,467)$, $b = (0,918 \div 1,736)$. Результати експериментів наведені у таблиці 6.

Таблиця 6 Хімічний склад металу дослідних плавок та якість розлитого металу

Характер дослідних плавок	[C]	[N]	[Al]	[Ti]	Якість слябу
звичайна	0,004	-	-	-	дрібна рідка підкоркова бульбашка
з довільним вмістом титану	0,004	0,0156	0,0032	0,0010	дрібна рідка підкоркова бульбашка
з розрахунковим вмістом титану	0,004	0,0156	0,0032	0,0024	Без дефектів

Додавання після вакуумування титану, який має значно більшу спорідненість до азоту, ніж алюміній, відповідно до наведеної залежності, дозволяє нейтралізувати дію азоту у сталях і сприяє усуненню дефектів металу, пов'язаних з виділенням нітридів алюмінію по границях первинних зерен [29]. При вмісті в сталі титану вище запропонованого, вказаною залежністю, спостерігається поява дефектів, пов'язаних вже з нітридами титану, а менша кількість є недостатньою для досягнення зазначеного технічного результату, тому що спостерігається утворення нітридів алюмінію.

ВИСНОВКИ

На підставі термодинамічного аналізу реакцій утворення нітридів встановлена перевага утворення нітридів титану, найменша вірогідність утворення нітридів бору. На основі аналізу експериментальних даних встановлено аналітичний вираз, що дозволяє розрахувати необхідну кількість присадок титану для нейтралізації шкідливого впливу азоту, яке враховує ще й концентрацію алюмінію в сталі і дозволяє попередити формування шкідливих нітридів алюмінію. Розраховані необхідні і достатні концентрації бору в сталі, для

початку перебігу реакції нітридоутворення і для забезпечення розміцнюючого ефекту, пов'язаного з формуванням нітридів бору.

Термодинамічними розрахунками і на основі аналізу результатів попередніх дослідних плавок низьковуглецевої сталі, показано, що активність кисню в напівпродукту для отримання особливо низько-вуглецевої сталі повинна бути такою, щоб забезпечити видалення вуглецю з нього до заданої межі, а також тих кількостей вуглецю, які надходять при розкисленні сталі з феросплавів і з електродів при нагріванні сталі на установці «ківш-під», а також з періклазовуглецевої футеровки сталковша (вміст вуглецю в районі шлакового пояса 10-12%, в футеровці стін і днища - 6%).

Витрату алюмінію на випуску з печі необхідно співвідносити зі ступенем переокислення металу, що було б бажаним для стабілізації і зменшення угару силікомарганцю та кількості феросплавів. При організації вакуумування сталі зниження тиску у вакуумній камері до 100 мбар теоретично досить для переважаючого окислення вуглецю в порівнянні з марганцем і кремнієм у всьому діапазоні температур технологічного процесу. При ва-

кумуванні не розкисленого алюмінієм металу кінцевий вміст вуглецю в металі 0,01% досягається навіть при його початковому вмісті 0,074%. За рахунок використання реакції вакуум кисневого зневуглицювання без додаткового введення кисню в газоподібному вигляді або у вигляді оксидів мож-

ливо одержати низьковуглецевий метал з гарантованим вмістом вуглецю на рівні 0,01% в готовому металі і мінімальним вмістом марганцю до 0,12% і кремнію до 0,02%, що забезпечує високі пластичні властивості металу.

Бібліографічний опис

1. Haruo Mitsuji, Takayoshi Shimomura, Kenji Araki, Kaoru Watanabe. Production and Quality of Hot-Rolled Steel Sheets with Excellent Formability. SAE Transactions. Vol. 94, Section 1 (1985), pp. 700-708. JSTOR. <https://www.jstor.org/stable/44467707>
2. Липухин Ю.В. Экономичная сталь для автомобильного листа повышенной прочности, штампуемости и коррозионной стойкости / Ю. В. Липухин, В. И. Славов, В. В. Кузнецов [и др.] // Сталь. – 1993. – №3. – С. 63 – 68.
3. Степанов А.А. Комплексное освоение технологии производства автолистовых IF-сталей в конвертерном производстве ОАО «Северсталь» / А.А. Степанов, С.Д. Зинченко, А.М. Ламухин [и др.] // Бюллетень «Черная металлургия». – 2005. – №1. – С. 39 – 42.
4. Зинченко С.Д. Обработка жидкой стали на установках ковшевого вакуумирования / С.Д. Зинченко, С.В. Ефимов, М.В. Филатов [и др.] // Бюллетень «Черная металлургия». – 2005. – №5. – С. 32 – 35.
5. Texture, microstructure and anisotropic properties of IF-steels with different additions of titanium, niobium and phosphorus. Andrea Pedroza, da Rocha Santosa, Thaís Conde da Motaa, Heber Vieira Gomes Segundob, Luiz Henrique de Almeidaa, Leonardo Sales Araújo, Adriana da Cunha Rocha. J.Mater. Res. Technol. Vol. 7. Issue 3. 2018;7(3):331–336. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.04.009
6. Никифоров Б.А., Салганик В.М., Денисов С.В., Стеканов П.А. Освоение производства высокопрочного проката для автомобилестроения в ОАО «ММК». Вестник МГТУ им. Г.И.Носова. №4, 2006. С. 41-45.
7. Lyudmila Isaeva, Yuriy Proydak, Isaak Lev, Gennadiy Tregubenko, Georgiy Polyakov. Interfacial distribution of titanium, aluminium and nitrogen in steels with nitride hardening. Metallurgical and Mining Industry, 2015, №6, pp. 563-567.
8. В.Л. Пилюшенко, А.И. Яценко, А.Д. Бемянский. Структура и свойства автолистовой стали. М.: Металлургия. 1996. 176 с.
9. С.Л. Коцарь, А.Д. Бемянский, Ю.А. Мухин. Технология листопрокатного производства. М.: Металлургия. 1997. 272 с.
10. Н.Г. Бочков, Ю.В. Липухин, А.Ф. Пименов. Производство качественной низкоуглеродистой листовой стали. М.: Металлургия. 1983. 184 с.
11. Leon M. Cheng, E. Bruce Hawbolt, Ray Meadowcroft. Dissolution and Coarsening of Aluminum Nitride Precipitates in Low Carbon Steel — Distribution, Size and Morphology. The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science. Volume 39, 2000 - Issue 1. Pages 73-86. 2013. <https://doi.org/10.1179/cmj.2000.39.1.73>
12. A. Tuling, B. Mintz. Crystallographic and morphological aspects of AlN precipitation in high Al, TRIP steels. Journal Materials Science and Technology. Volume 32, 2016 - Issue 6. Pages 568-575. <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000126>
13. Wilson F. G., Gladman T.: Aluminium nitride in steel', Int. Mater. Rev., 1988, 33, (5), 221–286. doi: <https://doi.org/10.1179/imr.1988.33.1.221>
14. Furubayashi E., Endo H. and Yoshida H.: Effects of prior plastic deformation on the distribution and morphology of AlN precipitates in alpha-iron, Mater. Sci. Eng., 1974, 14, 123–130. doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(74\)90005-6](https://doi.org/10.1016/0025-5416(74)90005-6)
15. Radis R., Schwarz S., Zamberger S. and Kozeschnik E.: 'AlN precipitation during isothermal annealing of ultra low carbon steel', Steel Res. Int., 2011, 82, (8), 905–910. doi: <https://doi.org/10.1002/srin.201000289>
16. Kang S. E., Banerjee J. R. and Mintz B.: 'Influence of S and AlN on hot ductility of high Al, TWIP steels', Mater. Sci. Technol., 2012, 28, 589–596. doi: <https://doi.org/10.1179/1743284711Y.0000000109>
17. F.G.Wilson, T.Gladman. Aluminium nitride in steel. International Materials Reviews. 2013. Volume 33, 1988 - Issue 1. Pages 221-286. <https://doi.org/10.1179/imr.1988.33.1.221>
18. Leon M. Cheng, E. Bruce Hawbolt, T. Ray Meadowcroft. Dissolution and Coarsening of Aluminum Nitride Precipitates in Low Carbon Steel — Distribution, Size and Morphology. The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science. Volume 39, 2000 - Issue 1. Pages 73-86. 2013. <https://doi.org/10.1179/cmj.2000.39.1.73>
19. J. M. Kim, J. K. Park. On the AlN precipitation and grain refinement in the Al(N)-added medium C–Mn steels. Philosophical Magazine Letters. Volume 97, 2017 - Issue 8. Pages 320-327. 2017. <https://doi.org/10.1080/09500839.2017.1356479>
20. Погрібна Н.Е., Куцова В.З., Ковзель М.А., Стеценко А.П. Механізми руйнування конструкційних будівельних сталей. Металознавство та термічна обробка металів. 2 (77), 2017. С.41-47.
21. Thermodynamics of Aluminum, Nitrogen and AlN formation in Liquid Iron. Wan-Yi Kim, Jin-Goo Kang, Chul-Hwan Park, Joong-Beom Lee, Jong-Jin Pak. ISIJ International, Vol. 47 (2007), No. 7, pp. 945–954.
22. Thermodynamics of Titanium, Nitrogen and TiN Formation in Liquid Iron. Wan-Yi Kim, Jong-Oh Jo, Tae-In Chung, Dong-Sik Kim, Jong-Jin Pak. ISIJ International, Vol. 47 (2007), No. 8, pp. 1082–1089.
23. Maziar Sahba Yaghmaee, George Kaptay. The Solubility of Nitrogen and Nitrides in Ternary Liquid Iron Alloys. Materials Science Forum Vols. 414-415 (2003) pp. 491-496. Trans Tech Publications, Switzerland. <http://www.scientific.net>
24. Лякишев Н.П. Боросодержащие стали и сплавы / Н.П. Лякишев, Ю.Л. Плинер, С.И. Плавко. – М. : Металлургия, 1986. – 197 с.

25. Литвиненко Д.А. Бор в малоуглеродистой стали для глубокой штамповки / Д.В. Литвиненко // Сталь. – 1964. - №4. – С.357-361.
26. Парусов В.В. Эффективность применения бора при производстве катанки / В.В. Парусов, О.В. Парусов, Э.В. Парусов, В.Г. Черниченко и др.// Металлургическая и горнообогатительная промышленность. – 2005. - № 5. – С.44-45.
27. Pradhan R. Cold-rolled interstitial-free steels: A discussion of some metallurgical topics. / R. Pradhan // Invited Lecture, Bethlehem Steel Research Labs, 1994 – P. 165 – 178.
28. Шнееров Я. А. Опыт производства низкосернистых сталей повышенной прочности и хладостойкости для магистральных газопроводов в северном исполнении / Я. А. Шнееров, В.Д. Чехранов, Н.А. Воронова и др. // Бюл. Института «Черметинформация». – 1980. - № 9. – С. 15-25
29. R.Mendoza, J.Huante, M.Alanis, C.Gonzalez-Rivera, J.A.Juarez-Islas. Processing of ultra low carbon steels with mechanical properties adequate for automotive applications in the as-annealed condition. *Materials Science and Engineering: A*. Volume 276, Issues 1–2, 15 January 2000, Pages 203-209. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00267-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00267-1)
30. Кнюппель Г. Раскисление и вакуумная обработка стали.-М.:Металлургия, 1973.-312 с.

Referens

1. Haruo Mitsuji, Takayoshi Shimomura, Kenji Araki, Kaoru Watanabe. Production and Quality of Hot-Rolled Steel Sheets with Excellent Formability. SAE Transactions. Vol. 94, Section 1 (1985), pp. 700-708. JSTOR. <https://www.jstor.org/stable/44467707>
2. Lipuhin Yu.V. Ekonomichnaya stal dlya avtomobilnogo lista povyshennoj prochnosti, shtampu-emosi i korrozionnoj stojkosti / Yu. V. Lipuhin, V. I. Slavov, V. V. Kuznecov [i dr.] // Stal. – 1993. – №3. – С. 63 – 68.
3. Stepanov A.A. Kompleksnoe osvoenie tehnologii proizvodstva avtolistovyh IF-stalej v kon-verternom proizvodstve OAO «Severstal» / A.A. Stepanov, S.D. Zinchenko, A.M. Lamuhin [i dr.] // Byulleten «Chernaya metallurgiya». – 2005. – №1. – С. 39 – 42.
4. Zinchenko S.D. Obrabotka zhidkoj stali na ustanovkah kovshevogo vakuumirovaniya / S.D. Zinchenko, S.V. Efimov, M.V. Filatov [i dr.] // Byulleten «Chernaya metallurgiya». – 2005. – №5. – С. 32 – 35.
5. Texture, microstructure and anisotropic properties of IF-steels with different additions of titanium, niobium and phosphorus. Andrea Pedroza, da Rocha Santosa, Thais Conde da Motaa, Heber Vieira Gomes Segundob, Luiz Henrique de Almeidaa, Leonardo Sales Araujoa, Adriana da Cunha Rocha. J.Mater. Res. Technol. Vol. 7. Issue 3. 2018;7(3):331–336. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.04.009
6. Nikiforov B.A., Salganik V.M., Denisov S.V., Stekanov P.A. Osvoenie proizvodstva vysokop-rochnogo prokata dlya avtomobilestroeniya v OAO «MMK». Vestnik MGTU im. G.I.Nosova. №4, 2006. S. 41-45.
7. Lyudmila Isaeva, Yuriy Proydak, Isaak Lev, Gennadiy Tregubenko, Georgiy Polyakov. Interfacial distribution of titanium, aluminium and nitrogen in steels with nitride hardening. Metallurgical and Mining Industry, 2015, №6, pp. 563-567.
8. V.L. Pilyushenko, A.I. Yacenko, A.D. Belyanskij. Struktura i svojstva avtolistovoj stali. M.: Metallurgiya. 1996. 176 s.
9. S.L. Kocar, A.D. Belyanskij, Yu.A. Muhin. Tehnologiya listoprokatnogo proizvodstva. M.: Metallurgiya. 1997. 272 s.
10. N.G. Bochkov, Yu.V. Lipuhin, A.F. Pimenov. Proizvodstvo kachestvennoj nizkouglerodistoj listovoj stali. M.: Metallurgiya. 1983. 184 s.
11. Leon M. Cheng, E. Bruce Hawbolt, Ray Meadowcroft. Dissolution and Coarsening of Aluminum Nitride Precipitates in Low Carbon Steel — Distribution, Size and Morphology. The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science. Volume 39, 2000 - Issue 1. Pages 73-86. 2013. <https://doi.org/10.1179/cmj.2000.39.1.73>
12. A. Tuling, B. Mintz. Crystallographic and morphological aspects of AlN precipitation in high Al, TRIP steels. Journal Materials Science and Technology. Volume 32, 2016 - Issue 6. Pages 568-575. <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000126>
13. Wilson F. G., Gladman T.: Aluminium nitride in steel', Int. Mater. Rev., 1988, 33, (5), 221–286. doi: <https://doi.org/10.1179/imr.1988.33.1.221>
14. Furubayashi E., Endo H. and Yoshida H.: Effects of prior plastic deformation on the distribution and morphology of AlN precipitates in alpha-iron, Mater. Sci. Eng., 1974, 14, 123–130. doi: [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(74\)90005-6](https://doi.org/10.1016/0025-5416(74)90005-6)
15. Radis R., Schwarz S., Zamberger S. and Kozeschnik E.: 'AlN precipitation during isothermal annealing of ultra low carbon steel', Steel Res. Int., 2011, 82, (8), 905–910. doi: <https://doi.org/10.1002/srin.201000289>
16. Kang S. E., Banerjee J. R. and Mintz B.: 'Influence of S and AlN on hot ductility of high Al, TWIP steels', Mater. Sci. Technol., 2012, 28, 589–596. doi: <https://doi.org/10.1179/1743284711Y.0000000109>
17. F.G.Wilson, T.Gladman. Aluminium nitride in steel. International Materials Reviews. 2013. Volume 33, 1988 - Issue 1. Pages 221-286. <https://doi.org/10.1179/imr.1988.33.1.221>
18. Leon M. Cheng, E. Bruce Hawbolt, T. Ray Meadowcroft. Dissolution and Coarsening of Aluminum Nitride Precipitates in Low Carbon Steel — Distribution, Size and Morphology. The Canadian Journal of Metallurgy and Materials Science. Volume 39, 2000 - Issue 1. Pages 73-86. 2013. <https://doi.org/10.1179/cmj.2000.39.1.73>
19. J. M. Kim, J. K. Park. On the AlN precipitation and grain refinement in the Al(N)-added medium C–Mn steels. Philosophical Magazine Letters. Volume 97, 2017 - Issue 8. Pages 320-327. 2017. <https://doi.org/10.1080/09500839.2017.1356479>
20. Pogribna N.E., Kucova V.Z., Kovzel M.A., Stecenko A.P. Mehanizmi ruznuvannya konstrukcijnih budivelnih stalej. Metaloznavstvo ta termichna obrabka metaliv. 2 (77), 2017. S.41-47.

21. Thermodynamics of Aluminum, Nitrogen and AlN formation in Liquid Iron. Wan-Yi Kim, Jin-Goo Kang, Chul-Hwan Park, Joong-Beom Lee, Jong-Jin Pak. ISIJ International, Vol. 47 (2007), No. 7, pp. 945–954.
22. Thermodynamics of Titanium, Nitrogen and TiN Formation in Liquid Iron. Wan-Yi Kim, Jong-Oh Jo, Tae-In Chung, Dong-Sik Kim, Jong-Jin Pak. ISIJ International, Vol. 47 (2007), No. 8, pp. 1082–1089.
23. Maziar Sahba Yaghmaee, George Kaptay. The Solubility of Nitrogen and Nitrides in Ternary Liquid Iron Alloys. Materials Science Forum Vols. 414-415 (2003) pp. 491-496. Trans Tech Publications, Switzerland. <http://www.scientific.net>
24. Lyakishev N.P. Borosoderzhashie stali i splavy / N.P. Lyakishev, Yu.L Pliner, S.I. Plavko. – M. : Metallurgiya, 1986. – 197 s.
25. Litvinenko D.A. Bor v malouglerodistoj stali dlya glubokoj shtampovki / D.V. Litvinenko // Stal. – 1964. - №4. – S.357-361.
26. Parusov V.V. Effektivnost primeneniya bora pri proizvodstve katanki / V.V. Parusov, O.V. Parusov, E.V. Parusov, V.G. Chernichenko i dr.// Metallurgicheskaya igornorudnaya promyshlennost. – 2005. - № 5. – S.44-45.
27. Pradhan R. Cold-rolled interstitial-free steels: A discussion of some metallurgical topics. / R. Pradhan // Invited Lecture, Bethlehem Steel Research Labs, 1994 – P. 165 – 178.
28. Shneerov Ya. A. Opyt proizvodstva nizkosemistyh stalej povyshennoj prochnosti i hlados-tojkosti dlya magistra -nyh gazoprovodov v severnom ispolnenii / Ya. A. Shneerov, V.D. Cheh-ranov, N.A. Voronova i dr. // Byul. Insti-tuta «Chermetinformaciya». – 1980. - № 9. – S. 15-25
29. R.Mendoza, J.Huante, M.Alanis, C.Gonzalez-Rivera, J.A.Juarez-Islas. Processing of ultra low carbon steels with mechanical properties adequate for automotive applications in the as-annealed condition. Materials Science and Engineering: A. Volume 276, Issues 1–2, 15 January 2000, Pages 203-209. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00267-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00267-1)
30. Knyuppel G. Raskislenie i vakuumnaya obrabotka stali. -M.:Metallurgiya, 1973.-312 s.

Стаття поступила: 24.10.2019