

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЦИРКОНИЯ В КАЧЕСТВЕ МИКРОЛЕГИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА

В настоящее время цирконий из-за высокой стоимости (более 200 долл./кг) в черной металлургии Украины применяется крайне редко. Вместе с тем Украина по запасам циркониевых песков занимает одно из ведущих мест в мире и первое – в Европе.

В современной металлургии цирконий преимущественно используют с целью микролегирования и модифицирования стали. Роль циркония в разработке новых марок стали изучена недостаточно. Известно, что микролегирование цирконием положительно влияет на механические свойства стали при высоких температурах (прочность, ударная вязкость, пластичность), а также повышает ее коррозионную стойкость.

Среди микролегирующих элементов (переходные металлы первого большого периода ПСЭ – V, Nb, Ti) цирконий обладает наибольшим сродством к элементам внедрения – кислороду, углероду, азоту и сере. Микролегирующее и модифицирующее действие циркония на сталь наиболее часто связывают с образованием нитридов и карбидов циркония, которые образуются в жидком расплаве при температурах 700-900°C. Имея высокую температуру плавления (3350 и 2980°C для карбида и нитрида циркония соответственно) они повышают эксплуатационные характеристики (в т.ч. прочностные свойства) стали за счет измельчения первичного зерна и модифицирования неметаллических включений.

Эффект микролегирования циркония зависит от технологии раскисления, в том числе от окисленности металла в период ввода циркония. Следует отметить, что раскислительная способность циркония значительно превосходит раскислительную способность алюминия. При температуре $T = 1600^\circ\text{C}$ в равновесии с цирконием при его содержании 0,01% находится $[\text{O}] = 10^{-4}\%$, а с алюминием $1 \cdot 10^{-3} \%$.

В работе проанализирован механизм раскисления железа цирконием в различных диапазонах его концентрации, в т.ч. основные термодинамические характеристики процесса раскисления цирконием (константы раскисления и параметры взаимодействия которых при температуре 1600 °C).

По данным термодинамических расчетов при температуре 1600°C величина константы раскисления относительно стабильна: $K^{-1} = (1,0-2,4) \cdot 10^{-10}$.

Экспериментальные данные о константах раскисления различаются между собой в некоторых случаях почти на два порядка: $K^{-1} = 2,1 \cdot 10^{-9} - 5,29 \cdot 10^{-11}$. Неточности при определении констант раскисления, авторы пытаются корректировать параметрами взаимодействия.

Наиболее достоверными являются исследования Д. Янке и В. Фишера на базе $\text{ThO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$. При температуре 1600°C в диапазоне содержаний циркония 0,001—0,1% величина константы раскисления составляет $K^{-1} = 5,29 \cdot 10^{-11}$.

Основная причина расхождения теоретических и экспериментальных данных – отсутствие надежной методики расчетов параметров взаимодействия. Сравнительно надежными представляется параметры взаимодействия, $e_{\text{Zr}}^{\text{Zr}} = 0,20$ и $e_{\text{O}}^{\text{Zr}} = -0,5$.

Показано, что в современных условиях микролегирование цирконием следует проводить в конце внепечного рафинирования совместно с более сильными раскислителями, в том числе Al и Ca (или другими ЩЗМ). По раскислительной способности кальций значительно превосходит цирконий и применяется практически на всем сортаменте низколегированных сталей с целью модификации неметаллических включений. Согласно расчета при совместном раскислении Al и Ca можно получить металл с таким же низким содержанием кислорода, как и при раскислении железа цирконием $7,4 \cdot 10^{-5}\%$. Это значительно снизит угар циркония и усилит эффект микролегирования.

Степень усвоения циркония, аналогично титану, необходимо регулировать. Расходы алюминия и кальция, вводимых одновременно с цирконием следует определять экспериментально для каждой марок стали в зависимости от структуры внепечной обработки. При наличии ее в составе вакууматора микролегирование цирконием желательно проводить там. Рекомендуемое содержание в металле кислото-растворимого алюминия в период введения циркония [Alк] более 0,020 %.