

УДК 669.046.558.6

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ КАЛЬЦИЕМ В НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ, РАСКИСЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕМ

Хорошилов А.Д.¹, генеральный директор (khoroshilovad@gmail.com)

Григорович К.В.^{2,3}, член-корр. РАН, д.т.н., профессор кафедры металлургии стали, новых производственных технологий и защиты металлов, зав. лабораторией диагностики материалов

¹ООО "МВТ ИНЖИНИРИНГ"

(109428, Россия, Москва, Рязанский проспект, 8а, стр. 24)

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

(119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 49)

Аннотация. Низкоуглеродистые стали, раскисленные алюминием, являются основной группой производимых в России и мире конструкционных сталей, работающих в ключевых отраслях экономики – строительстве, автомобилестроении, добыче и транспортировке полезных ископаемых и др. Раскисление стального расплава алюминием приводит к образованию неметаллических включений, которые могут существенно влиять на качество проката и снизить технологичность производства из-за зарастания погружных разливочных стаканов, стаканов-дозаторов и шибберных затворов при непрерывной разливке. Так, при прочих равных условиях, только лишь в силу загрязненности стали неметаллическими включениями могут наблюдаться следующие отличия в технико-экономических показателях: отсортировка по дефектам поверхности, снижение выхода годных разлитых заготовок, увеличение скорости коррозионного износа, отсортировка по дефектам ультразвукового контроля и пр. В силу особенности формы, размеров и агрегатного состояния, неметаллические включения на основе продуктов раскисления стали алюминием трудно удаляются из расплава стали. Эффективный путь снижения загрязненности стали подобными включениями – модифицирование их состава до жидкого агрегатного состояния кальцием, что требует тщательной подготовки расплава шлака и металла. В статье подробно рассмотрены основные термодинамические особенности данного процесса. На примере IF-стали представлен расчет целевого диапазона содержания кальция для обеспечения модифицирования включений до жидкого состояния в зависимости от концентрации алюминия в расплаве стали. Рассчитаны предельные концентрации серы в расплаве металла в зависимости от содержания алюминия и кальция, обеспечивающие предотвращение образования тугоплавких сульфидных оболочек на оксидных неметаллических включениях.

Ключевые слова: неметаллические включения, низкоуглеродистые стали, IF-стали, дефекты поверхности, модифицирование кальцием, шлаковое модифицирование, дефект плена.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-860-869

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] проведено исследование природы возникновения дефектов поверхности холоднокатаного автолистного проката из низкоуглеродистых сталей производства ПАО «Северсталь». Показано (рис. 1, а), что подавляющая часть поверхностных дефектов проката связана с загрязнением стали неметаллическими включениями (НВ) на основе Al_2O_3 . Аналогичные исследования [2], проведенные на образцах проката сталей для глубокой вытяжки производства ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» (ММК), содержащих дефекты поверхности (рис. 1, б), показывают схожесть природы образования данных дефектов на различных предприятиях.

Как показано в работах [3, 4], наиболее эффективный способ снижения загрязненности низкоуглеродистой стали неметаллическими включениями – модифицирование химического состава НВ в жидкофазные

включения системы $(Al_2O_3) - (CaO)$. Такие включения легче укрупняются (рис. 2, а) и удаляются в расплав шлака [5]. Рассчитанная скорость всплывания жидких

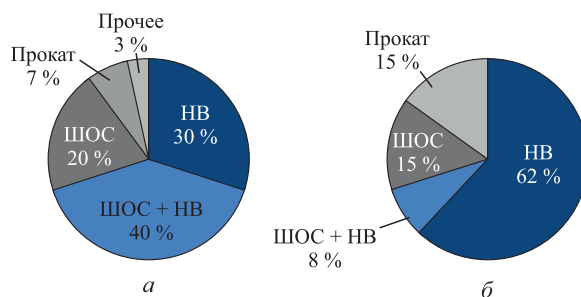


Рис. 1. Структура дефектов поверхности холоднокатаного проката низкоуглеродистых сталей по природе образования: а – ПАО «Северсталь» [1]; б – ПАО «ММК» [2]

Fig. 1. Structure of the surface defects of cold-rolled low-carbon steel by formation nature: а – PJSC Severstal [1]; б – PJSC MMK [2]

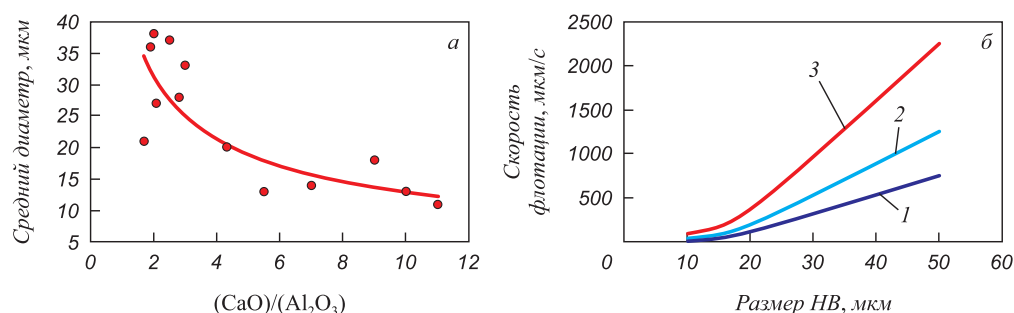


Рис. 2. Экспериментальные данные по среднему размеру включений системы $(\text{Al}_2\text{O}_3) - (\text{CaO})$ (а) и оцененная по формуле Стокса скорость всплывания включений [5] (б):
1 – Al_2O_3 ; 2 – SiO_2 ; 3 – $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

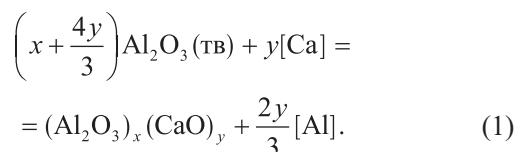
Fig. 2. Experimental data on the average size of inclusions of $(\text{Al}_2\text{O}_3) - (\text{CaO})$ system (a) and velocity of inclusions emersion estimated according to the Stokes formula [5] (b):
1 – Al_2O_3 ; 2 – SiO_2 ; 3 – $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

включений системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ на несколько порядков выше, чем для включений Al_2O_3 (рис. 2, б).

Однако модифицирование включений до необходимого состава – непростая задача, требующая тщательной подготовки расплава шлака и металла по химическому составу. Незначительные отклонения условий протекания реакции модифицирования от требуемых способны привести к обратному эффекту – увеличению загрязненности расплава НВ, снижению разливаемости стали и, как следствие, ухудшению качества производимого проката. В данной статье подробно рассмотрены термодинамические аспекты этой проблемы.

РАСЧЕТ ТРАНСФОРМАЦИИ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ КАЛЬЦИЕМ СТАЛЕЙ, РАСКИСНЕННЫХ АЛЮМИНИЕМ

По мере увеличения концентрации кальция в металлическом расплаве происходит частичное восстановление Al из включений в расплав стали с образованием включений алюминатов кальция $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{CaO})_y$ [6]:



Из диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (рис. 3) видно, что при температуре внепечной обработки при различных содержаниях (CaO) в составе алюмината кальция возможно образование шести различных соединений и эвтектики, которые по мере насыщения (CaO) будут располагаться в следующем порядке: Al_2O_3 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}(\text{CA}_6)$, $\text{CaAl}_4\text{O}_7(\text{CA}_2)$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4(\text{CA})$, эвтектика, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6(\text{C}_3\text{A})$, CaO.

Поскольку целью модифицирующей обработки является получение жидких алюминатов кальция, расчет присадки кальция следует производить из условия получения мольной доли Al_2O_3 во включениях в диапазо-

не 30 – 50 % (мол.) или 43 – 64 % (по массе) (рис. 3). Как видно из диаграммы состояния, наименьшая температура плавления включений $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (1623,6 K) достигается при $x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,36$ % (мол.) или 0,5 % (по массе). Получение продуктов раскисления с составом в указанном диапазоне позволит многократно увеличить скорость укрупнения и всплывания неметаллических включений [7].

Зная целевой состав включений, который требуется получить в результате внепечной обработки, определим необходимые для этого условия.

РАСЧЕТ НЕОБХОДИМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАЛЬЦИЯ В РАСПЛАВЕ

Концентрацию кальция в металле, равновесную с жидким включением, можно определить из реак-

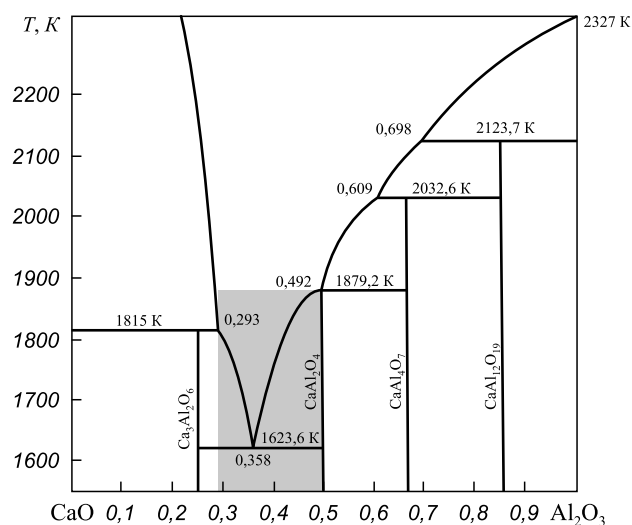
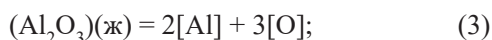
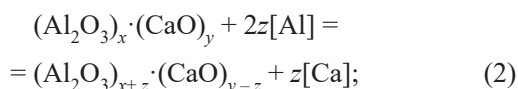


Рис. 3. Расчетная диаграмма состояния $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Закрашенная область – диапазон составов включений, жидких при температуре 1600 °C [8]

Fig. 3. Calculated state diagram of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Shaded area is the range of inclusions compositions, liquid at a temperature of 1600 °C [8]

ции (2), представляющей систему двух параллельно протекающих реакций (3) и (4):



где круглые скобки означают, что компонент находится в растворе (в шлаке, либо в виде неметаллического включения). Таким образом, зная химический состав расплава и активности компонентов шлака (включения), можно вычислить содержание кальция, равновесное с жидким шлаком (включением). Для этого запишем выражения для констант равновесия реакций (3) и (4):

$$K_{Al_2O_3} = \frac{a_{[Al]}^2 a_{[O]}^3}{a_{(Al_2O_3)}}; \quad (5)$$

$$K_{CaO} = \frac{a_{[Ca]} a_{[O]}}{a_{(CaO)}}, \quad (6)$$

где $a_{[i]}$ и $a_{(j)}$ – активности i -го элемента в металле и j -го компонента в шлаке.

Представим активности компонентов растворов металла и шлака в виде произведения концентрации на соответствующий коэффициент активности из уравнений (5) и (6):

$$K_{Al_2O_3} = \frac{[Al]^2 f_{[Al]}^2 [O]^3 f_{[O]}^3}{x_{(Al_2O_3)} \gamma_{(Al_2O_3)}}; \quad (7)$$

$$K_{CaO} = \frac{[Ca] f_{[Ca]} [O] f_{[O]}}{x_{(CaO)} \gamma_{(CaO)}}. \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) выразим мольные доли компонентов шлака. С учетом, что их сумма равна единице, получим систему уравнений:

$$\begin{cases} x_{(Al_2O_3)} = \frac{[Al]^2 f_{[Al]}^2 [O]^3 f_{[O]}^3}{K_{Al_2O_3} \gamma_{(Al_2O_3)}}; \\ x_{(CaO)} = \frac{[Ca] f_{[Ca]} [O] f_{[O]}}{K_{CaO} \gamma_{(CaO)}}; \\ x_{(Al_2O_3)} + x_{(CaO)} = 1. \end{cases} \quad (9)$$

Однако система уравнений (9) имеет пять неизвестных величин $[O]$, $[Ca]$, $f_{[O]}$, $f_{[Al]}$, $f_{[Ca]}$, зависящих друг от друга. Для ее решения воспользуемся итерационным методом.

Из системы уравнений (9) следует, что

$$\frac{[Al]^2 f_{[Al]}^2 f_{[O]}^3}{K_{Al_2O_3} \gamma_{(Al_2O_3)}} [O]^3 + \frac{[Ca] f_{[Ca]} f_{[O]}}{K_{CaO} \gamma_{(CaO)}} [O] - 1 = 0. \quad (10)$$

Таким образом, для различных значений $[Ca]$ можно определить ориентировочный состав неметаллических включений, итерационно решая уравнение (10). Для каждой последующей итерации в качестве исходного значения используется концентрация $[O]$, найденная в предыдущей итерации. Искомым решением по кальцию будет концентрационный диапазон состава включений, соответствующий жидкой фазе, найденный выше.

Для определения ориентировочного состава оксидной фазы (шлака, включения) в нулевом приближении примем все коэффициенты активности равными 1. Тогда уравнение (10) примет вид:

$$\frac{[Al]^2}{K_{Al_2O_3}} [O]^3 + \frac{[Ca]}{K_{CaO}} [O] - 1 = 0. \quad (11)$$

Содержания элементов в металле являются заданными величинами. Значение константы равновесия реакции (3) возьмем из [9]: $\lg K_{Al_2O_3} = 20,63 - 64\,900/T$. При $T = 1873\text{ К}$ $\lg K_{Al_2O_3} = 14,020$. По данным ряда авторов [8, 10, 11], значение константы равновесия реакции (4), полученное расчетным путем, имеет порядок $10^{-12} - 10^{-11}$. Подобные значения плохо согласуются с экспериментальными данными в разбавленных растворах кальция и кислорода в железе.

Природа данного явления раскрыта в работе [12]. По данным авторов, значительные отрицательные отклонения от закона Рауля и большие отрицательные энергии Гиббса и энтальпии образования соединений в системах металлургических шлаков свидетельствуют об интенсивном химическом взаимодействии между частицами их компонентов. Подобное взаимодействие в жидком состоянии приводит к образованию химического ближнего порядка. Жидкость занимает промежуточное состояние между твердым кристаллическим состоянием и газом. Поэтому подход авторов [12] в описании ближнего порядка в жидком состоянии базируется на предположении образования в растворе молекулярных (атомных) комплексов, кластеров или ассоциатов, время жизни которых на много порядков превышает период молекулярных колебаний. При этом подразумевается, что ассоциаты в жидкости, подобно сложным молекулам в газовой фазе, находятся в динамическом равновесии с частицами исходных компонентов. Теория ассоциированных растворов предполагает, что ковалентная составляющая химической связи предопределяет образование ассоциированных группировок, которые возникают в результате протекания реакций между разнородными или одноименными частицами. Поэтому структурными единицами ассоциированного раствора являются гетеромолекулярные комплексы, а также комплексы, образованные одноименными молекулами и не вступившие в реакции комплексообразования молекулы исходных компонентов (мономерные частицы).

В работе [12] представлены энергии Гиббса образования ассоциированных комплексов – 1600 °C:

$$\Delta g_{[\text{CaO}]} = -305\,838 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta g_{[\text{AlO}]} = -108\,614 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta g_{[\text{Al}_2\text{O}]} = -179\,912 \text{ Дж/моль}.$$

Найденные при их использовании концентрации мономеров позволили адекватно трактовать реакцию (4) с исходной $K_{\text{CaO}} = 6,026 \cdot 10^{-11}$. Для снятия этого противоречия при расчете коэффициентов активностей с использованием формализма Вагнера рядом авторов получены значения константны равновесия реакции (4) и параметра взаимодействия кальция на кислород e_{O}^{Ca} , позволяющие получить удовлетворительную сходимость результатов. Глубокая экспериментальная проработка данного вопроса проведена в работе [11]. При этом получены различные значения $\lg K_{\text{CaO}}$, e_{O}^{Ca} для трех различных концентрационных участков $[\text{O}] + [\text{Ca}]$ (табл. 1).

Выбрав для расчетов $\lg K_{\text{CaO}} = -5,8$ и $e_{\text{O}}^{\text{Ca}} = 60$, запишем уравнение (11), приняв в первом цикле расчетов $[\text{Ca}] = 0,0005\%$ и $[\text{Al}] = 0,05\%$:

$$2,6196 \cdot 10^{11} [\text{O}]^3 + 316,4557 [\text{O}] - 1 = 0. \quad (12)$$

Таблица 1

Значения $\lg K_{\text{CaO}}$ и e_{O}^{Ca} по данным работы [11]

Table 1. Values of $\lg K_{\text{CaO}}$ and e_{O}^{Ca} and according to [11]

Диапазон	$[\text{Ca}] + 2,51[\text{O}], \text{ppm}$	$\lg K_{\text{CaO}}$	e_{O}^{Ca}
I	<8	-10,3	-5000
II	от 8 до 30	-7,6	-600
III	> 30	-5,8	-60

Решением уравнения (12) в этом случае будет $[\text{O}] = 1,53 \text{ ppm}$. Подставив это значение в уравнение (9), найдем мольные доли компонентов шлака (включения): $x_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,9515$, $x_{\text{CaO}} = 0,0485$.

Зная ориентировочной состав включений и приняв коэффициенты активности $\gamma_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$, $\gamma_{(\text{CaO})}$ равными найденным масс-спектрометрическим методом в работе [13] для системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, найдем активности компонентов $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ и $a_{(\text{CaO})}$. Для состава $x_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{\text{max}} = 0,5$, $\gamma_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 0,63$, $\gamma_{(\text{CaO})} = 0,22$. Таким образом, активности компонентов шлака будут равны: $a_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 0,60$; $a_{(\text{CaO})} = 0,11$.

Активности элементов, растворенных в железе, найдем, используя параметры взаимодействия первого порядка при помощи уравнения

$$\log(f_i) = \sum_j e_i^j [j]. \quad (13)$$

Результаты расчета коэффициентов активности элементов в расплаве в первом приближении представлены в табл. 2.

Подставляя найденные коэффициенты активности в систему уравнений (9), получим уточненное содержание кислорода в стали и уточненный состав неметаллических включений, повторяя цикл расчета до тех пор, пока химический состав не перестанет существенно изменяться. Результаты проведенных расчетов для различных концентраций кальция представлены на рис. 4 и в табл. 4.

Целевым значением $[\text{Ca}]$ в металле будет интервал состава включений, получаемых при решении системы уравнений (9), соответствующий области существования жидкой фазы. Данный интервал выделен на рис. 4 серой областью при допущении, что коэффициенты активности компонентов включения неизменны в интервале составов существования жидкой фазы и соответствуют точки $x_{(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{\text{max}} = 0,5$. Учет изменения коэффициентов активности компонентов включений с изменением со-

Таблица 2

Параметры взаимодействия первого порядка $e_i^j \cdot 100$ [11, 14]

Table 2. First-order interaction parameters $e_i^j \cdot 100$ [11, 14]

$\begin{matrix} [i] \\ [j] \end{matrix}$	[C]	[Mn]	[P]	[S]	[Ti]	[Al]	[Ca]	[O]
[C]	14,25	-1,2	5,1	4,6	0	4,3	-9,7	-34
[Mn]	-7	0	-0,35	-4,8	0	0	0	-8,3
[P]	13	0	6,2	2,8	0	0	0	13
[S]	11	-2,6	29	-2,8	0	3,5	0	-27
[Ti]	0	0	0	-11	1,3	0	0	-180
[Al]	9,1	0	0	3	0	4,46	-4,7	-659,78
[Ca]	-34	0	0	0	0	-7,2	-0,2	-15 300
[O]	-45	-2,1	7	-13,3	-60	-390	-6000	-20,033

Таблица 3

Химический состав и вычисленные в первом приближении коэффициенты активности элементов в IF-стали

Table 3. Chemical composition and coefficients of elements activity in IF-steel calculated in a first approximation

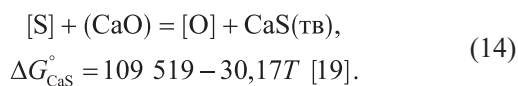
Элемент	[i], %	$\lg(f_i)$	f_i
[C]	0,00400	−0,002640	0,9939
[Mn]	0,50000	−0,000570	0,9987
[P]	0,01000	0,001300	1,0030
[S]	0,00500	−0,008090	0,9815
[Ti]	0,05000	−0,000180	0,9996
[Al]	0,05000	0,001708	1,0039
[Ca]	0,00050	−0,028480	0,9365
[O]	0,00015	−0,267300	0,5404

става жидкого включения будет рассмотрен в следующих публикациях.

Из полученных данных, представленных на рис. 4 и в табл. 4 видно, что для модифицирования НВ до жидкого состояния при $[Al] = 0,03\%$ необходимо поддерживать содержание кальция в металле на уровне 13 – 22 ppm, а при $[Al] = 0,05\%$ содержание кальция должно находиться в диапазоне 18 – 28 ppm. Таким образом, следует учитывать, что с повышением содержания алюминия в металле диапазон содержания кальция, равновесного с жидким составом включений, сдвигается в сторону повышенных содержаний кальция.

РАСЧЕТ ДОПУСТИМОГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В МЕТАЛЛЕ для модифицирования НВ

На рис. 4 обозначены границы содержания кальция в расплаве стали, равновесного с жидкой фазой включения алюмината кальция. Однако при проведении модифицирующей обработки реагентами, содержащими кальций, следует учитывать возможность образования сульфида CaS [15, 16]. Высокая активность CaO во включении обуславливает возможность протекания реакции между включением и серой, растворенной в расплаве стали [17, 18]:



Вследствие низкой растворимости (CaS) в системе Al_2O_3 –CaO–CaS (порядка 4 %), сульфид кальция может выделяться в виде самостоятельной фазы в форме твердой оболочки вокруг включений алюмината. При этом образованный слой CaS блокирует процесс модифицирования включения кальцием до жидкого состояния. Глобулярные оксисульфидные включения

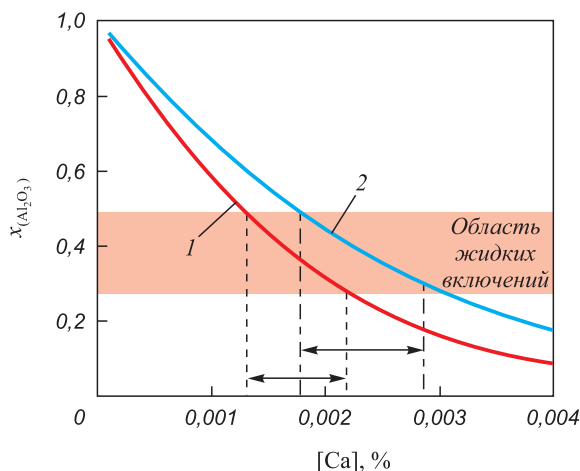


Рис. 4. Результаты расчета равновесного состава жидких включений системы Al_2O_3 –CaO при различных концентрациях кальция и алюминия в IF-стали для граничной точки $x_{(Al_2O_3)}^{max} = 0,5$ при $[Al]$, %: 1 – 0,03; 2 – 0,05

Fig. 4. Calculation results of the equilibrium composition of liquid inclusions of Al_2O_3 –CaO system at various concentrations of calcium and aluminum in IF-steel for the boundary point $x_{(Al_2O_3)}^{max} = 0,5$ at $[Al]$, %: 1 – 0.03; 2 – 0.05

практически не деформируются при прокатке, что вызывает напряжения и микро разрушения матрицы металла вокруг них. Наличие подобных включений приводит к снижению относительного удлинения, штампуемости, усталостных свойств, провоцирует зарождение процессов язвенной коррозии. При разливке такие включения интенсивно откладываются на стенках огнеупорной проводки, приводя к зарастанию разливочных отверстий. Таким образом, образование

Таблица 4

Равновесные составы включений Al_2O_3 – CaO и концентрации кислорода при различных содержаниях кальция и алюминия в металле

Table 4. Equilibrium compositions of Al_2O_3 – CaO inclusions and oxygen concentration at various contents of calcium and aluminum in the metal

[Al] = 0,03 %			[Al] = 0,05 %		
[Ca]	$x(Al_2O_3)$	[O]	[Ca]	$x(Al_2O_3)$	[O]
0,0001	0,952	2,685	0,0001	0,965	1,917
0,0005	0,775	2,506	0,0005	0,832	1,824
0,0010	0,586	2,280	0,0010	0,686	1,709
0,0015	0,434	2,065	0,0015	0,555	1,594
0,0020	0,316	1,858	0,0020	0,447	1,482
0,0025	0,228	1,665	0,0025	0,356	1,374
0,0030	0,164	1,483	0,0030	0,282	1,272
0,0035	0,120	1,341	0,0035	0,223	1,176
0,0040	0,090	1,210	0,0040	0,177	1,090

подобных включений недопустимо при производстве сверхнизкоуглеродистых сталей.

Для расчета равновесного с сульфидом кальция содержания серы в расплаве запишем уравнение для константы реакции (14):

$$K_{\text{CaS}} = \frac{a_{\text{O}}}{a_{(\text{CaO})} [\text{S}] f_{[\text{S}]}}. \quad (15)$$

Выразив из (15) концентрацию серы, получим

$$[\text{S}] = \frac{a_{\text{O}}}{a_{(\text{CaO})} K_{\text{CaS}} f_{[\text{S}]}}. \quad (16)$$

Численное значение константы равновесия реакции (16) найдем по формуле

$$\log K_{\text{CaS}} = -\frac{\Delta G_{\text{CaS}}^{\circ}}{2,3RT} = -1,48. \quad (17)$$

Активность кислорода примем из условия комплексного раскисления расплава алюминием и кальцием (см. табл. 4). Максимальная активность CaO в жидком алюминате кальция по данным [13] равна 0,39. Коэффициент активности серы в нулевом приближении примем равным единице. Получив ориентировочное содержание серы в расплаве, повторим расчет, уточнив коэффициент активности серы по формуле (13) и используя параметры взаимодействия, представленные в табл. 4. Полученные результаты показаны на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что для гарантированного отсутствия образования твердой оболочки из CaS на жидких включениях алюмината кальция при $[\text{Al}] = 0,03\%$

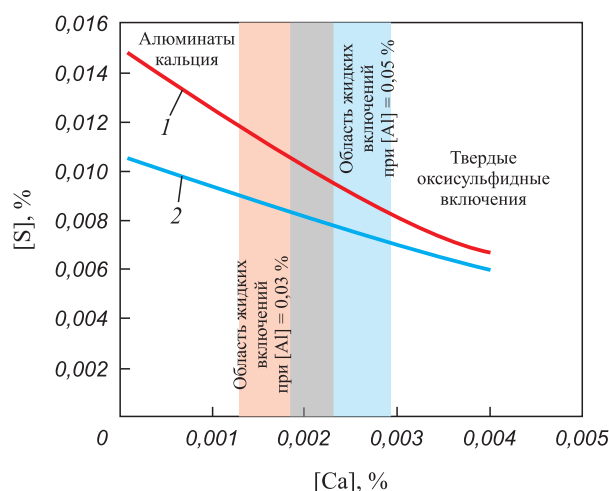


Рис. 5. Линии концентрации серы в металле, равновесной с твердым CaS и жидким алюминатом кальция с максимальной активностью CaO при $[\text{Al}]$, %:
1 – 0,03; 2 – 0,05

Fig. 5. Lines of sulfur concentration in metal in equilibrium with solid CaS and liquid calcium aluminate with maximum CaO activity at $[\text{Al}]$, %:
1 – 0,03; 2 – 0,05

концентрация серы в металле должна быть ниже 0,012 – 0,009 %. При $[\text{Al}] = 0,05\%$ допустимая концентрация серы снижается до 0,008 – 0,007 %.

УЧЕТ СОСТАВА ШЛАКА

Крайне важным фактором для успешного модифицирования НВ является состав шлака конца внепечной обработки. Повышенное содержание легковосстановимых алюминием и кальцием компонентов шлака, таких как (FeO), (MnO), (SiO_2), вызовет протекание конкурентных реакций в околошлаковой зоне, препятствующих реакции модифицирования неметаллических включений. Также этот фактор будет оказывать дестабилизирующее влияние на усвоение алюминия и кальция расплавом стали. Фактически, алюминий и кальций сначала будут восстанавливать перечисленные компоненты из шлака до равновесных содержаний. В силу специфики технологии производства и состава низкоуглеродистой стали для глубокой вытяжки, наибольшее значение имеет содержание в шлаке оксидов железа. Максимально допустимое количество оксидов железа в шлаке определено в работе [3] и составляет менее 1,5 %.

При таком содержании (FeO) шлак не только не будет оказывать отрицательного воздействия на процесс модифицирования, а напротив, сам может являться модификатором [20]. Для состоящего преимущественно из (Al_2O_3) и (CaO) шлака внепечной обработки низкоуглеродистой стали также справедлива реакция (2).

С жидким шлаком системы (Al_2O_3) – (CaO), как и с неметаллическим включением той же системы, расчет для которой был приведен выше, должно существовать в равновесии некоторое количество кальция. Даже если этот кальций не был введен в расплав в металлической форме, при достаточной активности CaO в шлаке, по реакции (2), в околошлаковой зоне будет создаваться повышенный градиент $[\text{Ca}]$ за счет частичного восстановления его из шлака в расплав стали. Попав в данную область, включения Al_2O_3 будут модифицироваться в сторону образования жидких включений (Al_2O_3) – (CaO). Данный механизм проиллюстрирован на рис. 6.

Методика расчета состава модифицирующего шлака аналогична методике расчета, представленной выше. Однако, если расчет концентрации кальция в металле, равновесного с жидкими включениями (Al_2O_3) – (CaO), вели, исходя из задачи получения жидких включений с минимальной активностью (CaO) с тем, чтобы не допустить образования на НВ твердой сульфидной составляющей, то для шлака целесообразен расчет состава с целью получения жидкофазного шлака с максимальной возможной активностью (CaO). Такой шлак обеспечит рафинирование расплава от неметаллических включений даже в отсутствии ввода кальция в расплав в металлической форме.

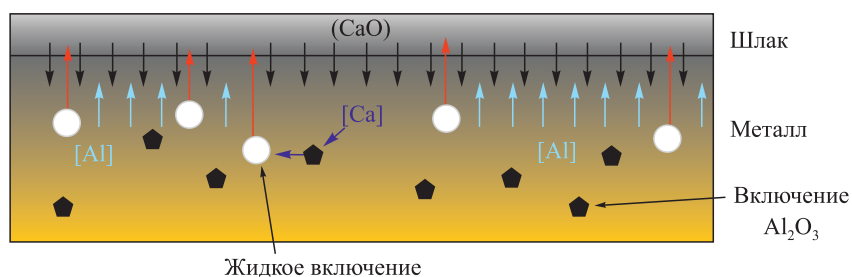


Рис. 6. Механизм модифицирования неметаллических включений шлаком на основе $(\text{Al}_2\text{O}_3) - (\text{CaO})$

Fig. 6. Mechanism of non-metallic inclusions modification by slag based on $(\text{Al}_2\text{O}_3) - (\text{CaO})$

На рис. 7 представлены экспериментальные данные [4] по отсортировке холоднокатаного проката IF-стали производства ПАО «Северсталь» по дефекту плена в зависимости от состава шлака. Из рис. 7, а видно, что минимальная отсортировка достигается в области соотношений $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$, соответствующей области жидкого шлакового расплава (см. рис. 3) с повышенной, относительно точки эвтектики, концентрацией (CaO) . На рис. 7, б представлены данные по отсортировке проката в целевом диапазоне составов $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1,2 - 1,4$ в зависимости от содержания (FeO) . Очевидно, что отсортировка проката по дефекту плена тем ниже, чем ниже содержание (FeO) . Полученные результаты свидетельствуют о возможности существенного снижения отсортировки проката по поверхностным дефектам, связанным с загрязненностью стали неметаллическими включениями, регулированием шлакового режима без обработки стали кальцийсодержащими материалами.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассчитанные данные по целевому содержанию кальция и серы в расплаве низкоуглеродистых сталей,

приведенные в данной работе, были использованы для корректировки технологии внепечной обработки IF сталей на ПАО «Северсталь». Совместно с мерами по обеспечению целевого состава шлака $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1,2 - 1,4$ и $(\text{FeO}) < 1,5\%$ и прочими мерами, направленными на стабилизацию усвоения кальция и улучшения условий рафинирования расплава стали от неметаллических включений, были опробованы рекомендации по обработке расплава стали кальцийсодержащими материалами. Ввод кальция осуществлялся трайб-аппаратом преимущественно в виде «феррокальция» с содержанием кальция 30 % или чистого кальция в расплав с содержанием серы менее 0,008 %. Целевое содержание кальция в расплаве по последней пробе с внепечной обработки составляло 15 – 25 ppm.

Плавки, выпущенные по предложенным технологическим рекомендациям, имели повышенную разливаемость. Типичные графики разливки сверхнизкоуглеродистой стали по базовой и предложенной технологии представлены на рис. 8. Видно, что амплитуда уровня штока промежуточного ковша и колебания уровня металла в кристаллизаторе на плавках с обработкой кальцийсодержащими материалами практически не изме-

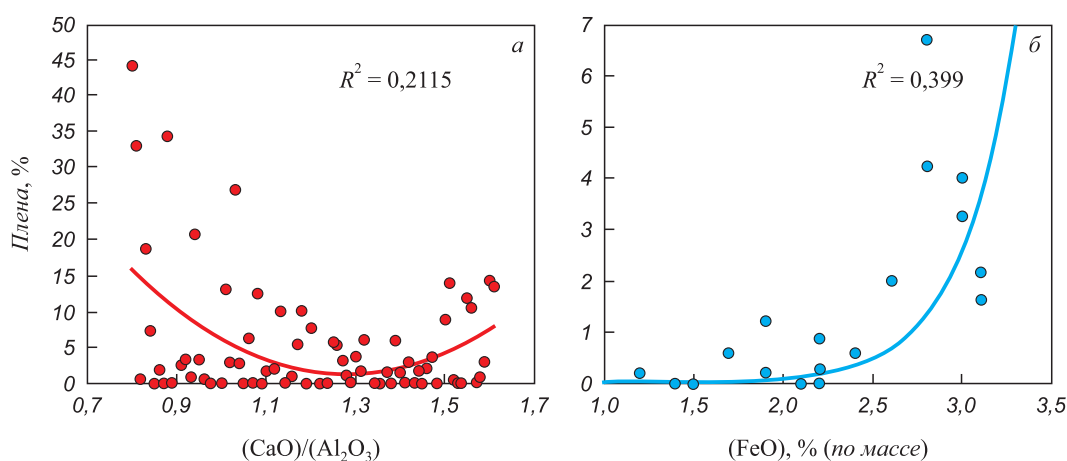


Рис. 7. Зависимость дефектности проката IF-стали по дефекту «плена» от:
а – $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$; б – содержания FeO в покровном шлаке перед отдачей плавки на установку непрерывной разливки стали при $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1,2 - 1,4$

Fig.7. Dependence of rolled IF-steel defectiveness according to the “sliver” defect on:
а – $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3)$, б – on FeO content in the coating slag before the melting on CCM at $(\text{CaO})/(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1,2 - 1,4$

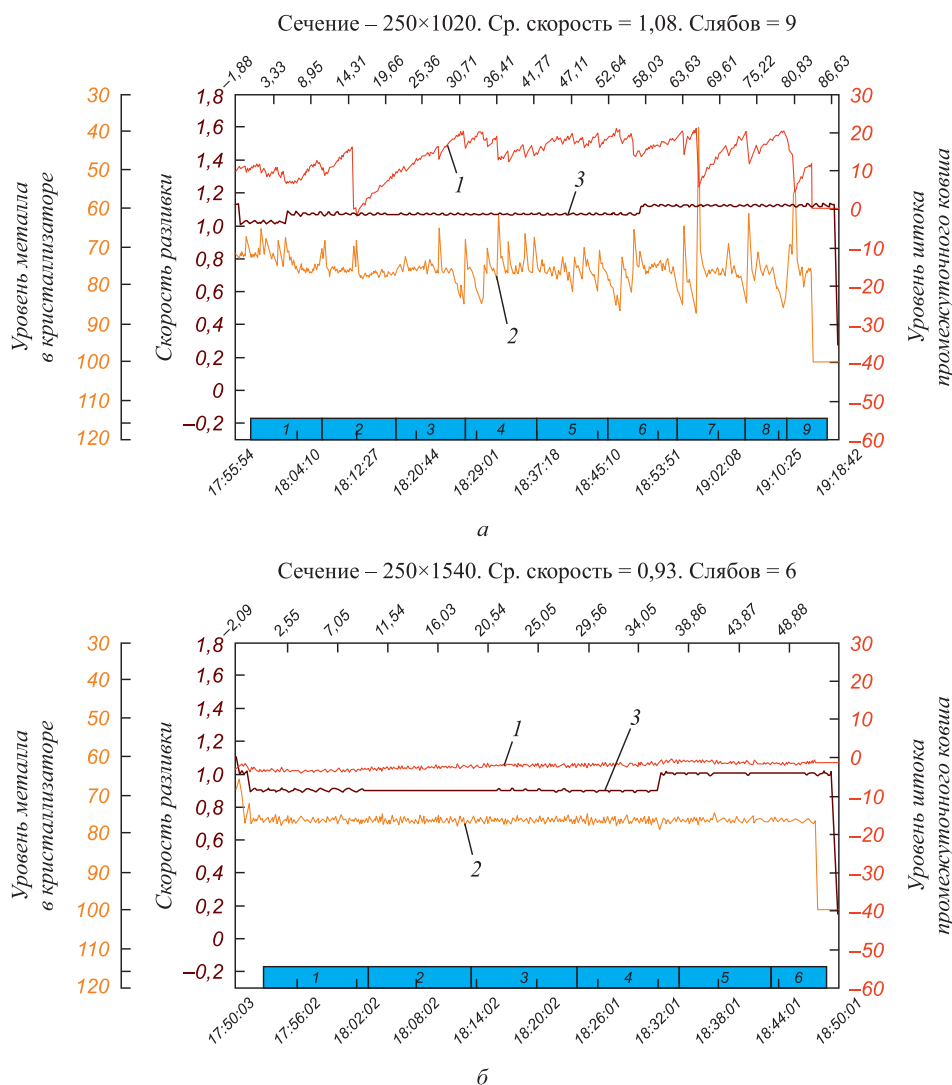


Рис. 8. Типичные графики разливки сверхнизкоуглеродистой стали. Конвертерное производство ПАО «Северсталь»: а – базовая технология; б – скорректированная технология; 1 – уровень штока промежуточного ковша; 2 – уровень металла в кристаллизаторе; 3 – скорость разливки

Fig. 8. Typical casting schedules for ultra-low carbon steel. Converter production of PJSC Severstal: а – basic technology; б – adjusted technology; 1 – level of the tundish rod; 2 – metal level in the mold; 3 – casting velocity

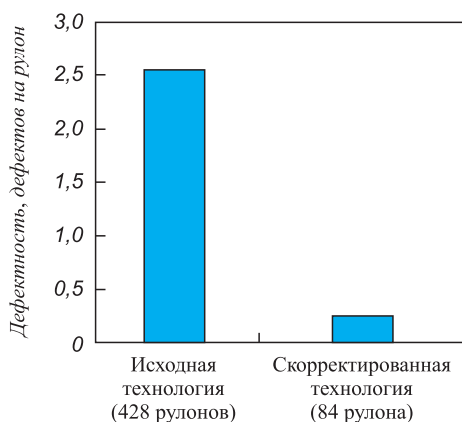


Рис. 9. Дефектность проката сверхнизкоуглеродистой стали по данным системы «Парситек»

Fig. 9. Defective rolled ultra-low carbon steel according to the Parsytec system

няются по ходу разливки, в отличие от металла плавков, произведенных по базовой технологии. Полученные результаты свидетельствуют о хорошей разливаемости металла и отсутствии зарастания погружных разливочных стаканов неметаллическими включениями.

Результаты по анализу дефектности поверхности 84 рулонов экспериментальных плавков по данным автоматической системы «Парситек» представлены на рис. 9. Видно, что дефектность поверхности рулонов экспериментальных плавков на порядок меньше плавков, выплавленных по базовой технологии.

Выводы

Включения на основе Al_2O_3 – основная причина отсортировки холоднокатаного проката сверхнизкоуглеродистых сталей по дефектам поверхности. Сопос-

тавление данных с двух различных российских предприятий показывает, что на долю подобных дефектов приходится порядка 70 % случаев отсортировки.

Модифицирование подобных включений кальцием до жидкого состояния – эффективный путь рафинирования стали, требующий особо тщательной подготовки расплава шлака и стали.

В работе представлен расчет целевого диапазона содержания кальция для обеспечения модифицирования включений на основе Al_2O_3 до жидкого состояния при различных концентрациях алюминия в расплаве стали.

Показана возможность образования тугоплавких сульфидных оболочек вокруг неметаллических включений. Рассчитаны предельные концентрации серы в расплаве стали в зависимости от содержания алюминия и кальция.

Показано, что высокое содержание оксидов железа в шлаке блокирует процесс модифицирования неметаллических включений. Определены состав шлака и максимально допустимое количество оксидов железа в нем, обеспечивающие модифицирующее воздействие шлака на неметаллические включения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Зайцев А.И., Родионова И.Г., Хорошилов А.Д. и др. Анализ природы возникновения поверхностных дефектов холоднокатаного проката из IF-сталей // *Электрометаллургия*. 2012. № 7. С. 36 – 40.
2. Алалыкин Н.В., Хорошилов А.Д. Совершенствование технологии выплавки и разлива IF-стали в условиях ПАО «ММК» // Сб. тр. XV Междунар. конгресса сталеплавателей. – Тула, 2018.
3. Зайцев А.И., Родионова И.Г., Хорошилов А.Д. и др. Оптимизация сквозной технологии получения непрерывнолитых заготовок из IF-сталей – эффективный путь повышения качества поверхности холоднокатаного проката // *Электрометаллургия*. 2012. № 10. С. 36 – 42.
4. Хорошилов А.Д., Зайцев А.И., Родионова И.Г. и др. Разработка эффективных способов снижения отсортировки по дефектам поверхности холоднокатаного проката из IF-сталей // *Черная металлургия*. Бюл. ин-та «Черметинформация». 2013. № 7. С. 38 – 41.
5. Riyahimalayeri K., Ölund P., Selleby M. Effect of vacuum degassing on non-metallic inclusions in an ASEA-SKF ladle furnace // *Ironmaking and Steelmaking*. 2013. Vol. 40. P. 470 – 477.
6. Lind M. Mechanism and kinetics of transformation of alumina inclusions in steel by calcium treatment: Doctoral Thesis. Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Engineering. – Helsinki, 2006. – 89 p.
7. Katsuhiro Sasi, Yoshimasa Mizukami. Mechanism of alumina adhesion to continuous caster nozzle with reoxidation of molten steel // *ISIJ International*. 2001. Vol. 41. No. 11. P. 1331 – 1339.
8. Шахпазов Е.Х., Зайцев А.И., Шапошников Н.Г. и др. К проблеме физико-химического прогнозирования типа неметаллических включений. Комплексное раскисление стали алюминием и кальцием // *Металлы*. 2006. № 2. С. 2 – 13.
9. Lifeng Zhang, Brian G. Thomas. Inclusion investigation during clean steel production at Baosteel // *ISS Tech 2003 (Conf. Proc.)*, Indianapolis, IN, USA, April. 27 – 30, 2003. ISS-AIME, Warrendale, PA, 2003. P. 141 – 156.
10. Holappa L., Hämäläinen M., Liukkonen M., Lind M. Thermodynamic examination on inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel // *Ironmaking and Steelmaking*. 2003. Vol. 30. No. 2. P. 111 – 115.
11. Takashi Kimura, Hideaki Suito. Calcium deoxidation equilibrium in liquid iron // *Metallurgical and Materials Transactions B*. Feb. 1994. Vol. 28B. P. 33 – 42.
12. Зайцев А.И., Могутнов Б.М., Шахпазов Е.Х. Физическая химия металлургических расплавов. – М.: Интерконтакт Наука, 2008. – 352 с.
13. Шорников С.И. Термодинамические свойства расплавов системы $CaO - Al_2O_3$ // *Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН»*. 2003. № 1(21). С. 1 – 3.
14. Григорян В.А., Стомахин А.Я., Уточкин Ю.И. и др. Физико-химические расчеты электросталеплавиловых процессов. – М.: МИСиС, 2007. – 318 с.
15. Yang Wen, Cao Jing, Wang Xin-hua. Investigation on non-metallic inclusions in LCAK steel produced by BOF-LF-FTSC production route // *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2011. Vol. 18. No. 9. P. 6 – 12.
16. Ye Guo-zhu, Par Jonsson, Thore Lund. Thermodynamics and kinetics of the modification of Al_2O_3 inclusions // *ISIJ Int*. 1996. Vol. 36 (Supplement). P. 105.
17. Nita P.S., Butnariu I., Constantin N. The efficiency at industrial scale of a thermodynamic model for desulphurization of aluminium killed steels using slags in the system $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ // *Revista de Metalurgia*. 2010. Vol. 46. No. 1. P. 5 – 14.
18. Story S.R., Piccone T.J., Fruehan R.J., Potter M. Inclusion analysis to predict casting behavior // *ISS Tech. 2003 Conference*, ISS of AIME, Indianapolis, USA.
19. Tundish technology for clean steel production // *World Scientific Publishing*. Available at URL: <http://www.worldscibooks.com/engineering/6426.html>, 2007.
20. Björklund J. A study of slag-steel-inclusion interaction during ladle treatment. Licentiate thesis. School of Industrial Engineering and Management Division of Applied Process Metallurgy Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden, 2006. – 28 p.

Поступила в редакцию 24 сентября 2019 г.

После доработки 30 сентября 2019 г.

Принята к публикации 16 октября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 11, pp. 860–869.

THERMODYNAMIC FEATURES OF THE MODIFICATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS BY CALCIUM IN LOW-CARBON STEELS DEOXIDIZED BY ALUMINUM

A.D. Khoroshilov¹, K.V. Grigorovich^{2,3}

¹JSC “MVT INZhINIRING”, Moscow, Russia

²National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS), Moscow, Russia

³Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

Abstract. Low-carbon steels deoxidized by aluminum are the main group of structural steels produced in Russia and all over the world. These steels work in key sectors of the economy – construction, automotive, mining and transportation of minerals, etc. The deoxidation of steel melt by aluminum leads to the formation of non-metallic inclusions, which can significantly affect quality of rolled products and reduce the manufacturability of production due to overgrowth of submerged

nozzles during continuous casting. So, *ceteris paribus*, only due to contamination of steel with non-metallic inclusions, the following differences in technical and economic indicators can be observed: sorting by surface defects, reduced yield of cast slabs, increased corrosion wear rate, sorting by ultrasonic inspection defects, etc. Due to the particular shape, size and state of aggregation, non-metallic inclusions based on aluminum deoxidation products are difficult to remove from the steel melt. An effective way to reduce steel pollution by similar inclusions is modifying their composition to a liquid state of aggregation with calcium, which requires careful preparation of the molten slag and metal. The article describes in detail the main thermodynamic features of this process. On the example of IF-steel, we present calculation of the target range of calcium content to ensure the inclusion modification to a liquid state depending on aluminum concentration in the steel melt. The limiting sulfur concentrations in the metal melt are determined depending on aluminum and calcium contents, which ensure prevention of the formation of refractory sulfide shells on oxide non-metallic inclusions.

Keywords: non-metallic inclusions, low-carbon steels, IF-steels, surface defects, calcium modification, slag modification, sliver defect.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-11-860-869

REFERENCES

1. Zaitsev A.I., Rodionova I.G., Khoroshilov A.D., Mezin F.I., Semernin G.V., Mishnev P.A., Zhironkin M.V., Bikin K.B. Analysis of surface defects occurrence in cold-rolled products from IF-steels. *Elektrometallurgiya*. 2012, no. 7, pp. 36–40. (In Russ.).
2. Alalykin N.V., Khoroshilov A.D. Improving the technology of melting and casting of IF-steel in the conditions of PJSC MMK. In: *XV Mezhdunarodnyi kongress staleplavil'shchikov, Tula*, 2018. (In Russ.).
3. Zaitsev A.I., Rodionova I.G., Khoroshilov A.D., Mezin F.I., Semernin G.V., Mishnev P.A., Zhironkin M.V., Bikin K.B. Optimization of end-to-end technology for producing continuously cast billets from IF-steels as an effective way to improve the surface quality of cold-rolled products. *Elektrometallurgiya*. 2012, no. 10, pp. 36–42. (In Russ.).
4. Khoroshilov A.D., Zaitsev A.I., Rodionova I.G., Yaburov S.I., Mezin F.I., Semernin G.V., Kazankov A.Yu. Development of effective ways to reduce the sorting by surface defects of cold-rolled products from IF-steels. *Chernaya metallurgiya. Byul. in-ta "Chermetinformatsiya"*. 2013, no. 7, pp. 38–41. (In Russ.).
5. Riyahimalayeri K., Ölund P., Selleby M. Effect of vacuum degassing on non-metallic inclusions in an ASEA-SKF ladle furnace. *Ironmaking and Steelmaking*. 2013, vol. 40, pp. 470–477.
6. Lind M. *Mechanism and kinetics of transformation of alumina inclusions in steel by calcium treatment: Doctoral Thesis*. Helsinki: Helsinki University of Technology Publications in Materials Science and Engineering 2006, 89 p.
7. Katsuhiro Sasi, Yoshimasa Mizukami. Mechanism of alumina adhesion to continuous caster nozzle with reoxidation of molten steel. *ISIJ International*. 2001, vol. 41, no. 11, pp. 1331–1339.
8. Shakhpazov E.Kh., Zaitsev A.I., Shaposhnikov N.G., Rodionova I.G., Rybkin N.A. Physicochemical prediction of the types of nonmetallic inclusions: Complex deoxidation of steel with aluminum and calcium. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006, vol. 2006, no. 2, pp. 99–107.
9. Lifeng Zhang, Brian G. Thomas. Inclusion investigation during clean steel production at Baosteel. *ISS Tech. 2003 (Conf. Proc.)*, Indianapolis, IN, USA, April 27–30, 2003. ISS-AIME, Warrendale, PA, 2003, pp. 141–156.
10. Holappa L., Hämäläinen M., Liukkonen M., Lind M. Thermodynamic examination on inclusion modification and precipitation from calcium treatment to solidified steel. *Ironmaking and Steelmaking*. 2003, vol. 30, no. 2, pp. 111–115.
11. Takashi Kimura, Hideaki Suito. Calcium Deoxidation Equilibrium in Liquid Iron. *Metallurgical and Materials Transactions B*. Feb. 1994, vol. 28B, pp. 33–42.
12. Zaitsev A.I., Mogutnov B.M., Shakhpazov E.Kh. *Fizicheskaya khimiya metallurgicheskikh rasplavov* [Physical chemistry of metallurgical melts]. Moscow: Interkontakt Nauka, 2008, 352 p. (In Russ.).
13. Shornikov S.I. Thermodynamic properties of the melts of CaO–Al₂O₃ system. *Elektronnyi nauchno-informatsionnyi zhurnal "Vestnik Otdeleniya nauk o Zemle RAN"*. 2003, no. 1(21), pp. 1–3.
14. Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Utochkin Yu.I., Ponomarenko A.G., Belyanchikov L.N., Kotelnikov G.I., Ostrovskii O.I. *Fiziko-khimicheskie raschety elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Physicochemical calculations of steelmaking processes]. Moscow: MISiS, 2007, 318 p. (In Russ.).
15. Yang Wen', CAO Jing', Wang Xin-hua, Investigation on non-metallic inclusions in LCAK steel produced by BOF-LF-FTSC production route. *Journal of Iron and Steel Research, International*. 2011, vol. 18, no. 9, pp. 6–12.
16. Ye Guo-zhu, Par Jonsson, Thore Lund. Thermodynamics and kinetics of the modification of Al₂O₃ inclusions. *ISIJ Int*. 1996, no. 36 (Supplement), pp. 105.
17. Nita P.S., Butnariu I., Constantin N. The efficiency at industrial scale of a thermodynamic model for desulphurization of aluminium killed steels using slags in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂. *Revista de Metalurgia*. 2010, vol. 46, no. 1, pp. 5–14.
18. Story S.R., Piccone T.J., Fruehan R.J., Potter M. Inclusion analysis to predict casting behavior. *ISSTech 2003 Conference, ISS of AIME, Indianapolis, USA*.
19. Tundish technology for clean steel production. *World Scientific Publishing*. Available at URL: <http://www.worldscibooks.com/engineering/6426.html>, 2007.
20. Björklund J. *A study of slag-steel-inclusion interaction during ladle treatment. Licentiate thesis*. School of Industrial Engineering and Management Division of Applied Process Metallurgy Royal Institute of Technology. Stockholm, Sweden, 2006, 28 p.

Information about the authors:

A.D. Khoroshilov, General Director (khoroshilovad@gmail.com)
K.V. Grigorovich, Corresponding Member of Russian Academy of Sciences, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection, Head of the Laboratory

Received September 24, 2019

Revised September 30, 2019

Accepted October 16, 2019