

МЕТАЛУРГІЯ

УДК 669.097.243.2

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.6.1/28>

Єфімова В.Г.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Юсіна Г.Л.

Товариство з обмеженою відповідальністю «Технічний університет
«Метінвест Політехніка»

Смірнов Ю.О.

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів
Національної академії наук України

Пилипенко Т.М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ВСТАНОВЛЕННЯ ХІМІЧНОГО МЕХАНІЗМУ МОДИФІКАЦІЇ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ В РОЗПЛАВІ СТАЛІ АНАЛІТИЧНИМИ МЕТОДАМИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У цьому дослідженні показано, що сталі, які були розкислені алюмінієм та містять у своєму складі розчинену сірку, під час обробки кальцієм утворюють твердий сульфід кальцію, при цьому СаО буде присутній у вигляді алюмінатів кальцію, з відповідною зміною складу в залежності від температури.

З'ясовано, що для кожної стадії реакцій перетворення алюмінатів кальцію рівноважні концентрації продуктів реакції будуть мати сталі значення за умови сталості коефіцієнтів активності сірки та алюмінію відповідно.

В дослідженні наведено зміну рівноважних продуктів реакції в результаті перебігу хімічного процесу та встановлено, що на останніх стадіях процесу підвищується активність СаО та знижується активність Al₂O₃.

В процесі досліджень було встановлено кінетичну модель перебігу гетерогенного процесу модифікування розплаву сталі кальцієм.

У наших дослідженнях встановлено, що механізм розчинення кальцію у рідкій сталі проходить крізь утворення проміжної сполуки. Визначено оптимальну концентрацію кальцію у межах 1 ppm, що буде інгібітором процесу утворення CaS-Al₂O₃.

Показано, що лімітуючою стадією процесу буде транспортування Al та S від включень у об'єм рідкої сталі.

В роботі показано, що для підтвердження аналітичного аналізу та перевірки стадії, що лімітує процес, а саме реакція CaS-Al₂O₃, за рахунок розчиненого Ca у якості проміжної сполуки, полягає у розрахунку швидкості перетворення включень.

Наведено, що концентрації розчинених алюмінію та сірки, що перебувають у рівновазі з включенням дуже малі, а загальний час, що необхідний для модифікації включень, на багато разів перевищував рівноважні концентрації. Для врахування цих умов нами було створено кінетичну модель для оцінки часу, що дозволила визначити стадію, що лімітує швидкість загального процесу модифікування включень.

В результаті проведених лабораторних досліджень та промислових випробувань встановлено механізм модифікації включень глинозему шляхом вивчення еволюції включень після обробки кальцієм для плавок з різним вмістом сірки.

Показано, що розплав, який містить 40 ppm сірки та більше, утворює перехідну речовину CaS, що витрачається з часом та викликає модифікацію включень глинозема.

З'ясовано, що підвищений вміст сірки у діапазоні 40–100 ppm чинить невеликий вплив на модифікацію глинозема.

Промислові випробування показали довели, що розплави сталі з низьким вмістом сірки (7 ppm) сприяє утворенню перехідних фаз, які модифікують тверді включення глинозему. утворюються невеликі включення CaO після обробки кальцієм, за яким утворюються перехідні фази, що реагують з глиноземом.

Встановлено, що найкращі результати модифікування твердих включень глиноземом спостерігаються при невеликому вмісті сірки.

Ключові слова: модифікація, неметалеві включення, термодинамічні розрахунки, гетерогенний процес, рівноважний стан, дифузія.

Постановка проблеми. Відомо, що обробка кальцієм часто застосовується при виробництві сталей, що розкислені алюмінієм. Кальцій вводиться у рідку сталь для перетворення включень глинозема у рідкі чи частково рідкі алюмінати кальцію. Застосування цього методу дозволяє уникнути заростання сталерозливного стакану під час безперервного розливання. Цей метод є дуже ефективним та поширеним в процесі модифікації включень, а саме їх переведення у рідкий стан. При цьому на сьогоднішній день недостатньо вивчена кінетика процесу модифікування, а саме невідомо, яка стадія визначає швидкість загального процесу.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що тверді включення великих розмірів Al_2O_3 впливають на вихід та експлуатаційні характеристики сталі. Отже для модифікації цих включень використовують кальцій, який покращує експлуатаційні характеристики готової продукції [1]. При цьому твердий глинозем перетворюється у алюмінати кальцію, які у розплаві сталі перебувають у рідкому стані [1, 2].

Вивченню кінетики модифікування включень у розплаві сталі присвячено багато досліджень [1-4].

Так у роботах [3-6] було досліджено кінетику модифікації з метою встановлення точної кількості додавання кальцію та механізму модифікації. Авторами цих робіт було встановлено кінетичну модель для оксидів та сульфідів в процесі обробки кальцієм. Ця модель була основана на тому, що швидкість внутрішньої дифузії включень дуже висока, а відповідно, це свідчить про перебіг процесу у кінетичній області.

У роботах [7, 8] було встановлено, що процес утворення рідких включень в процесі модифікації Al_2O_3 є реакцією першого порядку.

Дослідження [9, 10] свідчать, що модифікація включень, які були оброблені кальцієм, покращується за рахунок скорочення часу реакції після обробки. В цих дослідженнях встановлено, що стадія, яка визначає швидкість загального процесу є хімічною реакцією між глиноземом та рідким алюмінатом кальцію.

В роботі [11] показано, що кінетична модель модифікації включень, враховує відновлення кальцію у шлаковій фазі, швидкість розчинення кальцію у сталі, масоперенос у прикордонному шарі та дифузії розчиненої речовини у шарі продукту.

Отже, як впливає з огляду літературних джерел, кінетична модель модифікації неметалевих включень носить суперечливий характер і потребує додаткових досліджень, а саме, встановлення області перебігу процесу модифікування та його часу.

Постановка завдання. Метою даного дослідження було встановлення механізму модифікації неметалевих включень у розплаві сталі при додаванні кальцію.

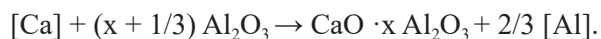
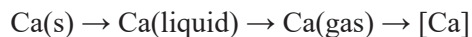
Реалізація поставленої мети здійснювалась шляхом вирішення наступних завдань:

- проведення лабораторних плавок з додаванням кальцію у якості модифікатору;
- підтвердження даних лабораторних досліджень промисловими експериментами;
- аналітичне дослідження отриманих зразків металу з використанням металографічних методів.

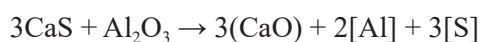
Виклад основного матеріалу досліджень. Відомо, що виробництво чистої сталі включає контроль, усунення чи модифікацію неметалевих включень. У сталях, що були розкислені алюмінієм основним типом неметалевих включень є глинозем (Al_2O_3). Для модифікації неметалевих включень використовують обробку кальцієм, в результаті чого утворюються включення алюмі-

нію утворюють алюмінати кальцію, які можуть повністю або частково бути у рідкому стані в залежності від вмісту CaO.

Після додавання кальцію у розплаві сталі з твердими неметалевими включеннями Al_2O_3 відбуваються наступні хімічні процеси:



Дані робіт [.....] свідчать, що при додаванні кальцію утворюється проміжна сполука CaS у якості проміжної фази, яка реагує з глиноземом у відповідності хімічної реакції:



Завдяки тому, що утворюється перехідна фаза CaS, сірка у сталі може сприяти модифікації шляхом захоплення кальцію, який потім далі реагує з Al_2O_3 . За даними роботи [.....] при вмісті загального кисню 20 ppm у сталі (в основному у формі глинозема $[Al_2O_3]$) мінімальна кількість кальцію, що необхідна для перетворення включень глинозема у рідкі алюмінати кальцію буде становити наближено 13 ppm, що відповідає мінімуму 10 ppm S, яке необхідне для захоплення кальцію, який було додано. При цьому, в сталі, яка містить менш 10 ppm S модифікація включень буде перебігати за іншим механізмом.

Отже метою нашої роботи була перевірка утворення та ролі перехідного сульфідів кальцію шляхом аналізу зміни розміру, форми і складу включень після обробки кальцієм.

В наших дослідженнях ми використовували сталь, що була розкислена алюмінієм з вмістом сірки від 7 ppm до 100 ppm.

Нами було враховано, що утворення сульфідів кальцію може відбуватися декількома шляхами:

1) утворення стабільного CaS в розплаві сталі, що має великий вміст сірки та модифікована надмірною кількістю кальцію;

2) утворення кільця CaS навколо модифікованого алюмінату кальцію в процесі твердіння;

3) перехідне утворення CaS у контакті з немодифікованими включеннями.

В наших дослідженнях ми розглядали включення, що утворюються за механізмом 2 та 3. Включення цих типів легко було ідентифікувати.

Далі нами було проаналізовано лабораторні розплави та промислові плавки зразків, які були відібрані після розкислення алюмінієм в різний час після обробки кальцієм.

Зразки було проаналізовано на електронному мікроскопі для визначення форми, розміру та складу включень.

Для наших дослідів було використано розплав електролітичного заліза з діаметром шматків 12 мм, що було розкислене алюмінієм 99,99% чистоти з розміром частинок 5 мм. Обробку кальцієм проводили порошком дисиліду кальцію ($CaSi_2$). Плавку заліза проводили у тиглі, що виконаний з чистого MgO. Для перевірки впливу сірки в розплаві на степінь модифікування оксидних включень було використано сульфід заліза II (FeS) чистотою 99,99%.

Для експерименту було використано вакуумна індукційна піч. Зразки рідкої сталі відбирали після розкислення (через 2 хвилини після додавання алюмінію) та різний час (через 2 хвилини та 4 хвилини) після обробки кальцієм.

Дані лабораторних досліджень наведено у Таблиці 1. Усереднений склад включень, що було отримано за допомогою електронного мікроскопу являють собою суміші компонентів Al_2O_3 , CaO и CaS. Вміст магнію в цих включеннях був на рівні до 2%. У більшості випадків включення показали максимальний вміст сірки після обробки кальцієм, при цьому вміст включень зменшувався з часом. В більшості випадків включення містять максимальний вміст сірки після обробки кальцієм, при цьому її вміст зменшується з часом.

Як свідчать дані Таблиці 1, в більшості своїх випадків включення показали максимальний вміст сірки після обробки кальцієм, при цьому вміст сірки у включеннях зменшується з часом.

Далі нами були проведені промислові випробування та відібрані проби металу з сталювша та кристалізатора та досліджені металографічними методами.

Промислові зразки відбирали у різні моменти часу промислових плавок (до обробки кальцієм, одразу після обробки кальцієм та через тривалий час після обробки кальцієм). Після цього було проведено дослідження на присутність проміжних продуктів реакції.

Склад включень у промислових зразках складався з глинозема, до обробки кальцієм, іноді виявлялись кальцій, сірка. Після обробки кальцієм спостерігалось утворення проміжних продуктів таких як CaS у присутності немодифікованого глинозема, рис. 1. Рідкі алюмінати кальцію (модифіковані включення) спостерігалися у зразках після обробки кальцієм, рис. 2.

Середній склад включень і загальна площа виявлених включень у зразках, відібраних у різні періоди після обробки кальцієм

Хімічний склад зразка, ppm	Зразки, що досліджувались	Співвідношення складу включень			Частка площі включень, ppm
		Al, %	S, %	Ca, %	
Al – 1000 Ca – 29 O – 30 A S – 7	0,5 хв., після Ca	36	1	63	40
	2 хв., після Ca	12	14	74	50
	4 хв., після Ca	32	8	60	160
Al – 700 Ca – 21 B O – 43 S – 40	0,5 хв., після Ca	48	20	32	20
	2 хв., після Ca	52	18	30	120
Al – 700 Ca – 20 B O – 45 S – 45	до введення Ca	100	0	0	40
	2 хв., після Ca	57	17	26	75
	4 хв., після Ca	68	7	25	125
Al – 700 Ca – 21 O – 43 Г S – 40	до Ca	100	0	0	160
	2 хв., після Ca	63	14	23	90
	4 хв., після Ca	75	4	21	220

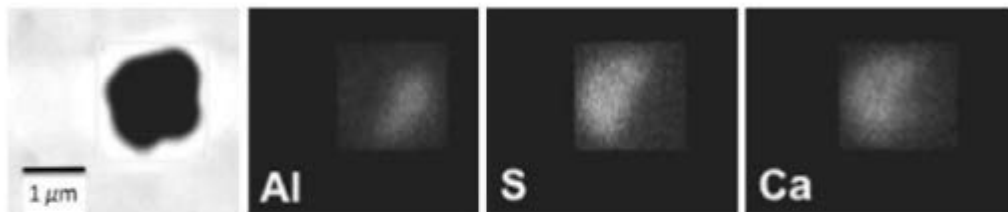


Рис. 1. Перехідний стан у промисловому зразку: CaS у контакті з глиноземом (зразок, який було взято одразу після обробки кальцієм – ковшова проба)

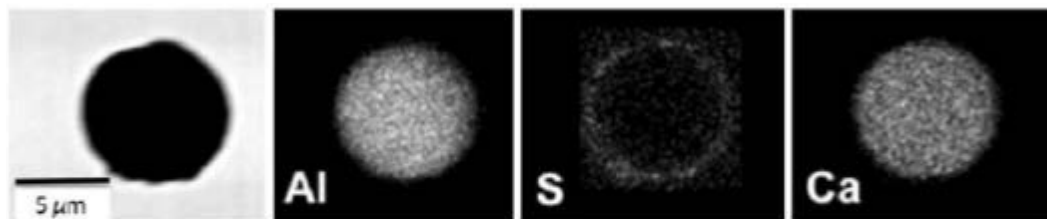


Рис. 2. Повністю модифікований алюмінат кальцію (рідкий за температури лиття) у промисловому зразку. Зразок було відібрано через тривалий час після обробки кальцієм

Розподіл складу включень аналогічно показує зсув у складі включень від комбінації з немодифікованим глиноземом у ковші одразу після обробки кальцієм до гарно модифікованих алюмінатів кальцію, які містять менше сірки.

Отже результати наших досліджень вказують на істотну різницю в механізмі модифікації сталей з низьким та високим вмістом сірки. Базуючись на результатах наших досліджень, цю різницю можна визначити наступним чином:

1. В сталях з низьким вмістом сірки основним продуктом реакції кальцію, після його введення

у розплав є CaO, тоді як основним продуктом є CaS у сталях з високим вмістом сірки; в цілому, CaO не спостерігається як продукт реакції в сталях з високим вмістом сірки.

2. В зразках, які було відібрано з сталей з високим вмістом сірки одразу після введення кальцію, CaS практично весь був зв'язаний з включеннями оксиду алюмінію, що дає змогу стверджувати, що поверхня поділу фаз оксид алюмінію – розплав сталі є місцем утворення нової фази CaS.

3. Частинки CaO, що утворюються в сталі з низьким вмістом сірки, не утворюються на

включеннях оксиду алюмінію, оскільки частинки, що були знайдені під мікроскопом, не пов'язані з глиноземом.

4. Зміни з часом в складі включень сталей з більш високим вмістом сірки відповідають реакції CaS з глиноземом з утворенням алюмінатів кальцію.

5. Для сталей з низьким вмістом сірки модифікація може відбуватися шляхом прямої реакції між CaO та Al_2O_3 , що свідчить, що реакція обмежена міжфазною реакцією між глиноземом та рідким алюмінатом кальцію. Швидкість, з якою витрачається глинозем, становить наближено 20 ммоль/с.

Висновки і пропозиції. В результаті проведеної роботи було встановлено механізм модифікації включень глинозему шляхом вивчення еволюції включень після обробки кальцієм для плавки з різним вмістом сірки.

Плавки, які містять 40 ppm сірки та більше, показали утворення перехідного CaS, що витрачається з часом, що викликає модифікацію включень глинозема. Підвищений вміст сірки у діапазоні 40–100 ppm чинить невеликий вплив на модифікацію глинозема.

Промислові випробування показали подібні результати. У лабораторних плавках з низьким вмістом сірки (7 ppm) утворюються невеликі включення CaO після обробки кальцієм, за яким утворюються перехідні фази, що реагують з глиноземом.

Наші дослідження показали, що процес модифікації спостерігається краще при невеликому вмісті сірки.

Наступним етапом наших досліджень буде встановлення оптимальної концентрації сірки для модифікації включень глинозема.

Список літератури:

1. Xi Z., Li C., Wang L. A kinetic model for the modification of Al_2O_3 inclusions during calcium treatment in high-carbon hard wire steel. *Materials*. 2021. Vol. 14(5), Pp. 2–16.
2. Li X.D., Deng S., Yang Y.B. Production practice of plasticity control of inclusions in CaO– Al_2O_3 – SiO_2 system of SWRH82B hard wire steel. *Metall.China*. 2018. Vol. 28, Pp. 61–66.
3. Tanaka Y., Pahlevani F., Kitamura S.-Y., Privat K., Sahajwalla V., Behaviour of Sulphide and Non-alumina-Based Oxide Inclusions in Ca-Treated High-Carbon Steel. *Metallurgical and Materials Transaction A*. 2020. Vol 51, Pp. 1384–1394.
4. Handoko W., Anurag A., Pahlevani F. Effect of selective-precipitations process on the corrosion resistance and hardness of dual-phase high-carbon steel. *Scientific reports*. 2019. Vol. 9, Pp. 1–16.
5. Wang G.D., Lv Y.W., Research on inclusion control and rolling process optimization of 82B hard wire steel. *Metall. China*. 2012. Vol. 22. Pp. 15–17.
6. Jiang Z., Tieu A., Zhang X., Lu C., Sun W. Finite element simulation of cold rolling of thin strip. *Journal of Materials Processing Technology*. 2003. Vol. 140. Pp. 542–547.
7. Abraham S., Bodnar R., Raines J. Inclusion engineering and metallurgy of calcium treatment. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2018. Vol. 1, Pp.1243–1257.
8. Verma N., Pistorius P.C., Fruehan R.J., Potter M., Lind M., Story S. Transient Inclusion Evolution During Modification of Alumina Inclusions by Calcium in Liquid Steel: Part I. Background, Experimental Techniques and Analysis Methods. *Metallurgical and Materials Transaction B*. 2011. Vol. 42. Pp. 711–719.
9. Yang G.W., Wang X.H., Huang F.X. Influence of Calcium Addition on Inclusions in LCAK Steel with Ultralow Sulfur Content. *Metallurgical and Materials Transaction B*. 2015. Vol. 46, Pp. 145–154.
10. Zhang L., Liu Y., Zhang Y. Transient Evolution of Nonmetallic Inclusions During Calcium Treatment of Molten Steel. *Metallurgical and Materials Transaction B*. 2018. Vol. 49, Pp. 1–19.
11. Sa'nchez G., Hidalgo C., Donoso P. Kinetic studies of calcium-Induced calcium release in cardiac sarcoplasmic reticulum vesicles. *Biophysical Journal*. 2003. Vol. 84. Pp. 2319–2330.

Yefimova V.G., Yusina G.L., Smirnov Yu.O., Pilipenko T.M. ESTABLISHMENT OF THE CHEMICAL MECHANISM OF MODIFICATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN MOLTEN STEEL USING ANALYTICAL RESEARCH METHODS

This study shows that steels that have been deoxidized with aluminum and contain dissolved sulfur in their composition form solid calcium sulfide during calcium treatment, while CaO will be present in the form of calcium aluminates, with a corresponding change in composition depending on the temperature.

It was found that for each stage of the reactions of calcium aluminate conversion, the equilibrium concentrations of the reaction products will have a constant value provided that the activity coefficients of sulfur and aluminum are constant, respectively.

The study shows a change in the equilibrium reaction products as a result of the course of the chemical process and it was established that at the last stages of the process the activity of CaO increases and the activity of Al_2O_3 decreases.

In the course of the research, a kinetic model of the course of the heterogeneous process of modifying the steel melt with calcium was established.

In our studies, it was established that the mechanism of calcium dissolution in liquid steel goes through the formation of an intermediate compound. The optimal calcium concentration within 1 ppm was determined, which will be an inhibitor of the process of CaS- Al_2O_3 formation.

The work shows that to confirm the analytical analysis and verify the limiting stage of the process, namely the CaS- Al_2O_3 reaction, due to dissolved Ca as an intermediate compound, it is necessary to calculate the rate of transformation of inclusions.

It is shown that the concentrations of dissolved aluminum and sulfur, which are in equilibrium with the inclusion, are very small, and the total time required for the modification of inclusions, many times exceeded the equilibrium concentrations. To take into account these conditions, we created a kinetic model for estimating time, which allowed us to determine the rate-limiting stage of the overall process of modifying inclusions.

It was found that an increased sulfur content in the range of 40–100 ppm has a small effect on the modification of alumina.

Industrial tests have shown that steel melts with a low sulfur content (7 ppm) contribute to the formation of transitional phases that modify solid alumina inclusions. small CaO inclusions are formed after treatment with calcium, after which transitional phases are formed that react with alumina.

It was found that the best results in the modification of solid alumina inclusions are observed with a small sulfur content.

Key words: *modification, non-metallic inclusions, thermodynamic calculations, heterogeneous process, equilibrium state, diffusion.*