

Єфімова В.Г.

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

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»

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО МЕХАНІЗМУ РОЗЧИНЕННЯ ЧАСТИНОК НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ У РАФІНУВАЛЬНОМУ ШЛАКУ ПРОМІЖНОГО КОВША

У цьому дослідженні показано, що важливе значення набуває вміст неметалевих включень на останньому етапі виробництва сталі у проміжному ковші. Доведено, що утворення неметалевих включень відбувається на всіх етапах розливання сталі у проміжному ковші.

Визначено, що одним з найкращих методів видалення неметалевих включень є розчинення їх у шлаковій фазі.

У даній роботі встановлено фізико-хімічний механізм розчинення частинок Al_2O_3 у рафінувальному шлаку проміжного ковша, який складається з трьох стадій, а саме транспортування неметалевих включень до межі поділу розплав сталі шлак, відокремлення неметалевого включення від розплаву сталі та подолання поверхневого натягу шлакової фази та розчинення у ній.

В роботі доведено, що найменш вивченою стадією є друга стадія.

З використанням термодинамічних залежностей визначено, що відокремлення неметалевих включень від межі поділу фаз розплав сталі – шлак супроводжується зниженням вільної енергії системи.

Встановлено, що розчинення неметалевих включень у шлаковій фазі відбувається у дифузійній області і контролюється законами дифузії.

Для вивчення механізму розчинення неметалевих включень у шлаковій фазі у роботі було проведено експерименти по розчиненню частинок Al_2O_3 у шлаку промислового складу в діапазоні температур 1500–1600°C.

В дослідженнях показано, що висока в'язкість шлаку обмежує дифузійну частинку Al_2O_3 особливо при високих температурах. Доведено, що утворення зони розчинення навколо частинки неметалевого включення в умовах природної конвекції обмежує швидкість розчинення.

Встановлено, що утворення продуктів реакції розчинення Al_2O_3 таких як $CaAl_4O_7$ (CA_2) і $CaAl_2O_4$ (CA) є непрямим процесом розчинення, а відбувається на межі поділу фаз Al_2O_3 – шлак.

Показано, що цей процес має незначний вплив на загальну швидкість розчинення неметалевих включень у шлаку. Встановлено, що наявність значного градієнта Al_2O_3 у шлаку поблизу межі поділу вказує на те, що транспортування частинок у шлаку контролює загальну швидкість розчинення.

У роботі представлено механізм гетерогенного процесу розчинення твердих включень у рафінувальному шлаку проміжного ковша за рахунок дифузійних процесів. Доведено, що продукти реакції розчинення неметалевих включень утворюють суцільний шар на поверхні частинок. Показано, що кінетика розчинення залежить від швидкості дифузії у зоні розчинення.

Ключові слова: проміжний ковш, неметалеві включення, рафінувальний шлак, кінетика гетерогенних процесів, дифузія.

Постановка проблеми. При виробництві чистої сталі у проміжному ковші важливе значення набуває вміст неметалевих включень у готовому продукту. Надмірна кількість включень може призвести до зниження якості сталевих

заготовки. Включення утворюються в результаті окислення сталі при технологічних переливах, а також руйнуванні вогнетривких матеріалів та емульгуванні шлаку. Одним з найперспективнішим методом видалення неметалевих включень

з розплаву сталі у проміжному ковші є абсорбція її шлаковою фазою.

Аналіз останніх досліджень і публікацій.

Основна увага наукових досліджень, що вивчають процеси рафінування сталі від неметалевих включень присвячена вивченню гідродинамічних процесів, що відбуваються у ванні проміжного ковша із застосуванням фільтраційних перегородок та продувальних пристроїв різноманітної конструкції [1-3]. При цьому розглядається механізм доставки частинок неметалевих включень до шлакової поверхні з утворенням мономолекулярного шару на межі поділу фаз розплав сталі – шлак [4, 5]. Разом з тим, відсутні дані стосовно механізму переходу частинок неметалевої фази границі поділу фаз метал-шлак, а також процесу адсорбції неметалевих включень шлаковою фазою. В дослідженнях [6] наведені деякі аспекти цього механізму адсорбції, але вони не наводять фізико-хімічний механізм цього процесу.

Метою даного дослідження було встановлення фізико-хімічного механізму розчинення частинок Al_2O_3 у шлаковій фазі визначеного складу.

Реалізація поставленої мети здійснювалась шляхом вирішення наступних завдань:

– аналізу термодинамічної вірогідності видалення частинок неметалевої фази з розплаву металу;

– проведення експериментальних досліджень розчинення частинок Al_2O_3 у шлаку визначеного хімічного складу;

– проведення металографічних досліджень; - формулювання механізму розчинення неметалевих включень у шлаковій фазі.

Виклад основного матеріалу. Видалення неметалевих включень шлаковою фазою відбувається у три стадії:

1) Транспортування неметалевих включень до межі поділу розплав сталі – шлак;

2) Відокремлення неметалевого включення від розплаву сталі;

3) Подолання поверхневого натягу шлакової фази та розчинення у ній.

Включення можна вважати видаленим зі сталі лише тоді, коли воно повністю розчинене в шлаку. Якщо цього не станеться, включення зможе повернутися до сталевій ванні в залежності від режиму потоку сталі у проміжному ковші.

Найменш вивченою стадією видалення неметалевих включень вважається друга стадія, що передбачає подолання границі поділу фаз розплав сталі – шлак. На цей процес значний вплив

чинять сили поверхневої енергії на межі поділу фаз метал – шлак.

Термодинамічна ймовірність переходу неметалевим включенням границі поділу фаз розплав сталі – шлакова фаза буде зменшення вільної енергії системи:

$$\Delta G = \sigma_{\text{включення-шлак}} - \sigma_{\text{включення-сталь}} - \sigma_{\text{сталь-шлак}} \quad (1)$$

де $\sigma_{\text{включення-шлак}}$ – поверхневий натяг на межі поділу фаз неметалевого включення – шлак, H/m^2 ; $\sigma_{\text{включення-сталь}}$ – поверхневий натяг на межі поділу фаз неметалевого включення – розплав сталі, H/m^2 ; $\sigma_{\text{сталь-шлак}}$ – поверхневий натяг на межі поділу розплав сталі – шлак, H/m^2 .

Відокремлення неметалевих включень від межі поділу фаз розплав сталі – шлак супроводжується зниженням вільної енергії системи.

Час відокремлення включення від розплаву сталі буде залежати від агрегатного стану включення. Тверді включення мають велике значення крайового кута змочування межі поділу фаз включення – розплав сталі. Таким чином, при наближенні до поверхні поділу фаз розплав сталі – шлак значна рушійна сила дозволяє цим включенням відокремитися від сталі та запобігає повторному захопленню.

Швидкість розчинення частинок неметалевих у шлаковій фазі можна представити рівнянням:

$$-\frac{dr}{dt} = k \left(\frac{\rho_{\text{шлак}}}{100 \cdot \rho_{\text{e}}} \right) [\text{мас\%вк}(ст - ш) - \text{мас\%вк}(ш)] \quad (1)$$

де $\rho_{\text{шлак}}$ – густина шлаку, $кг/м^3$; ρ_{e} – густина включення, $кг/м^3$; $\text{мас\%вк}(ст - ш)$ – масовий відсоток включень, що перебувають на межі поділу фаз розплав сталі – шлак; $\text{мас\%вк}(ш)$ – масовий відсоток включень у шлаковій фазі.

Процес розчинення неметалевих включень у шлаковій фазі відбувається у дифузійній області і контролюється законами дифузії. Отже час розчинення частинки неметалевого включення у шлаковій фазі можна представити як:

$$\tau = \frac{\rho_{\text{e}} \cdot R_0}{D [C_c - C_{ш}]} \quad (2)$$

де R_0 – початковий радіус неметалевих включень, м; ρ_{e} – густина неметалевого включення, $кг/м^3$; D – коефіцієнт дифузії, $м^2/с$; C_c – концентрація включень у розплаві сталі, %; $C_{ш}$ – концентрація включень у шлаковій фазі, %.

Отже для вивчення механізму розчинення неметалевих включень у шлаковій фазі нами були проведені експерименти по розчиненню частинок Al_2O_3 у шлаку промислового складу, який наведено у таблиці 1.

Таблиця 1
Хімічний склад промислового шлаку у %(мас)

Речовина	CaO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	основність
%	42-55	14-20	5-10	0-3	9-15	0-5	0-8	3,5 – 5,0

Дослідження проводили у вертикальній печі, рис. 1, що дозволяла додавати частинки Al₂O₃ до шлаку при високій температурі. У молібденовий тигель з внутрішнім діаметром 40 мм та товщиною 5 мм додавали наближено 50-70 грамів порошкоподібного шлаку і нагрівали в печі. Піч нагрівали зі швидкістю 5 °С/хв. Після досягнення бажаної температури (таблиця 2) до однорідного шлаку додавали кульки Al₂O₃ (кількість близько 5 мас.% шлаку). Тигель виймали з печі після заданого часу витримки та гартували водою. Загартований шлак висвердлювали з тигля для подальшого аналізу.

Таблиця 2
Опис умов експерименту

№ експерименту	t, °C	Час додавання частинок Al ₂ O ₃ , s
1	1600	60, 120, 180
2	1580	
3	1550	
4	1500	180, 300

Шлак, який було висвердлено поміщали у смолу з низькою в'язкістю, шліфували шліфувальним папером із карбиду кремнію та полірували алмазною суспензією. Поліровані зразки були покриті вуглецем для композиційного та мікроструктурного аналізу. Композиційний аналіз проводили за допомогою повного кількісного рентгенівського мікроаналізу з електронним зондом у поєднанні з дисперсійною спектроскопією.

Кількісний аналіз ліній проводився в кількох напрямках навколо розчинної частинки, а потім

вимірювання були згруповані в один набір даних для подальшого розгляду. Для кожного зразка для кількісного аналізу була обрана частинка з найбільшим діаметром у поперечному перерізі, припускаючи, що поперечний переріз є найближчим до площини, що проходить через центр частинки.

Усі виміряні точки на фазі шлаку в межах 50 мкм від поверхні розділу частинка/шлак були виміряні як сукупність трьох точок (відокремлених 2 мкм одна від одної). На відстані більше 50 мкм від межі розділу використовувався електронний промінь діаметром 2 мкм. Це було кращим замість точки, оскільки шлак розділявся на кілька фаз після охолодження, а метою було виміряти загальний вміст Al₂O₃.

У якості продуктів реакції в усіх зразках на межі поділу фаз Al₂O₃ – шлак утворюється Al₂O₃–CaO. При цьому морфологія та тип продуктів реакції залежать від температури. Суцільний шар CaAl₄O₇ оточує частково розчинену частинку при 1600 °C (рис. 1), тоді як при 1500 °C CaAl₂O₄ є основною складовою міжфазного шару (рис. 2(б)). У зв'язку з розділенням фаз під час охолодження важливо розрізняти фази, що виділяються в шлаку при високій температурі, і ті, що з'являються під час затвердіння.

Було проаналізовано зразки з експериментів, проведених при чотирьох різних температурах (табл. 2). Представлені результати отримані в результаті експериментів, проведених при 1600 і 1500°C, оскільки вони дають повну картину процесу розчинення та підкреслюють вплив різних параметрів на процес. У всіх випадках зона, багата Al₂O₃, утворюється поблизу частинок (рис. 3, 4) і містить виділені кристалічні фази. Розмір цієї зони та фаз у ній збільшується зі збільшенням часу та температури. Довга вісь подовжених кристалічних фаз має той самий напрямок, що й потік

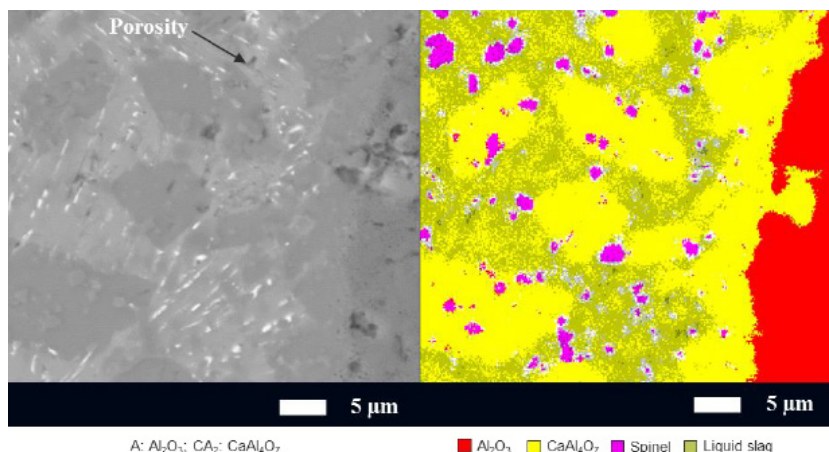


Рис. 1. Електронне зображення межі поділу фаз Al₂O₃ – шлак за 1600°C для зразка через 60 с після занурення у шлакову фазу

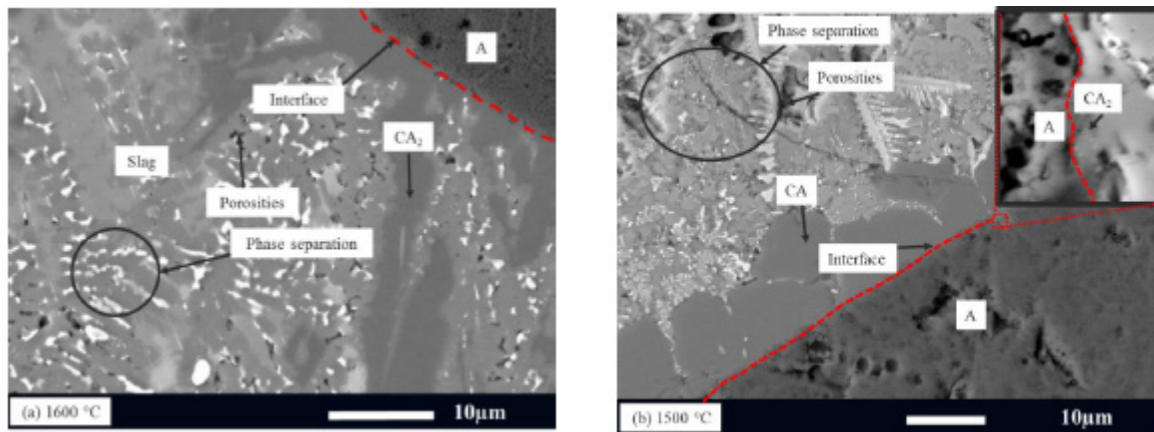


Рис. 2. Продукти реакції, що утворилися на межі поділу фаз частинки Al_2O_3 – шлак (а) при 1600°C (б) при 1500°C . Границя поділу фаз показана червоною лінією

частинок у розплавленому шлаку, тобто перпендикулярно поверхні розділу частинок, що розчиняються.

Для подальшого з'ясування механізму розчинення неметалевих включень шлаковою фазою нами було розроблено модель, яка заснована на експериментальних спостереженнях. Ця модель враховує термодинамічну рівновагу та закономірність перебігу гетерогенних процесів. Згідно цієї теорії можна висунути наступні етапи:

1. Початкове локальне падіння температури від додавання частинок (за кімнатної температури) до розплавленого шлаку ми нехтували. Зниження температури може мати значний вплив на початкову швидкість розчинення, але враховуючи невелику кількість зразка шлаку та постійне підведення тепла, вплив цього початкового падіння тепла є незначним.

2. Швидкість утворення продуктів реакції висока. Це означає, що локальна рівновага досягається миттєво.

3. Перенесення іонів Al^{3+} і Ca^{2+} в розплавленому шлаку можна розглядати як транспортування Al_2O_3 і CaO .

4. На межі розділу фаз частинки неметалевих включень Al_2O_3 -шлак утворюються продукти реакції через розчинення Al_2O_3 у рідині та наступною реакцією з CaO .

5. Частинки мають сферичну форму (протягом усього процесу) з деякими нерівностями на поверхні.

6. Кожна частинка розчиняється самостійно. Отже, взаємодією відповідної частинки з іншими розчиненими частинками ми нехтували.

Після додавання частинок Al_2O_3 вони безпосередньо розчинялись у розплавленому шлаку, утворюючи фазу CA (CaAl_2O_4). Коли досягалося

насичення продуктами розчинення частинок глинозема вони поєднувались з CaO в шлаку та розчиненням Al_2O_3 з утворенням нової фази (CA_2) (CaAl_4O_7) на межі розділу частинок. Утворення нової фази CA_2 супроводжується поглинанням CaO , що призводить до надходження CaO до поверхні розділу. Зародження CA_2 і ріст цих ядер на межі поділу фаз призводить до утворення нової фази, яка вкрита суцільним шаром CA_2 . Тривале розчинення Al_2O_3 та транспортування частинок призводить до розширення зони, що збагачена Al_2O_3 , далі від межі поділу фаз. Це сприяє виділенню фази CA_2 не тільки на межі поділу, але й далі від неї. Проте ріст реакційного шару, який було утворено обмежений. Це зростання залежить від кількості Al_2O_3 через реакційний шар до рідини та припливу CaO до границі поділу фаз CA_2 -шлак. Фази CA_2 , що виникли далеко від межі розділу, продовжують рости за рахунок шару. Зростання цих виділених фаз відбувається приблизно перпендикулярно межі розділу вздовж напрямку надходження CaO з маси шлаку (рис. 2).

Обидві фази CA_2 і CA є термодинамічно стабільними при 1500°C . Швидкість розчинення, однак, знижується при зниженні температури, що зменшує приплив Al_2O_3 до шлаку. Початкове осадження невеликої кількості CA_2 , зменшує як розчинений Al_2O_3 , так і локальний вміст CaO у шлаку. Це зміщує склад шлаку в області стабільності CA , що призводить до переважного утворення CA .

Таким чином, незважаючи на те, що розчинення Al_2O_3 у шлаку проміжного ковша є непрямим процесом розчинення, воно має незначний вплив на загальну швидкість розчинення через відносно обмежену товщину міжфазного реакційного шару. Наявність значного градієнта Al_2O_3 у шлаку поблизу межі поділу та утворення

осадів вказує на те, що транспортування частинок у шлаку контролює загальну швидкість розчинення.

Висновки і пропозиції. У роботі було досліджено розчинення частинок Al_2O_3 у розплавленому шлаку проміжного ковша в діапазоні температур 1500–1600 °С. Показано, що утворення зони розчинення навколо частинки неметалевого включення, що розчиняється, в умовах природної конвекції обмежує швидкість розчинення. Це пов'язано з високою в'язкістю шлаку, який обмежує дифузію Al_2O_3 , особливо при низьких температурах.

Було виявлено, що розчинення частинок у шлаку є непрямим процесом розчинення, при якому кристалічні продукти реакції Al_2O_3 –CaO, такі як $CaAl_4O_7$ (CA2) і $CaAl_2O_4$ (CA), утворюються на поверхні частинок, тобто на межі поділу фаз Al_2O_3 – шлак. На межі розділу формувалася

суцільний шар цих продуктів. Експериментальні дані використовували для оцінки шляхів розчинення. Було виявлено, що поблизу межі поділу Al_2O_3 –шлак взаємна дифузія Al_2O_3 і CaO є домінуючим явищем. Шлях розчинення зміщується в бік подвійної системи Al_2O_3 –CaO, коли ми рухаємося від основного шлаку до поверхні розділу.

В результаті проведених досліджень було представлено механізм, де закономірності кінетики гетерогенних процесів пояснює процес розчинення неметалевих включень у шлаковій фазі з утворенням продуктів реакції. Показано, що продукти реакції утворюють суцільний шар на поверхні частинок, що розчинялися, але їх товщина залишалася обмеженою і, отже, не мала істотного впливу на загальний процес розчинення. Встановлено, що швидкість процесу розчинення залежить від дифузії частинок у шлаку, особливо в зоні розчинення.

Список літератури:

1. Hyun Park J., Zhang L. Kinetic modeling of nonmetallic inclusions behavior in molten steel: A Review. 2020. – Metallurgical and materials transactions B. – Vol. 51. – p. 2453–2482.
2. Valdez M., Shannon S., Sridhar R. The ability of slags to absorb solid oxide inclusions. 2016. – ISIJ International, Vol. 46 No. 3. – p. 450–457.
3. Li J.Y., Cheng G.G., Ruan Q., Pan J.X., Chen X.R. Evolution behaviour of nonmetallic inclusions in Ti-bearing 11Cr stainless steel with calcium treatment. 2020. -Ironmak Steelmak. – Vol. 47 (1). – p. 31–39.
4. Nishimoto M., Muto I., Sugawara Y. Review-understanding and controlling the electrochemical properties of sulfide inclusions for improving the pitting corrosion resistance of stainless steels. – 2023. – Mater Trans. – Vol. 50 (5). – p. 712–720.
5. Li S., Hu J.Z., Zhang J., Ren Y., Zhang L.F. Pitting corrosion initiated by Al_2O_3 –CaO–CaS inclusions in a 304 stainless steel. 2023. – Metall Mater Trans B. – Vol. 54 (2). – p. 1784–1797.
6. Park J.S., Park J.H. Effect of slag composition on the concentration of Al_2O_3 in the inclusions in Si-Mn-killed steel. 2014. – Metall Mater Trans B. – Vol. 45 (3). – p. 953–960.

Yefimova V.G., Smirnov U.A., Pilipenko T.M. STUDY OF THE PHYSICO-CHEMICAL MECHANISM OF DISSOLUTION OF PARTICLES OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN THE REFINING SLAG OF THE INTERMEDIATE BUCKET

This study shows that the content of non-metallic inclusions at the last stage of steel production in the intermediate ladle becomes important. It has been proven that the formation of non-metallic inclusions occurs at all stages of pouring steel in the intermediate ladle.

It was determined that one of the best methods of removing non-metallic inclusions is their dissolution in the slag phase.

In this work, the physico-chemical mechanism of dissolution of Al_2O_3 particles in the refining slag of the intermediate ladle is established, which consists of three stages, namely, the transportation of non-metallic inclusions to the separation boundary of the molten steel slag, the separation of the non-metallic inclusion from the molten steel and overcoming the surface tension of the slag phase and dissolution in her

The paper proves that the least studied stage is the second stage.

With the use of thermodynamic dependences, it was determined that the separation of non-metallic inclusions from the phase separation boundary between molten steel and slag is accompanied by a decrease in the free energy of the system.

It was established that the dissolution of non-metallic inclusions in the slag phase occurs in the diffusion region and is controlled by the laws of diffusion.

In order to study the mechanism of dissolution of non-metallic inclusions in the slag phase, experiments were conducted on the dissolution of Al_2O_3 particles in slag of industrial composition in the temperature range of 1500–1600°C.

Studies have shown that the high viscosity of slag limits the diffusion of Al_2O_3 particles, especially at high temperatures. It has been proven that the formation of a dissolution zone around a non-metallic inclusion particle under natural convection limits the dissolution rate.

It was established that the formation of Al_2O_3 dissolution reaction products such as $CaAl_4O_7$ (CA2) and $CaAl_2O_4$ (CA) is an indirect dissolution process, and occurs at the boundary of the Al_2O_3 –slag phase separation.

It is shown that this process has a minor effect on the overall rate of dissolution of non-metallic inclusions in the slag. The presence of a significant Al_2O_3 gradient in the slag near the separation boundary is found to indicate that particle transport in the slag controls the overall dissolution rate.

The work presents the mechanism of the heterogeneous process of dissolution of solid inclusions in the refining slag of the intermediate ladle due to diffusion processes. It has been proven that the products of the dissolution reaction of non-metallic inclusions form a continuous layer on the surface of the particles. It is shown that the dissolution kinetics depends on the diffusion rate in the dissolution zone.

Key words: *intermediate ladle, non-metallic inclusions, refining slag, kinetics of heterogeneous processes, diffusion.*