

О СОВМЕСТНОМ РАСКИСЛЕНИИ И РАФИНИРОВАНИИ СТАЛИ КОМПЛЕКСНЫМИ СПЛАВАМИ

И. В. Бакин^{1,2}, И. В. Рябчиков¹, В. Г. Мизин¹,
А. О. Ромашко¹, Р. Г. Усманов¹

¹ ООО НПП Технология (г. Челябинск, Россия),

² ФГАОУ ВО ЮУрГУ (НИУ) (г. Челябинск, Россия)

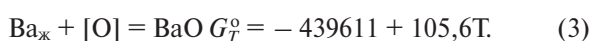
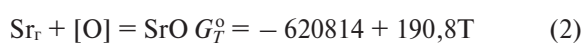
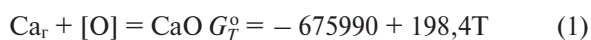
По результатам теоретических и лабораторных исследований процессов ковшевой обработки конструкционной стали многокомпонентными алюминийсодержащими модификаторами с щелочноземельными металлами (ЩЗМ) выявлены термодинамические и технологические преимущества применения комплексов Ca–Al и Ba–Al взамен стандартной технологии (раскисление алюминием и модифицирование силикокальцием). Применение комплексного микрокристаллического сплава Fe–Si–Al–Ca–Ba позволяет совместить процессы раскисления и рафинирования стали, уменьшить загрязненность металла неметаллическими включениями (НВ), снизить расход раскислителя и продолжительность обработки расплава в ковше.

Ключевые слова: раскисление стали, рафинирование стали, силикокальций, микрокристаллические модификаторы, алюминийсодержащие комплексные сплавы с ЩЗМ, неметаллические включения.

На крупных металлургических предприятиях получила распространение технология внепечной обработки стали с отдельным раскислением металла алюминием и модифицированием неметаллических включений (НВ) кальцийсодержащими сплавами. Для более глубокого очищения стали от НВ и газов жидкий металл вакуумируют и продувают аргоном.

На большинстве сталелитейных предприятий применение технологий с использованием дорогостоящего оборудования для внепечной обработки расплава представляется нецелесообразным. Для производства отливок надлежащего качества к технологии раскисления и рафинирования стали требуется иной подход. Таковым, на наш взгляд, является использование алюминийсодержащих комплексных сплавов с щелочноземельными металлами (ЩЗМ).

В связи с ограниченной растворимостью кальция, стронция и бария в жидком железе, значительными положительными отклонениями растворов ЩЗМ от идеального состояния, а также малой долей участия растворов в процессе раскисления железа можно считать, что в случае отдельного раскисления щелочноземельными металлами протекают реакции:



Величина энергии вытравливания ЩЗМ из жидкого железа (согласно [1] для бария до 1000 кДж/моль) достаточна для сокращения продолжительности контакта ЩЗМ–Fe и при этом способствует удалению из металла продуктов раскисления. Кратковременный контакт газообразных кальция и стронция, а также жидкого бария с жидким железом значительно снижает долю их участия в процессе раскисления. На отсутствие завершенности процесса раскисления кальцием в опытах указывает И.С. Куликов [2].

С учетом параметров взаимодействия при раскислении железа растворенными в нем химически активными элементами можно определить минимальные содержания кислорода в металле (табл. 1).

Видно, что при отдельном раскислении железа в равновесных условиях минимального содержания кислорода в жидком железе $[\text{O}]_{\text{мин}}$ можно достичь только при относительно высокой концентрации раскислителя ($R_{\text{ост}}$). Например, при раскислении железа алюминием или кремнием при температуре 1873 К $[\text{O}]_{\text{мин}}$ и $R_{\text{ост}}$ составляют для алюминия $3,1 \cdot 10^{-4}$ и 0,25 %, для кремния – $2,7 \cdot 10^{-3}$ и 6,0 %. Марганец, титан и кремний – слабые раскислители железа. В частности, при отдельном раскислении железа кремнием при содержании в металле 0,2 % Si значение $[\text{O}]_{\text{мин}}$ может составить $1 \cdot 10^{-2}$ %, т. е. повышается на порядок [2].

Анализируя особенности высокотемпературных реакций, В.М. Воздвиженский [3] отметил малые и

Таблица 1. Остаточные концентрации раскислителя и минимальное содержание кислорода в железе при 1873 К [2]

Раскислитель	$R_{\text{ост}}, \%$	$[\text{O}]_{\text{мин}}, \%$	Раскислитель	$R_{\text{ост}}, \%$	$[\text{O}]_{\text{мин}}, \%$
Алюминий	0,25	$3,1 \cdot 10^{-4}$	Лантан	0,30	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Титан*	0,1–1,0	$1,9 \cdot 10^{-3}$	Церий	0,25	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Цирконий	0,43	$3,8 \cdot 10^{-5}$	Кремний	6,0	$2,7 \cdot 10^{-3}$
Иттрий	0,17	$1,2 \cdot 10^{-5}$	Марганец	1,0	$4,0 \cdot 10^{-2}$

* В равновесии с Ti_2O_3 .

Таблица 2. Теплота и энтропия плавления химически активных элементов [4]

Элемент	$\Delta H_{пл}$, Дж/г · атом	$S_{пл}$, Дж/г · атом · град	$T_{пл}$, К	Элемент	$\Delta H_{пл}$, Дж/г · атом	$S_{пл}$, Дж/г · атом · град	$T_{пл}$, К
Кальций	8527	7,69	1112	Церий	5476	5,10	1071
Стронций	8360	7,94	1041	Титан	15466	7,94	1943
Барий	7733	7,73	1002	Цирконий	20900	9,62	2125
Иттрий	11370	6,31	1799	Алюминий	10784	11,54	933
Лантан	6186	5,18	1193	Кремний	50494	29,97	1685

Таблица 3. Энергия связи электронов в атомах элементов [6]

Электрон	Потенциал ионизации атома, кДж/моль									
	Ca	Sr	Ba	Al	Ti	Y	La	Ce	Zr	Si
1-й	589,7	549,5	502,8	577,4	658,0	616,0	538,1	527,4	660,0	786,5
2-й	1145,0	1064,2	965,1	1816,6	1310,0	1181,0	1067,0	1047,0	1265,0	1577,1
3-й	–	–	–	2749,6	2652,0	1980,0	1850,0	1949,0	2218,0	3231,4
4-й	–	–	–	–	4175,0	–	–	–	3313,0	4365,5
Сумма	1734,7	1613,7	1467,9	5138,6	4620,0*	3377,0	3455,1	3523,4	7458,0	9950,5
					8795,0**					

Примечание: * Ti_2O_3 , ** TiO_2 .

Таблица 4. Изменение энергии Гиббса реакций химически активных элементов с кислородом [2]

Реакция	$\Delta G_T^0 = \varphi(T)$, Дж/г · атом [O]	$-\Delta G_T^0$, кДж	Реакция	$\Delta G_T^0 = \varphi(T)$, Дж/г · атом [O]	$-\Delta G_T^0$, кДж
$2/3[Al] + [O] = 1/3Al_2O_3$	$-406616 + 131,2T$	160,8	$2/3[La] + [O] = 1/3La_2O_3$	$-497957 + 134,7T$	195,6
$2/3[Ti] + [O] = 1/3Ti_2O_3$	$-345965 + 114,4T$	131,6	$2/3[Ce] + [O] = 1/3Ce_2O_3$	$-478359 + 147,5T$	202,1
$1/2[Zr] + [O] = 1/2ZrO_2$	$-391237 + 116,6T$	172,8	$1/2[Si] + [O] = 1/2SiO_2$	$-291415 + 109,7T$	86,0
$2/3[Y] + [O] = 1/3Y_2O_3$	$-460608 + 136,5T$	205,0	$[Mn] + [O] = MnO$	$-287651 + 125,2T$	53,2

стабильные значения энтропии плавления металлов. Поскольку величина $S_{пл}$ является мерой степени разрушения дальнего порядка при плавлении, то она может быть важным фактором, определяющим раскислительную способность элемента. При достаточно стабильной энтропии плавления металлов для кремния эта термодинамическая константа резко возрастает (табл. 2).

Для рассматриваемых металлов величина $S_{пл}$ находится в пределах 5,10–11,54 Дж/г · атом · град. Минимальное значение имеет церий, максимальное – алюминий. Энтропия плавления иттрия, лантана и церия понижается с увеличением порядкового номера элемента. Энтропия плавления кремния превосходит среднее значение $S_{пл}$ металлов в 3 раза. Большая величина $S_{пл}$ кремния обусловлена разрушением ковалентной связи при плавлении и образованием смешанной химической связи [5].

Таким образом, при оценке раскислительной способности элемента необходимо учитывать следующие факторы, определяющие последовательность развития процесса раскисления:

- 1) энтропию плавления элемента $S_{пл}$;
- 2) суммарный потенциал ионизации атома $\Sigma\PИ$ (табл. 3);
- 3) энергию взаимодействия элемента с кислородом в жидкой стали ΔG_T^0 (табл. 4).

Чем меньше сумма $S_{пл}$ и $\Sigma\PИ$ и чем больше абсолютная величина ΔG_T^0 реакции, тем больше раскислительная способность элемента. Сопоставление трех показателей раскислительной способности рассматриваемых элементов позволяет заключить, что на первом месте стоят иттрий, лантан, церий. Второе место по раскислительной способности принадлежит кальцию, стронцию и барии. По совокупности трех показателей алюминий занимает третье место.

Цирконий, как и РЗМ, занимая первое место по абсолютному значению ΔG_T^0 , значительно уступает ЦЗМ и алюминию по первому и второму показателям. С учетом трех показателей раскислительной способности на последнем месте стоят титан и кремний. Крайне низкая раскислительная способность кремния обусловлена большими значениями энтропии плавления и потенциала ионизации атома, а также относительно малой величиной энергии Гиббса реакции с кислородом (табл. 2 – 4).

Раскисление железа комплексными сплавами приводит к значительному изменению термодинамических параметров процесса. Так, при раскислении железа сплавом Al–Ca можно получить металл с таким же низким содержанием кислорода, как и при раскислении железа цирконием, и иметь при этом жидкие продукты раскисления [2].

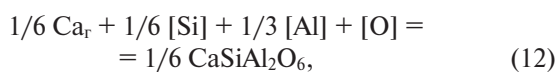
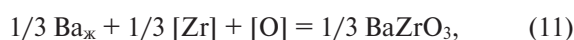
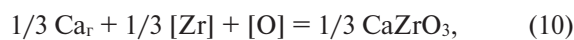
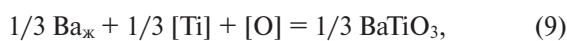
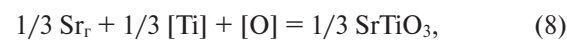
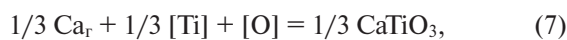
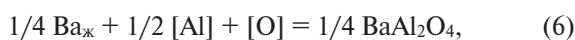
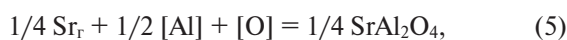
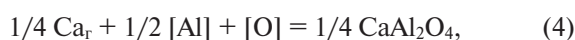
Таблица 5. Зависимость ΔG_T° от температуры для реакций 4 – 13

Реакция	$\Delta G_T^\circ = \varphi(T)$, Дж/г атом [O]	$-\Delta G_T^\circ$, кДж	
		1823 К	1873 К
4	$-478452 + 143,30T$	217,2	210,0
5	$-477930 + 145,07T$	213,5	206,2
6	$-445901 + 123,10T$	221,5	215,3
7	$-469309 + 142,10T$	210,3	203,1
8	$-470005 + 141,39T$	212,2	205,2
9	$-416014 + 117,45T$	201,9	196,0
10	$-499252 + 144,03T$	236,7	229,5
11	$-449162 + 118,20T$	233,7	227,8
12	$-430730 + 137,59T$	179,9	173,0
13	$-406616 + 131,22T$	167,4	160,8

Опыт применения комплексных сплавов с ЩЗМ для рафинирования стали [7 – 9] показал, что их эффективность существенно выше, чем кальция. Однако в указанных работах приводятся результаты применения технологии с разделением процессов раскисления стали алюминием и рафинирования металла ЩЗМ, что в условиях сталелитейных предприятий может приводить к недостаточной эффективности раскисления и рафинирования расплава, поскольку эти процессы зачастую проходят при выпуске расплава из печи в разливочный ковш.

В настоящей работе проведены термодинамические и экспериментальные исследования раскисления и рафинирования стали комплексными сплавами с алюминием и ЩЗМ. Цель работы – совмещение процессов раскисления и рафинирования металла, уменьшение количества технологических операций и сокращение продолжительности обработки расплава в ковше.

При раскислении железа комплексными сплавами с ЩЗМ, алюминием и цирконием возможны реакции с образованием алюминатов, цирконатов и других комплексных соединений. Для определения уравнения $\Delta G_T^\circ = \varphi(T)$, Дж/г · атом [O], рассмотрим реакции:



Для определения энергии Гиббса реакций 4 – 13 необходимы уравнения $\Delta G_S^\circ = \varphi(T)$ образования 1 %-ных растворов кислорода и раскислителей в железе, а также изменение энергии Гиббса образования комплексных соединений из оксидов. Необходимые для расчета данные взяты из справочников [2, 4].

Сравнение значений $-\Delta G_T^\circ$ при температуре 1823 и 1873 К (табл. 5) показывает, что условия протекания реакций 4 – 12 более благоприятны, чем реакции 13. Так, при 1873 К абсолютная величина ΔG_T° раскисления железа комплексами Ca–Al и Ba–Al соответственно на 30 и 40 % больше, чем ΔG_T° раскисления алюминием (реакции 4, 6, 13). Максимальная раскисленность железа возможна в случае применения комплексов Ca–Zr или Ba–Zr (реакции 10 и 11).

При температуре жидкой стали только силикаты и алюминаты могут находиться в жидком состоянии, а цирконаты и титанаты – весьма тугоплавкие соединения. Например, температура плавления $CaZrO_3$ и $BaZrO_3$ составляет соответственно 2613 и 2133 К [10].

Таким образом, определены термодинамические условия отдельного раскисления железа алюминием и комплексного раскисления с участием ЩЗМ, алюминия и других элементов-раскислителей. Результаты расчетов подтверждаются опытом раскисления железа [11] и стали [12] комплексными сплавами системы Fe–Si–Al–Ba.

Химически активные элементы (табл. 2) обладают физической (электронной) и химической активностью. Первая характеризует готовность элемента вступать в химическую реакцию, вторая – термодинамическую устойчивость образующихся соединений. В ряду элементов максимальную физическую активность имеет барий (табл. 3), максимальную химическую активность – кальций. Следовательно, сплавы, содержащие элементы с максимальной физической и химической активностью, могут быть наиболее эффективны при раскислении и рафинировании стали [13]. Данное положение и результаты термодинамических расчетов послужили основанием для определения состава комплексного сплава и его применения в совместном раскислении и рафинировании стали.

Таблица 6. Химический состав комплексного сплава, %

Сплав	Si	Ca,	Al,	Ba	Fe
Insteel®6.4	43,9	12,8	23,7	11,4	Ост.

Таблица 7. Сравнительные данные обработки стали

	Al + СК30	Insteel®6.4, расход по алюминию 50 %	Insteel®6.4, расход по алюминию 75 %
Al ост, %, среднее значение	0,08	0,02	0,03
НВ, тыс. шт. на 24 см ² , среднее значение	41	18	29

Следует отметить, что разделение процессов раскисляющей (Al) и рафинирующей (SiCa) обработки стали в условиях большинства сталелитейных производств нередко приводит к дополнительным технологическим сложностям. Оба процесса проводятся в промежуточном ковше при отсутствии возможности использовать порошковую проволоку и применять дополнительное оборудование для рафинирования металла (вакуумирование, продувка аргоном и др.). Обычно раскислитель (Al) задается в ковш перед выпуском металла, а рафинирующий сплав (SiCa) – в процессе выпуска металла на струю. Таким образом, условия для эффективного воздействия легких рафинирующих сплавов на сталь нельзя считать оптимальными. Кальций расходуется не на модифицирование наиболее вредных высокоглиноземистых НВ в раскисленном металле, а на первичное раскисление стали и взаимодействие с кислородом воздуха.

Для повышения эффективности раскисляющей и рафинирующей обработки стали на основании проведенных термодинамических расчетов авторами настоящей работы предложен состав комплексного сплава с микрокристаллической структурой [14], содержащий химически активные элементы (Ca, Ba, Al) в соотношении, позволяющем в процессе раскисления металла получать легкоудаляющиеся НВ.

Опытные плавки стали 09Г2С проводили в индукционной тигельной печи GWJ-0.1-100-1. Метод обработки – порошковая проволока, подача вручную. Образцы заливали методом ЛГМ. После охлаждения отбирали пробы для химического и металлографического анализа. Металлографическое исследование проводили с помощью программного обеспечения SIAMS-800 на микроскопе SIAMS MT-30. Анализ количества неметаллических включений выполняли по ГОСТ 1778-70 метод К.

При проведении эксперимента за основу принята технология раскисления стали алюминием с последующей обработкой порошковой проволокой (ПП) с силикокальцием СК30 или комплексным сплавом Insteel®6.4. Химический состав комплексного сплава приведен в табл. 6.

Проведено три серии плавов. Расход рафинирующего сплава:

по алюминию – 50 %, Σ Ca–Ba – 88,7 % от традиционной технологии;

по алюминию – 75%, Σ Ca–Ba – 133 % от традиционной технологии.

Сравнительные данные обработки стали по существующей и предлагаемой технологии представлены в табл. 7.

Из данных (табл. 7) видно, что применение алюминийсодержащего комплексного сплава позволяет эффективно контролировать содержание остаточного алюминия (оптимально – 0,02-0,04 %), снизить его расход и существенно уменьшить загрязненность металла по НВ (в 1,5-2,3 раза).

На сталелитейных предприятиях зачастую отсутствует технологическая возможность провести раздельное раскисление и рафинирование металлического расплава, что не позволяет рассчитывать на высокую эффективность этих операций. Применение алюминийсодержащих комплексных сплавов для обработки стали позволяет решить указанную проблему. Присадка сплава в металлический расплав позволяет при меньшем количестве алюминия глубоко раскислить металл и очистить его от наиболее опасных высокоглиноземистых НВ. Кроме того, совмещение процессов раскисления и рафинирования металлического расплава приводит к сокращению количества технологических операций и продолжительности обработки металла в ковше. Таким образом, при использовании сплава Fe–Si–Al–Ca–Ba в условиях сталелитейного производства появляется возможность получать качественные отливки без использования дорогостоящего оборудования (вакуумирование, продувка инертным газом и др.).

Высокую раскислительную способность алюминийсодержащего комплексного сплава можно объяснить следующим образом. Растворение кальция и бария в алюминии и снижение активности компонентов создают условия для образования относительно устойчивых соединений Al_2Ca и Al_4Ba , плавящихся конгруэнтно [15], что способствует повышению продолжительности воздействия высокоактивных комплексов Al–Ca и Al–Ba на металлический расплав.

ВЫВОДЫ

1. Показаны термодинамические и технологические преимущества внепечной обработки стали алюминийсодержащими комплексными сплавами, содержащими алюминий, кремний и ЦЗМ. Энергия Гиббса раскисления железа при 1873 К комплексами Ca–Al и

Ва–Al соответственно на 30 и 40 % больше, чем при раскислении железа алюминием.

2. Применение сплава Fe–Si–Al–Ca–Ba позволяет совместить процессы раскисления и рафинирования стали, уменьшить загрязненность металла неметаллическими включениями, снизить расход раскислителя и продолжительность обработки расплава в ковше.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Плетнева Е.Д., Есин Ю.О., Литовский В.В. и др. Энтальпия смешения щелочноземельных металлов с железом и никелем // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 8. С. 10 – 12.
2. Куликов И.С. Раскисление металлов. – М. : Металлургия, 1975. – 594 с.
3. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. – М. : Металлургия, 1975. – 224 с.
4. Туркдоган Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / пер. с англ. – М. : Металлургия, 1985. – 344 с.
5. Таран Ю.Н., Куцова В.З., Носко О.А. Фазовые переходы полупроводник-металл // Успехи физ. мет. 2004. Т. 5. С. 87 – 166.
6. Эмсли Дж. Элементы / пер с англ. – М. : Мир, 1993. – 256 с.
7. Шаповалов А.Н., Голубцов В.А., Бакин И.В., Рябчиков И.В. Применение комплексных модификаторов для снижения загрязненности стали коррозионно-активными неметаллическими включениями // Черные металлы. 2020. № 6. С. 4 – 10.
8. Куницын Г.А., Кузнецов М.С., Шаповалов А.Н., Бакин И.В. Применение комплексных модификаторов при производстве стали с повышенными требованиями по неметаллическим включениям // Черные металлы. 2022. № 5. С. 9 – 16.
9. Бакин И.В., Шаповалов А.Н., Каляскин А.В., Кузнецов М.С. Влияние бария и стронция на степень усвоения кальция при внепечной обработке стали комплексными модификаторами с щелочноземельными металлами // Изв. вузов. Черная металлургия. 2023. № 66 (1). С. 86 – 93.
10. Кубашевский О., Олкок К.Б. Металлургическая термехимия / пер. с англ. – М. : Металлургия, 1982. – 392 с.
11. Yufang Shi, Woping Chen, Jie Fu, Tarek El Gammal. Experimental Study on Deoxidization of Barium and Barium Alloy // J. Mater. Sci. Technol. 1999. V. 15. No. 5. P. 400 – 404.
12. Ильясов А.Э., Шаркаев С.Н., Ахметов А.Б. и др. Раскисляющие и модифицирующие свойства щелочноземельных металлов в составе сплавов ферроалюмосиликокальция и ферросиликобария // Черная металлургия : Бюл. НТИ. 2018. № 9. С. 58 – 64.
13. Белов Б.Ф., Рябчиков И.В., Бакин И.В. и др. Раскисление стали двойными и многокомпонентными сплавами щелочноземельных металлов // Сталь. 2020. № 7. С. 14 – 18.
14. Голубцов В.А., Рябчиков И.В., Усманов Р.Г. Микросталлические комплексные модификаторы в производстве стали. – Челябинск : Издательский центр ЮУрГУ. 2017. – 137 с.
15. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник в 3 т. Т. 1 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.

Статья поступила 19.05.2023