## ЛЕКЦІЯ №2

## РОЗКИСЛЕННЯ СТАЛІ ТА СПОСОБИ ЙОГО РЕАЛІЗАЦІЇ

 **2.1 Розчинність кисню в залізі, загальні принципи розкислення**

До кінця плавки в металі завжди залишається деяка кількість кисню. Концентрація його до моменту закінчення плавки визначається складом металу (в першу чергу, вмістом вуглецю) і шлаку (активністю оксидів заліза), температурою ванни та типом процесу. Майже весь кисень, що міститься в металі, в цей період плавки знаходиться в розчиненому стані, а вміст оксидних неметалічних включень у металі дуже малий (звичайно < 0,01 %).

Цей кисень не може бути залишений в металі у звязку з рядом причин. При охолодженні навіть чистого сплаву заліза з киснем розчинність в ньому кисню знижується, і він виділяється з розчину у вигляді дрібнодисперсної фази – включень FeO. При охолодженні і кристалізації сталей утворюються оксиди (СО, MnO, SiO2 та ін.), які виділяються у вигляді газоподібної, твердої або рідкої фази. Це призводить до утворення міхурів і пір в металі або до надмірного забруднення металу оксидними включеннями.

Залежність між вмістом розчиненого в рідкому залізі кисню і величиною парціального тиску кисню в газовій фазі над металом показана на рис. [2.1](#_bookmark5).



Рисунок 2.1 – Залежність розчинності кисню в залізі від величини парціального тиску кисню в газовій фазі над металом і температури

Як видно на рис. [2.1](#_bookmark5), при малих парціальних тисках кисню (менш 0,001 Па) концентрація його в залізі збільшується пропорційно квадратному кореню з парціального тиску кисню в газовій фазі. Цю залежність прийнято називати законом Сівертса. Вона виконується в тих випадках, коли молекули двохатомних газів в процесі розчинення дисоціюють на окремі атоми. Отже, розчинення газоподібного кисню в рідкому залізі може бути описано рівнянням реакції і відповідною константою рівноваги:

1 {O }

2 2

1. ;

*K*O , (2.1)

де *K* O – константа рівноваги реакції;

10 *f*O [%O]p

*p*O2

*f* O – коефіцієнт активності кисню;

[%O]p – рівноважний вміст кисню, мас. %;

*p*O2 – парціальний тиск кисню над розплавом, кПа.

З виразу для константи рівноваги *K* O випливає, що вміст кисню дорівнює

[%O]p . (2.2)

*K*O

10 *f*

*p*

O2

O

При підвищенні парціального тиску кисню в газовіїй фазі (до 0,001 Па при 1600 °С) на поверхні рідкого заліза з'являється оксидна плівка, що відповідає зламу на графіку розчинності (рис. [2.1](#_bookmark5)). У цих умовах при постійній температурі система Fe–O стає нонваріантною (тобто з нульовим числом ступенів свободи), і концентрація кисню в металі залежить тільки від температури, як це видно на рис. [2.2](#_bookmark6).

Дана температурна залежність є фрагментом подвійної діаграми рівноваги системи Fe–O, а саме похилою лінією, що розділяє області існування рідкого металу і рідкого металу + рідкого оксиду. Слід зазначити, що у всьому температурному інтервалі свого існування стехіометрія рідкого оксиду заліза є змінною, і при 1600 °С останній має справжню формулу (Fe0,947O).

Графічна залежність на рис. [2.2](#_bookmark6) може бути виражена емпіричним рівнянням

lg[% O]г

6320/*T*

2,734 , (2.3)

де [%O]г – гранична концентрація кисню, мас.%;

*T* – абсолютна температура, К.



Рисунок 2.2 – Залежність граничної концентрації кисню в рідкому залізі під шлаком із чистого оксиду заліза від температури [2]

При 1600 °С максимальний вміст розчиненого кисню в рідкому залізі становить 0,23 %. При кристалізації металу розчинність кисню різко знижується і в твердому -залізі не перевищує 0,002 %, а в -залізі 0,003– 0,007 %. Зниження концентрації розчиненого в рідкій сталі кисню найчастіше реалізується шляхом утворення нерозчинних у металі оксидів різних елементів, що мають більшу спорідненістю до кисню, ніж залізо.

Оксидна фаза може виділятися в момент введення розкислювача і при кристалізації розплаву. Співвідношення кількості фази, що виділилася, в той чи інший період залежить від вмісту вуглецю в рідкому металі. При вмісті вуглецю до 0,6 % кількість оксидних включень, що утворюються під час розкислення, перевищує кількість оксидів, що утворюються в період

затвердіння. При концентрації вуглецю в рідкому металі, що перевищує цю величину, ситуація змінюється у зворотний бік [3].

Щоб забезпечити необхідний характер поведінки сталі при її кристалізації, використовується операція розкислення, в ході якої вміст розчиненого в металі кисню знижують до необхідного рівня. Принцип вирішення цієї задачі при виробництві киплячої, спокійної і напівспокійної сталі ілюструється рис. [2.3](#_bookmark9).



1–3 – після розкислення відповідно спокійної, напівспокійної і киплячої сталі; 4 – звичайний вміст кисню в металі перед розкисленням; 5 – вміст кисню в рівновазі з вуглецем, що розчинений в металі

Рисунок 2.3 – Залежність окисленості сталі від вмісту вуглецю [4]

З рисунка видно, що розкислення киплячої сталі полягає лише в деякому зниженні вмісту кисню в розплаві при збереженні його на рівні вище рівноважного з розчиненим у металі вуглецем. Зазвичай це досягається розкисленням металу феромарганцем при остаточному вмісті марганцю 0,25– 0,50 % і кремнію до 0,03 %.

При виробництві напівспокійної сталі вміст кисню в металі необхідно отримати трохи нижче рівноважного з розчиненим у металі вуглецем (близько 0,9 від рівноважної концентрації). Тільки при виконанні цієї умови реакція утворення CO протікає лише в тій мірі, в якій вона необхідна для заповнення газами усадкових порожнеч, що обовязково виникають при кристалізації

зливка. У більшості випадків при розкисленні напівспокійної сталі метал обробляють феромарганцем, феросиліцієм або феросилікомарганцем з отриманням залишкової концентрації марганцю на рівні 0,30–0,50 % і кремнію 0,05–0,14 %.

У деяких випадках полуспокійну сталь розкислюють тільки феромарганцем і обмежують вміст кремнію в ній величиною 0,05 %. Розкислення спокійної сталі вважається нормальним, якщо залишковий вміст кисню виходить значно менше рівноважного з розчиненим у металі вуглецем. Для цього достатньо мати в готовому металі 0,30–0,50 % марганцю, 0,15– 0,35 % кремнію і 0,01–0,02 % алюмінію.

Оксидні включення, що утворилися при розкислені або протягом наступної кристалізації, є концентраторами напружень, біля поверхні яких може траплятися зародження дефектів. Тому друге завдання процесу розкислення полягає в отриманні в готовій сталі якомога меншої кількості неметалевих включень, а також в отриманні включень, які чинять мінімальний негативний вплив на властивості металу. Вважається, що такими властивостями володіють неметалеві включення розміром менше 10 мкм, які мають форму, близьку до сферичної, рівномірно розподілені в об'ємі затверділого металу і не деформуються при обробці сталі тиском [5].

## Розкислювальна здатність окремих елементів

Розкислювальну здатність елементів-розкислювачів прийнято оцінювати за залишковою рівноважною концентрацією кисню в металі, відповідної заданому вмісту розкислювача і прийнятої температурі: чим нижче залишковий вміст кисню, тим вище розкислююча здатність елемента.

Розкислювальна здатність може бути визначена експериментально або розрахунком, виходячи з умов рівноваги реакції розкислення, яку в загальному вигляді можна представити як

*m*[E] + *n*[O] = (Е*m*О*n*), (2.4)

де Е – элемент-розкислювач;

*m*, *n* – стехіометричні коефіцієнти оксида; Е*m*О*n* – оксид, продукт реакції розкислення.

Продуктом реакції розкислення можуть бути чистий твердий оксид певного хімічного складу сплав або хімічна сполука оксида, що утворюється, с FeO або оксидами інших елементів (силікати, алюмінати, шпінелі та ін.). Ці сплави і сполуки, як правило, мають змінний склад, тобто в цьому випадку *m* і *n*

– змінні величини, які можуть не відображати цілочисельні стехіометричні співвідношення, характерні для того чи іншого оксиду [6]. Константа рівноваги реакції розкислення ([2.4](#_bookmark13)) визначається виразом

*K*E , (2.5)

*a*( E*m*O*n* )

*am an*

[E] [O]

*a*( E*m*O*n* )

*f m* [%E]*m f n* [%O]*n*

E

O

де *K*E – константа рівноваги;

*a* (EmOn), *a* [O], *a* [E] – активності відповідно оксиду, кисню і елемента- розкислювача;

*f* O, *f* E – коефіцієнти активності кисню і елемента-розкислювача;

[%О], [%Е] – рівноважні залишкові концентрації кисню і елемента- розкислювача після розкислення, мас. %;

*m*, *n* – стехіометричні коефіцієнти оксида.

З виразу ([2.5](#_bookmark15)) визначається рівноважна залишкова концентрація кисню в металі після розкислення як

[%O]

*a*1/ *n*

 ( E*m*O*n* ) , (2.6)

E

*K* 1/ *n* [%E]*m* / *n*

E

*f m* / *n f*O

яка залежить від великої кількості факторів: вона тим нижче, чим менше активність продукту розкислення, що утворюється, чим більше константа рівноваги, залишкова концентрація елемента-розкислювача в металі і

коефіцієнти активності його і кисню. Кожен з цих факторів може змінюватися в певних межах, викликая відповідну зміну ступеня (глибини) розкислення.

*Залишковий вміст елемента-розкислювача* є важливим фактором, що визначає ступінь розкислення. Він завжди може бути визначений з високою точністю. Крім того, процес розкислення можна провести так, щоб було забезпечено отримання розкислювача в кінцевому металі в заданих межах.

*Коефіцієнт активності елемента-розкислювача* зазвичай незначно відрізняється від одиниці (в стандарті 1 %-ного розчину), оскільки концентрація розкислювача в металі зазвичай невисока.

*Константа рівноваги* в загальному випадку для різних елементів є змінним фактором, оскільки характеризує хімічну спорідненість елементів до кисню, що може змінюватися на декілька порядків. Константа рівноваги для даного елементу залежить від температури. Внаслідок екзотермічності усіх реакцій розкислення з підвищенням температури величина *K* E зменщується, що викликає підвищення [%O], тобто зниження розкислюючої здатності. Проте впливом зміни температури зазвичай нехтують (приймають температуру розкислення постійною, рівною 1600 °С), оскільки температура металу в кінці процесу плавки у змінюється в вузьких межах.

*Активність продукту розкислення* залежить від того, в якому вигляді він виділяється. Її можна прийняти рівною 1, якщо оксид виділяється в чистому вигляді. У разі переходу оксиду, що утворюється, в готовий шлак (шлакове включення) або його взаємодії з іншими оксидами активність продукту розкислення < 1, отже, розкислююча здатність елемента вище. Цим, зокрема, пояснюється більш висока ефективність *комплексних розкислювачів* (подвійних, потрійних і т.д.) в порівнянні з моноелементними феросплавами.

Продукти розкислення можуть бути різними навіть для одного й того ж елемента. При цьому спостерігається закономірність: в області низьких концентрацій елемента продукт розкислення зазвичай представляє сполуку FeO·E*m*O*n* (FeO·SiO2, FeO·TiO2, FeO·Al2O3 та ін.) або розплав цих оксидів

(FeO·MnO), що багатші киснем, ніж чистий оксид елемента-розкислювача. При виділенні продукту розкислення в рідкому вигляді вміст в ньому E*m*O*n* зменшується поступово в міру зниження концентрації елемента в металі. В області високих концентрацій елемента продукт розкислення може представляти чистий оксид E*m*O*n*.

На рис. [2.4](#_bookmark16) наведені діаграми, що показують залежність концентрації кисню в залізі, що знаходиться в рівновазі з елементом-розкислювачі при 1600 °С.

* + - 1. б)

Рисунок 2.4 – Розкислювальна здатність елементів при 1600 °С [[6](#_bookmark14), 7]

Як видно на рис. [2.4](#_bookmark16), а, для ряду систем Fe–E–О ізотерми [%О] = *f* [%E] мають екстремальні точки (мінімуми). Такий хід кривих можна пояснити , по- перше, зміною складу продуктів розкислення і, по-друге, тим, що з ростом концентрації розкислювачів змінюється розчинність кисню в металевому розплаві, тобто коефіцієнт активності кисню значно зменшується зі

збільшенням концентрації розкислювача. Прямолінійні ділянки ізотерм (рис. [2.4](#_bookmark16), б) в логарифмічних координатах мають тангенс кута нахилу, пропорційний відношенню стехіометричних коефіцієнтів *m*/*n* оксида E*m*O*n*, що утворюється:

tg , (2.7)

1. *M* E
2. *M* O

де – кут нахилу, рад;

*m*, *n* – стехіометричні коефіцієнти оксида;

*M*E, *M*O – атомні маси елемента-розкислювача і кисню, а.о.м.

За розкислювальною здатностю елементи-розкислювачі вишикуються в спадаючий ряд: Ce, La, Zr, Ti, Al, B, Si, P, V, Nb, Mn, Cr. Розкислювальна здатність вуглецю варіюється в дуже широких межах і істотно залежить від співвідношення пружності СО в бульбашках газу, що утворюються, і зовнішнього тиску. Відтак, вуглець ефективніше розкислює метал на поверхні розплаву, ніж у глибинних його шарах, де існує великий феростатичний тиск.

## Основні способи розкислення сталі

У промислових умовах частіше використовують наступні три способи розкислення, які розрізняються за принципом видалення кисню з металу: осадовий, екстракційний і вакуумно-вуглецевий.

Осадове розкислення полягає в тому, що основну кількість розчиненого в металі кисню переводять у нерозчинні оксиди елементів-розкислювачів, які вводять безпосередньо в рідкий метал у вигляді кускових або порошкоподібних матеріалів (наприклад, феросплавів). Щільність оксидів абсолютної більшості розкислювачів менше щільності рідкої сталі, тому вони спливають з металу і частково видаляються в шлак.

Цей спосіб розкислення отримав найбільш широке розповсюдження головним чином завдяки простоті його реалізації. Головним його недоліком є те, що за час відстоювання ковша перед розливанням з металу видаляються тільки найбільш великі неметалеві включення. Значна частина неметалічних

включень, що утворилися при розкисленні, залишається в сталі аж до її затвердіння.

При екстракційному розкислені метал витримують під шлаком, вміст оксидів заліза в якому у багато разів менше, ніж в шлаку періоду окислювального рафінування. При цьому, в міру наближення системи до стану термодинамічної рівноваги, концентрація кисню в сталі зменшується, наближаючись до рівноважної з новим розкислюючим шлаком. Цей процес здійснюється шляхом дифузії частини кисню з металу в шлак. Тому такий спосіб обробки називають також дифузійним розкисленням.

Перевага екстракційного розкислення перед осаджуючим полягає в тому, що продукти розкислення не забруднюють метал. Однак його реалізація вимагає додаткової витрати шлакоутворюючих матеріалів, енергії і приводить до істотного збільшення тривалості плавки. Крім того, при виконанні цієї операції може відбуватися відновлення фосфору, що знаходиться в шлаку і перехід його до сталі.

Вакуумно-вуглецеве розкислення (див. главу [4](#_bookmark32)) засноване на зміщенні рівноваги реакції [C] + [O] = {CO} праворуч при зниженні парціального тиску СО, яке на практиці може досягатися обробкою сталі у вакуумі або продувкою металу нейтральним газом, в якому парціальний тиск СО близький до нуля. Головною перевагою вакуумно-вуглецевого розкислення є те, що газоподібні продукти реакції не розчиняються в металі і повністю видаляються з нього.

В залежності від місця проведення операції розкислення сталі прийнято поділяти на розкислення в сталеплавильному агрегаті, сталерозливному ковші, у ковші-печі, проміжному ковші МБЛЗ, в кристалізаторі або виливниці.

## 2.4 Видалення продуктів розкислення

Видалення включень – продуктів розкислення – відбувається в результаті переходу їх в шлак або на футеровку, з якою контактує метал. Цей процес складається з декількох послідовних стадій: переміщення в об'ємі металу і підходу до міжфазної границі «метал – адсорбуюча фаза»; переходу через

міжфазну границю; поглинання шлаком. Вирішальний вплив на швидкість процесу мають переміщення включень у металі й доставка їх до міжфазної границі.

У спокійній рідині, коли масоперенос не впливає на траєкторію руху частинок, максимальна швидкість спливання неметалевих включень визначається формулою Стокса [8]:

*vн*.*в*. *K*

2 (

9

*м н*.*в*. )

*м*

*gr*2 , ([2](#_bookmark4).8)

де *vн.в*. – швидкість спливання включення, м/с;

*K* – коефіцієнт форми включення (*K* = 0,2…1, *K* = 1 для сферичних частинок);

*м* , *н.в.* – щільність рідкого металу і неметалевого включення, кг/м3;

– динамічна в'язкість металу, Па·с;

*м*

*g* – прискорення сили тяжіння, м/с2;

*r* – радіус частинки, м.

Відповідно до формули Стокса, найсильніший вплив на швидкість спливання чинить радіус частинок. Вплив інших факторів незначний, оскільки їх чисельні значення змінюються у вузьких межах. Наприклад, при тривалості відстоювання рідкого металу в печі або ковші перед початком розливання до 1 години, згідно з ([2.8](#_bookmark21)), на поверхню розплаву встигають спливти тільки найбільш великі частинки радіусом 35–50 мкм. Тому для більш швидкого очищення сталі від продуктів розкислення бажано отримувати якомога більші глобулярні включення.

У багатьох випадках спливають не тверді включення, а рідкі (тобто краплі включень). Внаслідок виникнення вихрових потоків рідини, що складають краплю включення, швидкості спливання рідких крапель можуть відрізнятися від швидкостей підйому твердих кульок. Для врахування цієї відмінності використовують аналог формули Стокса – формулу Рибчинського-Адомара:

*vр*.*в*.

2 (

3

*р*.*в*. )( *м р*.*в*. )

(2

*м*

3

*р*.*в*. )

*м*

*gr*2 , ([2](#_bookmark4).9)

де *vр.в*. – швидкість спливання рідкого включення, м/с;

, *р.в.* – щільність рідкого металу і рідкого включення, кг/м3;

*м*

, *р.в.* – динамічна в'язкість рідкого металу і рідкого включення, Па·с;

*м*

*g* – прискорення сили тяжіння, м/с2;

*r* – радіус включення, м.

Частинки продуктів розкислення укрупнюються, головним чином, внаслідок їх з'єднання. Воно відбувається в результаті коалесценціі (злиття) рідких частинок, коагуляції (спікання) твердих частиц, адгезії (прилипання) рідких частинок до твердих. Найбільш інтенсивно укрупнення відбувається в результаті коалесценції рідких частинок, між якими при зіткненнях утворюється відносно велика поверхня контакту. Тому рідкі включення досягають відносно великих розмірів (до 30–100 мкм і більше) і швидко спливають.

Спливання крупних рідких включень має велике значення при розкисленні усіма розкислювачами, зокрема й сильними розкислювачами (А1, Zr, Тi), чисті оксиди яких тугоплавкі, але разом з FeO утворюють легкоплавкі включення, наприклад, *m*FeO·А12O3, які швидко видаляються. Про це свідчить швидке зниження загального вмісту кисню після присадки алюмінію в ванну без перемішування, а також наявність великих глобулярних продуктів розкислення алюмінієм лише в перші хвилини розкислення. Кількість продуктів розкислення, що утворилися в рідкому стані, залежить від типу розкислювача і концентрацій його і кисню в місці реакції.

Тверді включення, зокрема корунду, погано укрупнюються і, маючи малі розміри (3–8 мкм), повільно спливають. До того ж частінки корунду мають невизначену форму і при спливанні «парять», рухаючись не по вертикалі, а по складних траєкторіях. Внаслідок цього швидкість спливання твердих включень

корунду незначна, і їх спливання не має практичного значення.

Підведення включень корунду та інших дрібних (до 10 мкм) твердих частинок неправильної форми до поверхні контакту металу зі шлаком і з футеровкою здійснюється, головним чином, в результаті масопереносу їх з потоками металу. Тому видаляються вони інтенсивно лише при перемішуванні.

Включення, доставлені до поверхні шлаку або футеровки, залишаються на ній у результаті ефекту «зачеплення». Потім вони асимілюються шлаком (поглинаються або розчиняються), а до твердої поверхні прилипають, приварюються. Цей процес зазвичай відбувається досить інтенсивно, але при великій швидкості масопереносу частинок потоками металу може сповільнюватися.

Можливість зачеплення частинок та їх поглинання шлаком або прилипання до стінки залежить від поверхневих властивостей включень. Її ймовірність збільшується з підвищенням міжфазного натягу на межі включення з металом. Для оксидних включень, характерних для звичайних продуктів розкислення, міжфазний натяг з металом збільшується з підвищенням вмісту А12О3. Тому високоглиноземні включення й особливо корунд найбільш легко переходять в шлак і на футеровку.

Умови і ступінь видалення включень, що утворилися на різних стадіях виробництва сталі, істотно відрізняються. Найбільш сприятливі умови існуюють для видалення докристалізаційних включень, переміщенню яких не перешкоджають тверді утворення. Разом с тим, вони (у тому числі первинні включення) частково залишаються в сталі і впливають на її якість. Це підтверджується дослідженнями і практикою сталеплавильного виробництва. Прямим підтвердженням наявності у готовій сталі докристалізаційних включень є зниження вмісту оксидних включень при фільтрації рідкої сталі через керамічні фільтри після розкислення. Така фільтрація випробувана і застосовується в промислових умовах. Проте кристалізаційні включення практично повністю залишаються в сталі.