

## ФІЗИЧНА ХІМІЯ ТА ТЕОРІЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

УДК 669.046.564.001.573

Е.А.Казачков<sup>1</sup>, Л.Е.Бойчук<sup>2</sup>

### КОМПЛЕКСНОЕ РАСКИСЛЕНИЕ СТАЛИ АЛЮМИНИЕМ И КАЛЬЦИЕМ

*Выполнен термодинамический анализ условий совместного равновесия раскисления жидкого железа алюминием и кальцием с использованием новых экспериментальных данных. Составлена диаграмма поверхности растворимости компонентов в металле системы Fe - Ca - Al - O при 1600°С.*

**Ключевые слова:** комплексное раскисление, алюминий, кальций, поверхность растворимости, активность кислорода.

*Казачков Є.О., Бойчук Л.Є. Комплексне розкислення сталі алюмінієм та кальцієм. Виконано термодинамічний аналіз умов комплексного розкислення сталі алюмінієм та кальцієм з використанням нових експериментальних даних. Складена діаграма поверхні розчинності компонентів у металі системи Fe - Ca - Al - O при 1600°С.*

**Ключеві слова:** Комплексне розкислення, алюміній, кальцій, поверхня розчинності, активність кисню.

*E.A. Kazachkov, L.E. Boychuk. Complex deoxidation of steel by aluminum and calcium. Thermodynamic analysis of complex equilibrium conditions deoxidation of molten iron by aluminum and calcium with use of new experimental date was made. Diagram of surface of solubility components in metal of system Fe - Ca - Al - O at 1600°С was compiled.*

**Keywords:** Complex deoxidation, aluminum, calcium, surface of solubility, oxygen activity.

**Постановка проблемы.** Одним из перспективных путей получения стали с пониженным содержанием неметаллических включений (НВ) является использование технологии комплексного раскисления. Такая технология может быть основана на применении комплексных раскислителей или на последовательном раскислении стали двумя раскислителями. Идея комплексного раскисления стали состоит в том, что продукты раскисления стали получают в жидком виде за счет того, что два оксида разных раскислителей образуют более легкоплавкую фазу, и НВ как продукты раскисления легче укрупняются и удаляются из жидкого металла.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Применительно к таким раскислителям как алюминий и кальций, комплексное раскисление может также рассматриваться как модифицирование НВ из глинозема кальцием.

Использование сильных раскислителей, таких как алюминий и кальций, является эффективным для снижения содержания кислорода в стали. Комплексное раскисление алюминием и кальцием рассматривается как более эффективное, и некоторые исследователи провели изучение комплексного раскисления [1, 2, 3]. Однако экспериментальные данные не находятся в полном соответствии с термодинамическими расчетами, поскольку термодинамические данные по равновесию раскисления кальцием в жидком железе, являются недостаточно надежными. Недавно равновесие раскисления алюминием и кальцием было рассмотрено японскими учеными [3].

**Цель статьи** - рассчитать равновесие комплексного раскисления жидкой стали алюми-

<sup>1</sup> д-р техн. наук, профессор, Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

<sup>2</sup> ст. научный сотрудник, Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

ем и кальцием, используя термодинамические данные работы [3]. В ней активность кислорода в жидком железе измерялась методом электродвижущих сил, и надежность экспериментальных данных равновесия комплексного раскисления, полученная в данном исследовании, обсуждается с позиции настоящих и предыдущих экспериментальных результатов комплексного раскисления алюминием и кальцием.

Реакции раскисления жидкого железа алюминием и кальцием выражаются следующими уравнениями:



Константы равновесия для реакций (1) и (2)  $K_1$  и  $K_2$  имеют следующие значения:

$$\lg K_{(1)} = \lg \left( \frac{a_{Al}^2 \cdot a_O^3}{a_{Al_2O_3}} \right) = 11,62 - 45300/T \quad (3)$$

$$\lg K_{(2)} = \lg \left( \frac{a_{Ca} \cdot a_O}{a_{CaO}} \right) = -3,29 - 7220/T \quad (4)$$

где  $a_{Al}$ ,  $a_{Ca}$ ,  $a_O$  - активности алюминия и кальция в жидком железе, относительно разбавленных растворов, а активности  $Al_2O_3$  и  $CaO$  относительно чистых твердых, соответственно, и  $T$  - абсолютная температура (K).

Активности алюминия, кальция и кислорода в жидком железе соответственно равны:

$$a_{Al} = f_{Al} [\%Al] \quad (5)$$

$$a_{Ca} = f_{Ca} [\%Ca] \quad (6)$$

$$a_O = f_O [\%O] \quad (7)$$

Коэффициент активности элемента  $i$  относительно разбавленного раствора  $f_i$  равен:

$$\lg f_i = \sum e_i^j [\%i] \quad (8)$$

где  $e_i^j$  - обозначает параметр взаимодействия первого порядка от  $j$  по  $i$ .

Величины параметров взаимодействия используемые в настоящей приведены в таблице 1.

Параметры взаимодействия между алюминием, кальцием и кислородом различаются друг от друга по литературным данным. В настоящей статье использованы величины, опубликованные в работе [3] потому что они могут надежно объяснять экспериментальные результаты отдельных исследований термодинамики раскисления алюминием и кальцием в широком интервале концентраций, и рассматриваются как одни из наиболее надежных данных в настоящее время.

Таблица 1  
Параметры взаимодействия для системы  
Fe-Al-Ca-O при 1873K

i	j	$e_i$
Al	Al	0,0430
	Ca	- 0,047
	O	- 1,98
O	Al	- 1,17
	Ca	- 313

Комплексное равновесие раскисления алюминием и кальцием рассчитано при температуре 1873K путем решения уравнений (1,2) одновременно с использованием уравнений (3, 4), через уравнение (8) и активности  $Al_2O_3$  и  $CaO$  в системе  $CaO - Al_2O_3$ . В случае равновесия с алуминатами кальция  $CaO \cdot Al_2O_3 (CA)$ ,  $CaO \cdot 2Al_2O_3 (CA_2)$  или  $CaO \cdot 6Al_2O_3 (CA_6)$ , активности  $Al_2O_3$  и  $CaO$  определяли из стандартной энергии

Гиббса образования этих оксидов (табл.2).

Таблица 2

Активности $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}$ в сосуществующих твердых фазах		
Равновесные фазы	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$a_{\text{CaO}}$
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв}) + \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	1	$3,28 \times 10^{-3}$
$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	0,811	0,0115
$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0,30	0,084

Зависимость между содержаниями алюминия, кальция и кислорода рассчитывали следующим образом.

- 1.Активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  определяются в соответствии с системой  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 2).
  - 2.Допуская произвольное содержание кислорода в жидком железе, соотношение между содержаниями алюминия и кальция, которое удовлетворяет уравнению (1) подсчитано из уравнений (3, 5, 7,8).
  - 3.Аналогично, зависимость между содержаниями алюминия и кальция, которые удовлетворяют уравнению (2) подсчитывали с использованием уравнений (4,6,7,8).
  - 4.Состав жидкого железа в равновесии с соответствующей композицией системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  определяли из пересечения зависимости между содержаниями алюминия и кальция, определенного в п.п. 2 и 3.
  - 5.Расчеты п.п.2 и 4 повторяли при содержаниях кислорода в пределах от  $10^{-5}$  и до  $10^{-2}\%$ .
- Путем повторения указанных выше расчетов для всех композиций системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , была построена фазовая диаграмма комплексного равновесия раскисления алюминием и кальцием (рис.1).
- Анализ диаграммы показывает, что последовательное раскисление жидкого железа алюминием (с получением в металле концентрации алюминия 0,04 %) и кальцием (содержание кальция 0,002-0,003 %) приводит к трансформации включений корунда в жидкие алюминаты кальция. Таким образом, раскисление стали алюминием и кальцием позволяет получить благо-

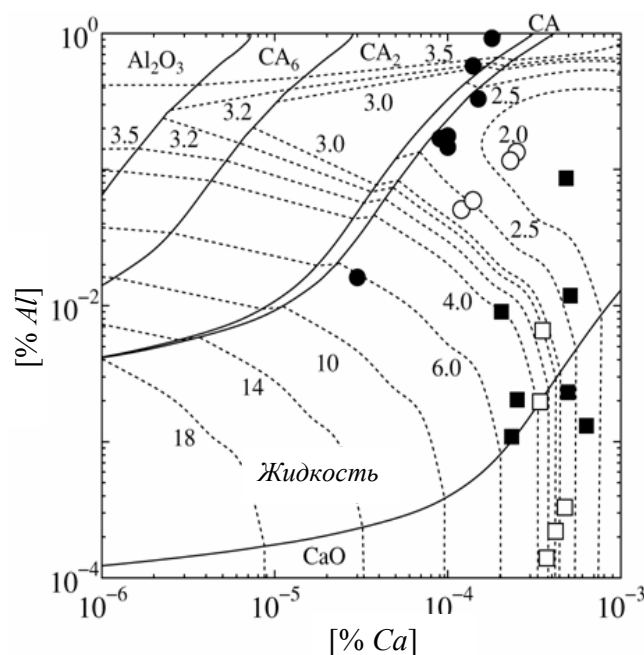


Рис.1 - Комплексное равновесие раскисления жидкого железа алюминием и кальцием при 1873К: ..... -  $[\text{O}]$ , ppm; ●, ■, □ – экспериментальные данные

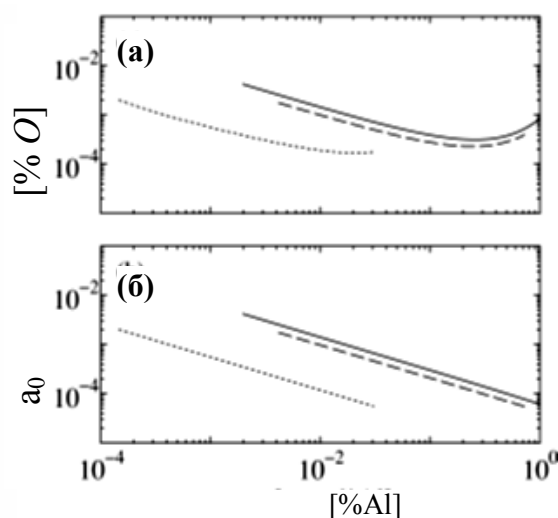


Рис.2 - Влияние алюминия на содержание и активность кислорода при различных условиях раскисления при 1873К  
—  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$  (раскисление одним алюминием);  
-----  $\text{CaO}-(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{нас}}$ ,  
..... -  $\text{CaO}_{\text{нас}}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (комплексное раскисление  $\text{Al}$  и  $\text{Ca}$ )

приятные по форме НВ, недеформируемые при прокатке. При раскислении стали алюминием и кальцием необходимо выполнять ряд условий. Так, для получения алюминатных НВ в жидком виде при температуре стали 1580-1620°C, отношение  $\text{Ca}/\text{Al}_{\text{окс}}$  должно находиться в пределах 0,8-1,6. Повышенное содержание остаточного алюминия в стали нежелательно, т.к. увеличивает содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в алюминатах. Оптимальное содержание  $\text{CaO}$  в алюминатах составляет 40-60 %. Содержание  $\text{CaO}$  в НВ растет с увеличением количества вводимого кальция. При 1600°C и концентрации алюминия 0,03-0,04 %, содержание  $\text{CaO}$  на уровне 40 % достигается при отношении  $\text{Ca}/\text{Al} = 0,05-0,06$ , а при 50 %  $\text{CaO}$  это отношение составляет 0,11-0,14. Обработка металла кальцием заметно повышает раскислительную способность алюминия.

Были также проведены расчеты зависимости содержания кислорода и активности кислорода от содержания алюминия для комплексного раскисления алюминием и кальцием в условиях равновесия с насыщенным  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{CaO}$  шлаком (рис. 2).

Соответствующие расчеты были проведены и для условий раскисления одним алюминием. Проведенные расчеты показали, что в случае комплексного раскисления стали алюминием и кальцием содержание кислорода (рис. 2а) и активность кислорода (рис. 2б) ниже, чем при раскислении одним алюминием. Таким образом, можно рассчитывать, что в случае комплексного раскисления (при одном и том же содержании остаточного алюминия) в стали будет меньше неметаллических включений.

### Выводы

1. Для всех композиций системы  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  построена фазовая диаграмма комплексного равновесия раскисления жидкого железа алюминием и кальцием при температуре 1600°C.
2. Последовательное раскисление жидкого железа алюминием (с получением в металле концентрации алюминия 0,04%) и кальцием (содержание кальция 0,002 – 0,003%) приводит к трансформации включений корунда в жидкие алюминаты кальция.
3. Для получения алюминатных НВ в жидком виде при температуре стали 1580 – 1620°C, отношение  $\text{Ca} / \text{Al}_{\text{окс}}$  должно находиться в пределах 0,8 – 1,6. Повышенное содержание остаточного алюминия в стали нежелательно, т.к. увеличивает содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в алюминатах. Оптимальное содержание  $\text{CaO}$  в алюминатах составляет 40-60-%.
4. В случае комплексного раскисления стали алюминием и кальцием содержание кислорода и активность кислорода ниже, чем при раскислении одним алюминием.

### Список использованных источников:

1. Михайлов Г.Г. Термодинамический анализ процессов комплексного раскисления стали сплавами, содержащими кальций / Г.Г. Михайлов / Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2002.- С. 114-129.
2. Михайлов Г.Г. Термодинамический анализ процессов раскисления стали кальцием и алюминием / Г.Г. Михайлов, Л.А. Чернова / Электromеталлургия. 2008, № 3.- С. 6 - 8.
3. Taguchi K.. Complex Deoxidation Equilibria of Molten Iron by Aluminum and Calcium / K.Taguchi, H.Ono-nakazato, T.Usui and oth / ISIJ Int., Vol. 45.- 2005.- No. 11, pp. 1572-1578.

Рецензент: С.Л. Макуров  
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 10.03.2010