

УДК 669.046.55:669.14

д.т.н. Бабанин А. Я.
(ДонНАСА, г. Макеевка, ДНР),
д.т.н. Пономаренко А. Г.,
Первухин Д. В.
(ДонНТУ, г. Донецк, ДНР)

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ОБРАЗУЮЩИХСЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПРИСАДКИ РАСКИСЛИТЕЛЕЙ

В результате выполненных исследований методом МГС-фаз применительно к равновесному содержанию кислорода в стали определено структурно-химическое состояние образующихся неметаллических включений для различных вариантов присадки раскислителей (марганца, кремния и алюминия) в зависимости от содержания углерода. Структурно-химическое состояние образующихся неметаллических включений представлено в виде СИМ-комплексов.

Ключевые слова: структурно-химическое состояние, неметаллические включения, последовательность присадки раскислителей, СИМ-комплексы.

Проблема и её связь с научными и практическими задачами. В настоящее время механические и служебные свойства металлургической продукции всё в меньшей степени удовлетворяют требованиям потребителей. В частности, толстый лист для строительства магистральных газонефтепроводов, морских платформ, судов и кораблей, металл для гражданского и промышленного строительства (сортовой прокат, арматура, тонкий лист), железнодорожного транспорта (рельсы, колёса), машиностроительной и других отраслей промышленности требует значительного повышения качества, что ставит перед металлургами серьёзные задачи.

Решение данной задачи путём применения повышенного расхода дорогостоящих модификаторов и микролегирующих добавок приводит к значительному удорожанию продукции. Кроме того, эмпирический подбор модификаторов и микролегиатур, как правило, не даёт возможности в полной мере использовать их положительное влияние на качество металла и, тем самым, способствует нерациональному их применению, что также приводит к удорожанию металлопродукции и невозможности повышения её качества.

Современные технологии раскисления, модифицирования и микролегирования стали в процессе внепечной её обработки включают, в зависимости от поставленной цели, применение различных микролегирующих элементов:

- высокоактивные — магний, кальций, алюминий, РЗМ, в последнее время — барий;
- нитридообразующие — никель, титан, ниобий;
- карбидообразующие — кремний, кальций.

Следует отметить, что существующие теоретические и эмпирические закономерности равновесной термодинамики (CALPHAD-method, [1]), лежащие в основе представлений традиционного материаловедения и рассматривающие протекающие процессы как изменение химического состояния взаимодействующих компонентов, являются недостаточными для объективного и полного описания процессов взаимодействия вводимых раскислителей и микролегирующих элементов с металлом при выплавке и внепечной обработке стали. Это существенно затрудняет разработку более эффективных технологий повышения качества металлопродукции.

Создаваемое новое научное направление физического материаловедения, так называемое квантовое материаловедение, учитывающее не только изменение химического состава взаимодействующих компонентов, но и протекающие при этом их структурные преобразования, в настоящее время ещё не полностью разработано и апробировано, что не позволяет с его помощью точно описать протекающие процессы рафинирования стали и определить изменения структурно-химического состояния [2, 3].

Это является существенной проблемой, не позволяющей управлять процессом образования неметаллических включений и обеспечить их заданное структурно-химическое состояние, определяющее уровень качества, механических и служебных свойств металлопродукции.

Постановка задачи. Задачей данной научной работы является определение структурно-химического состояния образующихся неметаллических включений, в зависимости от последовательности присадки раскислителей, в частности марганца, кремния и алюминия, в сталеразливочный ковш в процессе выпуска плавки и от содержания углерода в металле применительно к низкоуглеродистой конструкционной стали.

Изложение материала и его результаты. В данной работе для описания структурно-химического состояния образующихся неметаллических включений в процессе рафинирования стали в неравновесной системе применена ранее разработанная новая теория МГС-фаз (модель гармоничных структур), основанная на закономерностях квантовой механики и периодического закона Д. И. Менделеева [4].

Данная теория позволяет более глубоко исследовать процессы и механизмы взаимодействия металлургических фаз «металл – шлак», образования неметаллических включений и их трансформацию на технологическом участке «АКП – кристаллизатор МНЛЗ».

Применяемая в данных исследованиях новая теория строения металлургических

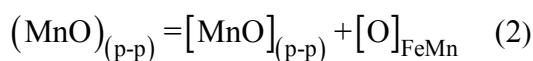
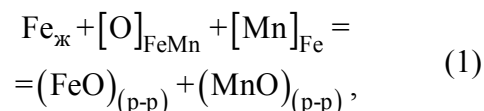
фаз по модели гармонических структур (теория МГС-фаз, [5]) основывается на принципе С-тетраэдра, который является функционалом взаимосвязанных физико-химических и технологических параметров материалов: состав → структура → свойства → синтез [6]. Теория МГС-фаз раскрывает содержание квантового материаловедения применительно к шлаковым и металлическим системам в твёрдом и жидком состоянии при производстве чугуна, стали, ферросплавов и лигатур.

С учётом электронного строения атомов, процессы взаимодействия описывают в три этапа: расчёт квантово-механических параметров атомов → моделирование атомных структур → прогноз физико-химических и механических свойств материалов. Подробное проведение наноструктурного анализа металлургических фаз описано в работе [7].

Применительно к равновесному содержанию кислорода и углерода в стали по разработанному методу представлен пример определения структурного химического состояния образующихся неметаллических включений.

При равновесном содержании кислорода (в зависимости от содержания углерода в стали) и при раскислении стали марганцем химический состав образующихся первичных неметаллических включений (НВ) определяется содержанием углерода в пробе металла, отобранной после повалки (пп).

Результаты расчётов химического и фазового состава образующихся в стали НВ при присадке марганецсодержащих ферросплавов, выполненных согласно уравнениям реакций раскисления



и термодинамическим характеристикам процессов взаимодействия для системы Fe–O–Mn, следующие:

– при температуре 1700 °С:

$$[C]_{\text{III}} = 0,12 \% (67\text{FeO} + 33\text{MnO})_{\text{ТВ}}, \quad (3)$$

$$[C]_{\text{III}} = 0,08 \% (58\text{FeO} + 42\text{MnO})_{\text{ТВ}}; \quad (4)$$

– при температуре 1650 °С:

$$[C]_{\text{III}} = 0,12 \% (31\text{FeO} + 69\text{MnO})_{\text{ТВ}}, \quad (5)$$

$$[C]_{\text{III}} = 0,08 \% (18\text{FeO} + 82\text{MnO})_{\text{ТВ}}. \quad (6)$$

В первую очередь, согласно диаграмме состояния FeO–MnO и количеству присаживаемого марганца для получения его содержания в стали 1,40–1,60 %, наблюдается протекание моновариантных равновесных реакций, когда образуются НВ переменного состава ($m\text{FeO} + n\text{MnO}$), которые для температуры 1700 °С при содержании углерода 0,12–0,08 % преимущественно жидкие, а при менее 0,08 % — преимущественно твёрдые. А для температуры 1650 °С при содержании углерода 0,12–0,08 % и менее — преимущественно твёрдые.

Для определения химического и структурного состава НВ использовали следующие исходные данные:

– содержание кислорода в стали до ввода ферросплавов принимали равновесным к углероду и определяли по уравнению Вачера и Гамильтона;

– содержание кислорода в стали после ввода марганецсодержащих ферросплавов принимали равным равновесному при содержании в стали $[\text{Mn}] = 1,5 \%$ и определяли по изотерме кислорода в железе [8].

При производстве конструкционных трубных сталей, когда температура металла на выпуске плавки близка к 1700 °С, при содержании $[C]_{\text{ст}} = 0,12\text{--}0,07 \%$ образуются наряду с твёрдыми преимущественно жидкие оксиды железа и марганца с массовым преимуществом оксидов железа. При содержании углерода менее 0,07 % образуются твёрдые оксиды железа и марганца с массовым преимуществом оксидов марганца.

При температуре стали на выпуске 1650 °С термодинамически вероятным является образование твёрдых оксидов желе-

за и марганца со значительным массовым преимуществом оксидов марганца. При снижении температуры стали до 1600 °С наблюдается стабильное образование твёрдых НВ, состоящих в основном из оксидов марганца с незначительным содержанием оксидов железа.

Результаты расчётов свидетельствуют, что химический и фазовый состав образующихся НВ в значительной степени определяется температурой и содержанием углерода в металле на выпуске плавки.

При последующей присадке кремния основную часть равновесных НВ составляют сложные силикатные включения преимущественно твёрдой фазы переменного состава ($m\text{FeO} + k\text{SiO}_2 + n\text{MnO}$), в меньшем количестве — силикатные (стекло и β -кристобалит) и оксидные включения в виде жидкой фазы.

Присадка алюминия приводит к образованию сложных силикато-алюминатных включений преимущественно твёрдой фазы переменного состава ($m\text{FeO} + f\text{Al}_2\text{O}_3 + k\text{SiO}_2 + n\text{MnO}$), в которых алюминий присутствует в виде алюмината железа $(\text{FeAl}_2\text{O}_4)_{\text{ТВ}}$ и/или корунда $(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{ТВ}}$, а также возможно существование соединений переменного состава ($m\text{FeO} + f\text{Al}_2\text{O}_3$) в виде жидкой фазы. СИМ-комплексы представляют собой центрально-симметричные плоские (полигональные) ячейки или объёмные (полиэдрические) ячейки конструкции с максимально плотной упаковкой заданного числа частиц в единичном двух- или трёхмерном пространстве. Число частей (N), составляющих СИМ-комплекс, определяется структурной формулой исходных компонентов и промежуточных фаз, а плотность упаковки определяется из приведённых площади (S_0) и объёма (V_0) полигональных и полиэдрических ячеек путём деления численных значений $S_{\text{пр}} (\text{нм}^2)$ и $V_{\text{ПД}} (\text{нм}^3)$ на N .

Геометрические параметры структурных ячеек определяются из орбитальных радиусов, рассчитанных по модели РОМ-атома для заданного типа химических свя-

зей железа (Fe^{2+}), алюминия (Al^{3+}) и кислорода (O^{2-} и O^{1-}) при образовании промежуточных фаз [9].

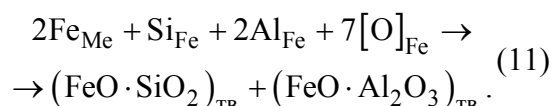
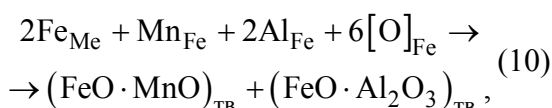
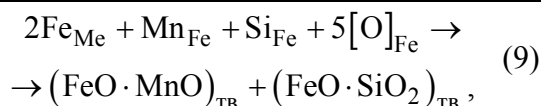
Полигональные ячейки имеют форму полимерных плоских сеток, имеющих открытые или закрытые концевые связи. Симметричность данных СИМ-комплексов определяет химическое соединение SiO_2 , распределяемое в их центре.

При последовательной присадке марганца, кремния и алюминия образуются НВ, имеющие следующий химический состав и соответствующий ему СИМ-комплекс:

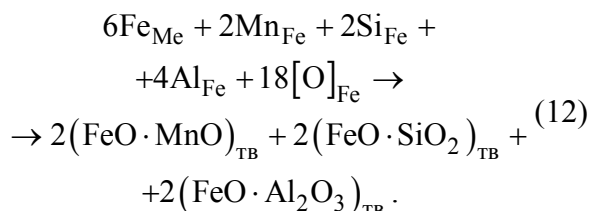
$$[\text{C}]_{\text{пп}} = 0,12 \% - \text{FeO}(41,5) \times \text{MnO}(27,3) \cdot \text{SiO}_2(11,5) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(3,45), \quad (7)$$

$$[\text{C}]_{\text{пп}} = 0,08 \% - \text{FeO}(35,4) \times \text{MnO}(44,6) \cdot \text{SiO}_2(9,8) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(10,2). \quad (8)$$

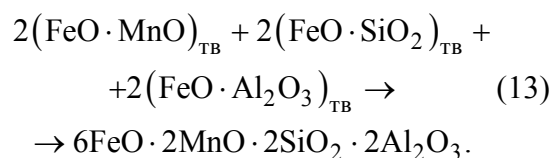
Комплексное раскисление стали марганцем, кремнием и алюминием (совместная присадка раскислителей) протекает по следующим реакциям:



Суммарная реакция:



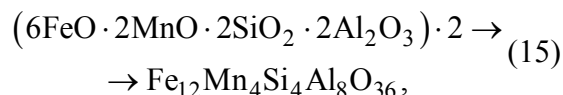
Химическая формула данного неметаллического включения имеет вид



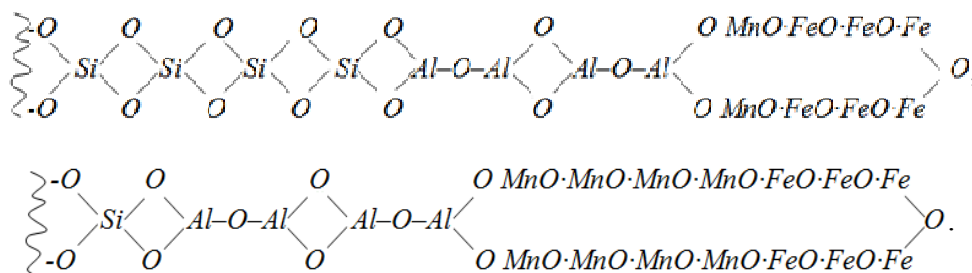
Химический состав данного НВ, %:

$$[\text{C}]_{\text{пп}} = 0,08 \% - \text{FeO}(48,1) \times \text{MnO}(15,8) \cdot \text{SiO}_2(13,4) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3(22,7). \quad (14)$$

Согласно принципам построения и симметричности СИМ-комплексов структурная формула данного НВ будет иметь вид



а СИМ-комплекс



Таким образом, если сравнить структурно-химическое состояние НВ (химический состав, структурную формулу и СИМ-комплекс), образующихся при раскислении стали с одинаковой температурой и содержанием в ней углерода, то наблюдается значительное их различие, которое зависит от последовательности при-

садки раскислителей. Это свидетельствует о протекании процессов раскисления стали в большей мере в стохастическом режиме, при котором до образования окончательного структурно-химического состояния неметаллические включения находятся в каких-то промежуточных состояниях.

Следует отметить, что не все образующиеся неметаллические включения будут иметь данное структурно-химическое состояние, т. к. процессы протекают в стохастическом режиме и с недостаточным временем для перехода в равновесное состояние.

Это подтверждается различием химического состава неметаллических включений в стали (химический состав (%): С — 0,08, Mn — 0,42, Si — 0,09, Al — сл.) по спектрам (табл. 1), выполненным микрорентгеноспектральным методом на спектрометре энергетической дисперсии INCAPentaFETx3 при помощи автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа ULTRA 55.

Таблица 1

Химический состав неметаллических включений (средние значения по спектрам)

Количество исследуемых спектров	Среднее содержание основных окислов в НВ, %		
	FeO	SiO ₂	MnO
7	9,54	42,32	47,64
5	14,49	37,84	34,75
6	15,88	39,47	38,19

Библиографический список

1. Горбатов, О. И. Влияние магнетизма на растворимость 3d-элементов в ОЦК-Fe. Результаты первопринципных исследований [Текст] / О. И. Горбатов, С. В. Окатов, Ю. Н. Горностырев, П. А. Коржавый, А. В. Рубан // Физика металлов и металловедение. — 2013. — Т. 114., № 8. — С. 698–710.
2. Пономаренко, А. Г. Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему [Текст] / А. Г. Пономаренко // ЖФХ. — 1974. — Т. 48., № 7. — С. 1668–1674.
3. Физико-химические расчёты электросталеплавильных процессов [Текст] : учебное пособие для вузов / Г. А. Григорян, А. Я. Стомахин, А. Г. Пономаренко и др. — М. : Металлургия, 1989. — 288 с.
4. Будущее металлургии — за квантовым материаловедением стали [Текст] // Сталь. — 2007. — № 7. — С. 115.
5. Белов, Б. Ф. Теория МГС-фаз и её применение для разработки рафинировочных шлаков [Текст] / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, В. Д. Александров и др. // Чёрная металлургия : бюл. ОАО «Черметинформация». — 2014. — Вып. 12. № 4. — С. 27–34.
6. Белов, Б. Ф. О природе химической связи элементов в металлургических фазах [Текст] / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, А. С. Харлашин // Известия вузов : Чёрная металлургия. — 2002. — № 4. — С. 60–64.
7. Бабанин, А. Я. Наноструктурный анализ механизма образования неметаллических включений при ковшевой обработке стали сплавами ферросиликоалюминия и силикокальция [Текст] / А. Я. Бабанин, Б. Ф. Белов, В. В. Белоусов // Электрометаллургия. — 2018. — № 8. — С. 30–38.

Выводы и направление дальнейших исследований. В результате выполненных исследований применительно к равновесному содержанию кислорода в стали методом МГС-фаз определено структурно-химическое состояние образующихся неметаллических включений при последовательной и одновременной присадке марганца, кремния и алюминия в зависимости от содержания углерода. Структурно-химическое состояние образующихся неметаллических включений представлено в виде СИМ-комплексов. Установлено, что структурно-химическое состояние образующихся неметаллических включений при одинаковой температуре металла и содержании в нём углерода после повалки определяется последовательностью присадки раскислителей.

Предполагается проведение более глубоких исследований для математического описания протекающих процессов рафинирования стали по методу МГС-фаз с целью совершенствования технологий внепечной обработки стали.

8. Куликов, И. С. Раскисление металлов [Текст] / И. С. Куликов. — М. : Metallurgia, 1975. — 504 с.

9. Белов, Б. Ф. Структуризация металлургических фаз в жидком и твёрдом состояниях [Текст] / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, П. С. Харлашин // Известия вузов : Чёрная металлургия. — 2002. — № 4. — С. 70–75.

© Бабанин А. Я.

© Пономаренко А. Г.

© Первухин Д. В.

Рекомендована к печати к.т.н., проф. зав. каф. МЧМ ДонГТУ Куберским С. В., д.х.н., проф., зав. каф. ФиФМ ДонНАСА Александровым В. Д.

Статья поступила в редакцию 05.11.19.

д.т.н. Бабанин А. Я. (ДонНАБА, м. Макіївка, ДНР, bay1957@taqil.ua), **д.т.н. Пономаренко О. Г.,**
Первухин Д. В. (ДонНТУ, м. Донецьк, ДНР, pervukhin.mitya@yandex.ru)

**СТРУКТУРНО-ХІМІЧНИЙ СТАН НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ, ЩО
УТВОРЮЮТЬСЯ, В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ПОСЛІДОВНОСТІ ПРИСАДКИ
РОЗКИСЛЮВАЧІВ**

В результаті виконаних досліджень методом МГС-фаз стосовно до рівноважного вмісту кисню в сталі визначено структурно-хімічний стан неметалевих включень, що утворюються, для різних варіантів присадки розкислювачів (марганцю, кремнію і алюмінію) залежно від вмісту вуглецю. Структурно-хімічний стан неметалевих включень, що утворюються, представлено у вигляді СИМ-комплексів.

Ключові слова: структурно-хімічний стан, неметалеві включення, послідовність присадки розкислювачів, СИМ-комплекси.

Doctor of Technical Sciences Babanin A. Ya. (DonNABA, Makeyevka, DPR, bay1957@mail.ua),
Doctor of Technical Sciences Ponomarenko A. G., Pervukhin D. V. (DonNTU, Donetsk, DPR)

**STRUCTURAL AND CHEMICAL STATE OF THE FORMING NON-METALLIC
INCLUSIONS DEPENDING ON SEQUENCE OF ADDING OF DEOXIDIZERS**

As a result of the completed research by the method of MGS-phases in relation to the equilibrium oxygen content in steel, the structural and chemical state of the forming non-metallic inclusions for different variants of adding of deoxidizers (manganese, silicon and aluminum) depending on the carbon content was determined. The structural and chemical state of the forming nonmetallic inclusions is presented in the form of SIM-complexes.

Key words: structural and chemical state, non-metallic inclusions, sequence of adding of deoxidizers, SIM-complexes.