МЕТАЛУРГІЯ

УДК 669.067.411.23
DOI https://doi.org/10.32782/3041-2080/2025-3-19

ФОРМУВАННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ У ПРОЦЕСІ ЇХ МОДИФІКУВАННЯ КАЛЬЦІЄМ

Єфімова Вероніка Гаріївна,
кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри фізичної хімії
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID ID: 0000-0003-2372-8398

Малій Христина Василівна,
кандидат технічних наук, доцент,
доцент кафедри металургії та організації виробництва
ТОВ «Технічний університет «Метінвест Політехніка»
ORCID ID: 0000-0002-9046-4268

Смірнов Юрій Олексійович,
кандидат економічних наук, доцент
Фізико-технологічногоо інституту металів та сплавів
Національної академії наук України
ORCID ID: 0009-0009-0479-5828

Пилипенко Тетяна Миколаївна,
кандидат технічних наук,
доцент кафедри фізичної хімії
Національного технічного університету України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
ORCID ID: 0000-0003-1454-2882

У роботі показано, що в процесі розливання та кристалізації сталі необхідно контролювати й зменшувати вміст неметалевих включень. Визначено, що мікровключення є занадто малі для транспортування в шлак, при цьому вони можуть стикатися й агломерувати та призводити до дефектів у готовому продукту. Установлено, що потенційним рішенням для контролю включень у сталі є їх хімічна та/або фізична модифікація таким чином, щоб мінімізувати потенційні шкідливі наслідки й посилити сприятливий вплив на властивості сталі та литих структур. З використанням потрійної фазової діаграми Al_2O_3-CaO-MgO *установлено, що при обробці в ковші кальцієм усі включення перебувають у рідкому стані. Наведено дані термодинамічної можливості перебігу реакцій, що досліджувалися, залежно від умісту в розплаві S та Al, вище яких може відбуватися осадження* CaS *для низьковуглецевих сталей. З'ясовано, що коефіцієнти активностей розраховувалися за стандартними методиками. Показано залежність швидкості твердіння від температури для визначеної кількості S та Al і проведена оцінка розподілу речовин, що розчинилися, з використанням рівняння Шейля. Установлено коефіцієнти розподілу* S *та* Al *у бінарних системах* Fe-*X. Визначено рівняння для розрахунку енергій Гіббса для відповідних хімічних процесів, що відбуваються в процесі модифікації включень. Установлено, що швидкість росту* CaS *зменшується зі збільшенням температури твердіння, оскільки при вищих температурах швидкість кристалізації повільніша порівняно з нижчими температурами, що призводить до низької швидкості розподілу* S *та* Al *у розплаві. Показано, що зниження температури на 10 °С (від 1525 °С до 1515 °С) значно збільшує швидкість росту* δ *– заліза (від 7 до 19,4 мм/с), отже, значно збільшує швидкість надходження* S *та* Al *у розплав. Установлено, що швидкість і ріст включень* CaS *відбуваються в дифузійній ділянці й можуть перетворюватися на глобулярні або рідкі включення, а іноді можуть утворюватися тверді включення. Показано, що тверді включення* CaS *є менш пластичними й небажаними для подальшої обробки. Крім того, тверді включення, що містять* CaS, *агломеруються й утворюють кластери, принаймні коли є вільні поверхні. З'ясовано, що з точки зору якос-*

ті продукту утворення CaS *під час кристалізації можна уникнути, якщо швидкість росту* δ *– заліза буде достатньо високою для цього розміру включень, або початкове включення достатньо велике для заданої швидкості росту* δ *– заліза, щоб забезпечити його раннє поглинання. З використанням методів електронної мікроскопії показано, що глобулярні рідкі або напіврідкі включення* Al_2O_3-CaO *не виявляли тенденції до агломерації один з одним на поверхні розплаву, навіть на малих відстанях границі поділу фаз; у процесі кристалізації виділення розчинених речовин із твердого* δ *– заліза ініціює реакцію між включеннями* Al_2O_3-CaO *з розчиненими* S *та* Al*, що призводить до зміни розміру й форми включень через утворення твердої фази* CaS *на їх поверхні. Визначено термодинамічні умови перебігу процесів модифікування. Установлено, що на початку процесу модифікування процес відбувається в кінетичній ділянці, а потім у дифузійній.*

Ключові слова: *модифікація, фазова діаграма, неметалеві включення, кінетична ділянка, дифузійна ділянка, енергія активації, термодинамічні умови.*

Yefimova Veronika, Malii Khrystyna, Smirnov Yuri, Pilipenko Tatiana. Formation of non-metallic inclusions during the process of their modification by calcium

The paper shows that in the process of pouring and crystallization of steel, it is necessary to control and reduce the content of non-metallic inclusions. It was determined that micro-inclusions are too small to be transported in the slag, while they can collide and agglomerate and lead to defects in the finished product. It was established that a potential solution for controlling inclusions in steel is their chemical and/or physical modification in such a way as to minimize potential harmful effects and enhance the beneficial effect on the properties of steel and cast structures. Using the ternary phase diagram Al_2O_3-CaO-MgO*, it was established that when treated in a ladle with calcium, all inclusions are in a liquid state. Data are presented on the thermodynamic possibility of the course of the reactions studied, depending on the content of* S *and* Al *in the melt above which* CaS *precipitation can occur for low-carbon steels. It is shown that the activity coefficients were calculated using standard methods. The dependence of the solidification rate on temperature for a certain amount of* S *and* Al *is shown and the distribution of dissolved substances is estimated using the Scheele equation. The distribution coefficients of* S *and* Al *in binary* Fe-*X systems are established. The equations for calculating the Gibbs energies for the corresponding chemical processes occurring during the modification of inclusions are determined. It is found that the growth rate of* CaS *decreases with increasing solidification temperature, since at higher temperatures the crystallization rate is slower compared to lower temperatures, which leads to a low rate of distribution of* S *and* Al *in the melt. It is shown that a decrease in temperature by 10 °C (from 1525 °C to 1515 °C) significantly increases the growth rate of* δ *– iron (from 7 to 19.4 mm/s) and, thus, significantly increases the rate of* S *and* Al *inflow into the melt. It was found that the rate and growth of* CaS *inclusions occur in the diffusion region and can transform into globular or liquid inclusions, and sometimes solid inclusions can be formed. It was shown that solid CaS inclusions are less ductile and undesirable for further processing. In addition, solid inclusions containing* CaS *agglomerate and form clusters, at least when free surfaces are present. It was found that from the point of view of product quality, the formation of* CaS *during crystallization can be avoided if the growth rate of* δ*-iron is high enough for a given size of the inclusions, or the initial inclusion is large enough for a given growth rate of* δ*-iron to ensure its early absorption. Using electron microscopy methods, it was shown that globular liquid or semi-liquid* Al_2O_3-CaO *inclusions did not show a tendency to agglomerate with each other on the melt surface, even at small distances from the phase boundary; During the crystallization process, the release of dissolved substances from solid* δ*-iron initiates a reaction between* Al_2O_3-CaO *inclusions with dissolved* S *and* Al*, which leads to a change in the size and shape of the inclusions due to the formation of a solid* CaS *phase on their surface. The thermodynamic conditions of the modification processes have been determined. It has been established that at the beginning of the modification process the process occurs in the kinetic region, and then in the diffusion region.*

Key words: *modification, phase diagram, non-metallic inclusions, kinetic region, diffusion region, activation energy, thermodynamic conditions.*

Вступ. За даними наукових досліджень [1–4], уміст неметалевих включень необхідно контролювати перед розливанням готового продукту. Так, у роботах [2–4] показано, що під час лиття можна пригнітити кристалізацію включень і, замість крихкого, утворити пластичне склоподібне включення, що значно менш шкідливо для готового продукту. У працях [3–5] зазначено, що хімічний склад і форма включень можуть бути використані для контролю мікроструктури сталі шляхом подрібнення зерна під час кристалізації або фазових перетворень у твердому стані.

Наукові дослідження [6–8] свідчать, що обробка кальцієм призводить до утворення рідких включень Al_2O_3-CaO, які є більш пластичними та не агломеруються.

Сірка, яка міститься в розплаві сталі, утворює з кальцієм тверде включення CaS на поверхні рідких включень Al_2O_3-CaO, що призводить до погіршення властивостей готового продукту.

У зв'язку з технологічною важливістю системи Al_2O_3-CaO-CaS у літературі наведено багато термодинамічних даних рідких фаз цієї термодинамічної системи. У роботах [2–4] проведено дослідження взаємодії розчинених елементів на Al, Ca та S у розплавленому залізі й показано, що утворення CaS відбувається під час додавання Ca, коли активність Al_2O_3 падає

нижче критичного рівня й кінцевим продуктом є включення з твердою оболонкою CaS.

На відміну від ізотермічних умов, формування неметалевих включень під час лиття є більш складним, оскільки відбувається зміна як температури, так і хімічного складу розплаву. При цьому передбачити зміну включення під час розливання важко, оскільки в термодинаміці оксидів і сульфідів бракує термодинамічних даних для температур металургійних систем. Отже, визначення термодинамічних і кінетичних закономірностей процесів модифікування включень є актуальним завданням.

Методи та методики дослідження. Метою досліджень було таке:

1) за допомогою методів електронної мікроскопії провести спостереження процесу утворення й розвитку включень Al_2O_3-CaO та розподілі S та Al;

2) порівняти дані експериментальних досліджень із термодинамічними розрахунками;

3) визначити ділянку, у якій відбувається перебіг гетерогенного процесу.

У дослідженнях ми використовували низьковуглецеву сталь, що була розкислена алюмінієм та оброблена кальцієм. Хімічний склад сталі наведено в таблиці 1.

Відповідно до потрійної фазової діаграми стану системи Al_2O_3-CaO-MgO [10, с. 627], усі включення цієї системи були переважно рідкими під час обробки в ковші.

Під час експерименту всі зразки сталі очищували соляною кислотою для усунення оксидів на поверхні перед використанням в експериментах. Після цього їх поміщали в циліндричний тигель із чистого Al2O3 діаметром 5 мм і висотою 3 мм. Навколо зовнішньої сторони тигля була розміщена титанова фольга, яка служила газопоглиначем для зниження місцевого кисневого потенціалу. Як захисний газ використано 95 % Ar з 5 % H_2. Далі зразок нагрівали та розплавляли при температурі приблизно 1550 °0C. Після плавлення температуру деякий час підтримували, поки глобулярні включення Al_2O_3-CaO не спливуть на поверхню. Згодом температуру знижували до експериментальних температур 1525 °C, 1520 °C і 1515 °C, що сприяло початку кристалізації зразка від стінки тигля через градієнт температури в камері печі, щоб дослідити швидкість твердіння δ-заліза й розподілу S та Al у розплаві.

Відповідно до бінарної фазової діаграми системи Al_2O_3-CaO [10, с. 627], а також з урахуванням складу сталі, що досліджувався, включення, які спостерігалися, були представлені рідиною (1) $(Al_2O_3)_x(CaO)_y$, (2) рідиною $(Al_2O_3)_x(CaO)_y$ + тверде $CaAl_2O_4$ (*L* + *CA*) чи (3) твердою сумішшю $CaAl_2O_4 + CaAl_4O_7$ (*CA* + *CA*2).

Під час твердіння S та Al потрапляють у розплав і підвищують потенціал осадження CaS згідно з:

$$\frac{3-2y}{3x-3y}(CaO)_x \cdot (Al_2O_3)_{1-x} + \frac{2}{3}[Al] + [S] \leftrightarrow \leftrightarrow \frac{3-2y}{3x-3y}(CaO)_y \cdot (Al_2O_3)_{1-y} + CaS. \quad (1)$$

Якщо ця реакція перебігає в напрямку утворення твердого CaS, це призводить до зміни форми рідких глобулярних включень Al_2O_3-CaO, вкриваючи їх твердою оболонкою CaS. Зниження вмісту CaO також призводить до підвищення температури кристалізації включень Al_2O_3-CaO.

Відповідно до рис. 1, у діапазоні складу від від 50 мас.% до 75 мас.% Al_2O_3 для досліджуваної марки сталі існують три специфічні реакції (згідно зі значеннями x та y), у процесі яких утворюються включення CaS:

1) виділення CaS на рідкому включенні відбуватиметься, коли концентрації S та Al у розплаві сприятимуть перебігу наступної реакції:

$$3CaO + 2[Al] + 3[S] \rightarrow 3CaS + Al2O3. \quad (2)$$

Суміш, що утворюється в результаті перебігу цієї реакції, являє собою рідкі включення, збагачені Al_2O_3;

2) виділення CaS і $CaAl_2O_4$ з рідких включень буде відбуватися, коли включення міститимуть невелику кількість CaO до такої міри, що воно досягає лінії насичення Al_2O_3, викликаючи осадження $CaAl_2O_4$. Це процес відбувається згідно з перебігом наступної реакції:

$$\frac{2}{1,5-3_{нас.}}(Al_2O_3)_{нас.} \cdot (CaO)_{1-нас.} + \frac{2}{3}[Al] + [S] \leftrightarrow \frac{1+2_{нас.}}{1,5-3_{нас.}}(CaO)_{0,5} \cdot (Al_2O_3)_{0,5} + CaS_{0,5} \quad (3)$$

3) Осадження CaS і $CaAl_4O_7$ з $CaAl_2O_4$ буде відбуватися відповідно до:

$$4,59(Al_2O_3)_{1-x} \cdot (CaO)_{0,5} \cdot + \frac{2}{3}[Al] + [S] \leftrightarrow \leftrightarrow 3,92(Al_2O_3)_{0,67} \cdot (CaO)_{0,33} + CaS. \quad (4)$$

Таблиця 1

Хімічний склад сталі, що досліджувався

	C	S	Al	Ca	Si	Mn	P
мас. %	0,062	0,014	0,027	0,002	0,033	0,33	0,013

Залежно від вихідного складу включень і фазового складу, осадження CaS відбуватиметься послідовно від реакції (2) до (4).

Термодинамічні дані, що використано для розрахунків, визначено і дослідженні й наведено в таблиці 2. Коефіцієнти активностей металевого розплаву розраховано за стандартним методиками.

Кількість S та Al отримано з використанням швидкостей твердіння, що ми спостерігали в дослідженні для трьох експериментальних температур. Оцінку розподілу речовин, що розчинилися, проводили з використанням рівняння Шейля.

Коефіцієнти розподілу S та Al у бінарних системах Fe-*X* становили 0,04 та 0,6.

Початковий уміст розчиненого Al визначали за загальною зміною вмісту Al у вихідному зразку (таблиця 1) та зв'язного Al у вигляді Al_2O_3.

Таблиця 2

Рівняння для розрахунку стандартних енергій Гіббса

Реакція	ΔG**, Дж/моль**
Al(тв.) → Al(р.)	10,802 – 11,5T
Al(р.) + 3/2O_2(г.) → Al_2O_3(тв)	–1,687200 + 326,8T
Al(тв.) → Al (1мас% у рідкому залізі)	–43,1 – 32,26T
Ca(тв.) → Ca(р.)	8541 – 7,7T
Ca(р.) + 1/2O_2(г.) → CaO(тв.)	–640,58 + 108,6T
Ca(р.) + 1/2S_2(г.) → CaS(тв.)	–548,47 + 103,9T
1/2S_2(г.) → S (1мас% у рідкому залізі)	–131,968 + 22,06T

Для реакції (2) розрахунки проводили при кожній температурі твердіння для двох рідких складів ліквідусу $CaAl_2O_4$ за визначеної температури. Термодинамічні розрахунки показали, що утворення CaS збігається з часом, коли концентрації розчинених речовин у розплаві є досить високими, щоб відбувалося виділення CaS відповідно до реакції (3). Перебіг реакції (2) є ймовірним, але не сприяє значному утворенню твердого CaS, оскільки CaS, що утворився, спочатку розчиняється в рідких включеннях і має розчинність приблизно 0,02 (у молярних частках) у системі Al_2O_3-CaO. Виділення CaS, відповідно до реакції (4), є малоймовірним, оскільки термодинамічна рівновага досягається за відносно тривалий час.

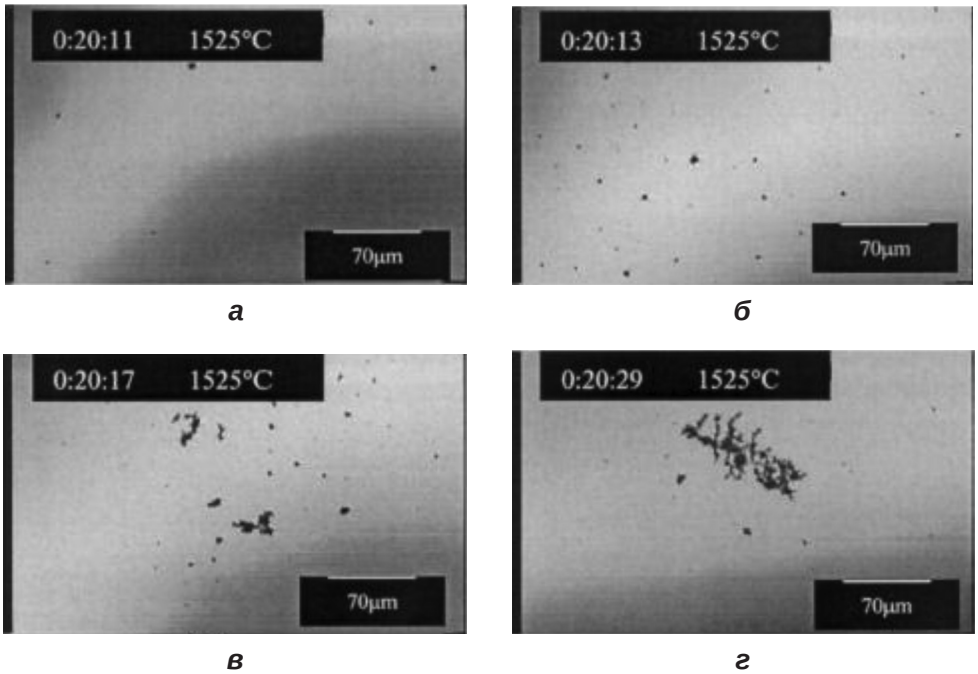
Умови, що обмежують кінетику зростання CaS, такі:

1) транспортування в розплаві S або Al;

2) дифузійне транспортування твердого продукту через межу поділу фаз.

Проведені дослідження показали, що швидкість росту CaS зменшується зі збільшенням температури твердіння.

З використанням методів електронної мікроскопії встановлено, що утворення включень CaS відбувається в дифузійній ділянці у вигляді глобулів або рідких включень. Таким чином, з точки зору якості продукту утворення CaS під час кристалізації можна уникнути, якщо швидкість росту δ – заліза буде достатньо високою для цього розміру включень або початкове включення достатньо велике для заданої швидкості росту



а *б* *в* *г*

Рис. 1. Кластери CaS, що формуються в процесі кристалізації металевого розплаву

δ – заліза, щоб забезпечити його раннє поглинання.

Основні типи включень CaS наведено на рис. 1.

Висновки. У результаті проведеної роботи з використанням методів електронної мікроскопії досліджено процес утворення включень CaS і їх вплив на формування включень Al_2O_3-CaO під час кристалізації сталі й виявлено таке:

1) глобулярні рідкі або напіврідкі включення Al_2O_3-CaO не виявляли тенденції до агломерації один з одним на поверхні розплаву, навіть на малих відстанях границі поділу фаз;

2) під час процесу кристалізації виділення розчинених речовин із твердого δ – заліза ініціює реакцію між включеннями Al_2O_3-CaO з розчиненими S та Al, що призводить до зміни розміру й форми включень через утворення твердої фази CaS на їх поверхні;

3) термодинамічні розрахунки й оцінка розподілу розчиненої речовини показали, що реакція (3) є основною в процесі утворення CaS;

4) проведене спостереження процесу кристалізації за трьох різних температур (1515 °C, 1520 °C і 1525 °C) виявило, що спочатку процес виділення CaS контролюється кінетичною ділянкою, а далі відбувається за дифузійним механізмом;

ЛІТЕРАТУРА:

1. Zhukov V., Kostin V., Golovko V., Reminnyi M. The Mechanism of Modification Influence on Non-Metallic Inclusions in the Weld Metal of High-Strength Low-Alloy Steels. *Advancesing materials*. 2024. Vol. 13. № 4. P. 74–49.

2. Wang X., Zhiwei W., Bing L., Wenxiong C., Jun Z., Jian M. Inclusions modification by rare earth in steel and the resulting properties: A review. *Journal of rare earths*. 2024. Vol. 42 (3). P. 431–445.

3. Warzecha M. Non-metallic inclusions controling at the ladle furnace (lf) station. *Metalurgua*. 2020. Vol. 4. P. 503–506.

4. Costa-Silva A. Non-metallic inclusions in steels – origin and control. *Journal of Materials Research and Technology*. 2018. Vol. 3. P. 283–299.

5. Chen G., He S., Guo Y., Shen B., Zhao S., Wang Q. Optimization of calcium addition to high-strength low-alloy steels. *Journal of Iron and Steel Research*. 2015. Vol. 22 (7). P. 590–597.

6. Kasińska J. Effects of rare earth metal addition on wear resistance of chromium-molybdenum cast steel. *Archives of Foundry Engineering*. 2017. Vol. 17 (3). P. 63–68.

7. Zhu H., Ke W., Zhao Z., Qin S., Xiao F., Liao B. Refinement effectiveness of self-prepared (NbTi)C nanoparticles on as-cast 1045 steel. *Materials & Design*. 2018. Vol. 139 (5). P. 531–540.

8. Yang J., Wang X., Jiang M., Wang W. Effect of calcium treatment on non-metallic inclusions in ultra-low oxygen steel refined by high basicity high A1203 slag. *Journal of Iron and Steel Research*, International. 2011. Vol. 18 (7). P. 8–14.

9. Chen G., He S., Guo Y., Shen B., Zhao S., Wang Q. Optimization of calcium addition to high-strength low-alloy steels. *Journal of Iron and Steel Research*. 2015. Vol. 22 (7). P. 590–597.

10. Wang Y., Valdez M., Sridhar S. Formation of CaS on Al_2O_3-CaO inclusions during solidification of steels. *Metallurgical and materials transactions B*. 2002. Vol. 33. P. 625–632.

11. Han Z. J., Liu L., Lind M., Holappa L. Mechanism and kinetics of transformation of alumina inclusions by calcium treatment. *Acta Metallurgica Sinica*. 2006. Vol. 19 (1). P. 1–8.

12. Lis T. Modification of oxygen and sulphur inclusions in steel by calcium treatment. *Metalurgija*. 2009. Vol. 48 (2). P. 95–98.

13. Kalandyk B., Sierant Z., Sobula S. Improvement of the microstructure, yield stress and impact toughness of medium carbon steel by vanadium additions. *Foundry Journal of the Polish Foundrymen'ts Association*. 2009. Vol. 58 (3). P. 108–113.

REFERENCES:

1. Zhukov, V., Kostin, V., Golovko, V., & Reminnyi, M. (2024). The Mechanism of Modification Influence on Non-Metallic Inclusions in the Weld Metal of High-Strength Low-Alloy Steels. *Advancesing materials*. Vol. 13. № 4. p. 74–49.

2. Wang, X., Zhiwei, W., Bing, L., Wenxiong, C., Jun, Z., & Jian, M. (2024). Inclusions modification by rare earth in steel and the resulting properties: A review. *Journal of rare earths*. Vol. 42 (3). p. 431–445.

3. Warzecha M. (2020). Non-metallic inclusions controling at the ladle furnace (lf) station. *Metalurgua*. Vol. 4. p. 503–506.

4. Costa-Silva, A. (2018). Non-metallic inclusions in steels – origin and control. *Journal of Materials Research and Technology*. Vol. 3. p. 283–299.

5. Chen, G., He, S., Guo, Y., Shen, B., Zhao, S., & Wang, Q. (2015). Optimization of calcium addition to high-strength low-alloy steels. *Journal of Iron and Steel Research*. Vol. 22 (7). P. 590–597.

6. Kasińska, J. (2017). Effects of rare earth metal addition on wear resistance of chromium-molybdenum cast steel. *Archives of Foundry Engineering*. Vol. 17 (3). p. 63–68.

7. Zhu, H., Ke, W., Zhao, Z., Qin, S., Xiao, F., & Liao, B. (2018). Refinement effectiveness of self-prepared (NbTi)C nanoparticles on as-cast 1045 steel. *Materials & Design*. Vol. 139 (5). p. 531–540.

8. Yang, J., Wang, X., Jiang, M., & Wang, W. (2011). Effect of calcium treatment on non-metallic inclusions in ultra-low oxygen steel refined by high basicity high A1203 slag. *Journal of Iron and Steel Research, International*. Vol. 18 (7). p. 8–14.

9. Chen, G., He, S., Guo, Y., Shen, B., Zhao, S. & Wang, Q. (2015). Optimization of calcium addition to high-strength low-alloy steels. *Journal of Iron and Steel Research*. Vol. 22 (7) p. 590–597.

10. Wang, Y., Valdez, M., & Sridhar, S. (2002). Formation of CaS on Al_2O_3-CaO inclusions during solidification of steels. *Metallurgical and materials transactions B*. Vol. 33. p. 625–632.

11. Han, Z. J., Liu, L., Lind, M. & Holappa, L. (2006). Mechanism and kinetics of transformation of alumina inclusions by calcium treatment. *Acta Metallurgica Sinica*. Vol. 19(1). p. 1–8.

12. Lis, T. (2009). Modification of oxygen and sulphur inclusions in steel by calcium treatment. *Metalurgija*. Vol. 48(2). p. 95–98.

13. Kalandyk, B., Sierant, Z., & Sobula, S. (2009). Improvement of the microstructure, yield stress and impact toughness of medium carbon steel by vanadium additions. *Foundry Journal of the Polish Foundrymen'ts Association*. Vol. 58 (3). p. 108–113.