

**В.Г. Єфімова, О.М. Смірнов, В.В. Пашинський, Х.В. Малій**

# **ФОРМУВАННЯ, КОАГУЛЯЦІЯ ТА АСИМІЛЯЦІЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ У ПРОМІЖНОМУ КОВШІ МБРЗ**

ТОВ «ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “МЕТІНВЕСТ ПОЛТЕХНІКА”»

**В. Г. Єфімова, О. М. Смірнов,  
В. В. Пашинський, Х. В. Малій**

**ФОРМУВАННЯ, КОАГУЛЯЦІЯ  
ТА АСИМІЛЯЦІЯ  
НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ  
У ПРОМІЖНОМУ КОВШІ МБРЗ**

Монографія

Одеса • 2025 • Олді+

УДК 669.18  
Є91

**Рецензенти:**

**Казбек ГОГАСЬ** – член-кореспондент НАН України, д.т.н., завідувач відділу диспергування матеріалів та пластичної деформації прокатуванням, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича;

**Юлія КВАСНИЦЬКА** – член-кореспондент НАН України, д.т.н., завідувач відділу спеціальних сталей та сплавів ФТІМФ України;

**Володимир ДОВБЕНКО** – директор виробничого підприємства «Укркабель», к.т.н.

Рекомендовано до друку Вченою Радою  
ТОВ «Технічний університет “Метінвест політехніка”»  
(протокол № 2 від 30.10.2025 р.)

**Друкується за авторською редакцією.**

**Єфімова В. Г.**

Є91 Формування, коагуляція та асиміляція неметалевих включень у проміжному ковші МБРЗ : монографія / В. Г. Єфімова, О. М. Смірнов, В. В. Пашинський, Х. В. Малій. – Одеса : Олді+, 2025. – 152 с.: іл. 34, табл. 15.

ISBN 978-617-8559-46-5

У монографії розглянуто сучасні підходи до процесів утворення неметалевих включень у проміжному ковші, їх подальшої коагуляції та адсорбцією шлаком. Основна увага приділена визначенню механізму процесів укрупнення та подальшого спливання до шлакової фази з урахуванням поверхневих сил та плівок металу, що вкривають неметалеві включення. Висвітлено процес переходу неметалевих включень межу поділу фаз метал-шлак у ванні проміжного ковша та з'ясовано фактори, які будуть сприяти її подоланню. Особлива увага приділена капілярним явищам, що супроводжують процеси рафінування металу у проміжному ковші МБРЗ. Представлено рекомендації щодо вдосконалення режимів рафінування металу у проміжних ковшах.

Монографія буде корисною для здобувачів вищої освіти третього та другого освітнього рівня (в тому числі з науковою складовою), спеціалістам з управління металургійними проєктами і фахівцям-металургам, що займаються удосконаленням технологій виробництва сталеплавильної продукції.

**УДК 669.18**

© В. Г. Єфімова, О. М. Смірнов,  
В. В. Пашинський, Х. В. Малій, 2025  
ISBN 978-617-8559-46-5    © ТОВ «Технічний університет “Метінвест політехніка”», 2025

# Зміст

<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>1 НЕМЕТАЛЕВІ ВКЛЮЧЕННЯ В СТАЛІ</b> .....	9
1.1 Вплив неметалічних включень на властивості сталі .....	12
<b>2 МЕТОДИ ОЦІНКИ ЧИСТОТИ СТАЛІ</b> .....	18
2.1 Прямі методи .....	18
2.2 Найсучасніші методи ультразвукового контролю чистоти готового металу, а також зразків, що відібрані на різних стадіях виплавлення металу. ....	21
2.3 Непрямі методи .....	22
2.3.1 Вміст загального кисню .....	23
2.3.2 Вміст нітрогену у сталевій продукції .....	25
<b>3 ПОХОДЖЕННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ</b> .....	32
3.1 Екзогенні неметалеві включення .....	34
3.1.1 Походження екзогенних неметалевих включень .....	36
3.2 Ендогенні включення .....	39
3.2.1 Термодинаміка реакцій розкислення .....	39
3.2.2 Механізм утворення оксидних включень .....	48
3.2.3 Первинні, вторинні та третинні включення .....	51
3.2.4 Вміст загального кисню у сталі, що була розкислена .....	52
3.2.5 Розмір та форма включень, що утворюються .....	53
<b>4 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ, ЩО СУПРОВОДЖУЮТЬ ПРОЦЕСИ ЗАРОДЖЕННЯ ТА ВИДАЛЕННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ</b> .....	62
4.1 Термодинаміка дисперсних систем у процесі утворення неметалевих включень у розплаві сталі .....	70
4.1.1 Стійкість суспензії розплав сталі – неметалеві включення .....	71
4.1.2 Термодинамічні умови видалення неметалевих включень .....	75
<b>5 КОАГУЛЯЦІЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ У РОЗПЛАВІ СТАЛІ</b> .....	79
5.1 Адсорбційні процеси, що відбуваються на поверхні неметалевих включень у розплаві сталі .....	79

5.2	Самочинна та вимушена коагуляція неметалевих включень у розплаві сталі . . . . .	83
5.3	Доставка неметалевих включень до границі поділу фаз розплав сталі – шлак . . . . .	87
5.4	Вплив капілярно-адсорбційних сил на видалення неметалевих включень розміром 20 мкм . . . . .	89
5.5	Механізм спливання неметалевої фази з розплавом сталі . . . . .	92
5.6	Вплив утворення плівок на поверхні неметалевих включень на термодинаміку продуктів розкислення . . . . .	96
5.7	Асиміляція неметалевих включень шлаковою фазою . . . . .	101
5.7.1	Вхід включень на міжфазну границю метал – шлак . . . . .	101
5.7.2	Термодинамічні умови переходу неметалевих включень границі поділу фаз метал – шлак . . . . .	104
5.8	Розрахунок коагуляції неметалевих включень у процесі безперервного розливання у проміжному ковші МБРЗ . . . . .	107
5.9	Визначення швидкості видалення неметалевих включень шлаковою фазою . . . . .	116
	<b>ВИСНОВКИ</b> . . . . .	122
	<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ</b> . . . . .	124

# ВСТУП

У світі металургії велика увага приділяється важливості мікроструктури сталі, при цьому фізико-хімічним механізмам процесів утворення, коагуляції та спливання неметалевих включень в розплаві сталі з точки зору фізико-хімічних закономірностей розглянуто недостатньо. При цьому у промислових умовах вміст неметалевих включень є предметом постійних досліджень та вдосконалень, оскільки сталь, як конструкційний матеріал, стикається з конкуренцією з появою різних альтернативних матеріалів та більш вимогливих застосувань. Покращення багатьох властивостей стало можливим лише завдяки розумінню їх зв'язку з типом, розміром та розподілом неметалевих включень, що присутні у матриці.

Адаптація включень для покращення властивостей та характеристик є важливою особливістю сталеливарного виробництва, і носить назву «інженерія включень», що базується на визначенні бажаних властивостей, які повинні мати включення та шляхів визначення адекватних умов обробки розплаву сталі на останньому етапі його розливання у проміжному ковші. При цьому слід зауважити, що на сьогоднішній день відсутні дані, що до теоретичних умов утворення, коагуляції та спливання неметалевих включень з урахуванням поверхневих сил та термодинамічних умов, які суттєво впливають на подальше видалення неметалевої фази з розплаву сталі.

Актуальність вирішення такої проблеми в процесі розливання сталі в Україні є дослідження утворення, коагуляції, спливання та адсорбції

неметалевих включень з використанням термодинамічних методів та адсорбційних процесів, що дозволить визначити основний теоретичний механізм видалення неметалевих включень у проміжному ковші на останньому етапі розливання, який стане основним для подальшого устаткування технічного рівня та організації виробництва продукції, що відповідає сучасним світовим вимогам.

У науковій літературі висувається багато теорій стосовно поведінки неметалевих включень в процесі їх утворення та видалення. При цьому більшість досліджень носить інформативний характер, в якому відсутня систематизація процесів еволюції неметалевих включень на шляху від їх утворення до асиміляції.

Відсутність узагальненої теорії видалення неметалевих включень обмежує застосування процесів рафінування сталі на всіх етапах її виробництва.

Отже встановлення єдиного теоретичного механізму видалення неметалевих включень на останньому етапі розливання сталі у проміжному ковші на підставі термодинамічного аналізу та врахування адсорбційних сил в системі неметалевого включення – розплав сталі – шлак пов'язано з вирішенням наступних задач:

- проведення класифікації неметалевих включень за хімічним, мінералогічним та фазовим складом, а також за стабільністю та походженням;
- систематизація впливу неметалевих включень на властивості металевої продукції;
- аналіз методів оцінки чистоти сталі. Провести класифікацію неметалевих включень за хімічним та мінералогічним складом, а також за стабільністю та походженням, встановити основні джерела їх утворення. З'ясувати вплив неметалевих включень на властивості готової продукції;
- проведення аналізу походження неметалевих включень екзогенного та ендогенного характеру. Розглянути термодинаміку утворення ендогенних неметалевих включень та навести класифікацію включень за формою та розміром;
- встановлення термодинамічних умов утворення дисперсної системи неметалеві включення – розплав сталі. Встановлення

факторів, що впливають на стійкість суспензії розплав сталі – неметалеві включення та визначення термодинамічних умов їх видалення;

- розгляд адсорбційних процесів, що відбуваються на поверхні неметалевих включень у розплаві сталі з точки зору впливу капілярно-адсорбційних сил;
- визначення впливу утворення плівок металу на поверхні неметалевих включень, з точки зору їх коагуляції та входу на границю поділу фаз метал – шлак та її перехід;
- проведення теоретичних розрахунків коагуляції та швидкості видалення неметалевих включень у промислових умовах.

Отримані в роботі результати складаються з наступних положень.

Вперше визначено найважливіші термодинамічні характеристики ковшових процесів таких як термодинамічна стійкість системи неметалеві включення – розплав сталі у проміжному ковші та вірогідність перебігу процесів асиміляції.

Вперше виведено та аналітично підтверджено термодинамічний критерій, за допомогою якого можна спрогнозувати можливість спливання неметалевих включень у проміжному ковші.

Уточнено практичний зв'язок поверхневого натягу зі швидкістю спливання неметалевих включень, що обумовлено адсорбційними явищами та виведено рівняння швидкості спливання неметалевих включень у ванні проміжного ковша. Показано, що швидкість спливання включень перевищує розраховану за класичним рівнянням Стокса. Визначено механізм спливання неметалевих включень у розплаві сталі.

Виведено рівняння, що дозволяє оцінювати можливість виходу неметалевого включення на поверхню поділу фаз розплав сталі – шлак з урахуванням металевих плівок на поверхні неметалевого включення, що спливає.

Вперше показано, що завершальний етап переходу неметалевого включення границі поділу метал – шлак термодинамічно не може бути реалізований та є лімітуючою ланкою процесу рафінування.

Отримано значення швидкостей коагуляції неметалевих включень у процесі розливання металу через проміжний ковш МБРЗ,

та показано, що застосування фільтраційних перегородок збільшує час коагуляції та сприяє переходу укрупнених включень на границю поділу розплав сталі – шлак.

З використанням аналітичних розрахунків визначено оптимальний розмір бульбашок аргону в процесі продування металу у ванні проміжного ковша, що сприяє найкращому видаленню неметалевих включень у шлакову фазу, а також з'ясовано оптимальні витрати інертного газу. Дані аналітичних досліджень підтверджені у промислових умовах.

# 1 НЕМЕТАЛЕВІ ВКЛЮЧЕННЯ В СТАЛІ

**С**таль, як структурний матеріал, має такі властивості як міцність, пластичність, гнучкість та зносостійкість. Гнучкість включає здатність до витяжки, можливість формуватися за стандартних умов та низькотемпературну міцність при стійкості до зношування, а також водневого індукованого розтріскування і дії корозії. Гнучкість та стійкість значно послаблюються присутністю великих неметалевих включень у сталі. Сталь з такими включеннями була названа «брудною сталлю». Тільки «чиста сталь», з більш дрібними або рівномірно розподіленими включеннями невеликих розмірів відповідає вимогам, що пред'являються до якості сталі, які постійно зростають [1–10].

До неметалевих включень можна віднести оксиди, сульфідні, нітриди, карбіди та їх суміші чи композити. Сульфідні, карбідні та нітридні фази утворюються в процесі охолодження сталі нижче температури солідуса. Маленькі частинки специфічних включень оксидів, сульфідів та нітридів можуть бути використані для управління мікроструктурою сталі та покращенням її властивостей. Більшість великих оксидних включень і деяких сульфідів видаляються, поки сталь знаходиться в рідкій фазі. Якщо їх не видалити з розплаву стали перед кристалізацією, вони призведуть до дефектів литої продукції, що надають початок труднощам у обробці, зменшать продуктивність, погіршать властивості товару, і скоротять прибуток [11–15].

Неметалеві включення виникають внаслідок багатьох фізико-хімічних процесів, що відбуваються в розплавленому та затверділому металі під час його виробництва.

Неметалеві включення, що утворилися внаслідок різних реакцій під час виробництва металу, називаються природними. До них належать оксиди, сульфідні, нітриди та фосфідні.

Окрім природних включень, у металі також присутні частини шлаку, вогнетривів, матеріалу ливарної форми (матеріалу, з яким метал контактує під час виробництва). Такі неметалеві включення називаються сторонніми або випадковими.

Більшість включень утворюються в процесі відновлення металу, а потім в процесі твердіння виділяються в наслідок зменшення їх розчинності.

Чистоту сталі або неметалеві включення поділяють за хімічним та мінералогічним складом, за стабільністю та походженням. За хімічним складом неметалеві включення поділяються на такі групи [16–21]:

- ✓ оксиди (прості –  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  та інші; складні –  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  та інші);
- ✓ сульфідні (прості –  $\text{FeS}$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CaS}$ ,  $\text{MgS}$ ,  $\text{Zr}_2\text{S}_3$  та інші; складні –  $\text{FeS}\cdot\text{FeO}$ ,  $\text{MnS}\cdot\text{MnO}$  та інші);
- ✓ нітриди (прості –  $\text{ZrN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{CeN}$  та інші; складні –  $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ ,  $\text{V}(\text{C}, \text{N})$  та інші), які можуть бути знайдені в легованій сталі та мають у своєму складі сильні нітридоутворюючі елементи: титан, алюміній, ванадій, церій та інші;
- ✓ фосфідні ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_2\text{P}$  та інші).

Більшість включень у металах присутня у вигляді оксидів та сульфідів, оскільки вміст фосфору дуже малий. Зазвичай нітриди присутні в спеціальних сталях, які містять елемент з високим зв'язком з азотом.

Сучасні методи виробництва сталі та сплавів не мають можливості отримати повністю чистий метал без будь-яких неметалевих включень. Більша чи менша кількість включень присутня в будь-якій сталі залежно від її складу та умов виробництва. Зазвичай

кількість неметалевих включень у сталі не перевищує 0,1 %. Однак кількість включень у металі дуже висока через його надзвичайно малий розмір [22, 23].

Неметалеві включення в сталі є сторонніми речовинами. Вони порушують однорідність структури, тому їх вплив на механічні та інші властивості може бути значним. Під час деформації, яка відбувається в процесі обробки готової продукції, неметалеві включення можуть призвести до розтріскування та втомного руйнування сталі.

Під час дослідження впливу неметалевих включень на якість сталі велике значення мають її властивості: розмір, форма, хімічні та фізичні характеристики. Всі ці властивості залежать від хімічного складу сталі, способу плавлення та для певної марки сталі. Вони можуть змінюватися в широких межах навіть для одного й того ж способу виробництва.

Наразі розроблені та використовуються різні методи аналізу неметалевих включень. Це дозволяє з високою точністю визначати вміст, структуру та кількість неметалевих включень у сталі та сплавах.

За мінералогічним складом кисневі включення поділяються на такі основні групи [24–26]:

- ✓ вільні оксиди – FeO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> (кварц), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунд) та інші;
- ✓ шпінелі – складні оксиди, утворені дво- та тривалентними елементами. До цієї групи належать ферити, хроміти та алюмінати;
- ✓ силікати, які представлені в сталі у вигляді скла, утвореного чистим SiO<sub>2</sub> або SiO<sub>2</sub> з домішкою оксидів заліза, марганцю, хрому, алюмінію та вольфраму, а також кристалічних силікатів. Силікати є найбільшою групою серед неметалевих включень. У рідкій сталі неметалеві включення знаходяться у твердому або рідкому стані. Це залежить від температури плавлення.

За стійкістю неметалеві включення бувають стабільними та нестабільними. Нестабільними є включення, які розчиняються

в розведених кислотах (концентрація менше 10 %). Нестійкими є сульфід заліза та марганцю, а також деякі вільні оксиди [25].

Сучасний рівень виробництва сталі дозволяє виводити з металу різні включення. Однак загальний вміст їх у різних сталях коливається в широких межах і має великий вплив на властивості металу.

У цій роботі будуть розглянуто поведінку оксидних включень та їх походження, у процесі перетікання металу від сталківіша до кристалізатора через проміжний ківш.

## **1.1 ВПЛИВ НЕМЕТАЛІЧНИХ ВКЛЮЧЕНЬ НА ВЛАСТИВОСТІ СТАЛІ**

В останні десятиріччя в світі значно зросло виробництво сталі і склало більше 1,23 мільярдів тон у 2024 році порівняно з 850 мільйонами тон у 2013 році. Безперервне розливання сталі є широко використовуваним процесом і важливим кроком у виробництві сталі. Близько 90 %, відливається сталі у всьому світі, виробляється безперервним методом. У деяких частинах світу, в тому числі Європи, Японії та США, безперервне розливання становить вище 97 %. Виникаюча конкуренція у виробничих горизонтах проявляється в строгих вимогах до якості, які стали критичними з позиції прогресивно зростаючого обсягу виробництва. В результаті, чистота сталі і строгий контроль складу, поряд з якістю поверхні безперервної заготовки, є першочерговими завданнями виробників [27–29].

Проміжний ковш – це остання металургійна ємність, через яку потоки розплавленого металу проходять до твердіння в машині безперервної дії. У процесі перетоку металу через проміжний ковш, розплав стали реагує з вогнетривами, шлаком і атмосферою.

Вимоги до «чистої сталі» зростають кожен рік. Крім зниження вмісту оксидних включень і управління їх морфологією, розміром і формою, «чиста сталь» вимагає зниження інших остаточних елементів що її забруднюють, наприклад, таких як сірка, фосфор,

водень, азот і навіть вуглець [1, 2], а також залишки Sn, Sb, Se, Cu, Pb і Bi [3]. У таблиці 1 представлено вплив основних неметалевих включень на механічні властивості сталі [30].

**Таблиця 1** – Вплив типових домішок на механічні властивості готового продукту

<b>Елементи</b>	<b>Форма</b>	<b>Дефекти механічних властивостей</b>
S, O	Сульфідні та оксидні включення	<ul style="list-style-type: none"> <li>• пластичність, ударна міцність за Шарпі, анізотропія;</li> <li>• спроможність до формування (видовження, зменшення площі та гнучкість);</li> <li>• холодна ковкість, здатність до витяжки;</li> <li>• зниження міцності за низьких температур;</li> <li>• втомна міцність.</li> </ul>
C, N	Тверді розчини	• зростання розчинності у твердій фазі, що погано відбивається на загартованості.
	Тверді дислокації	• зростання старіння під дією деформації;
	Перліт та цементит	• зниження пластичності та ударної в'язкості.
	Карбідні та нітрідні включення	• зростання дисперсності;
P	Тверді розчини	• зниження пластичності та міцності.
		• осадження, зростання подрібнення зерна;
		• зростання в'язкості;
		• окрихчення внаслідок міжкристалічного осадження.
P	Тверді розчини	• зростання розчинності у твердій фазі;
		• загартована крихкість;
		• розділення, вторинне робоче окрихчення.

Включення призводять до чисельних дефектів сталевій продукції. Наприклад, маловуглецева, розкислена алюмінієм сталь (ЛСАК) [31] страждає від розтріскування кромки, які викликаються включеннями, що виділилися у вигляді глинозему в процесах розкислення і вторинного окислення продукту, алюмінієв кальцію від переливу шлаку і шлакових включень, що втягуються.

Стрічкові дефекти спостерігаються у вигляді ліній уздовж сталевого листа паралельно напрямку, що прокочується. Стрічкові дефекти листів ЛСАК стали для автомобілебудування, викликали як косметичні вади поверхні, так і проблеми утворення форми. Як показано в багатьох дослідженнях [32–34], вони складаються з алюмініатів, що утворюються при розкисленні та складних неметалевих включень, які залучаються до процесу шлаку.

Чистота сталі залежить від кількості, морфології та розподілу за розмірами неметалевих включень. Визначення «чиста сталь» змінюється залежно від призначення, як показано в Таблицях 2 і 3 [35–37].

**Таблиця 2** – Вимоги до «чистої» сталі, залежно від її застосування

Стальна продукція	Критичний вміст забруднення (ppm)	Максимальний розмір включень, мкм
1	2	3
IF-стали Автомобільні та прокатні сталі	[C] ≤ 30, [N] ≤ 40, T.O ≤ 40 ppm [34], [C] ≤ 10 [8], [N] ≤ 50 [35] [C] ≤ 30, [N] ≤ 30 [10]	100 [35, 36]
Прокатні та покрівельні вироби	[C] ≤ 30, [N] ≤ 30, T.O ≤ 20 [35]	20 [35]
Сплави для виробів, що використовуються для роботи під високим тиском	[P] ≤ 70 [37]	
Арматурні сплави	[H] ≤ 2 [N] ≤ 10–20 T.O ≤ 10 [38]	20 [38]
Високоміцні сталі (для газопровідних труб)	[P] ≤ 50, [S] ≤ 10 [37–39]	
Трубні сталі	[S] ≤ 30 [37], [N] ≤ 35, T.O ≤ 30 [38], [N] ≤ 50 [37]	100 мкм [36–38]
Лист для безперервного відпалу	[N] ≤ 20 [40]	

**Формування, коагуляція та асиміляція неметалевих включень  
у проміжному ковші МБРЗ**

Продовження таблиці 2

1	2	3
Листи для зварювання	[H] ≤ 1,5 [37]	
Підшипникові сталі	T.O ≤ 20 [37, 40]	20 [37, 40]
Шинний корд	[H] ≤ 2, [N] ≤ 40, T.O ≤ 15 [38]	10 [38]
Феромагнітні сталі (листи)	[N] ≤ 30 [34]	
Товстолистова сталь	[H] ≤ 2, [N] ≤ 30–40, T.O ≤ 15 [38]	Окремі включення 13 [35], кластери 200 [35]
Дріт	[N] ≤ 60, T.O ≤ 30 [38]	20 мкм [38]

**Таблиця 3** – Критичні розміри та допустимий вміст забруднень у виробництві високоміцної сталі [34]

Загосуювання	Ключові властивості	Критичний розмір включень, мкм	Критичний вміст забруднення (ppm)
Холодно катаний лист дуже глибокої витяжки	фланцева бічна тріщина	< 20	[C] < 20, [N] < 30 низька S
Сталі з покриттям	розмитість при травленні	< 5	
Свинцеві конструкції	тріщини при штампуванні	< 5	
Газові труби	воднево індуковані тріщини	контроль поверхні	[S] < 5 [P] < 30, [S] < 10
Листи для зрідженого природного газу	охрупчування		
Сталь для високошвидкісних підшипників	втома при прокатці	< 10	[O] < 10, [Ti] < 15 [O] < 15, [Ti] < 50

Поширення включень за розмірами дуже важливо, оскільки великі макровключення є найшкідливішими щодо механічних властивостей. Один кг типової сталі LCAK містить 107–109 включень [30], у тому числі 400 розміром 80–130 мкм, десять розміром 130–200 мкм і менш ніж один розмір 200–270 мкм [32]. Очевидно, виявити рідкісні великі включення важко. Хоча вміст великих включень значно перевищують кількість дрібних, їх повний вміст може бути більшим [35]. Іноді катастрофічний дефект викликає лише одне єдине велике включення у цілій сталевій плавці. Тому, «чиста сталь» включає не тільки управління вмістом всіх включень в сталі, але і на ухиленні від включень, більших, ніж критичний розмір, який відбивається на якості готової продукції. І, зрештою, більшість продукції, наведеної в Таблиці 2, обмежує розмір максимального включення. Крім того, важливість поширення розміру включення пояснюється рис. 1 [35], який показує зважений вміст включень, більших, ніж 30 мкм, що знижуються від 1,61 ppm у сталюковшій до 0,58 ppm у проміжному розливному пристрої. Тому сталь у проміжному ковші чистіша, незважаючи на наявність, злегка підвищеного вмісту загального кисню та сумарної кількості включень.

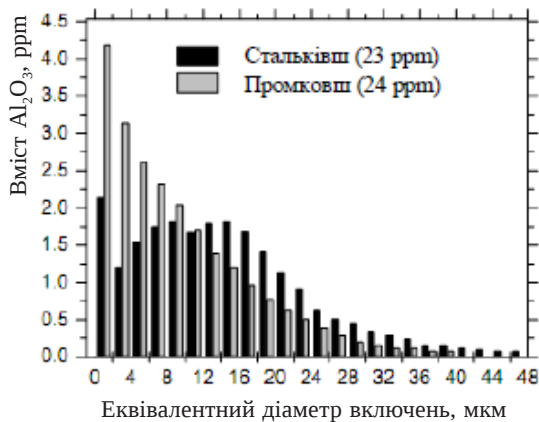


Рисунок 1 – Розмір включень Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у сталюковшій та проміжній

Чистотою сталі управляє широкий діапазон практичних методів, які застосовуються протягом усіх сталеплавильних процесів. Вони включають час і місце додавання розкислювача, його склад, протяжність і послідовність вторинних металургійних обробок, рух і перехід, геометрію проміжного розливного пристрою і практику, що асимілює здатності різних металургійних шлаків.

Отже «чиста сталь» – це одна з основних тем, що розглядається у науковій літературі. Перший загальний огляд «чистої сталі» зробив Kiessling у 1980 [30], який підсумував і систематизував включення, а так само методи їх визначення для злитків. Більш сучасні роботи [36, 37] розглянули цю тему з термодинамічної точки зору, але не врахували у своїх дослідженнях дію поверхневих сил в процесі утворення, спливання та асиміляції неметалевих включень.

## 2 МЕТОДИ ОЦІНКИ ЧИСТОТИ СТАЛІ

**Д**ля визначення і управління чистотою сталі необхідно користуватися точними методами її оцінки. Кількість, розмір, форма і морфологія включень повинна бути оцінена на всіх стадіях сталеплавильних процесів.

### 2.1 ПРЯМІ МЕТОДИ

*Metallographical Microscope Observation (ММО)* [30] – традиційний метод дослідження мікрошліфів на оптичному мікроскопі. Його недоліками є проблеми з інтерпретацією складу, а іноді й формою включень, часу для оцінки кількості дрібних включень, а також і великих, що зустрічаються не часто.

*Image Analysis (IA)* [30, 38]. Це більш досконалий і швидкісний метод порівняно з візуальною оцінкою ідентифікації образів.

*Sulfur Print* [9, 14]. Це поширений і маловитратний метод, що дозволяє виявляти великі включення та макродефекти витравлених ділянок, збагачених сіркою.

*Slime (Electrolysis)* [39, 40]. Точний, але тривалий метод. Зразок металу, що досліджується, масою від 0,2 до 2 кг повністю розчиняють у кислоті (HCl). Неметалічні включення, що залишилися, аналізують за розмірним поряд зі складом. Для збереження включень, розчинних у кислоті, наприклад, FeO, зразок розчиняють

електролітичним способом. У якості електролітів можуть бути застосовані  $\text{FeCl}_2$  і  $\text{FeSO}_4$ . Цей метод використовується для визначення індивідуальних непошкоджених включень, рис. 2.

*Cold Crucible (CC) melting* [32]. Включення концентруються на поверхні розплавленого зразка. Після охолодження поверхню зразка розчиняють, а виділенні включення відфільтровують від розчину для аналізу. Цей спосіб дозволяє значно скоротити кількість металу, що необхідний для виявлення неметалевих включень.

*Scanning Electron Microscopy (SEM)* [18]. Цей метод дозволяє з високою роздільною здатністю отримувати 3-мірні образи неметалевих включень рис. 1, *b* і визначати склад неметалевої та металевої фаз.

*Optical Emission Spectrometry with Pulse Discrimination Analysis (OES-PDA)* [19, 9, 20]. Цей метод використовується для аналізу елементів, розчинених у метали. Компанія Ovako Steel удосконалила цей метод для аналізу вмісту загального кисню, розподілу мікрочлукочень за розмірами та визначення їхнього складу за 10 хв після відбору проби [19].

*Mannesmann Inclusion Detection by Analysis Surfboards (MIDAS)* [21]. Зразки металу попередньо прокочують для видалення пористості і потім сканують ультразвуком для визначення включень (розміром більше 20–30 мкм) або скупчень включень. Удосконалений різновид цього методу – *Liquid Sampling Hot Rolling (LSHP) method* [9].

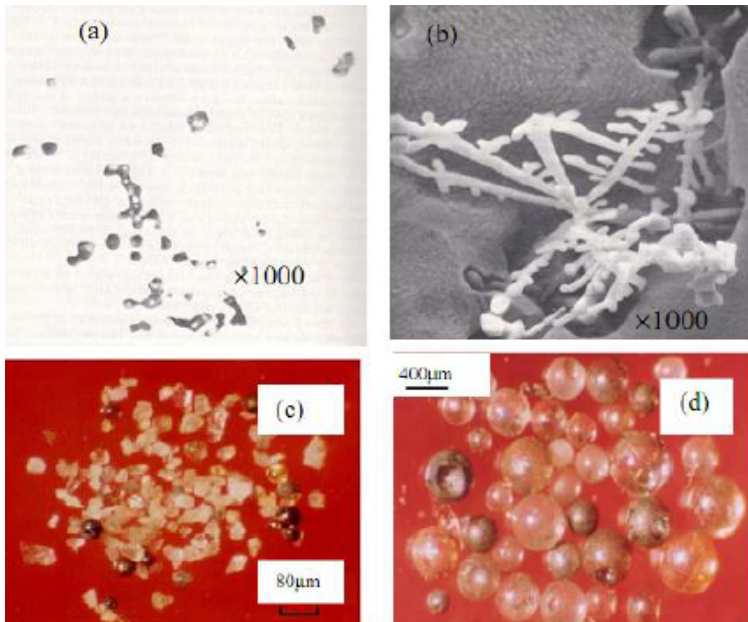
*Laser-Diffraction Particle Size Analyzer (LDPSA)* [41]. У цьому методі виконується оцінка розподілу включень за розмірами із зразка металу.

*Conventional Ultrasonic Scanning (CUS)* [41]. З використанням цього методу можна визначати великі включення більше ніж 20 мкм у затверділих сталевих зразках.

*Fractional Thermal Decomposition (FTD)* [42]. Включення різних оксидів вибірково відновлюються за різних температурах, наприклад, глиноземні за 1400 °С, або включення вогнетривкого походження 1900 °С Загальний вміст кисню визначається підсумовуванням відповідних значень, отриманих у всіх температурних інтервалах.

*Laser Microprobe Mass Spectrometry (LAMMS)* [43]. Індивідуальні неметалеві включення опромінюються лазерним променем та визначаються за зразками спектрів.

*X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS* [44, 45]. Цей метод використовує рентгенівські промені для створення «карти» елементів у включеннях розміром більше 10 мкм.



**Рисунок 2** – Типова морфологія і склад включень:

- a) вигляд корундового дендриту на плоскому мікрошліфі в двох вимірах [23];  
b) те ж саме включення (вигляд у 3-х вимірах) після витравлювання поверхні мікрошліфа, з використанням скануючого мікроскопа [23];  
c) включення глинозему з використанням методу Slime (Electrolysis) різного складу ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 96,23 %,  $\text{SiO}_2$  – 2,32 %,  $\text{MnO}$  – 1,3 %,  $\text{FeO}$  – 0,14 %,  $\text{CaO}$  – 0 %,  $\text{MgO}$  – 0 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0 %,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,06 %) та ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 75,43 %,  $\text{SiO}_2$  – 19,42 %,  $\text{MnO}$  – 1,04 %,  $\text{FeO}$  – 2,02 %,  $\text{MgO}$  – 2,33 %) [24];  
d) шлакові включення з проміжного ковша, що були отримані з використанням методу Slime (Electrolysis) типового складу ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 24,01%,  $\text{SiO}_2$  – 29,03 %,  $\text{MnO}$  – 19,68 %,  $\text{FeO}$  – 16,39 %,  $\text{CaO}$  – 4,08 %,  $\text{MgO}$  – 1,41 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,3 %,  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,71 %) [24]

## 2.2 НАЙСУЧАСНІШІ МЕТОДИ УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОНТРОЛЮ ЧИСТОТИ ГОТОВОГО МЕТАЛУ, А ТАКОЖ ЗРАЗКІВ, ЩО ВІДБРАНІ НА РІЗНИХ СТАДІЯХ ВИПЛАВЛЯННЯ МЕТАЛУ

Перераховані вище методи мають як переваги, так і, на жаль, недоліки. Тому сучасна практика контролю чистоти металу ґрунтується на комплексному використанні різних методів.

Наприклад, електронна та оптична мікроскопія добре підходять для оцінки забрудненості включеннями у розмірному діапазоні до 20–30 мкм. Включення більше ніж критичні, з погляду вимог якості замовників (Таблиці 1, 2), у сучасних «чистих» сталях можуть (і повинні) зустрічатися дуже часто. Тому статистично значуща оцінка електронної чи оптичної мікроскопії потребує дослідження надзвичайно великої кількості мікрошліфів. Наприклад, кількість включень розміром 80–90 мкм у безперервнолитому слябі становило, за даними [26], близько 0,3 або  $\frac{мг}{10 кг металу}$  чи наближено  $\frac{300 шт.}{10 кг металу}$ . З цього можна зробити висновок, що ймовірність попадання такого включення на площину мікрошліфа розміром  $2 \times 2$  см становить не більше  $\frac{1}{120}$ .

Збільшити статистичну значущість оцінки чистоти і одночасно значно скоротити трудовитрати (на виготовлення та дослідження мікрошліфів) дозволяє використання ультразвукового контролю (табл. 4).

Технологія підготовки зразків для дослідження на подібних установках така. Лита проба металу (відібрана в ході виплавки, розливу або від заготівлі, сляба) піддається гарячій деформації. У цьому переслідуються такі мети. По-перше, зразок ущільнюється, встановлюються усадкові пори. По-друге, можливе отримання у зразках таких же включень, як у готовому прокаті, при еквівалентному ступені обтиснення. Після цього зразок відпалюють та обробляють його поверхню.

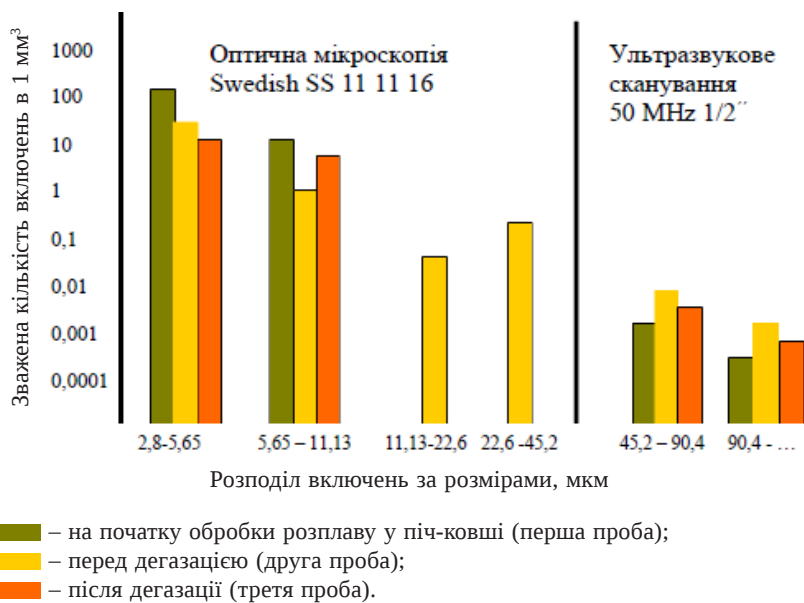
**Таблиця 4** – Межі визначення та кількість досліджуваного матеріалу при оптичних методах контролю та ультразвукового тесту, що використовується на Ovaco Steel [46]

	Оптичний метод		Ультразвуковий тест	
	ISO 3763 Blue fracture	ASTM E45	Ovaco 10 MHz UST	Ovaco 80 MHz UST
Мінімальний розмір включень, що визначається	1,0 мм	2 мкм	0,120 мм	25 мкм
Кількість матеріалу, що досліджується	~ 3000 мм <sup>2</sup>	~ 450 мм <sup>2</sup>	~ 1500000 мм <sup>3</sup> (~ 50000 тестів Blue fracture)	~ 450 мм <sup>3</sup> (~ 300 зразків E45)
Геометрія зразка, що досліджується	Площина шліфа	Площина шліфа	Об'єм	Об'єм

Результати комплексного (оптична мікроскопія + ультразвуковий тест) дослідження розподілу включень за розмірними групами у зразках підшипникової сталі, відібраних на різних етапах позапічної обробки, представлені на рис. 3 [46]. Безперервний характер кривої розподілу за розмірними групами на кордоні між діапазонами, дослідженими різними методами, підтверджує об'єктивність даних методів.

### 2.3 НЕПРЯМІ МЕТОДИ

Виходячи із суттєвої вартості прямих методів контролю чистоти сталі та часу, необхідного на їх проведення, у сталеплавильному виробництві широко використовують непрямі методи.



**Рисунок 3** – Результати дослідження розподілу неметалевих включень за розмірними групами, що отримані при комплексному використанні оптичної мікроскопії та ультразвукового тестування [46]

### 2.3.1 Вміст загального кисню

Загальний кисень (Т.О.) у сталі – це сума вільного (розчиненого) та зв'язаного кисню у комбінації неметалевих включень. Вільний активний кисень може бути відносно легко визначений кисневими датчиками. Рівноважна термодинаміка управляє цим процесом разом із таким розкислювачем як алюміній. Константа рівноваги реакції між алюмінієм та киснем може бути представлена в наступному вигляді [47]:

$$\log K = \log([Al]^2 [O]^3) = -\frac{62780}{T} + 20,54, \quad (1)$$

де  $[Al]$  та  $[O]$  – активність алюмінію та кисню, відповідно;  
 $T$  – температура, К.

Наприклад, при температурі 1873 К (1600 °С)  $K = 1,05 \cdot 10^{-13}$ , вміст  $[Al] = 0,03 - 0,06 \%$ , тоді кількість вільного кисню становить 3–6 ppm.

Оскільки вільного кисню небагато, вміст загального кисню є одним з непрямих методів оцінки змісту включень у сталі. Внаслідок того, що відносна частка макровключень невелика, а розмір зразка для аналізу загального кисню малий (маса близько 20 г), ймовірність впливу макровключень на показання аналізу незначна. Тому величина загального кисню визначається вмістом дрібних та середніх включень. Водночас, як показали дослідження [48], загальний вміст кисню корелює з кількістю макровключень (рис. 4) [49]. Таким чином, вміст загального кисню може характеризувати чистоту металу, у тому числі за макровключеннями.

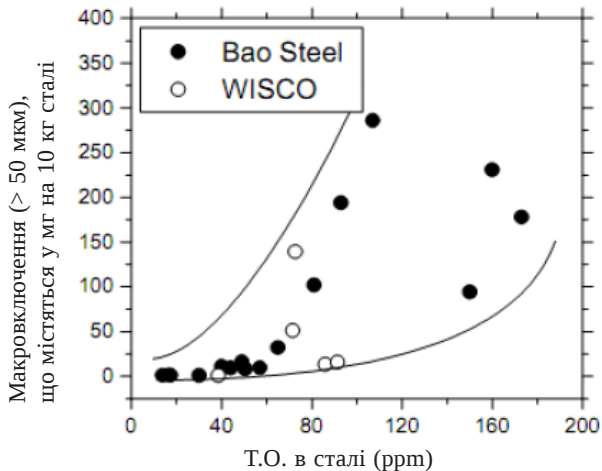
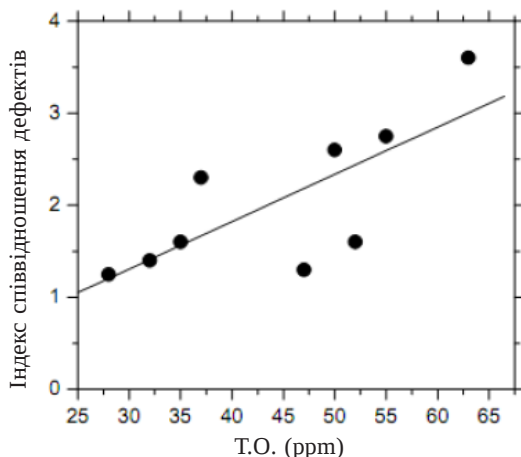


Рисунок 4 – Співвідношення між Т.О. та макровключеннями в сталі

Встановлено, що загальний вміст кисню у рідких пробах добре корелює із кількістю дефектів типу плівка на поверхні листа рис. 5 [50]. Загальноприйнятий показник чистоти слябів – проби із промківша. Наприклад, вимоги Kawasaki [51] щодо вмісту

загального кисню, який дає право на відвантаження холодно-катаного листа без додаткового контролю –  $O_{\text{заг.}} < 30$  ppm. При  $30 \text{ ppm} < O_{\text{заг.}} < 55$  ppm проводиться ретельна інспекція листа. Плавка з  $O_{\text{заг.}} > 55$  ppm знижує сортність готової продукції.



**Рисунок 5** – Співвідношення тіж Т.О. в проміжному ковші та одиничними дефектами продукції

Контрольовані на різних заводах рівні Озаг. маловуглецевої, розкисленої алюмінієм сталі, на етапах обробки та розливання, представлені в Таблиці 5.

### 2.3.2 Вміст нітрогену у сталевій продукції

Різниця між вмістом азоту в агрегатах позапічної обробки та розливання (особливо в стальковші та промковші) може бути індикатором вторинного окислення протягом переливу металу зі стальковша у проміжний ковш. Наприклад, вимоги у компанії Weirton обмежують при виробництві «чистої» сталі приріст азоту в цьому процесі завбільшки 10 ppm [65, 66]. Після розкислення мала кількість розчиненого кисню у сталі сприяє швидкій абсорбції повітря.

**Таблиця 5** – Вміст загального кисню кожного етапу виробництва сталі ЛСКА, розкисленої алюмінієм (для ультрачистої сталі) [52]

Виробники	O <sub>зак</sub> , ppm					Рік	Джерело
	Рафінування	Стальковш	Промковш	Кристалізатор	Сляб		
1	2	3	4	5	6	7	8
America							
Inland No.4 BOF shop	LMF	30	24	21	15	2011	[52]
Middletown Works, Armco Steel		60–105	15–40		16,9–23,8	2024	[53]
Ashland Works, Armco Steel			16,3			2020	[54]
Lorain Works, BOP shop, U.S. Steel					3–17	2017	[55]
Great Lake Division, No.1CC, National Steel					31	2018	[56]
Great Lake Division, No.2CC, National Steel					<36	2020	[57]
Some plant in North America		30–35		20–30	10–15	2020	[57]
Cokerill Sambre/CRM					<30	2020	[54]
					<20	2020	[54]

**Формування, коагуляція та асиміляція неметалевих включень  
у проміжному ковші МБРЗ**

Продовження таблиці 5

1	2	3	4	5	6	7	8
Timken Company's Harrison Steel Plant				20-30		2019	[58]
Dofasco (Canada)					13	2022	[59]
			19		13,2	2019	[60]
Great Lake Division, No.2CC, National Steel				20-40		2018	[61]
Great Lake Division, No.2CC, National Steel			25-50			2024	[53]
Cleveland Works, LTV Steel			21-27			2022	[52]
Atlas Stainless Steels division,	Продукція газом		30-38			2024	[53]
Lukens Steel Company, USA			16-20			2024	[53]
Weirton Steelmaking shop			23±10	22±12		2020	[54]
Europe							
Mannesmannröhren- Werke, Hüttenwerk Huckingen					<20	2020	[54]
Usiminas (Brazil)					20	2017	[62]

Продовження таблиці 5

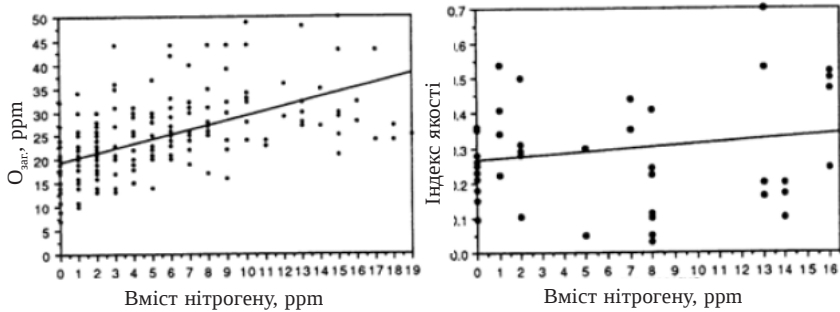
1	2	3	4	5	6	7	8
Usimina (Brazil)					13*	2022	[63]
One steel Plant in Finland		48±12	32	38	17	2018	[64]
Dillinger (Germany)			10-15	10		2020	[57]
					≤15	2019	[58]
Hoogovens Ijmuiden BOS No.2, Netherlands			LCAK: 15-32			2022	[59]
			IF 20-30			2022	[59]
British Steel					<10	2019	[60]
Linz (Austria)					16	2019	[60]
Dunkirk, Sollac (France)	RH		20-50			2018	[61]
Sidmar (Belgium)			37			2022	[63]
Koethar Works, Fundia (Finland) (high carbon steel)	Обробка газом	32		23		2022	[63]
Asia							
			34,7			2018	[64]
				<30		2022	[59]
Mizushima Works, Kawasaki	КТВ $R = \frac{CaO}{Al_2O_3}$	<25 (R=1,8) <35 (R=1,2) <40 (R=0,8)		<55		2018	[64]
Chiba works, Kawasaki	RH	40			20	1989	[56]

**Формування, коагуляція та асиміляція неметалевих включень  
у проміжному ковші МБРЗ**

Продовження таблиці 5

1	2	3	4	5	6	7	8
NKK, Traditional RH	RH	17				1993	[56]
NKK-PERM for RH	PERM for RH	7				2022	[59]
NKK, Traditional VOD	VOD	33,8				2022	[59]
NKK-PERM for VOD	PERM for VOD	25,1				2022	[59]
Keihin, #1, NKK					<20	2022	[52]
Keihin, #5, NKK					<28	2022	[52]
Nagoya, Nippon Steel	RH	10-30				2019	[58]
Yamata Works, Nippon Steel	Ar Ladle	82 (152 до Ar)	45		44	2022	[59]
Hachiman works, Nippon steel					26	2019	[60]
POSCO	RH	25-31				2018	[61]
					<27	2024	[53]
					<10*	2024	[53]
China Steel, Taiwan	RH	<30			12	2024	[53]
	CAS-OB	172,5	93		48,8	2022	[59]
Baosteel, China	RH	72			30	2022	[59]
	RH	70	57	21 -51	13,8-17,5	2022	[59]
WISCO, China	RH	71 - 73			37-39	2022	[63]

Тому приріст азоту є непрямим методом оцінки чистоти сталі з вторинного окислення рис. 5 [67] та рис. 6 [68]. Слід зазначити, що сірка, як поверхнево активний елемент, зменшує приріст азоту та вторинне окиснення [69].



**Рисунок 6** – Співвідношення між вмістом загального кисню та нітрогену

У Таблиці 6 представлений приріст азоту для LCAK сталей різних етапах переливу за даними деяких заводів.

З цих даних можна зробити наступні висновки:

- 1) вміст азоту скорочується завдяки застосуванню нових технологій. Наприклад, у Dunkirk Sollac вміст азоту при переливі з промковша у кристалізатор МБРЗ зменшився протягом 2010–2020 років з 9 до 1 ppm;
- 2) загалом вміст азоту може регулюватися в межах 1–3 ppm від стальковша до кристалізатора МБРЗ. У поєднанні з оптимальними операціями переливу, що зменшують вторинне окиснення, вміст азоту може бути зменшений менш ніж до 1 ppm;
- 3) на більшості металургійних комбінатах вміст азоту в слябах маловуглецевої розкисленої алюмінієм сталі становить 30–40 ppm. Воно контролюється головним чином операціями в конвертерах або електродугових печах, а також залежить від операцій під час позапічної обробки та захисту від вторинного окиснення.

Таблиця 6 – Вміст азоту в деякій сталевій продукції

Виробник	↑ Стальковш промоквш	↑ Промковш кристалізагор	↑ Стальковш кристалізагор	Рік	Джерело
Inland steel, № 4 BOF shop	1–2	0–1	0	2018	[67]
Nippon Steel, Nagoya Works, Japan	0 – 2	0–1	< 0,7	2018	[67]
WISCO, № 3 Works, China	3–4	4,3–5,5	3,8–4	2025	[69]
IMEXSA Steel, Mexico			5	2020	[68]
Dofasco	7,5	4	2–3	2025	[69]
Dunkirk, Sollac	0,5–1,3			2020	[68]
		1		2018	[68]
	3			до 2018	[68]
		9		2018	[68]

Виміряна витрата розчиненого алюмінію для LCAK стали вказує на вторинне окиснення. При цьому вміст азоту в цьому випадку є більш точним методом визначення неметалевих включень, оскільки алюміній може бути вдруге окислений шлаком.

За аналізом шлаку, протягом усього сталеплавильного процесу, можна визначити кількість асимільованих неметалевих включень [52].

Швидке заростання випускних стаканів є індикатором чистоти сталі по неметалевим включенням. Типовий склад включень на випускних стаканах при розливанні LCAK сталі –  $Al_2O_3$  – 51,7 %, Fe – 44 %, MnO – 2,3 %,  $SiO_2$  – 1,4, CaO – 0,6 %, які містять великі фракції глинозему. Тому частота заміни стаканів може бути грубим методом для оцінки чистоти сталі, що розливається.

Таким чином, немає одного простого універсального методу для оцінки чистоти сталі. Одні методи найкращі для моніторингу якості продукції, інші – для дослідження проблем. Причому для вирішення кожної із завдань також необхідні різні методи.

### 3 ПОХОДЖЕННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ

**Н**еметалеві включення є результатом екзогенного та ендогенного походження. Загальний аналіз можливих джерел забруднення стали неметалевими включеннями наведено на рис. 7 [60–70].

Екзогенні включення формуються протягом транспортування розплаву за рахунок:

- 1) вторинного окислення розкисленого і рафінованого розплаву сталі при контакті з повітрям і шлаком, що окислився;
- 2) потрапляння вторинно окисленого продукту, шлаку та вогнетривів.

Ендогенні включення утворюються в результаті реакції розкислення між розчиненим киснем і елементами, що розкислюють, таким як Al і Si. У розкисленому і рафінованому розплаві стали ендогенні включення мають невеликий розмір, і, отже, вони менш шкідливі, за умови, що вони не агломерують у великі в процесі транспортування розплаву. Екзогенні включення, що переміщуються, часто мають великі розміри. Якщо обмежити можливість їх спливання до попадання розплаву в кристалізатор, вони можуть завдати значної шкоди готової продукції.

Функції промковша включають доставку розкисленого розплаву сталі зі стальківша в кристалізатор з відповідною швидкістю і температурою. Крім того, потрібно запобігання:

- 1) утворення великих включень екзогенного походження;

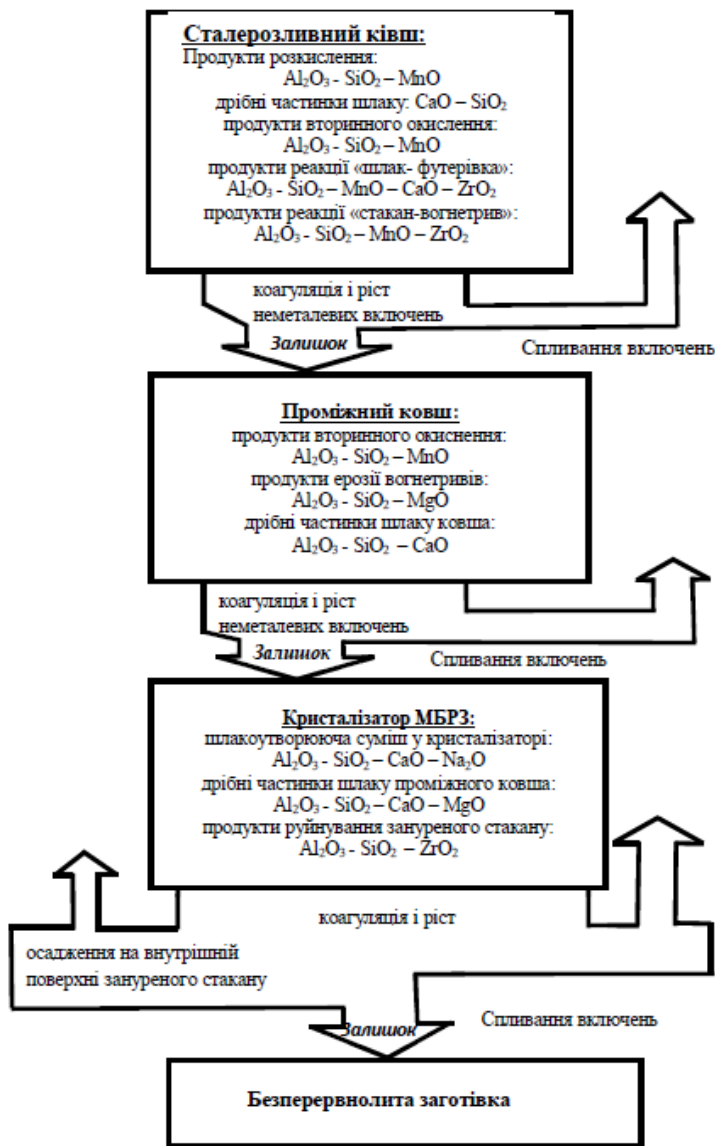


Рисунок 7 – Загальна схема джерел забруднення сталі неметалевими включеннями при розливанні на МБРЗ

- 2) утворення великих скупчень ендогенних включень, якщо повне видалення їх неможливе;
- 3) вторинного окислення та захоплення шлаку зі сталковша при переміщенні розплаву.

Потрапляння шлаку сталковша у проміжний ковш та шлаку проміжного ковша у кристалізатор МБРЗ потрібно уникати з метою попередження його емульгування у розплаві.

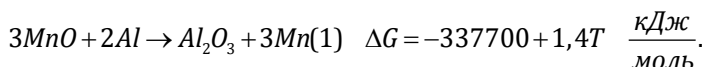
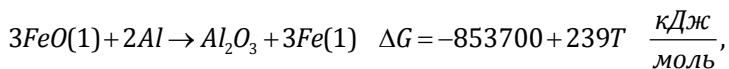
### 3.1 ЕКЗОГЕННІ НЕМЕТАЛЕВІ ВКЛЮЧЕННЯ

Екзогенні включення можуть бути утворення в результаті наступних процесів [71–80]:

- 1) вторинне окислення поверхні розкисленого та рафінованого розплаву стали проникаючим повітрям у частинах з'єднання сталковш – захисна труба, проміжний ковш – кристалізатор МБРЗ в процесі транспортування металу від сталковша до кристалізатора. Перелив розплаву відбувається в початковому періоді розливання, протягом транспортування металу зі сталковша у проміжний ковш. Цей процес супроводжується неметалевих включень, а також додатковим джерелом їх будуть включення, що залишилися в сталковші. Отже за даними роботи [72] вміст неметалевих включень у початковий період, поки режим розливки не встановився, становить 50–70 ppm, в порівнянні зі стаціонарним режимом – 25–50 ppm [73]. В інших установках різниця – тільки 3 ppm;
- 2) вторинне окислення поверхні металевої ванни оксидом заліза, марганцю, або кремнію, які містяться в захопленому шлаку сталковша та покривному шлаку промковша за рахунок:
  - вихроутворення або при зливі сталковша;
  - емульгування і захоплення рафінувального шлаку проміжного ковша турбулентними потоками розплаву, в момент відкриття сталковша та перековшовки;
  - захоплення покривного шлаку промковша поверхнею розплаву турбулентними потоками або вихороподібними

структурами, спрямованими до випускного стакану промковша, особливо коли глибина ванни промковша знаходиться на низькому рівні в період зміни сталковша.

Слід зауважити, що шлак містить велику кількість FeO та MnO. Ці оксиди реагують з розчиненим алюмінієм, утворюючи глинозем, згідно з наступними реакціями, для протікання яких створені сприятливі термодинамічні умови [74–78]:

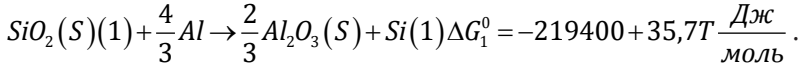


Високий вміст FeO та MnO у шлаку є великим потенціалом для вторинного окислення та відповідного утворення глиноземних включень. Шлак проміжного ковша, який являє собою попел рисового лушпиння, є недорогим та гарним ізолятором і забезпечує охоплення всієї поверхні. Однак зола рисового лушпиння містять велику кількість кремнезему (SiO<sub>2</sub> 80 %) [79], який може служити джерелом для формування включень. Вона також дрібнодисперсна і містить велику кількість вуглецю (C 10 %) [80], що дає можливість забруднювати маловуглецеву сталь;

- 3) вторинне окислення розплаву на поверхні метал – вогнетрив шляхом зв'язування в стабільні оксиди, що містяться в робочому шарі футеровки промківша і сталерозливного стакану, а також захоплення частинок робочого шару вогнетривів сталковша, промковша, захисної труби через ерозію турбулентними потоками розплаву.

Розчинений алюміній у рідкій сталі реагує з киснем, що міститься у вогнетривкій футеровці та сполучному. Походження кисню пов'язане з утворенням CO, коли вуглець вогнетривів реагує зі зв'язкою або силікатними домішками, а також розкладання кремнезему [75]. Кремнеземні вогнетриви менш

стійкі ніж на магнезійній основі і реагують з розчиненим алюмінієм за наступною реакції [5, 76]:



Перебіг цієї реакції визначається і контролюється кількістю кремнезему, що міститься у рідкій сталі;

- 4) захоплення та розчинення груп глинозему турбулентними потоками розплаву в кристалізаторі, які відклалися на внутрішній стінці випускної склянки промківша та SEN.

Як видно, одним з основних джерел утворення екзогенних макровключень є захоплення шлаку, що рафінує, стальковша і покривного шлаку промківша. Поряд з цим надзвичайно важливий строгий контроль металу, що розливається, зі стальківша в промківш, і з промковша в кристалізатор при невстановленому режимі розливання, що включає відкриття, заміну і злив ковшів.

Серед вищевикладених джерел екзогенних включень (4) є найнебезпечнішим, оскільки розмір остаточних виключень може бути дуже великим, а можливість впливання та видалення обмежені, оскільки вони утворюються на останній стадії транспортування розплаву, що дозволяє включенням потрапляти у кристалізатор. Якщо включення не підводяться до відкритої поверхні розплаву в кристалізаторі, всі вони залучаються до готового продукту. Також покривний шлак захоплюється у кристалізатор сформованими вихорами або турбулентними потоками розплаву на межі поділу фаз сталь – шлак. Особливо це спостерігається в тому випадку, коли швидкість потоку, що виходить із кристалізатора більше, ніж швидкість розливання.

### **3.1.1 Походження екзогенних неметалевих включень**

За структурою та хімічним складом екзогенні включення дуже складні, вони складаються з частинок вдруге окисленого розплаву, багатоконпонентного шлаку стальковша, покривного шлаку промковша, засипки кристалізатора та вогнетривів промковша. Нерідко,

кількість деяких менш стійких оксидних включень зменшуються за рахунок розкислюючих елементів розплаву. Також у багатьох випадках екзогенні включення утворюють агломерати з ендогенними включеннями. Тому екзогенні включення складаються з великої кількості фаз і мають складну структуру. Наприклад, кристалічні фази утворюються шляхом вкраплення межі склоподібної фази. Іноді походження деяких екзогенних включень може бути ідентифіковано шляхом аналізу хімічного складу та кристалографічної структури.

Для визначення та ідентифікації походження макровключень використовують «шлам» метод, що описаний у роботі [77]. Цей метод заснований на вилучення макровключень з проби розплаву кілька десятків кілограмів шляхом електролізу в нейтральному безводному середовищі. Виділення макровключень в залишок (шлам) з карбідів заліза і сталі завжди дуже малий, щоб одержати статистично значущі результати, що пояснює причину такої великої кількості проби, необхідної для дослідження. Макровключення відсортувалися ультразвуком, досліджувалися за розміром з використанням методів електронної мікроскопії. Далі було проведено аналіз хімічного складу та фазами в індивідуальних включеннях. Середній хімічний склад отриманих включень однакового розміру аналізували за допомогою рентгенівської фотоелектронної мікроскопії.

У роботі [78] було визначено кількість макровключень шляхом дослідження введення добавок  $\text{La}_2\text{O}_3$  в шлак промковша і  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  до засипання кристалізатора в екстремальних умовах розливання.  $\text{CaO}$ ,  $\text{La}$ , і  $\text{Ce}$ , що містяться в макровключеннях, отримані шламовим методом, були проаналізовані на предмет вмісту шлаку ковша, покривного шлаку промковша і засипки кристалізатора у включеннях. Було встановлено, що у маловуглецевих (LCAK) та середньовуглецевих (MCAK) HSLA, розкислених алюмінієм сталях, відлитих через глибокі промковші, з використанням захисної труби та застосуванням  $\text{Ar}$  захисту, основним джерелом макровключень є вторинне окислення та захоплення шлаку промковша. Співвідношення вторинного окисленого продукту захоплення шлаку залежить від операцій промковша. В дослідженнях [80] пізніше представили фактори,

які впливають на співвідношення числа та густини макровключень (> 10 мкм, що спостерігаються під мікроскопом), які утворюються при вторинному окисленні та захопленні шлаку в процесі роботи проміжного ковша. Протягом транспортних періодів потік металу, що надходить, і бризки металу піддаються вторинному окисленню навколишнім повітрям і окисленням шлаком сталковша, які переносяться потім у проміжний ковш з розплавом. Потік металу зменшується і інтенсивно емульгується зі шлаком сталковша і покривним шлаком промковша, який зрештою потрапляє в розплав. Як повторне окислення, так захоплення шлаку утворюють шкідливі оксидні макровключення. Розплав, розкислений Al, навіть після видалення великих частинок продуктів розкислення, містить велику кількість завислих частинок глинозему. Було встановлено [80], що ці частинки укрупнюються під дією турбулентних потоків розплаву і переміщуються зі сталковша через промковш до кристалізатора, формуючи великі кластери глинозему.

Звідси випливає, що макровключення утворюються протягом транспортування розплаву, що містить різні співвідношення складових частин, що відстежуються:

1) продукти розкислення та вторинного окислення, такі як  $Al_2O_3$  для сталей, розкислених алюмінієм або алюмосилікати марганцю, для розкислених сталей Si-Mn;

2) шлак основної кисневої печі (BOF) системи  $CaO-MgO-SiO_2-FeO$  із співвідношенням  $\frac{CaO+MgO}{SiO_2}=3-8$ , перенесений зі сталковша в промковш;

3) шлак сталковша, вдруге рафінований, зазвичай представляє систему  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  (з малим вмістом  $SiO_2$  для сталей, розкислених Al, з малим вмістом  $Al_2O_3$  для сталей розкислених Si);

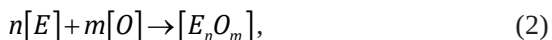
4) покривний шлак промковша, який представляється системою  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  з високим співвідношенням  $\frac{CaO}{Al_2O_3+SiO_2}$ ;

5) засипка кристалізатора, що містить  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-(NaF)$  з  $\frac{CaO}{SiO_2} \approx 1$ .

## 3.2 ЕНДОГЕННІ ВКЛЮЧЕННЯ

### 3.2.1 Термодинаміка реакцій розкислення

Ендогенні включення утворюються в результаті реакції розкислення [81–86]:



де  $[E]$  елемент розкислювача, Mn, Si або Al, розчинені в розплаві сталі.

Коли  $[E]$  вводиться в розплав як чистий метал, подібно Al або як сплав типу феромарганцю, феросиліцію або силікомарганцю істотне перенасичення відбувається в периферії Al або сплаву, що плавиться. Утворення ядра та зростання результуючих оксидів, відбувається з рідких глобулярних включень, нерегулярних твердих включень та/або скупчення твердих включень. У рівнянні (2), розчинений кисень потрапляє у розплав зі сталеплавильного процесу, де газоподібний кисень вводиться в високовуглецевий розплав заліза, для відповідного специфікації скорочення вуглецю.

Реакція розкислення рідкої сталі регулюється перенасиченням і зазвичай відбувається до досягнення стану рівноваги хімічної реакції (2), з виконанням термодинамічних умов:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{E-O}, \quad (3)$$

$$K_{E-O} = \frac{a_{E_nO_m}}{(\gamma_E)^n [E]^n (\gamma_O)^m [O]^m}, \quad (4)$$

де  $\Delta G^0$  – зміна енергії Гіббса реакції (3);

$R$  – універсальна газова стала;

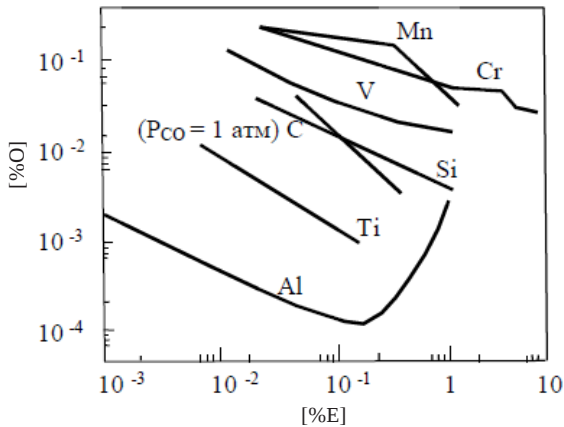
$[E]$ ,  $[O]$  – концентрація елементів у розплаві сталі;

$\gamma$  – коефіцієнти активності компонентів.

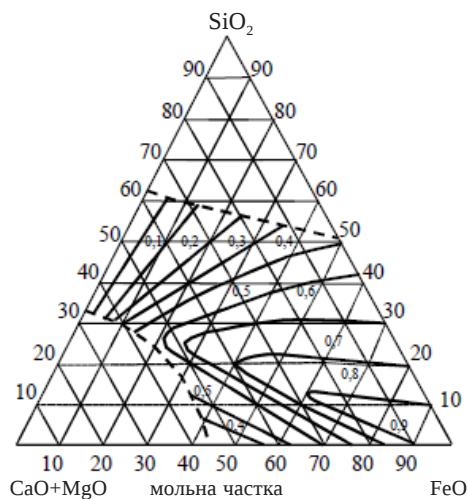
При рівновазі реакції [87]:

$$[\%O] = \sqrt[n]{\frac{a_{E,n} a_m}{[\%E]^n K_{E-O} (\gamma_E)^n (\gamma_O)^m}} \quad (5)$$

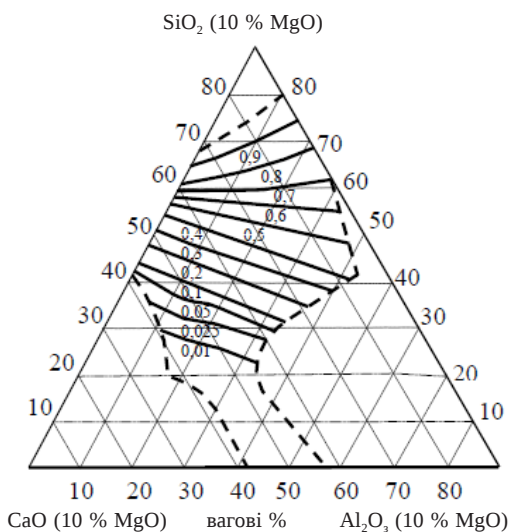
У відповідності рівняння (5) розкислювальна здатність елемента тим вища (тим нижче), чим більше, менше активність оксиду в шлаку, вища концентрація елемента в металі та коефіцієнти активності елемента – розкислювача та кисню, нижча температура (збільшується  $K_{E-O}$ ). Переглянуті значення  $[O]$  та  $[E]$ , які було розраховано у роботі [88], з рекомендованими значеннями для типових реакцій розкислення представлені на рис. 8. Слід зазначити, що перегляд все ще перебуває в розвитку, особливо для сильних елементів розкислювачів, як показано частково для Al, Si і Mn. З достатньою точністю для всіх випадків практики та більшості термодинамічних розрахунків, значення активностей, визначені Чірпман та ін [89, 90] для компонентів, що мають сильну і слабку окислювальну здатність (FeO і SiO<sub>2</sub>) у типовому шлаку BOF і шлаку сталковша наводяться на рис. 9. та 10.



**Рисунок 8** – Відкоректовані залежності концентрації кисню у рідкому залі за температури 1600 °C, що знаходяться у рівновазі з елементами розкислювача [%E]

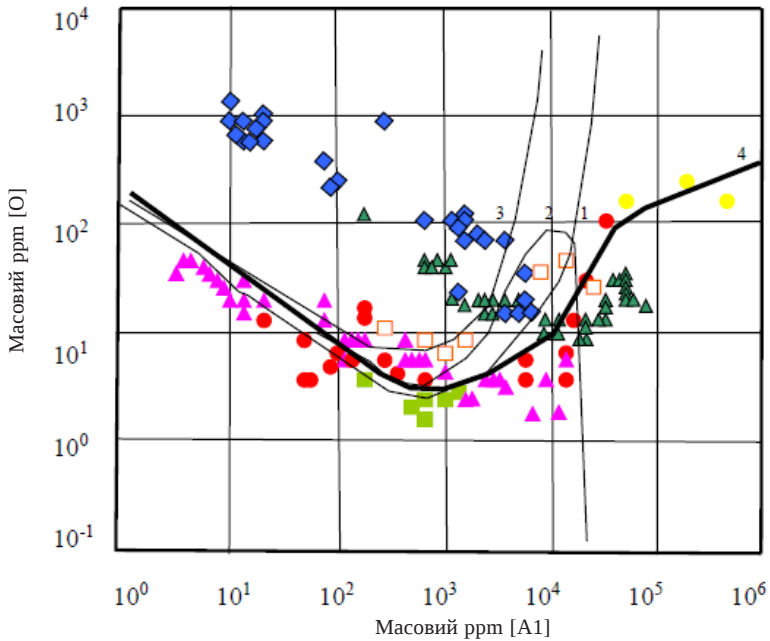


**Рисунок 9** – Активність FeO  
в шлаці CaO–FeO–SiO<sub>2</sub> за 1600 °C



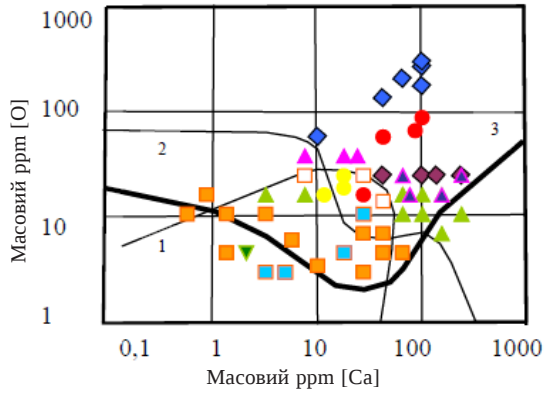
**Рисунок 10** – Активність SiO<sub>2</sub> у шлаку  
CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з масовим вмістом MgO 10 % за 1600 °C

Розкислення Al часто застосовується для отримання високої якості продуктів флотації і, відповідно досягнення стану рівноваги процесу, що представляє зацікавленість для виробників металевої продукції. Дослідження групи вчених [91] показують, що лінія 4, представлена на рис. 11 є найдостовірнішою. Отриманий масив даних про рівновагу при розкисненні між [Ca] та [O], [Mg] та [O] відповідає лінії 3, рис. 12 та 13 – достовірна [91].



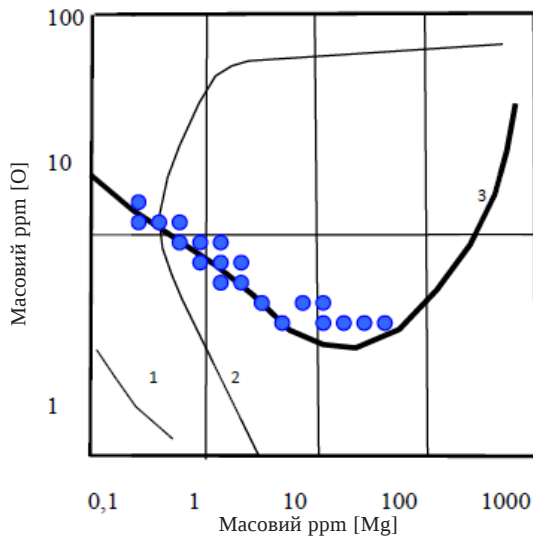
- ◆ – Haiti & Crafts; ▲ – Sclienck et al.; ● – Jacobson & Mehrotra;
- ▲ – Janke & Fiseber; ■ – Fruehan; ● – Rohde et al.;
- – Holocomb & St. Pierre

**Рисунок 11** – Рівновага в процесі розкислення між Al у рідкому залізі за температури 1600 °C  
(1 – JSPS; 2 – Sigworth & Elliott;  
3 – Chou & Suito; 4 – дані роботи [91])



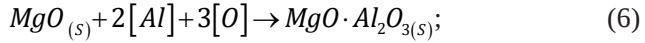
- ◆ – Degawa; ● – Kimura; ▲ – Ozawa та ін.; ● – Gustafsson;
- – Wakasugi та ін.; ◆ – Kusaksua та ін.; ▼ – Ichise et al. 1600 °C;
- ▲ – Han et al.; ▲ □ – дані роботи [91], 1600 °C; ■ □ – дані роботи [91], 1760 °C

**Рисунок 12** – Рівновага в процесі розкислення між Ca та рідким залізом за температури 1600 °C

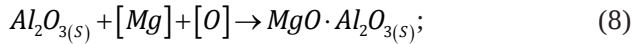


**Рисунок 13** – Рівновага при розкисненні між Ca та рідким залізом за температури 1600 °C [92]: 1 – Kulikov; 2 – Kiniura; 3 – дані роботи [92]

При контакті металу, розкисленого алюмінієм з вогнетривами сталеплавильних агрегатів, які містять MgO або Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, протікають хімічні реакції, які описуються такими рівняннями:

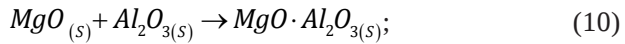


$$\Delta G_4^0 = -887,960 + 210,88T \frac{Дж}{моль}; \quad (7)$$



$$\Delta G_6^0 = -110,720 - 93,51T \frac{Дж}{моль}. \quad (9)$$

Беручи до уваги реакцію утворення шпінелі:



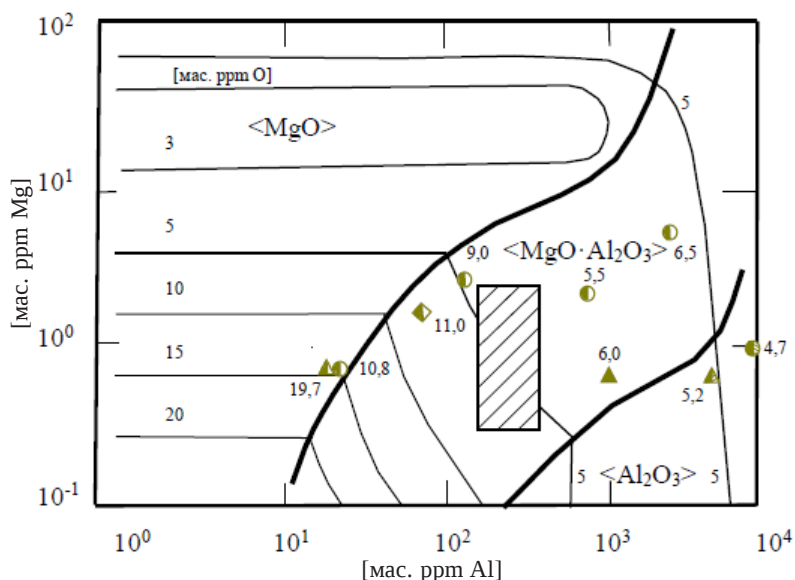
$$\Delta G_8^0 = -20,740 - 11,57T \frac{Дж}{моль}. \quad (11)$$

Користуючись рівняннями (7) та (9) було отримано фази стабільних оксидів, що наведено на рис. 14 та 15 [92].

Восьмикутна магнійалюмінієва шпінель MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – це недеформовані тверді фази при температурах сталеплавильного виробництва, які стикаються і агломеруються один з одним в турбулентних потоках розплаву в процесах його транспортування або MgO або деформована вапняно-магнійалюмінієва шпінель CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, з різною комбінацією складу [Al], [Mg] та [Ca] як показано на рис. 14 і 15.

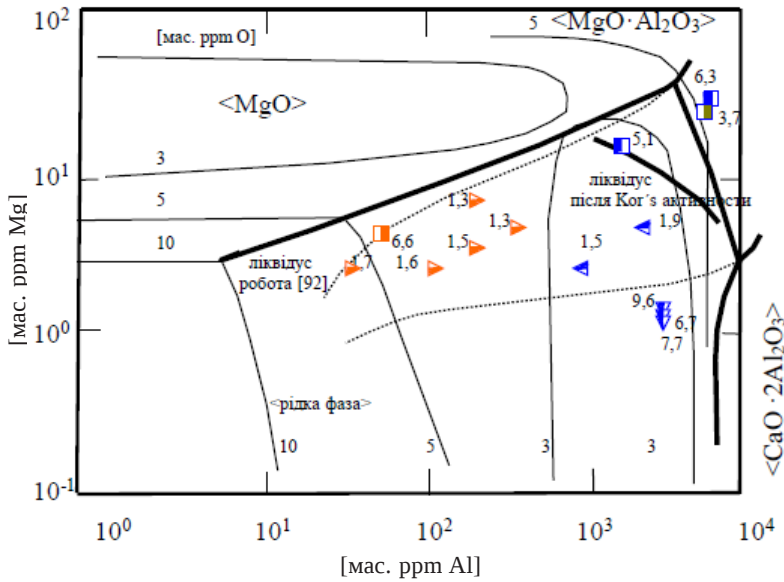
На практиці рідка сталь покрита розплавленим шлаком і оточена футеровкою стальковша, яка складається з різних видів вогнетривів, що призводить до хімічної взаємодії між розплавом сталі та вогнетривом. При цьому слід зауважити, що при розгляді реакції між вогнетривами та розплавом в процесі розрахунку концентрації кисню необхідно враховувати активність продуктів розкислення, що перебувають у шлаку. Порівняння даних рисунків 11 з 16 та 17 свідчить,

що рівноважний розчинений кисень за 1600 °С у розплаві сталі, що розкислена 0,04% алюмінію під шлаковою системою  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  або  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$  при  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,25$  ( $\text{CaO} \approx 0,4$  та  $\text{SiO}_2$  чи дрібної фракції  $\text{CaF}_2 \approx 0,1$ ), може бути нижче рівня 2,5 ppm, на відміну від 4 ppm у розплаві, що знаходиться у рівновазі з чистим  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ ).



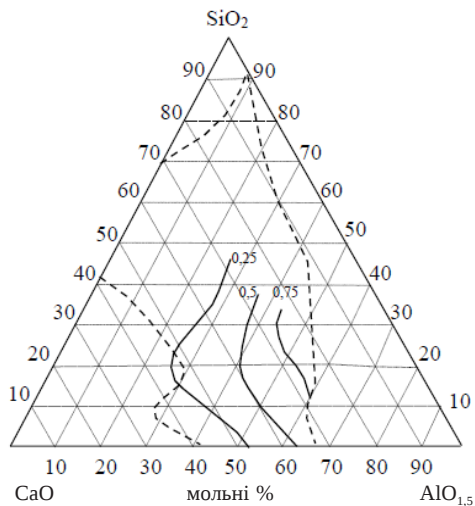
Наукові дослідження	Тигель	Розкислювач	Оксидні фази, що було сформовано		
			$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Робота [92]	$\text{MgO}$ $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	Al AlMg	● ▲ ◆	○ △ ◇	⊗ ▲
Matsumo та ін.	$\text{MgO}$ $\text{Al}_2\text{O}_3$	Al			

**Рисунок 14** – Стійкість оксидних включень  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та оксидна ізолінія, що розрахована за 1600 °С, з використанням експериментальних даних для розплаву сталі, що було розкислено Al та Mg [92]

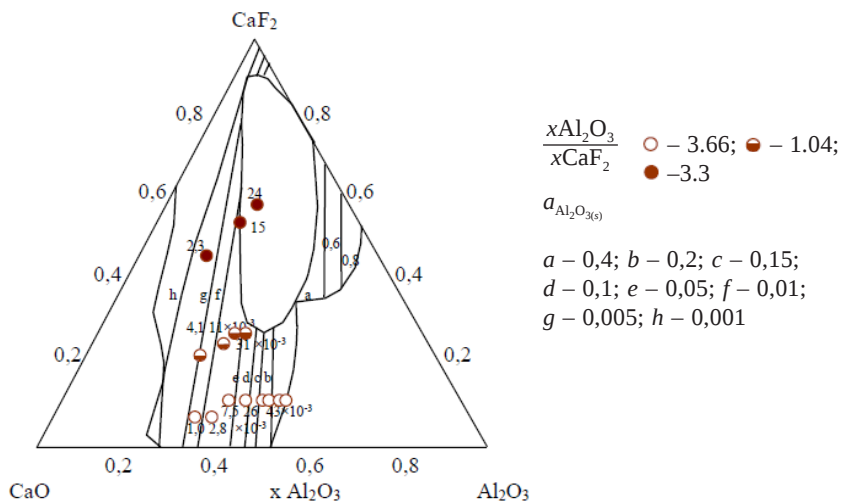


Наукові дослідження	Тигель	Розкислювач	Оксидні фази, що було сформовано			
			MgO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	CaO · 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Робота [92]	Доломит	Al	■	□	■	
Кітига	CaO	Al + Mg		▷	▷	
	MgO	Al + Mg	◀	◀		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al + Mg	▼			▼

**Рисунок 15** – Стійкість MgO, MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та оксидна ізолінія, що розрахована за 1600 °С, з використанням експериментальних даних для розплаву сталі, що було розкислено Al, Mg та 1 ppm Ca [83]



**Рисунок 16** – Активність  $\text{AlO}_{1,5}$  у шлаці  $\text{CaO-SiO}_2\text{-AlO}_{1,5}$  за  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  
за якої стандартний стан твердого чистого  $\text{AlO}_{1,5}$  відповідає відношенню  
 $(a_{\text{AlO}_{1,5}})^2 = a_{\text{AlO}_{1,5}}$  відносно реакції  $2\text{AlO}_{1,5} \text{Al}_2\text{O}_3$  [82]



**Рисунок 17** – Активність  $\text{Al}_2\text{O}_3$  у шлаці  $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  за  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ .  
Стандартний стан – чистий твердий  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [82]

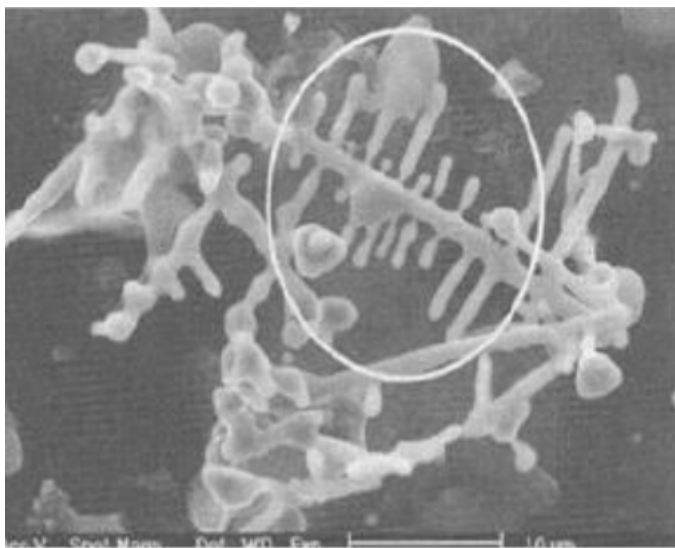
### 3.2.2 Механізм утворення оксидних включень

Утворення оксидних включень включають утворення ядра і його зростання. Для утворення ядра включень зазвичай потрібно щоб у розчині спостерігалось перенасичення розчиненої речовини. При цьому ядро може бути різної природи та хімічний склад. У якості прикладу можна навести послідовність реакції розкислення Al з подальшим утворенням включень у стальковші. Цей процес можна представити наступними стадіями:

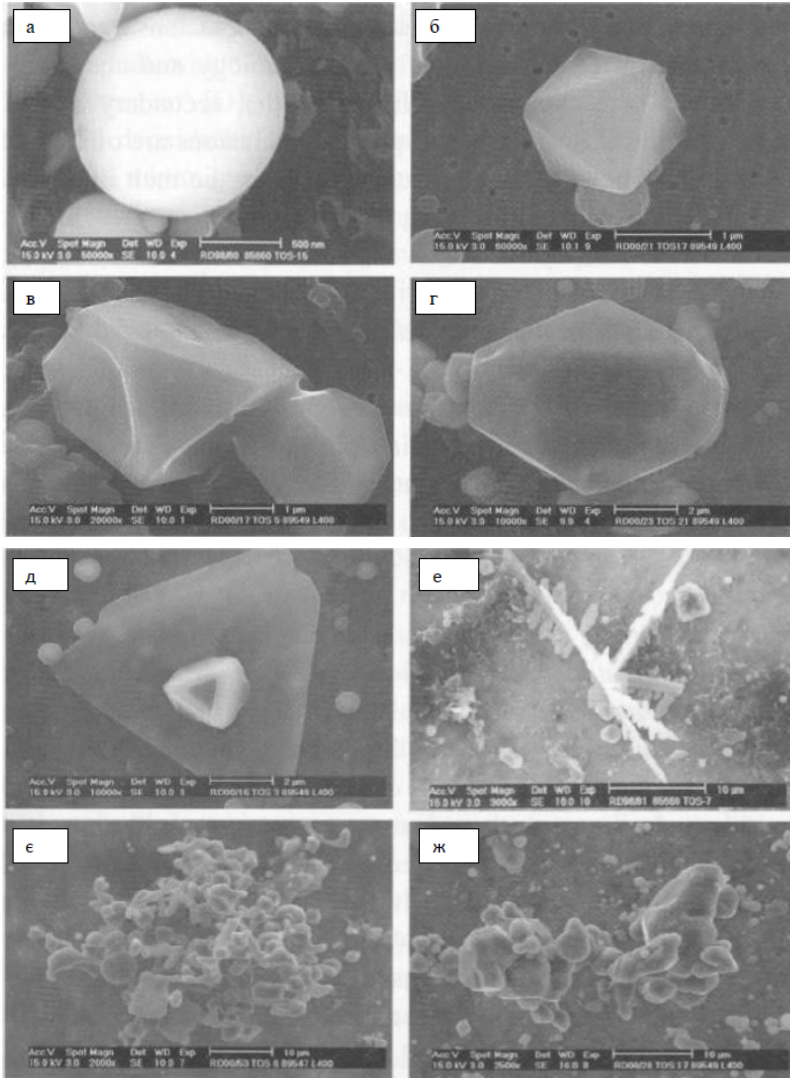
- 1) розплав сталі, при контакті з частинками Al, доданого в ківш, твердіє і утворює оболонки навколо Al;
- 2) незабаром оболонка розплавляється, формуючи турбулентну і дифузійну межу між контактуючими фазами розплавом сталі та Al, яка містить високу концентрацію розчиненого кисню;
- 3) реакція розкислення перебігає між розчиненим Al і розплавом сталі при високому пересиченні обох компонентів, що викликає розвиток турбулентності в прикордонному шарі;
- 4) внаслідок пересичення відбувається утворення ядра  $Al_2O_3$  у дифузійному прикордонному шарі. У цьому випадку має місце гетерогенний механізм утворення ядра нової фази навколо численних ядр, що знаходяться у зваженому стані в розплаві. Ядра є частинками оксидів;
- 5) поряд з цим, в дуже ранньому періоді розкислення, коли вміст розчиненого кисню ще високий, відбувається зростання включень оксиду алюмінію, що в свою чергу стає рушійною силою для росту глинозему, на зменшених частках герциніту або утворенням ядра включень, що продовжують рости за рахунок переміщення. Це призводить до утворення дендритів великих розмірів, а також частинок  $Al_2O_3$  неправильної форми, розміром до 100 мкм [94, 95] в рис. 18 та 19;
- 6) маса потоку металу та локальні вихрові потоки збільшують утворення ядр, їх зростання та одночасне злиття та агломерацію включень  $Al_2O_3$  в об'ємі всього розплаву. Частинки  $Al_2O_3$ , що виростили, переміщуються в напрямку поверхні розплаву, відповідно до закону Стокса, яким допомагають висхідні

потоки розплаву. Швидкість росту та агломерації включень залежить від густини включень  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , концентрації, а також від швидкості перемішування розплаву;

- 7) протягом часу кількість великих включень  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і перенасичення зменшується, розмір частинок, що залишилися в розплаві, зменшується і набуває сферичної та багатокутної форми, як показано на рис. 19(a) – (7). Вміст  $\text{MgO}$ , що надійшов з шлаку і вогнетривів знижується, за рахунок реакції з включеннями  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , продуктами якої спочатку були магній-алюмінати, а потім магнійалюмінатна шпінель. Включення шпінелі також піддаються злиттю, агломерації та спливанню, але з більш повільними швидкостями. Більш повільні швидкості сприяють поширенню турбулентних потоків, а також зменшенню включень  $\text{Al}_2\text{O}_3$  великих розмірів, які прискорюють градієнт злиття включень шпінелі невеликих розмірів відповідно до закону Стокса.



**Рисунок 18** – Укрупнені дендрити  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , які були утворені при перенасиченні  $[\text{Al}]$  та  $[\text{O}]$  в наднизьковуглецевій сталі (5 хв після додавання  $\text{Al}$ ) [93]



**Рисунок 19** – Типові включення Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

*а* – маленькі включення сферичної форми; *б* – включення октаедричної форми; *в* – багатогранні включення; *г* – великі багатогранні включення;

*д* – включення тарілчастого типу; *е* – дендритні кластери;

*е* – маленькі агрегати; *ж* – великі агрегати

### 3.2.3 Первинні, вторинні та третинні включення

Ендогенні включення, які утворилися при введенні елементів розкислювачів до розплаву, називають первинними [96–98]. Вони можуть досягати таких же розмірів, як і екзогенні включення, аж до кількох сотень мікрон. При охолодженні розплаву розчинність ендогенних включень зменшується, і включення, що утворилися в цей період, називаються вторинними. Зазвичай їх розмір у момент формування або до агломерації один з одним знаходиться в межах від 1 до 20 мкм. Протягом твердіння відбувається, позитивна сегрегація розчиненого кисню, що залишився у розплаві і елементів розкислювачів. За законом розподілу концентрація розчинених елементів у твердій сталі нижче чим у розплаві, при цьому  $K = \frac{C_{mg.}}{C_{pid.}} < 1$ . Позитивна сегрегація призводить до утворення пересиченого розплаву, що в свою чергу призводить до зростання кількості фази включень та до утворення так званих завислих включень і збільшення виділяється фази включень [99]. Протягом твердіння, температура розплаву зменшується, що призводить до збагачення рідкої фази неметалевими включеннями, що розчинилися, які далі виділяються і зростають у розплаві. Включення, що відрізняються від походження останніх двох, були названі третинними. Утворення третинних включень при розкисленні Al незначно оскільки більша кількість розчиненого кисню витрачається в двофазній зоні (зона, існування твердої фази і розплаву). Спільне розкислення Mn і Si, за даними роботи [100] формує як вторинні, так і третинні включення.

Вторинні включення, як і третинні, можуть формуватися на первинних включеннях. Тому для утворення таких включень не потрібне формування ядра. Через це іноді виникають труднощі у відмінності вторинних та третинних включень. Уважне дослідження морфології та хімічного складу може ідентифікувати їх у деяких випадках. Однак вторинні включення утворюються на зважених маленьких первинних включеннях, що часто позначається на труднощах їх класифікації, а також вони утримуються в розплаві двофазної зоні, що ускладнює ідентифікацію третинних включень [101–105].

### 3.2.4 Вміст загального кисню у сталі, що була розкислена

Загальний вміст кисню у сталі  $[O]_{\text{заг.}}$  включає в себе розчинений кисень  $[O]_{\text{розч.}}$  та кисень, що міститься у первинних  $[O]_{\text{пер.}}$ , вторинних  $[O]_{\text{втор.}}$  та третинних  $[O]_{\text{трет.}}$  включеннях, яке може бути розраховано за наступною формулою [106]:

$$[O]_{\text{заг.}} = [O]_{\text{розч.}} + [O]_{\text{вкл.}} = [O]_{\text{разч.}} + [O]_{\text{пер.}} + [O]_{\text{втор.}} + [O]_{\text{трет.}} \quad (12)$$

Процес розкислення в загальному вигляді включає наступні стадії:

- 1) збільшення розчиненого кисню в розплаві з елементами, що розкислюють;
- 2) видалення з розплаву ендогенних включень, в основному первинних та деяких вторинних;
- 3) запобігання вторинному окисленню та спливанню екзогенних включень з розплаву;

Власне, процес розкислення повинен включати лише (1) та (2) стадії.

У процесах росту/агломерації, спливанні/флотації включень до поверхні шлаку деякі з них прилипають до футерівки ковша. Баланс  $[O]_{\text{заг.}} - [O]_{\text{розч.}}$ . Дозволяє визначити вміст кисню, що знаходиться у зваженому стані та визначає розмір частинок глинозему, які в більшій мірі є ендогенними включеннями, але деякі з них за розміром можуть бути визначені як екзогенні [107]. Оскільки процес перемішування розплаву у металургійній ємності тривалий, повне переміщення включень, а саме  $[O]_{\text{заг.}}$ . Відбувається в тому випадку, коли  $[O]_{\text{розч.}}$  не утворюється від вторинного окислення рідкої сталі, за невеликого пересичення  $[O]_{\text{розч.}}$ , яким можна нехтувати.

При турбулізації розплаву сталі за рахунок продування її інертним газом чи за рахунок електромагнітного впливу, перенасичення зазвичай незначне, для того, щоб його розглядати [107].

Співвідношення  $[O]_{\text{заг.}}$  та  $[O]_{\text{розч.}}$ . Дуже сильно залежить від практики розкислення та видалення включень.  $[O]_{\text{заг.}}$  Може бути знижено

за рахунок мінімізації екзогенних включень, що потрапляють у розкислений розплав та максимізації переміщення ендогенних включень. У промисловій практиці аналіз загального вмісту кисню, який міститься у «чистих сталях», що були розкислені Al, для низьковуглецевих сталей становить 3 ppm, а для середньовуглецевих в межах 10–20 ppm.

Пізніші дослідження [108–110] вказують на те, що велика кількість кисню припадає на частку чистих зважених включень  $Al_2O_3$ . Наприклад, якщо припустити, що всі частинки  $Al_2O_3$  сферичні з радіусом 1 мкм, а в 1 см<sup>3</sup> розплаву вміст загального кисню становить 20 ppm (4 ppm припадають на частку розчиненого кисню 0,04 % Al і не входять до 20 ppm), то кількість частинок  $Al_2O_3$  складатиме наближено 7 мільйонів штук. Поступово розподілені дрібні включення, попри високу густину, не знижують більшість властивостей продукту. Проблема полягає в тому, що вони прагнуть злитися та сформувати кластери, які можуть мати більший, ніж критичний розмір, що доставляється до кристалізатора МБРЗ і бути остаточно захопленими в метал, що твердіє.

Для отримання сталей високої якості використовується у якості розкислювача Al. Слід зауважити, що для деяких високоякісних марок сталей не допускається існування кластерів  $Al_2O_3$ , і тому у якості розкислювачів використовують Si та Mn [111]. Для таких сталей мінімізація та контроль включень полягає в їх деформованому складі у процесі гарячої обробки. Мінімізація та контроль включень відбувається за рахунок підбору розкислювачів Si–Mn–(Al) під шлаком  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  з  $\frac{CaO}{SiO_2} \cong 0,8$  та найбільш можливою активністю  $SiO_2$   $a_{SiO_2}$ .

### 3.2.5 Розмір та форма включень, що утворюються

Розмір включень, що містяться в рідкій сталі, після розкислення Al та рафінування залежить від таких процесів, як швидкість перемішування розплаву, тривалість та спосіб. За нормальних умов обробки розплаву, де запобігається надмірне захоплення, розмір

екзогенних включень лежить в межах 100–200 мкм. Розмір ендегенних включень перебуває у тому діапазоні, після дегазації, коли скупчення і зростання початкових включень перебувають у прогресі. Після операції інтенсивного перемішування протягом рафінуючих процесів максимальний розмір екзогенних і ендегенних включень зменшується менше ніж до 20 мкм, як показано на рис. 20 [112, 113]. Виняток становлять кластери, що формуються з твердих включень типу  $Al_2O_3$ . Елементарні ендегенні частинки  $Al_2O_3$ , розміром менш ніж 3 мкм формують проміжні агрегати та вільні кластери невеликого розміру. Вони стикаються і агломерують, створюючи кластери великого розміру, які піддаються ущільненню та злиттю, перетворюючись на великі кластери, які потім переміщуються в промковш.

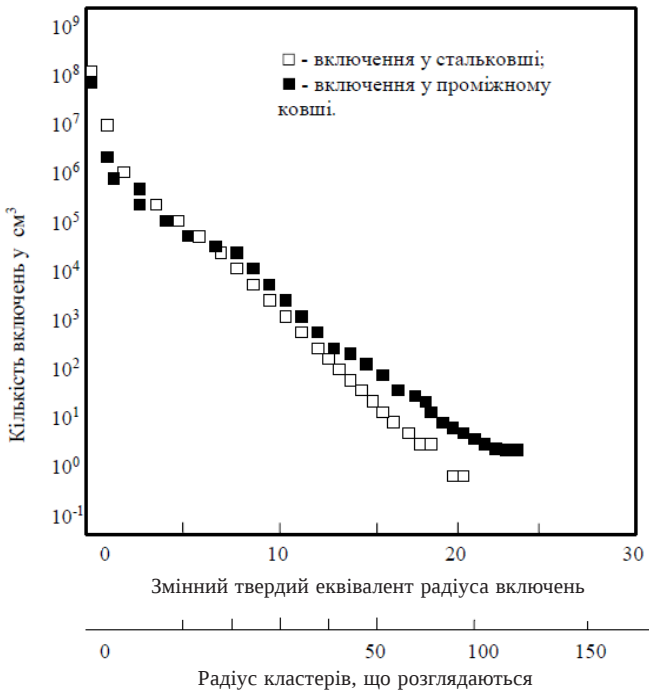


Рисунок 20 – Розмір включень  $Al_2O_3$  у розплаві сталі в сталевій та проміжному ковші [116]

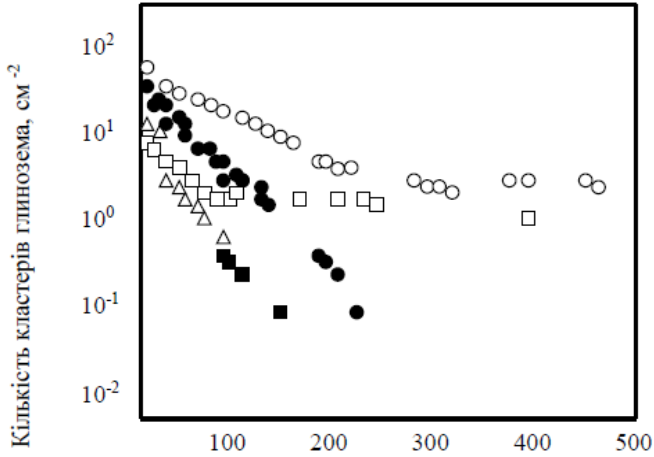
На шляху транспортування металу з промковша до кристалізатора агломерати і кластери маленького розміру формують також великі кластери, які потім потрапляють в кристалізатор. За даними роботи [114], розплав сталі продувався аргоном протягом 10 хвилин і був доставлений в промковш як чистий розплав без вмісту великих груп, як показано на рис. 21(а). Однак у розплаві кристалізатора спостерігалось утворення великих кластерів, розміром більш ніж 100 мкм, які значною мірою видалялися за рахунок спливання, і отже в результаті вміст неметалевих включень у слябі був такий самий як розплав промковша, показаний на рис. 21(б). Приклади кластерів/агрегатів показані на рис. 19 та рис. 22 [115]. Вплив перенасичення на форму включень  $Al_2O_3$  досконало досліджували у роботі [116].

Тенденція включень до скупчення – головна причина до заростання розливного стакану МБРЗ та забруднення готового продукту при розкисненні сталі Al. Одним з шляхів, що буде перешкоджати агломерації включень  $Al_2O_3$  це зменшення вмісту загального кисню та турбулізація розплаву протягом транспортування до кристалізатора, що запобігає їх злиттю та агломерації. Фактично сталі, що розкислені очищеним Al, містять менш ніж 10 ppm  $[O]_{заг.}$ , що призводить до зменшення заростання сталерозливного стакану та дефектів, що викликаються глиноземом ( $Al_2O_3$ ) до певної міри, хоча і не завжди успішно [117].

Рафінованим вважається розплав, що повністю розкислений алюмінієм з величиною Повністю розкисленим Al і прийнятно рафінованим вважається розплав з величиною  $[O]_{заг.} = 20$  ppm. При цьому розмір та густина сумарних екзогенних та ендогенних включень приблизно визначається рівнянням:

$$N(r) = N_0 \exp(-\phi r), \quad (13)$$

де  $N_0$  – величина дрібних включень, що можна бачити оком ( $\sim 0,5$  мкм в діаметр) в одиниці об'єму розплаву,  $см^3$ ;  
 $r$  – радіус включень, мкм;  
 $\phi$  – константа.



Діаметр кластерів глинозема, мкм

(а)

- - RH 4 хв; □ - RH 7 мин;
- △ - RH 10 хв; ● - промковш;
- - сляб.



- - промковш; ▲ - кристалізатор;
- - сляб.

**Рисунок 21** – Зміна розмірів кластерів включень  $Al_2O_3$  у розплаві сталі що була оброблена аргонем при розливанні від промковша до сляба (а) та формування великих агломератів  $Al_2O_3$  у кристалізаторі [115]

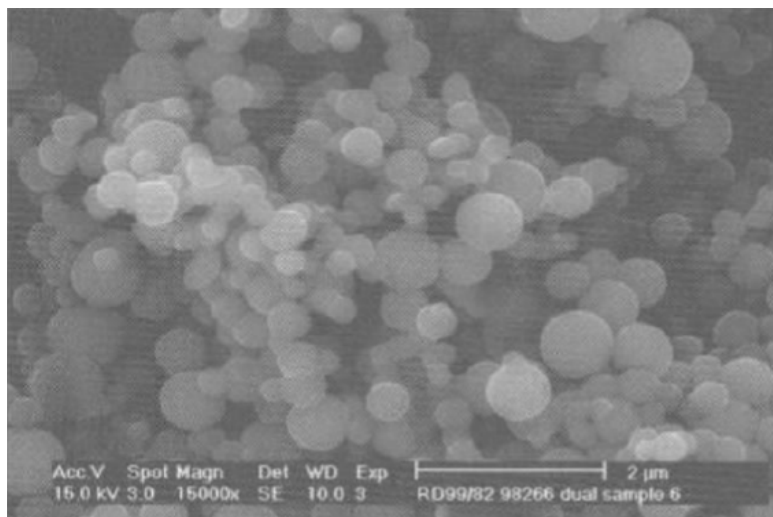


Рисунок 22 – Кластери  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сферичної форми [115]

Якщо  $r = 0,5$  мкм,  $N_0$  знаходиться у межах  $10^6 \sim 10^7$  см<sup>3</sup>. Це означає, що середня відстань між частинками становить 100 мкм, що дозволяє частинкам включень стикатися та легко агломерувати, що призводить до утворення крупних включень за сприятливих обставин. Якби включення тільки агломерували у великі кластери, то властивості стали від цього помітно не погіршувалися. Значення значно варіюється для різних операцій, але  $N$  зазвичай наближається до нуля і відповідає 20 мкм для чистого розплаву.

Форма включень як в розплавленій, так і в твердій сталі сильно залежить від їх температури плавлення (розм'якшення) Тпл. у напрямку прокату. Індекс відносної деформації (R.D.) включень у сталевий матриці визначається Malkiewicz Rudnik [117] як:

$$R.D. = \frac{\omega \ln \lambda}{\ln h}, \quad (14)$$

де  $\lambda = \frac{b}{a}$  – співвідношення довжини до товщини включення, що деформується в процесі гарячої прокатки сталевий матриці;

$h = \frac{A_i}{A_f}$  – співвідношення площі поперечного перерізу, що перпендикулярна напрямку прокату сталюї матриці до та після гарячої прокатки.

Константа  $\omega \frac{2}{3}$  – це площина блюму, що прокатується чи заготовки за площею продукту, тобто дорівнює площаді прокатуваного блюму или заготовки по площаді продукта. Значення *R.D.* для недеформованих та одиничних включень, що подовжуються як і сталюа матриця дорівнює нулю.

За даними роботи [118] в залежності від варіанта виплавки та рафінування середній вміст неметалевих включень та їх хімічний склад у шарикопідшипниковій сталі представлений у Таблиці 7 та 8.

**Таблиця 7** – Результати дослідження неметалевих включень у шарикопідшипниковій сталі [118]

Загальний вміст включень, %	Хімічний склад включень, %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
0,0036– 0,0071	7,14– 17,41	37,88– 51,73	14,09– 32,35	0,31– 1,78	0– 22,98	0	0,46– 10,0

**Таблиця 8** – Результати досліджень неметалічних включень у конструкційній та інструментальній сталях [118]

Загальний вміст включень, %	Хімічний склад включень, %						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
0,0060– 0,0099	1,71– 6,02	63,68– 76,93	4,81– 22,5	0	0	0	4,71– 12,65

Проведені металографічні дослідження у роботі [119] показали, що вони представлені чорними включеннями магнетиту розміром до 100 мкм, зернами корунду та кварцу розміром відповідно до 5 та 6 мкм, склом та одиничними глобулами. Відмінну особливість мають лише включення, які додатково до перерахованих видів

включень містять частинки оксидів титану та нітридів титану розміром відповідно до 13 та 8 мкм.

Металографічний аналіз дозволив зробити таку класифікацію неметалевих включень.

Перший тип – пластичні включення. Вони є твердими розчинами сульфідів марганцю і заліза. Включення мають лінзоподібну форму. Будова їх однорідна або з вкрапленнями кристалів корунду, іноді зустрічаються у вигляді поодиноких включень та рядків. До них відносять включення, які значною мірою однорідні за хімічним складом, склоподібні і не утворюють твердих і кристалічних фракцій великих об'ємів у процесі гарячої обробки. До цього типу також відносяться тверді кристали маленьких включень, які впроваджуються в склоподібну матрицю, що подовжується. Типовим прикладом є MnS та силікати з низькими температурами плавлення.

Основним видом оксидних включень є глинозем, вміст якого становить близько 50 % по відношенню до загального вмісту включень. Переважно глинозем виявляється у вигляді зерен корунду розміром до 5 мкм, що розташовуються тонкими рядками. Деяка частина глинозему пов'язана у шпинелі або входить до складу силікатного скла. Спостерігаються також випадки вкраплення корунду в масу сульфідних включень та силікатного скла, що мають глобулярну форму. У тих плавках, де розкислення алюмінієм не відбувалося, глобулярні включення не містять вкрапель корунду. Збільшення кількості алюмінію, що вводиться для розкислення до 1000, викликає збільшення протяжності рядків силікатного скла, збагаченого глиноземом.

Іншим видом включень є крихкодеформоване силікатне скло з вкрапленням точковим корундом.

Це включення, що складаються з крихких та деяких пластичних фаз, які при температурі в процесі обробки гарячої прокатки руйнуються, залишаючи перервну смугу уламків. Крихкі фази у включеннях можуть утворюватися з таких причин:

- 1) у процесі охолодження рідких включень;
- 2) агломерації крихких та пластичних частинок;
- 3) перетворення поверхні крихкої частинки включення в деформований настиль.

До цього типу можна віднести силікати алюмінію, які мають температуру розм'якшення близьку або вищу, ніж температура гарячої прокатки.

Глобулярні включення є гетерогенними системами, де глобуль складається з силікатного скла з кристалічними утвореннями або з вкрапленими зернами корунду.

Включення типу нітридів та оксидів титану зустрічаються лише як виняток у сталі, коли до складу шлаку було введено оксид титану.

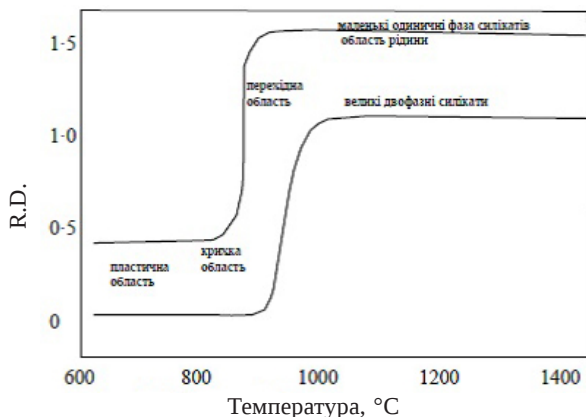
Третій тип включень складається з груп агломерованих скупчень елементарних твердих частинок у розплаві сталі, які залишаються такими ж при твердінні. Кластери глинозему є типовим прикладом цього. При гарячій прокатці кластери руйнуються і формують рядкові включення, схожі на фрагменти, що поширюються, агломератів елементарних частинок маленького розміру в напрямку прокату, якщо вони не деформуються при температурі гарячої прокатки. В екстремальному випадку відстань між дрібнішими агломератами стає такою великою, що кожен агломерат проявляється як ізольований, в обмеженій області видимості мікроскопічного контролю. Тверді включення, що не деформуються, які формують ізольовані агломерати з самого початку, як наприклад частинки  $Al_2O_3$  або глобулярні частинки  $SiO_2$ , також відносяться до цього типу.

Таким чином, неметалеві включення, виявлені в сталі, представлені головним чином корундом, шпинеллю, силікатним і алюмосилікатним склом.

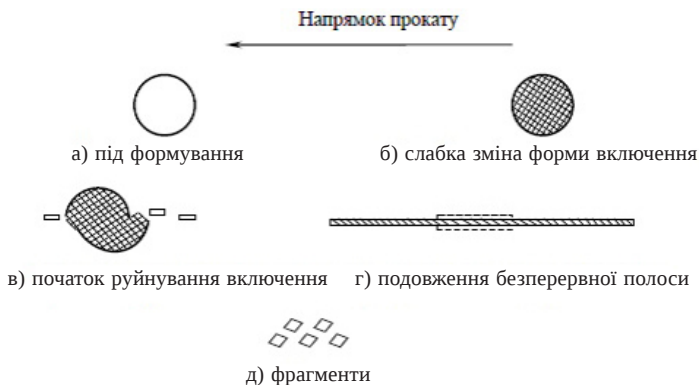
У розплаві стали включення 1-го типу і дуже часто 2-го типу представлені у формі глобулів, як було згадано раніше, тоді як деякі з 2-го типу та найбільше 3-го типу включень знаходяться у масивній нерегулярній та кластерній формах, відповідно. Нерідко будь-яка комбінація з двох або трьох 1-го, 2-го, і 3-го типів включень може існувати у вигляді композиту.

Вище наведена класифікація більш менш довільна, оскільки на неї впливає комбінація співвідношення і зниження температури сталевої матриці. У цьому відношенні ефект температури гарячої прокатки на *R.D.* марганцевих та алюмосилікатних включень у сталі з 0,2 % С, представлено в роботах [120] і схематично

показано на рис. 23. Приклади деформації включень протягом гарячої прокатки схематично показано на рис. 24 та 25 [119–120]. Більш детальні дані щодо впливу зниження температури гарячої прокатки на деформацію, мікроструктуру, мінералогію та хімічний склад включень представлено у роботі [116].



**Рисунок 23** – Схема відносної деформації силікатних включень у процесі гарячої прокатки [120]



**Рисунок 24** – Стадії зміни склоподібного магнезійно-алюмосилікатного включення в сталі при гарячій прокатці у вузькому температурному інтервалі [119]

## 4 ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПРОЦЕСИ, ЩО СУПРОВОДЖУЮТЬ ПРОЦЕСИ ЗАРОДЖЕННЯ ТА ВИДАЛЕННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ

**Р**озчинність кисню в розплавах внаслідок додавання елементів – розкислювачів Mn, Si, Al та ін. зменшується. Тому оксиди цих елементів виділяються у самостійну фазу. З теорії утворення нової оксидної фази [121] відомо, що всередині металевої фази потрібно певне пересичення розчину. Необхідність пересичення пов'язана з тим, що умови рівноваги на плоскій та опуклій поверхні різняться. Атоми легше йдуть у розчин з опуклої поверхні, ніж із плоскою, оскільки у першому випадку вони у середньому слабше з нею пов'язані, оскільки середнє число найближчих сусідніх атомів менше. Тому при цьому пересичення можуть виникати зародки, що мають розмір, не менший за критичний.

Імовірність зародження часток оксидів усередині сталі було розраховано у роботах [122–125]. У відповідності цих досліджень Інтенсивність утворення зародків оксидної фази в рідкому гомогенному металі  $I \frac{1}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$  можна розрахувати на основі рівняння, отриманого за теорією зародження нової фази [124]:

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{кр}}{RT}\right); \quad (15)$$

де  $A$  – вірогідність виникнення зародка нової фази:

$$A = a' \left(\frac{\sigma_{м-в}}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2V}{9\pi}\right)^{\frac{1}{3}} a \frac{kT}{h}; \quad (16)$$

$$\Delta G_{кр.} = \frac{4}{3} \pi r_{кр.}^2 \sigma_{м-в} = \frac{16\pi \sigma_{м-в} M^2}{3\rho^2 R^2 T^2 \left(\ln \frac{n}{n_\infty}\right)^2}; \quad (17)$$

де  $\Delta G_{кр.}$  – зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу системи при виділенні речовини з пересиченого розплаву з утворенням зародків нової фази критичного розміру сферичної форми;

$a'$  та  $a$  – число атомів на поверхні зародка критичного розміру та в одиниці вихідної фази,  $\frac{1}{\text{см}^3}$ ;

$k$  – стала Больцмана,  $\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ ;

$h$  – стала Планка,  $\text{Дж} \cdot \text{с}$ ;

$V$  – об'єм, що приходить на один атом вихідної фази розплаву, об'єм,  $\text{см}^3$ ;

$r_{кр.}$  – критичний радіус зародка,  $\text{см}$ ;

$\frac{n}{n_\infty}$  – степінь пересичення розплаву речовиною;

$M$  і  $\rho$  – молярна маса,  $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$  та густина продукту розкислення,  $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ ;

$\sigma_{м-в}$  – поверхневий натяг на межі поділу фаз розплав металу – неметалеві включення,  $\frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$ ;

$R$  – універсальна газова стала,  $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ .

Критичний розмір зародка нової фази можна визначити за рівнянням [125]:

$$r_{кр.} = \frac{2\sigma_{m-g} M}{\rho RT \ln \frac{n}{n_{\infty}}} \quad (18)$$

Якщо прийняти густину розплаву FeO–MnO–SiO<sub>2</sub> рівною  $4,9 \frac{г}{см^3}$ , а молекулярну масу – 72 та використати дані за густиною силікатів заліза та марганцю з роботи [126], враховуючи, що молярну масу силікатів можна усереднити за допомогою формули  $M = \sum M_i N_i$ , де  $N_i$  – мольна доля  $i$ -го компонента, було отримано дані о вірогідності самочинного зародження зародків неметалевої фази (табл. 9).

**Таблиця 9** – Значення критичного радіуса зародків  $r_{кр.}$  та інтенсивності зародження  $I$  неметалевих включень в сталі за 1600 °С

Складові частини оксидної фази	$\sigma_{m-g}$ , мДж/см <sup>2</sup>	Параметр	Пересичення, $\frac{n}{n_{\infty}}$			
			1,5	3	5	10
FeO–MnO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	$r_{кр.} \cdot 10^7$ , см	1,6	0,6	0,4	0,3
		$I, \frac{1}{см^3 \cdot с}$	$4,4 \cdot 10^{28}$	$4,7 \cdot 10^{35}$	$4,8 \cdot 10^{35}$	$4,6 \cdot 10^{35}$
FeO–Mn–SiO <sub>2</sub>	500	$r_{кр.} \cdot 10^7$ , см	6,0	2,2	1,5	1,1
		$I, \frac{1}{см^3 \cdot с}$	$2 \cdot 10^{-277}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{18}$	$1,2 \cdot 10^{25}$
	700	$r_{кр.} \cdot 10^7$ , см	8,3	3,1	2,1	1,5
		$I, \frac{1}{см^3 \cdot с}$	$10^{-820}$	$3 \cdot 10^{-79}$	$1,2 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{10}$
SiO <sub>2</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –CaO	1000	$r_{кр.} \cdot 10^7$ , см	–	–	–	2,6
		$I, \frac{1}{см^3 \cdot с}$	–	–	–	$3 \cdot 10^{-84}$

Як видно з наведених даних, навіть при дуже невеликому пересиченні з металу можуть спонтанно виділятися дрібні частинки FeO–MnO, утворюючи в ньому внаслідок малої відмінності густин зі сталлю і низького поверхневого натягу стійку емульсію.

У міру підвищення вмісту SiO<sub>2</sub> в фазі, що зароджується, поверхневий натяг її на межі з розплавом металу зростає, що супроводжується значним зниженням інтенсивності утворення зародків і зростанням їх критичних розмірів. Продукти розкислення, поверхневий натяг яких становить  $700 \frac{\text{мДж}}{\text{см}^2}$ , зароджуються лише за десятикратному пересиченні.

Таким чином, поверхневий натяг неметалевих включень, що зароджуються, відіграє надзвичайно велику роль в утворенні зародків нової фази. Тобто, чим нижче поверхневий натяг, тим легше й у більшій кількості утворюються зародки при тому самому пересиченні.

Підвищення вмісту оксидів заліза та марганцю у складі включень при переході від високо- та середньовуглецевих сталей до низьковуглецевих супроводжується зниженням поверхневого натягу на межі включення – метал [127].

Як було показано вище, це супроводжується зростанням інтенсивності зародження неметалевих включень. Інтенсивність зародження неметалевих включень значно вища в низьковуглецевих сталях, ніж у сталях з більш високим вмістом вуглецю. Оскільки низьковуглецеві сталі практично не забруднені глобулярними включеннями, а забрудненість цими включеннями високовуглецевих сталей також знижується в міру зменшення ступеня розкислення металу в ковші. Звідси можна зробити висновок, що при рафінуванні сталі в ковші протягом дуже короткого проміжку часу визначальними умовами для отримання сталі, чистої за включеннями є умови зародження неметалевої фази [128].

Іншими словами, для одержання сталі, чистої від неметалевих включень, необхідно прагнути того, щоб у процесі рафінування шлаком у металі зародилася максимальна кількість включень.

Виконані нами розрахунки є наближеними, оскільки в них було використані співвідношення, застосовані до однокомпонентних рідин. Рідка сталь і включення, що виділяються з неї, являють собою багатокомпонентні системи. У них поряд з відокремленням у зародок частинок, що мають менше значення вільної енергії (флуктуацією енергії), необхідно збагачення мікрооб'ємів частинками фази, що виділяється (флуктуація концентрації).

Вплив флуктуації на швидкість виділення включень у сталі було проведено у роботі [129]. Число ділянок, що з'являються в одиницю часу  $m_j$  з флуктуаціями складу, відповідними фази, що відокремлюється, у формі сфери радіуса  $r$ , визначається співвідношенням:

$$m_j = \frac{N}{v} \frac{18(n+v)^2}{\pi r^2} DP_m^v, \quad (19)$$

де  $N$  – вихідна концентрація розчину (очікувана кількість частинок компонента, що виділяється, в одиниці об'єму);

$v$  – кількість частинок, що очікується у об'ємі критичного зародку;

$\frac{N}{v}$  – кількість частинок критичного розміру в одиниці об'єму

з «вихідною» концентрацією частинок;

$m$  – число частинок в об'ємі критичного зародку в момент виділення («згущення» частинок);

$D$  – коефіцієнт дифузії;

$P_m^v$  – вірогідність виникнення флуктуацій концентрації до  $m$  частинок з вихідної кількості  $v$  об'ємі, що ми розглядаємо.

Розрахунки, що було проведено нами за формулою (19) свідчать, що інтенсивність утворення зародків  $m_j$ , що отримані з врахуванням флуктуації складу, є значно меншими у тому випадку, коли значення  $\sigma_{m-e}$  невеликі, а пересичення розплаву мале. Значення  $m_j$  та  $I$  наближуються один до одного по мірі зростання пересичення та збільшення поверхневого натягу.

З подальшим зростанням поверхневого натягу величини  $m_j$  та  $I$  за однакового пересичення зближуються, оскільки

зі зростанням  $\sigma_{m-\theta}$  значення  $I$  значно зменшуються. Вплив концентрації проявляє себе на значенні  $m_j$ . Якщо кількість вихідних частинок мала  $v$  знижується вірогідність відхилення концентрацій в об'ємі зародка до  $m_j$  внаслідок подовження шляхів, якими вони переміщуються до місця відокремлення. Тому зі зменшенням концентрації зростає роль дифузії та в'язкості розплаву в процесі утворення зародків. Прискорення масопереносу також призводить до збільшення інтенсивності утворення зародків.

У сталі є численні ділянки з дуже низьким рівнем вільної енергії. Такими ділянками є поверхня різних фаз і структур, які потрапляють у метал ззовні або утворюються у ньому. Тому потреба у великих пересиченнях відпадає.

Найбільш сприятливі умови утворення включень існують на поверхні наявних у сталі включень з таким самим складом та будовою. Це зумовлено тим, що виділення нової фази – включень не супроводжується витратою роботи на утворення нової поверхні: така поверхня вже є. За наявності в сталі включень іншого складу та будови, ніж у тих, що виділяються, утворення нової фази – продуктів розкислення потребує витрати деякої роботи, величина якої визначається рівнем міжфазної енергії у відповідних сполук. У оксидних фаз близького складу міжфазна енергія зазвичай має низькі значення, тому в рідкій сталі місцями найбільш ймовірного зародження включень – продуктів розкислення, є поверхня наявних включень і, зокрема, поверхня, що раніше утворилися.

Якщо виділення включень відбувається на твердих поверхнях, футеровці сталеплавильних агрегатів, то зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу при утворенні зародка критичних розмірів залежить від крайового кута змочування  $\theta$  [130]:

$$\Delta G' = \Delta G \cdot \frac{1}{4} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta), \quad (20)$$

де  $\Delta G$  визначається з співвідношення (17).

Силікати, що збагачені оксидами заліза та марганцю, утворюють на поверхні корунду, кварцу та шпінелей крайові кути  $\theta$ , що близькі до нуля. Тому  $\Delta G'$  сильно зменшується, а величина  $I$  значно зростає.

Зменшуються також критичні розміри флукуацій, що необхідні для появи зародків. Тому включення, що містяться у розплаві сталі, плівки оксидів, що покривають алюміній і феросплави, служать зародками, у яких виділяються продукти розкислення при незначних пересиченнях.

З викладеного випливає, що в рідкій сталі завжди існують сприятливі умови для зародження нової фази, зокрема включень, що утворюються в результаті протікання реакції між розчиненими у сталі елементами – розкислювачами, з одного боку, і киснем – з іншого. Тому виділення нової фази сталі можуть відбуватися при вкрай низьких пересиченнях її взаємодіючими елементами, тобто при величинах, лише трохи перевищують одиницю. Для такого практично рівноважного стану інтенсивність утворення включень пропорційна константі рівноваги відповідної реакції:

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G_{kp}}{RT}\right) = A' k^{-1}. \quad (21)$$

Підставляючи значення константи рівноваги у вираз (21), отримуємо наступне рівняння, що характеризує інтенсивність утворення включень в сталі:

$$I = A' \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right) = A' 10^{-\left(-\frac{\Delta H^0}{4,575T} + \frac{\Delta S^0}{4,575}\right)}. \quad (22)$$

При використанні емпіричних виразів константи рівноваги реакції розкислення, відповідне рівняння перетворюється:

$$I = A' 10^{-\left(-\frac{A}{T} + B\right)}. \quad (23)$$

У випадку розкислення сталі марганцем, кремнієм та алюмінієм інтенсивність утворення включень буде визначатися, відповідно, наступними рівняннями:

$$I_{Mn} = A' 10^{-\left(-\frac{6320}{T} + 2,734\right)};$$

$$I_{Si} = A' 10^{-\left(-\frac{31000}{T} + 12,0\right)};$$

$$I_{Al} = A' 10^{-\left(-\frac{57460}{T} + 20,48\right)}.$$

У вказаних рівняннях коефіцієнт  $A'$  враховує швидкість зниження концентрації розчиненого у сталі кисню, а також структуру молекул фази, що виділяється. У загальному випадку коефіцієнт  $A'$  можна виразити рівнянням:

$$A' = -k_1 \frac{d\Delta[O]}{dt} = k_2 \Delta[O]. \quad (24)$$

де

$$\Delta[O] = [O]_{\text{вух.}} - [O]_{\text{ривн.}} = [O]_{\text{вух.}} - \frac{a_{R_x} O_y}{[R]^x} \cdot 10^{\frac{1}{y} \left(-\frac{A}{T} + B\right)}.$$

У сталі, де є сприятливі умови для зародження нової фази – включень, швидкість розкислення визначається швидкістю зниження концентрації розчиненого кисню. Ця швидкість пропорційна концентрації кисню, перевищує рівноважну з елементам – розкислювачем за певних умов, тобто

$$V = -\frac{d\Delta[O]}{dt} = k_3 \Delta[O]. \quad (25)$$

Перепишемо це рівняння

$$-\frac{d\Delta[O]}{\Delta[O]} = k_3 dt.$$

та проінтегруємо його, взявши у якості меж інтегрування  $\Delta[O]$ , що дорівнює вихідному вмісту кисню в сталі  $[O]_{\text{вих.}}$  (за  $t=0$ , тобто до розкислення) і дорівнює рівноважному вмісту  $[O]_{\text{ривн.}}$  в кінці розкислення ( $t=t_{\text{кін}}$ ):

$$-\int_{[O]_{\text{вих.}}}^{[O]_{\text{ривн.}}} \frac{d\Delta[O]}{\Delta[O]} = \int_0^{t_{\text{кін}}} k_3 dt.$$

У результаті інтегрування отримаємо:

$$\ln \frac{[O]_{\text{вих.}}}{[O]_{\text{рівн.}}} = k_3 t .$$

Звідси

$$t = \frac{1}{k_3} \left\{ \ln [O]_{\text{вих.}} - \ln [O]_{\text{рівн.}} \right\}. \quad (26)$$

Підставляючи значення  $[O]_{\text{рівн.}}$  в рівняння (26), отримаємо вираз для визначення часу перебігу реакції розкислення сталі:

$$t = \frac{1}{k_3} \left\{ \ln [O]_{\text{вих.}} - \frac{1}{y} \ln k - \frac{1}{y} \ln \frac{a_{R_x O_y}}{[R]^x} \right\},$$
$$t = \frac{1}{k_3} \ln \frac{[O]_{\text{вих.}} [R]^{\frac{x}{y}}}{\left( k a_{R_x O_y} \right)^{\frac{1}{y}}}, \quad (27)$$

де  $k_3$  – константа рівноваги реакції розкислення;  
 $[R]$  – концентрація елемента розкислювача в сталі;  
 $a_{R_x O_y}$  – активність оксидів, що утворилися.

Аналіз отриманих закономірностей свідчить, що з інших рівних умов використання більш енергійних розкислювачів сприяє підвищенню інтенсивності утворення включень. Останньому сприяє також зменшення розчинності кисню в сталі, що досягається завдяки зниженню температури або збільшенню вмісту елемента – розкислювача.

#### 4.1 ТЕРМОДИНАМІКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ У ПРОЦЕСІ УТВОРЕННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ У РОЗПЛАВІ СТАЛІ

Ківшові процеси неминуче пов'язані з утворенням та взаємодією дисперсних систем. Сталь є гетерогенною системою, що складається з металевої матриці (рідкий або твердий розчин) і неметалічних

дисперсних частинок. Процес руху сталі від сталерозливного ковша до кристалізатора призводить до утворення дисперсної системи: суспензії твердих продуктів розкислення та емульсії силікатів у рідкому металі. Тому визначення найважливіших термодинамічних характеристик ковшових процесів таких як: можливість здійснення хімічної взаємодії, термодинамічна стійкість систем, що утворюються, можливість видалення неметалевих включень, необхідно проводити з урахуванням поверхневих властивостей [131–133].

#### **4.1.1 Стійкість суспензії розплав сталі – неметалеві включення**

Термодинамічна можливість процесу переходу неметалевих включень з об'єму сталі на поверхню розплаву може бути оцінена з використанням загальних умов напряму процесів, отриманих на основі другого закону термодинаміки та загального критерію рівноваги Гібса [134]. Слід зазначити, що з виведення цього рівняння не враховують зміни термодинамічних параметрів з виміром товщини шару металу над неметалевими включеннями у процесі виходу поверхню розділу метал – газ. Можливість утворення металевих плівок на продуктах розкислення вимагає врахування роботи утворення плівок і таких явищ, як тиск, що розклинює. Однак відсутність даних про тиск, що розклинює, для металургійних систем зумовлює використання більш простих рівнянь, в які входять доступні для вимірювання параметри. Хоча такий розгляд дасть наближений результат, але дозволить отримати деякі оціночні критерії визначення залежності стійкості суспензій від складу продуктів розкислення і властивостей розплаву [135–139].

В умовах рівноваги функції  $F$  і  $G$  мають найменші значення, тому самочинний ізотермічний перехід із суміжного нерівноважного стану до рівноважного може здійснюватися тільки зі зменшенням  $F$  і  $G$  (для закритих систем з постійним числом молей). Отже для ізоентропійного процесу:

$$(\Delta F)_{T,V,n_i} \leq 0 \quad \text{та} \quad (\Delta G)_{T,V,n_i} \leq 0. \quad (28)$$

Розглянемо в загальному випадку систему, в якій концентрація включень диспергованої фази досить мала, щоб можна було знехтувати процесами коагуляції, а розмір часток досить малий (10–20 мкм і менше), щоб можна було знехтувати гравітаційними силами. В умовах коли об'єм і температура постійні, критерієм стійкості такої системи є зміна енергії Гельмгольца при переносі неметалевої частинки з об'єму рідкої сталі на поверхню [140]. Визначимо значення  $F$  для двох послідовних рівноважних станів неметалевої частки (в – фаза) зі сферичною поверхнею поділу фаз. У першому стані частка знаходиться усередині металевої фази (м), у другому – на поверхні поділу металу з газовою фазою (г). Значення  $F$  у першому стані визначається виразом:

$$F_1 = -P_1^{(g)}V_1^{(g)} - P_1^{(z)}V_1^{(z)} - P_1^{(m)}V_1^{(m)} - \sigma_1^{(g-m)}A_1^{(g-m)} + \sigma_1^{(z-m)}A_1^{(z-m)} + \sum_i (\mu_i n_i)_1 + \sum_j \sigma_1^j A_1^j, \quad (29)$$

де  $P$  – тиск;

$V$  – об'єм;

$A_j$  – поверхня поділу фаз;

$\mu_i$  та  $n_i$  – хімічний потенціал та кількість молів  $i$ -го компоненту.

Підсумовування проведено за всіма компонентам у всіх присутніх фазах. Одинарними верхніми індексами (в, г, м) позначено приналежність до об'ємних фаз, подвійними – поверхонь поділу між ними. Індекс  $j$  відноситься до поверхонь поділу між об'ємними фазами та стінками сталеплавильних агрегатів. Використовуючи геометричні співвідношення:  $V = V_1^{(g)} + V_1^{(m)} + V_1^{(z)}$  та  $V_1^{(g)} = \frac{1}{3}A_1^{(g-m)}r_1^{(g-m)}$  та умови механічної рівноваги:  $P_1^{(m)} = P_1^{(z)}$ ,  $P_1^{(g)} - P_1^{(z)} = \frac{2\sigma_1^{(g-z)}}{r_1^{(g-z)}}$  ( $r$  радіус частинки) рівняння (29) можна представити у вигляді:

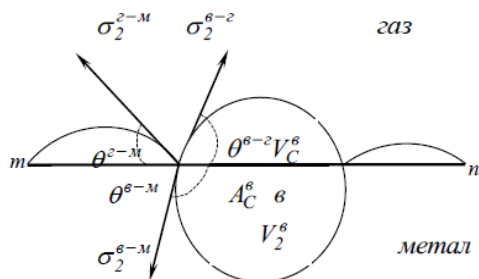
$$F_1 = -P_1^{(z)}V + \sigma_1^{(z-m)}A_1^{(z-m)} + \frac{1}{3}\sigma_1^{(g-m)}A_1^{(g-m)} + \sum_i (\mu_i n_i)_1 + \sum_j \sigma_1^j A_1^j. \quad (30)$$

У другому стані на поверхні поділу метал – газ унаслідок зміни умов механічної рівноваги у загальному випадку відбувається деформація частки неметалевого включення (рис. 25):

$$F_2 = -P_2^{(\theta)}V_2^{(\theta)} - P_2^{(z)}V_2^{(z)} - P_2^{(M)}V_2^{(M)} + \sigma_2^{(\theta-z)}A_2^{(\theta-z)} + \sigma_2^{(\theta-M)}A_2^{(\theta-M)} + \sigma_2^{(z-M)}A_2^{(z-M)} + \sum_i (\mu_i n_i)_1 + \sum_j \sigma_2^j A_2^j, \quad (31)$$

користуючись геометричними співвідношеннями:

$$\begin{aligned} V_2^{(\theta)} &= \frac{1}{3}r_2^{(\theta-M)} \left( A_2^{(\theta-M)} + A_C^{(\theta)} \cos \theta^{(\theta-M)} \right) + V_C^{(\theta)}; \\ V &= V_2^{(\theta)} + V_2^{(z)} + V_2^{(M)}; \\ V_C^{(\theta)} &= \frac{1}{3}r_2^{(\theta-z)} \left( A_2^{(\theta-z)} - A_C^{(\theta)} \cos \theta^{(\theta-z)} \right); \\ A_2^{(z-M)} &= A_1^{(z-M)} - A_2^{(\theta)} + \delta A^{(z-M)}. \end{aligned} \quad (32)$$



**Рисунок 25** – Схема положення неметалевої частинки на границі поділу фаз:  $A_C^{(\theta)}$  – площа перерізу фази в тій площині, що проведена через точки потрійного контакту фаз;  $V_C^{(\theta)}$  – об'єм фази, що контактує з повітрям;  $V_2^{(\theta)}$  – об'єм фази, що контактує з металом

Ці співвідношення отримані зі схеми, що наведена на рис. 25, де  $A_C$  – площа перетину фази в площині  $mn$ , що проведена через точку потрійного контакту фаз;  $V_C$  – об'єм фази, що контактує з газом (позначення крайових кутів наведено на рис. 25) та умови механічної

рівноваги:  $P_2^{(M)} = P_2^{(z)}$ ,  $P_2^{(z)} - P_2^{(M)} = \frac{2\sigma_2^{(\beta-M)}}{r_2^{(\beta-M)}}$ ,  $P_2^{(\beta)} - P_2^{(z)} = \frac{2\sigma_2^{(z-M)}}{r_2^{(\beta-z)}}$  пред-  
ставимо рівняння (29) у вигляді:

$$F_2 = -P_2^{(z)}V + \frac{1}{3}\left(\sigma_2^{(\beta-M)}A_2^{(\beta-M)} + \sigma_2^{(\beta-z)}A_2^{(\beta-z)}\right) + \sigma_2^{(z-M)}A_1^{(z-M)} + \\ + \sigma_2^{(z-M)}\delta A^{(z-M)} - A_c^{(\beta)}\left[\sigma_2^{(z-M)} - \frac{2}{3}\left(\sigma_2^{(\beta-z)}\cos\theta^{(\beta-z)} - \sigma_2^{(\beta-M)}\cos\theta^{(\beta-M)}\right)\right] + \quad (33) \\ + \sum_i(\mu_i n_i)_2 + \sum_j\sigma_2^j A_2^j.$$

Скориставшись рівнянням Неймана можна записати:

$$\sigma_2^{(z-M)}\cos\theta^{(z-M)} + \sigma_2^{(\beta-M)}\cos\theta^{(\beta-M)} = \sigma_2^{(\beta-z)}\cos\theta^{(\beta-z)}, \text{ отримаємо:}$$

$$F_2 = -P_2^{(z)}V + \sigma_2^{(z-M)}A_1^{(z-M)}\frac{1}{3}\left(\sigma_2^{(\beta-M)}A_2^{(\beta-M)} + \sigma_2^{(\beta-z)}A_2^{(\beta-z)}\right) + \quad (34) \\ + \sigma_2^{(z-M)}\delta A^{(z-M)} - \sigma_2^{(z-M)}A_c^{(\beta)}\left[1 - \frac{2}{3}\cos\theta^{(z-M)}\right] + \sum_i(\mu_i n_i)_2 + \sum_j\sigma_2^j A_2^j.$$

Зміна  $F$  при переході неметалевої частинки з об'єму металу на границю поділу метал – газ (в ізохорно-ізотермічних умовах) визначаються різницею  $F_2$  та  $F_1$ :

$$\Delta F = F_2 - F_1 = -\left(P_2^{(z)} - P_1^{(z)}\right)V + \left(\sigma_2^{(z-M)} + \sigma_1^{(z-M)}\right)A_1^{(z-M)} + \\ + \sigma_2^{(z-M)}\delta A^{(z-M)} + \frac{1}{3}\left(\sigma_2^{(\beta-M)}A_2^{(\beta-M)} - \sigma_1^{(\beta-M)}A_1^{(\beta-M)} + \sigma_2^{(\beta-z)}A_2^{(\beta-z)}\right) - \quad (35) \\ - \sigma_2^{(z-M)}A_c^{(\beta)}\left[1 - \frac{2}{3}\cos\theta^{(z-M)}\right] + \sum_i n_i(\mu_{i2} - \mu_{i1}) + \sum_j\left(\sigma_2^{(j)}A_2^j - \sigma_1^{(j)}A_1^j\right).$$

Зміна  $F$ , що визначається виразом (35), є найбільш загальним критерієм, що характеризує напрямок розглянутого процесу виходу частинки неметалевого включення на поверхню металу з урахуванням адсорбції, розчинності та стисливості. Швидкість процесу поділу фаз визначається кінетичними факторами (такими, як в'язкість) та явищами (адсорбційне гальмування та ін.).

### 4.1.2 Термодинамічні умови видалення неметалевих включень

Розглянемо процес видалення однорідної і нестисливої неметалевої частинки на поверхню сталі без хімічних процесів, розчинення і без урахування впливу стінок агрегату. Оскільки маса металу велика в порівнянні з масою неметалевих включень, приймаємо, що хімічні потенціали та поверхнєве натяг металу практично не змінюються при виході продуктів розкислення на поверхню. Зміною тиску в газовій та металевій фазах і можна знехтувати, відповідні члени в рівняннях (29) та (31) незмінні. За цих умов зміна енергії Гельмгольца аналізованого процесу видалення частки описується виразом:

$$\Delta F = -V^{(\theta)} \Delta P^{(\theta)} + \sigma^{(\theta-z)} A_2^{(\theta-z)} + \sigma^{(\theta-M)} \left( A_2^{(\theta-M)} - A_1^{(\theta-M)} \right) + \sigma^{(z-M)} \left( A_2^{(z-M)} - A_1^{(z-M)} \right) + \sum_i n_i (\mu_{i2} - \mu_{i1}), \quad (36)$$

де  $i$  – відноситься лише до неметалевої фази.

Оскільки частинка не обмінюється з навколишнім середовищем, однорідна і не стискається, то для процесу, що розглядається, в ізотермічних умовах зміною адсорбції нехтуємо.

Приймаємо до уваги, що для частинок, які мало деформуються, (рис. 25):

$$A_2^{(\theta-z)} \approx A_1^{(\theta-z)} - A_2^{(\theta-z)}; \quad A_2^{(z-M)} - A_1^{(z-M)} = -A_c^{(\theta)} + \delta A^{(z-M)}, \quad (37)$$

та застосовуючи геометричні співвідношення:

$$A_2^{(\theta-z)} = 2\pi \left( r_2^{(\theta-z)} \right)^2 \left( 1 - \cos \theta^{(\theta-z)} \right); \quad A_c^{(\theta)} = \pi \left( r_2^{(\theta-z)} \right)^2 \sin^2 \theta^{(\theta-z)} \quad (38)$$

отримаємо зміну енергії Гельмгольца в аналізованому процесі, що віднесена до одиниці знову утвореної поверхні поділу неметалевого включення – газ:

$$K = \sigma^{(\theta-z)} - \sigma^{(\theta-M)} - \sigma^{(z-M)} \frac{1 + \cos \theta^{(\theta-z)}}{2} + \frac{\sigma^{(z-M)} \delta A^{(z-M)}}{A_2^{(\theta-z)}}. \quad (39)$$

Точне визначення  $\delta A^{(z-M)}$  представляє великі труднощі [141]. Однак для малих кутів  $\theta^{(z-M)}$  останнім членом рівняння можна нехтувати  $\delta A^{(z-M)} \rightarrow 0$ .

Для цього випадку отримаємо деякий наближений критерій, що характеризує тенденцію неметалевих включень із металу, а отже, і стійкість дисперсної системи метал – неметалеві включення:

$$K = \sigma^{(\theta-z)} - \sigma^{(\theta-M)} - \sigma^{(z-M)} \frac{1 + \cos \theta^{(\theta-z)}}{2}. \quad (40)$$

Якщо частинки тверді, з густиною набагато меншою густини металу  $\cos^{\theta-z}$  прямує до нуля (при виході частинки з металу на  $\frac{1}{3}$  без деформації  $\cos^{\theta-z} \approx \frac{1}{6}$ ). Тому в оціночних розрахунках для твердих продуктів розкислення можна прийняти:

$$K \approx \sigma^{\theta-z} - \sigma^{\theta-M} - 0,5\sigma^{z-M}. \quad (41)$$

Рідкі неметалеві включення на межі поділу фаз метал – газ приймають форму лінзи. Зміна площі контакту частинки неметалевого включення з металом ( $A_2^{(\theta-z)} - A_1^{(\theta-z)}$ ) знаходимо з умов рівнооб'ємної трансформації шару в лінзу та підставляємо у співвідношення (36) з урахуванням виразу (37). За умови малого значення  $\delta A^{(z-M)}$  після поділу на  $A_2^{(\theta-z)}$  отримаємо:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{A_2^{(\theta-z)}} = & \sigma^{(\theta-z)} - \sigma^{(z-M)} \left( \frac{1 + \cos \theta^{(\theta-z)}}{2} \right) + \sigma^{(\theta-M)} \left\{ \frac{1 + \cos \theta^{(\theta-z)}}{1 + \cos \theta^{(\theta-M)}} - \right. \\ & - 2 \frac{1}{3} \left[ \left( 1 - \cos \theta^{(\theta-z)} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 2 + \cos \theta^{(\theta-z)} \right) + \left( 1 + \cos \theta^{(\theta-z)} \right)^{\frac{2}{3}} \times \right. \\ & \left. \left. \times \frac{\left( 1 + \cos \theta^{(\theta-M)} \right)^{\frac{1}{2}} \left( 2 + \cos \theta^{(\theta-M)} \right)}{\left( 1 + \cos \theta^{(\theta-M)} \right)^{\frac{2}{3}}} \right]^{\frac{2}{3}} \right\}. \quad (42) \end{aligned}$$

Безпосереднє використання рівняння (42) важко, оскільки потребує знання  $\theta^{(\sigma-M)}$ , який розраховується на основі вимірів  $\theta^{(\sigma-M)}$  та  $\theta^{(\sigma-z)}$ , додаючи додаткові спрощення [142]. У випадку сильної деформації вираз у квадратних дужках для металургійних систем, що представляє практичну зацікавленість [143], приймає значення  $\approx 2$ . Коефіцієнт при  $\sigma^{(\sigma-M)}$  для тих же систем залишається в межах 0,8–0,9, тому можна скористатися для практичних оцінок наближене рівняння:

$$K = \sigma^{(\sigma-z)} - \sigma^{(\sigma-M)} \frac{1 + \cos \theta^{(\sigma-z)}}{2} - 0,3\sigma^{(\sigma-M)}. \quad (43)$$

Розглянемо наявні в літературі експериментальні дані для розрахунку запропонованого критерію і проведемо співставлення з результатами вивчення забрудненості сталі неметалевими включеннями. Накопичені на сьогодні досвідчені дані [143–150] спростовують уявлення, що раніше встановилися в металургії, про гірше спливання тугоплавких продуктів розкислення, збагачених  $Al_2O_3$ . Результати розрахунків з використанням рівнянь (40, 41 та 43) наведено у таблиці 10.

Отримані значення для продуктів розкислення, збагачених  $Al_2O_3$ , завжди нижче. Для всіх розглянутих систем тверді включення  $Al_2O_3$  видаляються зі сталі краще. Суспензії цих частинок у сталі мають найменшу стійкість. Стабільність емульсій, утворених рідкими продуктами розкислення, також зменшується зі збільшенням вмісту в продуктах розкислення  $Al_2O_3$  та зменшенням сумарного вмісту  $SiO_2$  та  $MnO$ .

З розгляду експериментального матеріалу випливає, що це металургійні суспензії та емульсії без хімічних процесів, розчинення та зміни умов адсорбції у процесі спливання на межу поділу фаз метал – газ є нестійкими дисперсними системами, оскільки  $K$  завжди негативний.

Врахування стійкості плівок, особливо рідких включень може змінити цей результат, але у бік більшої стабільності суспензій з рідкими включеннями. Тим не менш, розвинені уявлення про спосіб наближеної оцінки стійкості металургійних дисперсних систем узгоджуються з експериментальними матеріалами про забруднення

стали неметалевими включеннями в залежності від технології розкислення та складу продуктів розкислення.

**Таблиця 10** – Значення критерію К для продуктів розкислення в сталях

Склад продуктів розкислення	$\sigma^{\alpha-\beta}$ , МДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^{\beta-\gamma}$ , МДж/м <sup>2</sup>	$\sigma^{\alpha-\gamma}$ , МДж/м <sup>2</sup>	$\theta^{\alpha-\beta, 0}$	-К, МДж/м <sup>2</sup>
<i>Тверді</i>					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	570	1300	1280	42	2273
MgO	580	1300	1180	40	752
SiO <sub>2</sub>	630	1300	1270	32	738
90 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10 % SiO <sub>2</sub>	810	1300	1520	33	814
75 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 25 % SiO <sub>2</sub>	1210	1300	1400	38	327
<i>Підкі</i>					
48,2 % SiO <sub>2</sub> , 25,6 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 6,7 % MnO, 19,5 % FeO	109	1300	630	44	703
52,4 % SiO <sub>2</sub> , 32,5 % MnO, 15,1 % FeO	111	1300	620	37	639
30,5 % SiO <sub>2</sub> , 64,5 % MnO, 5,0 % FeO	140	1300	600	35	577

## 5 КОАГУЛЯЦІЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ У РОЗПЛАВІ СТАЛІ

### 5.1 АДСОРБЦІЙНІ ПРОЦЕСИ, ЩО ВІДБУВАЮТЬСЯ НА ПОВЕРХНІ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ У РОЗПЛАВІ СТАЛІ

**П**ісля утворення в рідкій сталі неметалевих включень подальший хід взаємодії розчинених у металі елементів – розкислювачів і кисню є гетерогенним хімічним процесом. Особливістю гетерогенних хімічних процесів є їхня багата стадійність. Реакції, що протікають у сталі після зародження в ній включень, включають такі основні стадії:

- ✓ дифузія кисню та елементів – розкислювачів до поверхні розділу відповідних фаз, де протікає реакція розкислення;
- ✓ хімічна реакція розкислення;
- ✓ формування та зростання включень.

Швидкість такого гетерогенного процесу розкислення визначається дифузією реагуючих речовин та особливістю хімічної реакції. При цьому дифузійний потік речовин, що реагують, до поверхні зародків включень обумовлений різницею їх концентрацій у місці протікання хімічної реакції і в прилеглих об'ємах сталі. Такий

перебіг реакції розкислення викликає укрупнення включень нової фази. Дифузійний потік до поверхні включень, що зародилися, здійснюється також завдяки адсорбційним процесам.

Спочатку зародки включень, що утворилися, внаслідок великої дисперсності мають дуже високий рівень вільної енергії. Високий рівень вільної енергії лежить на поверхні зародків включень у сталі, що зумовлює велику інтенсивність адсорбційних процесів їх укрупнення. Величина адсорбції (надлишок розчиненої речовини на поверхні) пропорційна поверхневої активності компонента та його концентрації в розчині. Відповідно до рівняння Гіббса [151] величина адсорбції буде визначатися:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}, \quad (44)$$

де  $\frac{d\sigma}{dC}$  – поверхнева активність;

$C$  – концентрація поверхнево-активної речовини.

Відповідно до рівняння Гіббса, чим вище поверхнева активність розчиненого в сталі елемента, тим більша його схильність до адсорбції.

Використовувані для розкислення стали елементи – розкислювачі мають різну поверхневу активність. Найменшу поверхневу активність має марганець. Це пов'язано з тим, що розчин марганцю в рідкому залозі близький до ідеального. Поверхнево – активні властивості мають лише оксиди марганцю [152–154].

Значною поверхневою активністю в рідкому залозі має кремній. Причому найбільше зниження поверхневого натягу заліза спостерігається при зміні концентрації кремнію в межах від 3 до 33%. При концентрації кремнію менше ніж 3% його поверхнева активність низька [155].

Алюміній також сприяє значному зниженню міжфазної енергії на поверхні оксидної неметалевої фази та сталі. Поверхнево-активні титан, кальцій і церій зі збільшенням їх концентрації сталі в оптимальних межах.

Найбільшу поверхневу активність у рідкому залозі має кисень. Величина адсорбції кисню досягає  $17 \cdot 10^{-10} - 23 \cdot 10^{-10} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$  за концентрацій 0,04–0,08 %.

Отже, на поверхні зародків включень з великим рівнем вільної енергії адсорбується головним чином кисень. Одночасно на поверхні зародків включень адсорбуються елементи розкислювачі. Однак їх адсорбція значно менша відповідно до величини їх поверхневої активності.

Зменшення поверхневого натягу завдяки адсорбції визначається з рівняння Шишковського [156]:

$$\Delta\sigma = -RT \cdot \Gamma_{\infty} \ln(kC + 1), \quad (45)$$

де  $\Gamma_{\infty}$  – граничне значення адсорбції для випадку утворення мономолекулярного адсорбційного шару;

$k$  – константа Больцмана.

Співвідношення речовин при одночасній адсорбції можна встановити з рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра, що вказує, яка частина поверхні адсорбції зайнята адсорбованими атомами [157].

$$\Theta = \frac{P}{\frac{N_s}{\omega} (2\pi MRT)^{\frac{1}{2}} \cdot C e^{\frac{\sigma}{RT}} + P}, \quad (46)$$

де  $C$  – концентрація;

$M$  – молекулярна маса;

$\omega$  – площа частинок, на яких відбувається адсорбція;

$N_s$  – кількість частинок адсорбтиву;

$P = CRT$ .

Число адсорбованих атомів відповідних речовин ( $N_1$ ,  $N_2$  і т. п.) дорівнює числу центрів адсорбції  $N_s$  на одиниці поверхні зародка включення, що зменшені на долю центрів адсорбції, що зайняті адсорбованими атомами відповідної речовини. Наприклад:

$$n_1 = N_s \Theta_1; \quad n_2 = N_s \Theta_2 \quad \text{і т. п.} \quad (47)$$

Завдяки адсорбції кисню його концентрація на поверхні включень перевищує середню в розплаві сталі, що перебуває у рівновазі з іншими елементами. Адсорбований шар кисню на поверхні включення може мати електричний заряд, що відповідає заряду розчиненого в сталі іону кисню  $O^{2-}$ . Наявність негативно заряджених включень з хімічно ненасиченою поверхнею сприяє протіканню тут хімічної реакції в результаті побудови оболонки включеннями іонами, що компенсують, з позитивними зарядами. Такими іонами сталі можуть бути іони алюмінію, кремнію, марганцю, заліза та ін. ( $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  і т.п.).

Дифузійний потік кисню до поверхні включень, на яких відбувається його адсорбція, призводить до того, що безпосередньо у включень концентрація кисню також перевищує середню у розплаві сталі. Тому у поверхні зазначених включень також можливий перебіг реакцій розкислення та утворення нових включень.

Очевидно, у міру збільшення розмірів включень у результаті описаних процесів хемосорбції інтенсивність адсорбційних процесів на їх поверхні зменшується.

У тому випадку, якщо система, якою є розплавом сталі, що перебуває у стані рівноваги, описані процеси хемосорбції не протікають. Лише виведення системи зі стану термодинамічної рівноваги викликає розвиток адсорбційних процесів та зростання включень у результаті хемосорбції. Порушення рівноваги щодо розчиненого кисню відбувається внаслідок окислення сталі, розкислення її чи зміни температури. При зниженні температури металу концентрація кисню, рівноважна щодо елементів сталі, зокрема елементів – розкислювачів, зменшується. Кисень, надлишковий щодо зазначеного рівноважного, адсорбується на включеннях, зумовлюючи перебіг тут процесів хемосорбції та їх укрупнення.

Все це викликає практично безперервне протікання процесів утворення та формування (укрупнення) включень, що є різними сполуками кисню з іншими елементами сталі.

Інтенсивність адсорбційних процесів зростання включень залежить від ступеня відхилення системи (сталі), стану рівноваги щодо кисню, і навіть від складу стали [158–160].

## 5.2 САМОЧИННА ТА ВИМУШЕНА КОАГУЛЯЦІЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ У РОЗПЛАВІ СТАЛІ

Дисперсні системи є термодинамічно нестійкими, оскільки мають надмірну енергію, пов'язану з існуванням розвиненої поверхні розділу фаз. За даними работ [161–164], включення, що утворилися в сталі, можуть укрупнюватися завдяки злиттю – коагуляції або коалесценції однакових за складом неметалевих включень, за рахунок зменшення поверхні, а отже, вільної енергії:

$$-dG = \sigma_{м-ч} \cdot d\omega, \quad (48)$$

де  $d\omega$  – зміна поверхні в процесі коагуляції, см<sup>2</sup>. Тому цей процес відбувається самочинно.

Необхідною умовою коалесценції є взаємні зустрічі частинок. Вони здійснюються в результаті теплової дифузії (мимовільна коагуляція), а також за рахунок різниці швидкостей руху частинок (ортокінетична коагуляція) [165].

Закономірності, встановлені для колоїдів, можна застосувати до кількісного опису поведінки неметалевих включень у сталі.

Самочинна (перекінетична) коагуляція в сталі відбувається під дією сил, що діють однаково у всіх напрямках.

Відповідно до висновків Смолуховського швидкість такої коагуляції визначається з рівняння [166–168]:

$$W_{i,j} = 4\pi D_{i,j} R_{i,j} n_i n_j, \quad (49)$$

де  $D_{i,j} = D_i + D_j$  – константа дифузії обох частинок;

$R_{i,j} = r_i + r_j$  – відстань між центрами частинок, за якого можливе зчеплення;

$r_i, r_j$  – радіуси частинок;

$n_i$  та  $n_j$  – число частинок в одиниці об'єму.

Здійснивши відповідні підстановки та перетворення, отримаємо вираз зміни кількості частинок у процесі коагуляції:

$$n = \frac{n_0}{1 + 1,84 \cdot 10^{-16} \frac{T n_0 \tau}{\eta}}, \quad (50)$$

де  $n$  – число частинок у  $1 \text{ см}^3$  в момент часу  $\tau$  від початку коагуляції;  
 $n_0$  – вихідна кількість частинок;  
 $\eta$  – в'язкість сталі.

Якщо прийняти, що в'язкість сталі за  $1600^\circ\text{C}$   $0,05 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , то

$$n = \frac{n_0}{1 + 6,9 \cdot 10^{-12} n_0 \tau}. \quad (51)$$

Аналіз можливості теплової коагуляції включень було проведено в роботах [169–172] та інших авторів [173–176]. Помітне зниження кількості частинок може відбуватися, коли їх концентрація становить  $10^9$  і більше штук в  $1 \text{ см}^3$ . Вміст включень у сталі встановлюється зазвичай на 2–3 порядки менше. Тому зниження числа включень лише з допомогою самочинної коагуляції здійснюється дуже повільно. Час коагуляції, за який кількість частинок зменшується вдвічі, становить:

$$\tau_D = \frac{1}{16\pi D a n_0}, \quad (52)$$

де  $D$  – коефіцієнт броунівської дифузії. За  $D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ ,  
 $a = 10^{-4} \text{ см}$  величина  $\tau_D$  може бути визначена наступним чином:

$$\tau_D = \frac{1,45 \cdot 10^{11}}{n_0}. \quad (53)$$

Якщо  $n_0 = 10^6$ , величина  $\tau_D = 10^4$ , тобто за період перебування металу у ковші (10–15 хв) вміст частинок у  $1 \text{ г}$  металу зменшиться всього з  $3,00 \cdot 10^9$  до  $2,18 \cdot 10^9$ . За даними роботи [177] визначено, що зменшення вмісту включень до  $10^7$ – $10^8$  в  $1 \text{ см}^3$  сталі призводить

до зниження швидкості самочинної коагуляції та вона втрачає своє практичне значення.

Конвекція та виникнення градієнтів швидкості потоку збільшує кількість зустрічей частинок. При ортокінетичній коагуляції ймовірність зіткнення частинок в одному напрямку більша, ніж в інших. Для примусової коагуляції велике значення має радіус фаз, що коагулюють. Як свідчить дані роботи [178], при відношенні радіусів частинок, що дорівнює 10 ймовірність зустрічей підвищується втричі, а при відношенні рівному 100, в 26 разів. В результаті сприятливий вплив великих частинок на коагуляцію малих проявляється навіть тоді, коли перших небагато.

Рівняння для розрахунку примусової коагуляції має вигляд:

$$B = \frac{Mr(\rho_1 - \rho)}{\sigma_{м-в}\rho\eta} \cdot (2 + S - 2S^2 - S^3), \quad (54)$$

де  $B$  – загальний об’єм, в якому перебігає коагуляція малих частинок, що дорівнює добутку числа частинок на об’єм, в якому відбувається коагуляція на одній частинці;

$M$  – кількість фази, що емульгувала;

$\rho_1$  – густина металу;

$\rho$  – густина фази, що емульгувала;

$\eta$  – в’язкість металу;

$r$  – радіус малих частинок;

$S = \frac{r}{R}$  – відношення радіусів малих частинок, та тих, які емульгували.

За  $\frac{r}{R} < 0,4$  вираз  $(2 + S - 2S^2 - S^3)$  зберігає практично сталі значення, що дорівнює 2,0–2,2.

Кількість частинок включень  $n$ , що залишилися в металі після часу коагуляції  $\tau_k$ , визначається за  $\frac{r}{R} \leq 4$  наступним чином:

$$n = n_0 e^{-B_0 \tau_k}, \quad (55)$$

де  $B_0$  – вихідний загальний об’єм, де відбувається коагуляція частинок.

Проведені нами розрахунки, з урахуванням як самочинної так і вимушеної коагуляції показали, що в результаті такої комплексної коагуляції кількість неметалевих включень в сталі зменшується дуже швидко. Зокрема за 1 сек кількість включень у 1 г металу зменшиться з  $2,18 \cdot 10^9$  до  $6,03 \cdot 10^2$ .

При розливанні металу у проміжний ковш швидкість струменя, що падає з висоти 2 м, становить наближено 6 м/с. Якщо прийняти, що швидкість руху металу зменшиться з 6 м/с у центрі ковша до 0, то величина градієнту швидкості  $\frac{\Delta v}{\Delta x}$  буде становити  $10 \text{ с}^{-1}$ .

Час коагуляції у разі монодисперсної суспензії визначається як:

$$\tau_k = \frac{1}{3 \frac{2 \Delta v}{\Delta x} a^3 n_0}, \quad (56)$$

при  $a = 10^{-4}$  см та  $n_0 = 10^6$  становить  $10^4$  с, тобто практично не відрізняється від часу теплової коагуляції. Присутність більш крупних частинок збільшує швидкість коагуляції. Розрахунки свідчать, що відношення часу коагуляції, що обумовлена дифузиею і градієнтом швидкості буде виражатися як:

$$\frac{\tau_D}{\tau_k} = \frac{4 \frac{\Delta v}{\Delta x} (a_1 + a_2) n}{3 \cdot 16 \pi D a_1 n}, \quad (57)$$

за  $a = 10^{-4}$  см та  $a_2 = 10^{-2}$  см становити величину  $10^6$ .

З літературних даних [179, 180] завдяки перекинетичскої коагуляції у сталі можуть ефективно укрупнюватися лише включення розміром менше 1 мкм.

Отже, у процесі формування включень із стійких зародків переважає укрупнення їх завдяки адсорбційним процесам. Стійкі включення дрібних розмірів, що утворилися, одночасно можуть зливатися, стикатися між собою в результаті перекинетичної коагуляції. У процесах злиття великих включень діаметром більше 1 мкм і більше переважає ортокінетична коагуляція, яка, однак, не виключає їх адсорбційного росту.

Необхідно відзначити, що ефективне укрупнення злиттям (перекінетична або ортокінетична коагуляція) може мати місце лише за наявності в сталі рідких включень.

### 5.3 ДОСТАВКА НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ ДО ГРАНИЦІ ПОДІЛУ ФАЗ РОЗПЛАВ СТАЛІ – ШЛАК

Видалення з металу включень зводиться до їх переміщення в обсязі металу і залежить від їх розмірів, щільності, в'язкості металу і наближено описується рівнянням виведеним із закону Стокса. Відповідно до закону Стокса опір руху сферичного тіла в рідині, обумовлений в'язкістю останньої [181],

$$f_{cm} = 6\pi R\eta U_{cm}. \quad (58)$$

На сферичне тіло, що знаходиться у рідині діє сила виштовхування, яка визначається за законом Архімеда як [182]:

$$f_{\Gamma} = \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_m - \rho_s). \quad (59)$$

Швидкість спливання  $U_{cm}$  твердих шароподібних частинок під дією підйомної сили Архімеда за відсутності циркуляційних потоків в розплаві та малих числах Рейнольдса ( $r < 50$  мкм;  $Re < 1$ ), за умови повного прилипання рідини до поверхні твердої частинки описується формулою Стокса:

$$U_{cm} = \frac{2}{9} \frac{gr^2(\rho_m - \rho_s)}{\eta}, \quad (60)$$

де  $g = 9,81$  м<sup>2</sup>/с – прискорення сили тяжіння;

$r$  – радіус частинки, м;

$\rho_m$  та  $\rho_s$  – густина металу та неметалевого включення, кг/м<sup>3</sup>;

$\eta$  – динамічна в'язкість рідкої сталі Па·с.

Закон Стокса застосовується для умов змочування фаз, що відокремлюються. Якщо ці умови не дотримуються, то можуть мати місце відхилення від закону Стокса.

На швидкість спливання частинок найбільше впливає їх розмір, оскільки він пропорційн квадрату радіуса. Інші фактори (та) впливають слабше, оскільки їх числові значення змінюються у вузьких межах.

За  $r = 10^{-5}$  м,  $\rho_m = 7000$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_s = 3500$  кг/м<sup>3</sup>,  $\eta = 5 \cdot 10^{-3}$  Па·с,  $U = 1,53 \cdot 10^{-6}$  м/с.

Оцінка швидкості підйому різних включень показує, що за нормальної тривалості відстоювання рідкого металу встигають повністю спливати на поверхню лише включення, що мають розмір 70–100 мкм.

Відхилення від закону Стокса можуть мати місце при переміщенні у в'язкому середовищі рідких крапель. Частинки неправильної форми при спливанні прагнуть прийняти таке становище, у якому опір середовища був би максимальним, тобто. найбільш розвинена грань розташовується перпендикулярно до руху. Зменшення швидкості при цьому враховується коефіцієнтом  $b$  ( $b > 1$ ), який вводять у знаменник формули (58). Однак асиметрія частинок, що зустрічаються в литому металі, невелика, тому  $b$  складає близько до одиниці.

Усередині рідких частинок при русі виникають вихороподібні потоки, що призводять до зменшення градієнтів швидкості в середовищі та в'язких напруг. В результаті швидкість спливання зростає відповідно до рівняння:

$$U = U_{cm} \frac{3\eta + 3\eta'}{2\eta + 2\eta'}, \quad (61)$$

що отримано у роботах [182]. У цьому рівняння величини зі штрихом у верхньому індексі характеризують каплю, а без нього – середовище. Виходячі з рівняння (59) можна зробити висновок, що при  $\eta' < \eta$  величина  $U = \frac{3}{2}U_{cm}$ . Однак для неметалевих включень у розплав металу  $\eta' > \eta$ ; тому швидкість їх спливання мало відрізняється від швидкості, що розрахована за формулою Стокса.

Внутрішня конвекція рідини у краплині гальмується поверхнево-активними речовинами [182], присутність яких призводить до «твердіння» поверхні.

#### 5.4 ВПЛИВ КАПІЛЯРНО-АДСОРБЦІЙНИХ СИЛ НА ВИДАЛЕННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ РОЗМІРОМ 20 МКМ

Встановлення практичного зв'язку поверхневого натягу зі швидкістю спливання може бути обумовлена адсорбційними явищами [183–187]. Поверхнево-активні речовини у сталі – кисень, сірка, фосфор, кремній, марганець адсорбуються на поверхні поділу фаз.

Швидкість руху неметалевих частинок залежить від структури адсорбційного шару. Наявність дифузійної будови адсорбційного прикордонного шару призводить до ковзання, що проявляється у порушенні законів гідродинаміки. За даними роботи [188] це призводить до дифузіїфоретичного руху частинок за наявності в середовищі градієнта хімічного потенціалу поверхнево-активної речовини. Це може виникнути при неоднорідній адсорбції на поверхні рідкої краплі за рахунок руху її поверхні.

Наявність у середовищі поверхнево-активних речовин (стосовно рухомого тіла) викликає збільшення в'язкості в поверхневому шарі [189]. Це є причиною збільшення опору руху. Очевидно, що чим менший розмір такого тіла і, відповідно, більша його питома поверхня, то тим сильніший вплив поверхнево-активних речовин (їх адсорбції) на рух.

Елементарне переміщення частинки будь-якої фази в полі градієнта концентрацій третього поверхнево-активного компонента призведе до зміни поверхневого натягу внаслідок зміни умов адсорбції вздовж поверхні частинки. Зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу, в цьому випадку, буде описуватися рівнянням:

$$\Delta G = S\Delta\sigma. \quad (62)$$

Математичний аналіз впливу адсорбованого шару на швидкість відокремлення рідкої краплі від в'язкого середовища було досліджено у роботі [189]. Відповідна робота заснована на тому, що при русі рідкої краплі в її передній (лобовій) частині поверхнева щільність молекул адсорбованої речовини більша за рівноважну

з середовищем, а в задній (кормовій) частині менше. Тому в передній частині краплі поверхневий натяг і обумовлений ним капілярний тиск має бути більшим, ніж у кормовій. Різниця капілярних тисків у лобовій та кормовій частині сприяє тангенціальному переміщенню рідини у краплі. Як свідчать дані роботи [190], таке переміщення обумовлює наявність ефективної поверхневої в'язкості або ефективної релаксуючої пружності поверхневого шару.

Так за руху кулі, до поверхні якого дифундують поверхнево – активні речовини, густина потоку останніх буде найбільша у місцях набігання середовища, тобто у його лобовій частині. Отже, у лобовій частині включення поверхневий натяг менше, ніж у хвостовій. Така різниця поверхневого натягу викликає додаткові зусилля, що діють на включення, що рухається. Величина цього зусилля чисельно дорівнює різниці капілярних тисків у хвостовій і лобовій частинах включення, що рухаються та визначаються як:

$$f_A = P_{\sigma,l} - P_{\sigma,x},$$
$$f_A = \frac{2\sigma_l}{\Gamma} - \frac{2\sigma_x}{\Gamma} = \frac{2}{\Gamma} \Delta\sigma, \quad (63)$$

де  $P_{\sigma,l}, P_{\sigma,x}$  – капілярний тиск у лобовій та хвостовій частині включення, відповідно.

Значення  $P_{\sigma,l}, P_{\sigma,x}$  можуть бути визначені, якщо припустити, що ефективна адсорбція змінюється по поверхні включення, що спливає аналогічно дифузійному потоку, тобто:

$$\Gamma_{эф.} = \frac{\Gamma}{\delta} = -\frac{C}{RT} \left( \frac{d\sigma}{dC} \right) \delta^{-1}, \quad (64)$$

де  $\delta$  – товщина дифузійного шару.

Поверхневий натяг на полусферах включень визначається з рівняння [191]:

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Gamma} \cdot \frac{d\Gamma}{d\Theta} \cdot d\Theta, \quad (65)$$

що дозволяє визначити величину  $\Delta\sigma$  та, відповідно, величину сили, що гальмує  $F_3$ .

Приймаємо, що  $\left(\frac{d\sigma}{d\Gamma}\right)$  є величиною сталою, отримаємо:

$$\Delta\sigma = \frac{C}{RT} \left(\frac{3V_0}{\pi r D}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d\sigma}{dC}\right) \left(\frac{d\sigma}{d\Gamma}\right) \int_0^{\pi} \frac{1 + \cos\Theta}{\sqrt{2 + \cos\Theta}} \cdot d\Theta - \sigma_{cp}. \quad (66)$$

Після перетворень рівняння (63) можна привести до вигляду:

$$\Delta\sigma = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{C}{RT} \left(\frac{3V_0}{\pi r D}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{d\sigma}{dC}\right) \left(\frac{d\sigma}{d\Gamma}\right) \times \left\{ F\left(\frac{\Theta}{2}\right) + \left[ 3E\left(\frac{\Theta}{2}\right) - 2F\left(\frac{\Theta}{2}\right) \right] \right\} - \sigma_{cp}, \quad (67)$$

де  $F$  та  $E$  – відповідно еліптичні інтеграли першого та другого роду.

Якісний орієнтовний аналіз рівняння (67) свідчить про те, що відмінність міжфазних натягів верхньої та нижньої півсфер включення до сталі не перевищує кількох відсотків. Отже, може мати дуже низькі значення.

З урахуванням капілярного тиску швидкість спливання включення сферичної форми може бути представлена рівнянням, яке враховує, що на спливаюче включень діє три сили: опір руху, викликане в'язкістю сталі (56), виштовхування (57), зусилля, що обумовлене капілярним тиском. За умови рівноваги зазначених сил їхня сума дорівнює нулю, тобто:

$$f_{cm} + f_{\Gamma} + f_A = 0 \text{ чи}$$

$$6\pi R\eta U_{cm} - \frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho_m - \rho_s) - \frac{2}{\Gamma}\Delta\sigma = 0.$$

Звідси значення швидкості спливання з сталі включень сферичної форми буде виражатися:

$$U_A = \frac{2}{9} r^2 g \frac{\rho_m - \rho_s}{\eta} + \frac{1}{3} \frac{\Delta\sigma}{\pi r^2}. \quad (68)$$

З урахуванням викладеного, швидкість спливання включень у сталі також має дещо перевищувати розраховану за рівнянням Стокса. Це обумовлено наявністю в сталі поверхнево – активних речовин та спливанням включень. Якісний аналіз рівняння (68) свідчить про те, що величина цього відхилення тим більше, чим швидше спливає включення. Це відхилення також пропорційно поверхневій активності і концентрації сталі поверхневої речовини, що розглядається. За інших рівних умов зменшення поверхневого натягу має супроводжуватися зниженням потоку поверхнево-активних речовин до включення. Це спричиняє зменшення величини та зниження швидкості спливання включень до величини, розрахованої за рівнянням Стокса.

## 5.5 МЕХАНІЗМ СПЛИВАННЯ НЕМЕТАЛЕВОЇ ФАЗИ З РОЗПЛАВУ СТАЛІ

Відносний рух частинок може виникати за рахунок адсорбційних явищ, пов'язаних із локальними неоднорідностями концентрації. Виникнення їх у металевій ванні неминуче, внаслідок одночасної присутності продуктів розкислення різного складу. Під час вивчення розподілу компонентів поблизу неметалевих включень у роботі [192] виявлено різкі градієнти концентрацій поверхнево-активних речовин.

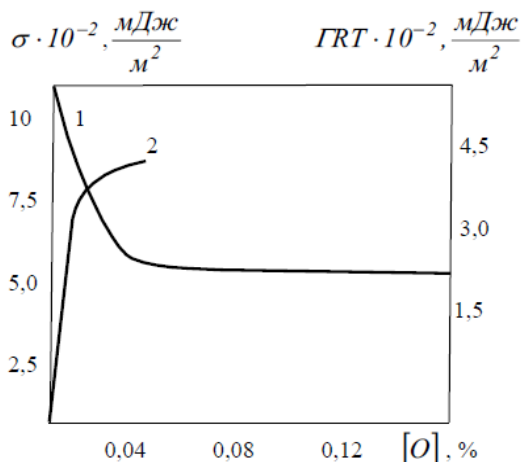
Сутність механізму полягає в наступному:

- 1) за наявності градієнта концентрації в досить розведеному розчині вздовж поверхні неметалічної частинки відбувається нерівномірна адсорбція, наприклад, на верхньому та нижньому полюсах спливаючого включення;
- 2) виникає градієнт поверхневого натягу вздовж поверхні включення на межі поділу фаз неметалевого включення – розплав сталі;
- 3) утворення сили, що викликає механічне переміщення неметалевого включення;
- 4) під впливом цієї сили частки різних розмірів переміщуються з різними швидкостями, зіштовхуються і укрупнюються

внаслідок злиття чи коагуляції. Внаслідок цього руху можливі ортокінетична коагуляція та процес укрупнення включень поблизу центрів, що створюють локальну концентраційну неоднорідність. Зокрема, центрами коагуляції можуть бути оксидні включення складного складу;

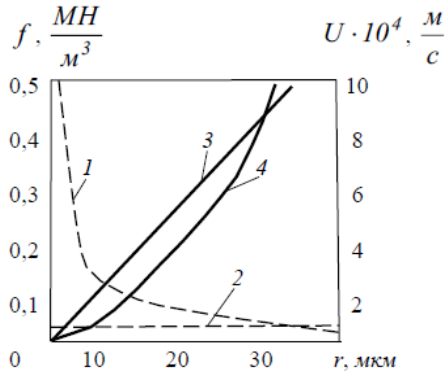
- 5) спливання укрупнених включень при домінуючій дії гравітаційних сил.

У дослідженнях [193] було проведено оцінку розмірів включень, для яких сили адсорбційної природи, викликають механічне переміщення та перевищують гравітаційні, чи дорівнюють їм. Дослідження проводили системи залізо – продукти розкислення складного складу ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2\text{--FeO}$ ). Значення адсорбції визначали за експериментальними даними залежності поверхневого натягу у зазначеній системі від концентрації кисню в металі. Результати графічного визначення величини адсорбції ( $GRT$ ) представлені на кривій 2, рис. 26. Якщо концентрація кисню у розплаві металу становить 0,002 %, то  $GRT = 40$  мДж/м<sup>2</sup>.



**Рисунок 26** – Зміна поверхневого натягу – 1 від концентрації кисню в розплаві за 1600 °С та величини  $GRT$  – 2 на межі поділу фаз розплав заліза – розплав оксидів [193]

Результати розрахунків швидкостей  $U_A$  та  $U_{Cm}$ , за рахунок поверхневих  $f_A$  та гравітаційних сил  $f_G$ , з використанням рівнянь (68, 60) та (63, 59) наведені на рис. 27.



**Рисунок 27** – Швидкість руху сферичних оксидних частинок та діючих на них сил, віднесених до одиниці об'єму: 1 –  $f_A$ ; 2 –  $f_G$ ; 3 –  $U_A$ ; 4 –  $U_{Cm}$

Швидкість руху неметалевих включень визначається умовами досягнення ними центру об'єму металу, обмеженого сферою з радіусом 1 см, за час стійкого існування цього об'єму протягом 5 хв. Результати розрахунків показують, що навіть при малих градієнтах концентрацій кисню, сила, що пов'язана з адсорбційним ефектом, змушує рухатися частинки розмірами менше 20 мкм зі швидкостями більшими, ніж це забезпечує сила гравітаційної природи. Одночасно включення розміром 1–6 мкм отримують у дифузійному полі швидкість, достатню для укрупнення в локальних об'ємах металу в умовах турбулізації в ковші. Гравітаційна сила цього забезпечує.

Збільшення градієнта концентрації кисню призводить до того, що частинки розміром 30–270 мкм мають більшу швидкість спливання під дією адсорбційних сил, порівняно з гравітаційними, рис. 27.

Таким чином, проведені нами розрахунки дозволяють зробити висновок, що в середовищах, де набувають розвитку гетерофазні

реакції, які пов'язані з видаленням макрочастинок фази, що утворюється із зони реакції, наявність градієнта концентрації надає значний вплив на швидкість розшарування фаз, а отже, і швидкість процесу в цілому.

У літературі існує досить багато фактів, що підтверджують запропонований механізм укрупнення неметалевих включень. За даними наукових досліджень [194–196] було показано як у процесі утворення скупчення дрібних глиноземистих частинок рідкий метал навколо них ставав чистим за включеннями. Після досягнення частинок розмірів 50–300 мкм вони видаляються з розплаву. Такі ж скупчення дрібних продуктів розкислення заліза алюмінієм виявляли при витримці металу у довгому вузькому капілярі, коли конвективне перемішування було пригнічене [197]. У зазначених випадках, рух дрібних частинок, що призводить до зіткнення та утворення скупчень пов'язане з дією поверхневих сил, що виявляються у разі флуктуацій концентрації кисню в розплаві.

Подібну картину спостерігали у роботі [198], в якій вивчали розкислення заліза алюмінієм: великі включення з великим вмістом оксидів заліза були оточені дрібними частинками оксиду алюмінію.

Для металургійної практики цікавить вплив дифузійних полів марганцю і кремнію на міграцію неметалевих включень. Обидва ці елементи є легуючими добавками при виробництві спеціальних марок сталей, у яких їх вміст сягає кількох відсотків. Важливе значення має акт сильного впливу кремнію та марганцю на міжфазний натяг на межі заліза із включеннями різного складу. Марганець викликає менше зниження поверхневого натягу межі розділу фаз залізо – оксидний розплав, ніж кремній [199].

У роботі [200] було проведено оцінку можливості руху та укрупнення частинок у полі дифузії у металевих системах. Результати теоретичного аналізу та експериментальні дані вивчення руху продуктів розкислення в полях дифузії кремнію, марганцю та кисню повністю підтвердили реальність механізму, який було запропоновано в наших дослідженнях.

## 5.6 ВПЛИВ УТВОРЕННЯ ПЛІВОК НА ПОВЕРХНІ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ НА ТЕРМОДИНАМІКУ ПРОДУКТІВ РОЗКИСЛЕННЯ

При використанні рівняння Стокса для характеристики швидкості відділення фаз, що взаємно змочуються, необхідно враховувати також наявність плівки середовища на поверхні спливаючих частинок. Факт наявності такої плівки впливає з основної умови вирішення завдань, пов'язаних з урахуванням внутрішнього тертя у в'язких рідинах: збіг швидкостей переміщення частинок середовища та тіла, що рухається, з яким частинки середовища стикаються.

Зазначених плівок може не бути лише в тому випадку, якщо між фазами, що відокремлюються, буде відсутнє будь – яке змочування. Для рідкої сталі та утворених в ній включень таке явище практично не може мати місця. За деякими даними [201] товщина плівки середовища на поверхні включень може бути вкрай невеликою – близько  $10^{-7}$  мм.

Необхідно відзначити, що взаємодія такої плівки з навколишнім металом залежить від його поверхневого натягу, в'язкості та розмірів включення. Це впливає з дослідів нанесення тонких шарів різних емульсій на підкладку, що рухається, виконаних в роботах [202–205]. Проведені ними дослідження свідчать, що спливаючі включення залучає в рух прилеглі об'єми сталі на відстані, що наближено дорівнює:

$$h = \sqrt{2} kR \left( \frac{\eta V}{\sigma} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (69)$$

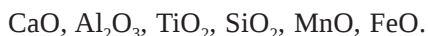
де  $R = k_1 \frac{r}{\cos \theta}$  (за умови припущення, що  $R$  відповідає кривизні меніска, утвореного сталлю у включення, що вийшло на її поверхню, радіусом  $r$ );  
 $k$  та  $k_1$  – коефіцієнти пропорційності.

Отже, у сталі спливає не включення саме собою, а включення в оболонці металу. Остання збільшує ефективну вагу включення.

В результаті цього величина в рівнянні (уточнений Стокс) зменшується відповідно зменшується швидкість спливання включення. Як видно з рівняння (69) збільшення змочування викликає збільшення ефективної ваги включення, знижуючи швидкість його спливання. Можливо, останнє є причиною виникнення так званого поверхневого тертя.

Зміна поверхневого натягу позначається на очищенні сталі від включень головним чином тією мірою, якою воно сприяє їх укрупненню. Це, зокрема, наголошується у роботах, присвячених дослідженню стійкості емульсій [206]. Вище було викладено процеси спливання із сталі включень без урахування зміни їх розмірів. Однак, як зазначалося раніше, у розкисленій сталі спливаючі включення безперервно збільшуються завдяки адсорбційним процесам. Одночасно вони можуть збільшуватись, зливаючись з іншими включеннями. Швидкість адсорбційного зростання включень перебуває у прямій залежності від величини міжфазної енергії з їхньої поверхні. Враховуючи, що чим швидше збільшується розмір включень, тим більше швидкість їх спливання доводить існування прямої залежності між величиною поверхневої енергії на поверхні включень і швидкістю їх спливання зі сталі.

Міжфазна взаємодія сталі та включень змінюється в широких межах. За даними робіт [207–210] чим менше термодинамічна стійкість оксиду, тим менше величина міжфазної вільної енергії на поверхні дотику оксиду з рідкою сталлю, тим сильніше їх змочування. Залежно від величини зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу реакції взаємодії кисню з катіоном оксиду їх можна розмістити в наступний ряд зменшення термодинамічної стійкості:



Оксиди, які займають останнє місце у цьому ряду (MnO, FeO), термодинамічно відносно малостійкі. При зменшенні вмісту оксидів заліза і марганцю у складі включень та збільшення вмісту хімічно більш стійких оксидів, розташованих у зазначеному ряді праворуч, їх змочування сталлю зменшується.

Вказаний вплив складу оксидів на поверхневий натяг підтверджується різними дослідженнями [211–215]. Так, в роботі [212] в процесі дослідження поверхневого натягу розплавів системи оксид марганцю – кремнезем – глинозем встановили, що заміна оксиду марганцю в розплаві кремнеземом або глиноземом призводить до значного підвищення поверхневого натягу. При тому самому вмісті кремнезему збільшення вмісту глинозему викликає збільшення поверхневого натягу розплаву.

Про незначне змочування рідкою сталлю оксидних розплавів із великим вмістом хімічно стійких оксидів ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) свідчать дослідження, присвячені обробці рідкої сталі високовапняними та високоглиноземистими шлаками [216].

Взаємодія включень із сталлю залежить також від складу останньої. Зокрема, ступінь змочування глинозему сталлю знаходиться у прямій залежності від концентрації кисню в металі Таблиця 11.

**Таблиця 11** – Залежність спроможності до змочування глинозема від вмісту кисню у розплаві сталі [217]

Вміст кисню, ppm	$\theta$ , °	$\sigma_{\text{сталі}}$ , МДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-сталі}}$ , МДж/м <sup>2</sup>
0,0042	140	1710	1330
0,012	123	1505	842
0,076	89	1235	0

За даними робіт [218–223] встановлено, що збільшення концентрації у включеннях хімічно стійких оксидів (наприклад, глинозему), а також зниження концентрації у сталі поверхнево – активних домішок сприяють зменшенню їх змочування.

Наведені дані, а також інші дослідження [224–227], що присвячені вивченню міжфазної взаємодії сталі та оксидних розплавів, дозволяють вивести наступні закономірності швидкості укрупнення та спливання включень:

- ✓ заміна в оксидних розплавах оксиду марганцю на глинозем та оксид кальцію за інших рівних умов супроводжується збільшенням швидкості укрупнення включень у сталі;

- ✓ підвищення концентрації глинозему та оксидів кальцію у складі включень сприяє їх укрупненню та спливанню.

Орієнтовно оксидні системи різного складу можна розташувати в ряд,  $Al_2O_3 \rightarrow SiO_2 \rightarrow CaO \rightarrow MnO$ , що характеризує їх схильність до укрупнення та спливання зі сталі (якщо орієнтуватися лише на величину поверхневого натягу за даними роботи [217].

Виконані на цей час експериментальні вимірювання поверхневого натягу свідчать, що поверхневий натяг продуктів розкислення (фаза в) завжди нижче, ніж рідких сплавів (фаза м) з урахуванням групи заліза [228–232]. З цих робіт випливає, що ряд продуктів розкислення змочується розплавами. Деякі дані для сплавів заліза наведені у Таблицях 12, 13. Факт змочування металами продуктів розкислення дозволяє вважати реальним випадок, коли на межі поділу з газовою фазою (г) неметалеве включення покрито плівкою металу, рівноважною з об'ємною фазою.

**Таблиця 12** – Поверхневий натяг сталі та оксидних систем різного складу

Склад оксидів, %					$\sigma_{\text{включення-сталь}}$ , мДж/м <sup>2</sup>
CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
45	–	55	–	–	1290
47	25	26	–	–	1200
45	54	21	–	–	1200
12	67	21	–	–	1100
40	60	–	–	–	1090
58,5	29,2	2,5	–	1,33	1060
52,3	28,5	2,5	–	4,6	860
1,2	36,0	28,2	19,4	1,5	680

Питання термодинамічної стійкості плівок, що змочують неметалеві включення і адсорбційних шарів що лежать на поверхні твердих тіл і рідин пов'язані з закономірностями видалення продуктів розкислення зі сталі. Поведінка плівок і адсорбційних шарів може суттєво впливати на стійкість металургійних дисперсних систем.

Зокрема, питання про таку стійкість може виникнути під час обговорення процесів укрупнення продуктів розкислення сталі та переходу через міжфазні границі поділу фаз. Роль капілярних явищ у процесі рафінування металів і, особливо, при виході продуктів розкислення на межу поділу фаз, обговорювався у низці робіт [233–237]. Зокрема, у роботі [234] відмінності при видаленні силікатних та глиноземистих включень зі сталі пов'язували з кінетичними явищами, зумовленими тиском, що розклинює тонкі шари металу.

Плівки та тонкі шари в колоїдній хімії розглядаються як двовимірний випадок малих об'єктів, що мають особливі термодинамічні властивості. У разі утворення тонких плівок, що змочують, частка може видавлювати плівку до певної межі з утворенням кута близьким до 90° [238, 239]. Можливість здійснення процесу виходу на міжфазну межу оцінюється наближеним критерієм:

$$K = 0,5\sigma^{2-m} + \Pi \cdot l, \quad (70)$$

де  $\Pi$  – тиск, що розклинює;

$l$  – одиниця поверхні металевої плівки.

**Таблиця 13** – Змочування металами заліза продуктів розкислення

Сплав, температура	Продукти розкислення	$\sigma^{\beta-\gamma}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$\theta$ , °
1	2	3	4
Тверді продукти розкислення			
Fe–Ti:			
1,8 % Ti	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1740	88
2,12 % Ti	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1755	84
Fe–C–Ti (1550 °C)			
3,13 % C, 1,9 % Ti	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1655	84
3,22 % C, 2,4 % Ti	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1650	72
X18H9T	FeO · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	70
Г13Л	FeO · Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	61
Fe–O (0,07% [O])	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> з домішками FeO	–	80

Продовження таблиці 13

1	2	3	4
<b>Рідкі продукти розкислення</b>			
Fe–C (0,04 % C)	70 % FeO, 8,4 % SiO <sub>2</sub> , 21,6 % CaO	1710	85
	57,3 % FeO, 4,8 % SiO <sub>2</sub> , 37,9 % CaO	1710	88
Сталь 20 (1550 °C)	30,5 % SiO <sub>2</sub> , 64,5 % MnO, 5,0 % FeO	1300	85

З аналізу рівняння (70) випливає, що процес можливий якщо  $K < 0$ , тобто рівноважне існування плівки можливо при кінцевому від'ємному значенні тиску, що розклинює, під дією якого рідина з об'ємної фази затікає у плівку  $\left( \Pi \leq -\frac{0,5\sigma^{\beta-\gamma}}{l} \right)$ .

Наявність плівки, що змочує може полегшити зворотнє залучення неметалевих включень в об'єм розплаву з межі поділу фаз метал – шлак і, тим самим, сприяє збільшенню стійкості дисперсної системи.

Металургійна практика дає приклади [239, 240] гіршого видалення продуктів розкислення. Це пояснюється схильністю до утворення складних за складом продуктів розкислення, що містять оксиди заліза.

З викладеного вище випливає, що виникнення плівок, що змочують неметалеві включення чинять бар'єрну дію переходу неметалевих частинок через межу поділу фаз.

## **5.7 АСИМІЛЯЦІЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ ШЛАКОВОЮ ФАЗОЮ**

### **5.7.1 Вхід включень на міжфазну границю метал – шлак**

Для входу неметалевого включення в міжфазну границю необхідно подолати сили тяжіння металу до включення та шлаку, а також розірвати плівку металу, що розділяє включення та шлак.

Найбільш сприятливі умови для входу до міжфазної границі мають включення, радіус – вектор швидкості яких спрямований перпендикулярно до межі поділу фаз шлак – метал. Це стосується великих включень, які спливають за рахунок сил виштовхування. Радіус – вектор швидкості дрібних включень, що доставляють до міжфазної поверхні конвективними потоками, спрямований під кутом до міжфазної границі, що призводить до неповного захоплення шлаком включень.

Дотик включення зі шлаком призводить до зменшення поверхневої енергії системи:

$$\Delta G_1 = \sigma_{\sigma-ш} - \sigma_{\sigma-ш} - \sigma_{\sigma-м}. \quad (71)$$

З урахуванням рівноваги 3-х фаз (метал, шлак та неметалеве включення)  $\sigma_{\sigma-г} = \sigma_{\sigma-ш} + \sigma_{\sigma-ш} \cos\theta_{\sigma-ш}$ , рівняння (71) приймає наступний вигляд:

$$\Delta G_1 = -\sigma_{\sigma-ш} (1 + \cos\theta_{\sigma-ш}), \quad (72)$$

що показує, що за умови будь-якого змочування включень шлаком термодинамічний процес входу включення в межфазну границю поділу фаз метал – шлак можливий.

Поверхневий натяг на межі поділу фаз метал – шлак визначається відмінністю в енергетичному стані частинок кожної з фаз, а саме його зниженням.

Швидкість спливання включень і їх напрямок до об'єму металу, особливо для дрібних включень, залежить від багатьох факторів, що важко піддаються врегулюванню при звичайних способах плавки сталі, тому необхідно йти по шляху зменшення енергетичного бар'єру поверхневих сил [241], а також підбором розкислювача, що утворює продукти, які погано змочуються металом.

Для успішного входу включень у межу поділу фаз метал – шлак робота когезії шлаку і металу завжди вище роботи адгезії шлаку до металу, тобто зчеплення частинок шлаку.

Деякі дані по роботі когезії та адгезії наведені в Таблицях 14 та 15 для конструкційних та шарикопідшипникових сталей [242].

**Таблиця 14** – Склад шлаку, крайові кути змочування та поверхневий натяг на границі поділу фаз метал – шлак в залежності від температури

Марка сталі	Склад шлаку, %				t, °C	$\theta_{m-w}, ^\circ$	$\sigma_{m-w} = \sigma_{m-z} - \sigma_{w-z} \cos\theta,$ мДж/м <sup>2</sup>
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO			
SNCM420							
	56	44	–	–	1500	54	873
					1520	36	750
					1540	23	638
					1560	8	582
					1580	7	572
					1600	6	553
AISI52100	54,5	42,2	3	–	1500	66	1003
					1520	66	1015
					1540	41	768
	54,5	42,5	–	3	1500	66	997
					1520	63	977
	56	44	–	–	1500	32	1293
					1520	27	1175
				1540	11	1032	
				1560	10	984	
	51,5	39,5	9	–	1540	43	1290

**Таблиця 15** – Робота когезії та адгезії для сталей та шлаків, що наведені у Таблиці 14

Марка сталі	t, °C	$A_{Kw} = 2\sigma_{w-z},$ мДж/м <sup>2</sup>	$A_{Km} = 2\sigma_{m-z},$ мДж/м <sup>2</sup>	$A_A = \sigma_{m-z} + \sigma_{m-w} - \sigma_{m-z},$ мДж/м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5
SNCM420				
	1500	1248	2480	991
	1520	1236	2500	1118
	1540	1220	2400	1172

Продовження таблиці 15

1	2	3	4	5
	1560	1208	2360	1202
	1580	1204	2340	1200
	1600	1200	2300	1197
	1500	1090	2480	822
	1520	1080	2500	814
	1540	1070	2400	1007
	1500	1200	2580	850
	1520	1090	2500	871
AIS152100	1500	1248	3750	1155
	1520	1236	3450	1168
	1540	1220	3260	1208
	1560	1208	3150	1195
	1540	932	3260	805

### 5.7.2 Термодинамічні умови переходу неметалевих включень границі поділу фаз метал – шлак

Перехід неметалевими включеннями межі поділу фаз здійснюється за рахунок міжфазних сил та сил виштовхування. Зміна енергії Гіббса в цьому процесі може бути визначена як:

$$\Delta G_2 = -4\sigma_{m-ш} \cdot \cos\theta_{m-ш}, \quad (73)$$

Цей етап може бути реалізований за умови  $\theta_{m-ш} < 90^\circ$ , яка виконується для неметалевих включень за завжди, оскільки  $\sigma_{\theta-m} > \sigma_{\theta-ш}$  [243–245].

Розглянемо умови переходу включення сферичної форми через міжфазну границю метал – шлак. За даними робот [246–248] цей процес можна поділити на два етапи. Перший – перехід половини об'єму включення з металу у шлак. Умовою самочинного перебігу цього процесу буде [249]:

$$\sigma_{m-\theta} = \frac{\sigma_{ш-m}}{2} > \sigma_{ш-\theta}. \quad (74)$$

На цьому етапі велике значення  $\sigma_{ш-м}$  сприяє переходу включення через межу поділу фаз.

Другий – остаточний перехід включення в шлак, для його здійснення необхідно щоб дотримувалася нерівність [250]:

$$\sigma_{м-в} > \sigma_{ш-в} + \frac{\sigma_{ш-м}}{2}. \quad (75)$$

У цьому випадку велике значення перешкоджають переходу включення через межу поділу фаз, при цьому включення можуть залишатися на границі поділу метал – шлак, створюючи ніби заслін, що перешкоджає подальшому переходу включень з металу в шлак. На цій стадії процес видалення неметалевих включень лімітується швидкістю розчинення даних включень в шлаку [251].

Подальше переміщення включень у шлак супроводжується зміною енергії [252]:

$$\Delta G_3 = \sigma_{м-ш} (1 - \cos\theta_{м-ш}). \quad (76)$$

Для розчинення неметалевого включення в об'ємі шлакової фази необхідно виконання умови  $\cos\theta < 1$ , яка свідчить про те, що завершальний етап переходу включень термодинамічно не реалізується. У цьому випадку гетерогенній системі розплав сталі – шлак енергетично вигідніше мати частину межі поділу фаз закритою включеннями. Якщо склади неметалевої фази та шлакової фаз збігаються, то

$$\sigma_{м-ш} = \sigma_{м-в} \text{ та } \Delta G_3 = \sigma_{в-ш} \approx 0. \quad (77)$$

Таким чином, включення, що виводяться з металу, будуть концентруватися на межі поділу фаз розплав сталі – шлак. При цьому самочинний перехід неметалевих включень у шлакову фазу відбуватися не буде. Лише у разі близького складу шлаку і включень знімаються термодинамічні обмеження переходу неметалевих включень об'єм шлаку.

Сумарна зміна вільної енергії у цьому процесі становитиме:

$$-\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2 + \Delta G_3 = 6(\sigma_{в-ш} - \sigma_{м-в}). \quad (78)$$

Загалом, без урахування труднощів переходу неметалевих включень через проміжні стани, з рівняння (78) випливає, що асиміляція включення шлаком можлива, оскільки  $\sigma_{\text{в-м}} > \sigma_{\text{в-ш}}$ .

Стійкість неметалевих включень на межі поділу фаз з металом з боку шлаку і термодинамічна неможливість переходу в об'єм шлаку вказують на те, що очищення сталі від неметалевих включень завершуватиметься виведенням неметалевої фази на міжфазний кордон і закріпленням з боку шлаку.

Таким чином перехід неметалевих включень у шлак є ланкою, що лімітує перехід неметалевих включень з металу в шлак. Це може за певних умов перешкоджати переходу в шлак інших неметалевих включень, що підходять до границі поділу фаз метал – шлак, і ускладнювати видалення їх зі сталі. Звідси випливає, що для успішної асиміляції неметалевих включень шлаком необхідно оновлення прикордонних до металу шарів шлаку внаслідок дії кінетичних чинників, зокрема перемішування, продувки інертним газом та інших технічних прийомів.

Певним підтвердженням отриманих висновків служать результати промислових випробувань, які було проведено авторами робіт [249–254]. В цих дослідженнях проміжний ківш було обладнано повнопрофільними перегородками з отворами, за допомогою яких формувалися потоки металу, які сприяли видаленню неметалевих включень у проміжному ковші [253]. Виявилось, що ефективність поглинання глиноземистих включень шлаком у розливальній ємності (оцінку було проведено по збільшенню вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шлаку) залежить від кількості плавки, що розливаються в серії між перековшовками. До четвертої плавки асимілююча здатність шлаку по відношенню до глинозему вичерпується і на думку авторів [254], спливаючі включення глинозему залишаються в підшлаковій зоні, не потрапляючи в шлак.

При аналізі ефективності видалення неметалевих включень зі сталі слід враховувати як термодинамічні можливості, так і кінетичні чинники, які, суттєво лімітують процес рафінування стали. До них, зокрема, належить агрегатний стан неметалевих включень.

Якщо на межу поділу фаз метал – шлак виходять рідкі включення, то вони внаслідок процесу розчинення в шлаку швидко асимілюються ним практично незалежно від хімічного складу. Якщо міжфазну кордон виходять тверді включення, всі вони можуть перебувати у ньому досить тривалий час, що визначається швидкістю розчинення включень у покривному шлаку і залежить від природи та складу включень в шлаковій фазі.

З огляду на це сталь повинна краще очищатися від рідких включень, які містять значну кількість оксидів марганцю та заліза, ніж від твердих частинок вогнетривкого матеріалу. Тому формування в ковші гідродинамічних потоків металу, що виносять включення на кордон зі шлаком, різними способами, наприклад, за допомогою перегородок з отворами, вважається ефективним методом рафінування сталі від рідких включень.

Коли на кордон метал-шлак виносяться тверді неметалеві включення, які можуть тривалий час перебувати на границі поділу фаз розплав металу – шлак і навіть знову залучатися до металу, перегородки в ковші не будуть настільки ефективними, і слід застосовувати інші технічні рішення, наприклад, продувку стали аргоном. Пухирці аргону проходять через кордон метал – шлак і переноситимуть неметалеві включення в глибину об'єму шлаку. При барботажі одночасно видалятимуться як тверді, так і рідкі включення. Тому продування сталі аргоном у ковші є більш ефективним прийомом для рафінування сталі від оксидних включень, ніж обладнання ковша перегородками.

## **5.8 РОЗРАХУНОК КОАГУЛЯЦІЇ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ У ПРОЦЕСІ БЕЗПЕРЕРВНОГО РОЗЛИВАННЯ У ПРОМІЖНОМУ КОВШІ МБРЗ**

Для спрощення у нашому дослідженні проміжний ковш ми розглядали як прямокутний паралелепіпед. Сторони напрямків  $x$ ,  $y$  та  $z$  прямокутного паралелепіпеда були розділені на елементи  $N_x$ ,  $N_y$  та  $N_z$  відповідно. Іншими словами, просторові елементи  $N_{xx}$ ,  $N_{yx}$ ,  $N_z$

було розглянуто в цілому. З огляду на його симетрію, чверть проміжного ковша була взята за обчислювальну область.

Частоту зіткнень  $N$  неметалевих включень можна визначити за рівнянням, що враховує ортокінетичну коагуляцію, Стоксовську та зіткнення внаслідок броунівського руху [255].

$$N = 2(2\pi)^{\frac{1}{2}} R^2 n_1 n_2 \times \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_{не}} \right)^2 (\tau_1 - \tau_2)^2 g^2 + \left( 1 - \frac{\rho}{\rho_{не}} \right)^2 \left( \frac{dU}{dt} \right)^2 + \frac{1}{9} R^2 \left( \frac{\varepsilon}{\eta} \right) \right]^{\frac{1}{2}} + \left[ n_1 n_2 \left( \frac{2kT}{3\mu} \right) \right] \left( v_1^{-\frac{1}{3}} + v_2^{-\frac{1}{3}} \right) \left( v_1^{\frac{1}{3}} + v_2^{\frac{1}{3}} \right), \quad (79)$$

де  $R$  – радіус зіткнення частинок  $n_1$  та  $n_2$ , м;  
 $\rho$  та  $\rho_{не}$  – густина розплаву сталі та неметалевих включень відповідно, кг/м<sup>3</sup>;  
 $\tau_1$  та  $\tau_2$  – за який між частинками відбувається коагуляція;  
 $U$  – швидкість потоку сталі у проміжному ковші, м/с;  
 $t$  – час, за який потік сталі проходить проміжний ковш, с;  
 $\varepsilon$  – швидкість турбулізації потоку сталі у проміжному ковші, м/с;  
 $\eta$  – кінематична в'язкість розплаву, м<sup>2</sup>/с;  
 $k$  – константа Больцмана;  
 $T$  – температура, К;  
 $\mu$  – динамічна в'язкість розплаву, Па·с.

Рівняння (79) показує частоту зіткнень сферичних частинок у рідині. Якщо у якості неметалевих включень розглядати частинки оксиду алюмінію, які є твердими та не завжди зливаються при зіткненні. Навіть якщо вони зливаються, то утворюють кластери несферичної форми. В наших дослідженнях для спрощення передбачалось, що частинки, які зіткнулися та злилися, стають сферичними, зберігаючи свій об'єм. Крім того, нами було зроблено припущення, що ймовірність зіткнення частинок  $\xi$  не залежить від діаметру включень і тоді частота коагуляції після зіткнення може бути розрахована шляхом множення рівняння (79) на постійне значення  $\xi$ .

Коефіцієнт  $\xi$  визначається як ймовірність коагуляції після зіткнення частинок. Конвекцію включень оксиду алюмінію розраховували, припускаючи, що оксид алюмінію тече з такою ж швидкістю конвекційного потоку, як і розплавлена сталь для горизонтальних напрямків, а для швидкості перпендикулярного напрямку використовували рівняння:

$$U_{\text{флот.}} = \frac{2}{9} g \left( \frac{d_{\text{нев}}}{2} \right)^2 \frac{\rho - \rho_{\text{нев}}}{\mu}. \quad (80 \text{ (a)})$$

для  $Re < 1$  та діаметру частинок глинозема  $d_{Al_2O_3} < 100$  мкм.

Для  $Re > 1$  та діаметру частинок глинозема  $d_{Al_2O_3} > 100$  мкм:

$$U_{\text{флот.}} = \left[ \frac{4(\rho - \rho_{\text{нев}})^2 g^2}{225\mu\rho} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (80 \text{ (б)})$$

Видалення включень з розрахункового об'єму враховувалося лише з поверхні розплавленої сталі. Оскільки у проміжному ковші поблизу випускного стакану спостерігається турбулентність ми ввели коефіцієнт,  $\zeta$ , який враховує можливість повторного захоплення включень у розплавлену сталь. Коефіцієнт захоплення  $\zeta$  визначається як відношення кількості включень, які повертаються в розплавлену сталь, не будучи видаленими з поверхні, до загальної кількості включень, які досягають поверхні розплавленої сталі в проміжному ковші. Значення  $\xi$  та  $\zeta$  визначаються шляхом співставлення розрахункових результатів зі спостережуваними даними.

У наших дослідженнях ми враховувалися два типи частинок: включення оксиду алюмінію та бульбашки аргону, тобто проводили розрахунки для умов продування рідкої сталі інертним газом, що є обов'язковою операцією при розливанні сталі через проміжний ковш. Оскільки густина пазирів аргону мала у порівнянні з густиною оксиду алюмінію, зіткнення та коалесценція бульбашок аргону ігнорувалися. Враховувалися лише зіткнення між частинками оксиду алюмінію та між частинками оксиду алюмінію та бульбашками

аргону. У другому випадку враховувалася лише коагуляція Стокса, але механізм зіткнення дещо відрізнявся.

За даними робіт [256–261] швидкість флоатації пазирів аргону можна виразити рівнянням:

$$U_{Ar} = \frac{2rv^2}{\sigma_k}. \quad (81)$$

де  $\sigma_k$  – кінетичний поверхневий натяг, розплаву металу, Н/м;  
 $r$  – радіус пазиря, м.

Виходячи з рівняння (78) швидкість спливання пазирів аргону може бути представлена як:

$$V_n = 0,0216r^{-\frac{1}{2}}. \quad (82)$$

В наших розрахунків для розплаву сталі нами було прийнято наступні значення фізичних величин: поверхневий натяг розплаву металу  $\sigma = 1,8$  Н/м; густина неметалевих включень  $\rho = 7050$  кг/м<sup>3</sup>; кінетичний поверхневий натяг розплаву металу  $\sigma_k = 2,55 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>/с<sup>2</sup>. Дані розрахунків наведено на рис. 28. Як свідчать розрахункові дані, швидкість флоатації бульбашок зменшується зі збільшенням розміру бульбашок, що можна пояснити значною деформацією бульбашок та збільшенням сили опору, яка діє на пазирі в процесі їх спливання [262–264].

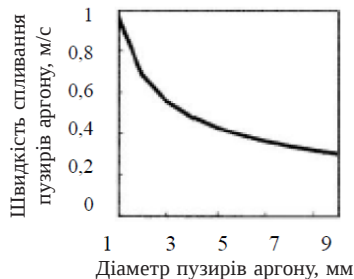


Рисунок 28 – Розрахункова швидкість спливання пазирів аргону

За даними робіт [265–267] рівняння, що дозволяє визначити ефективність зіткнення частинок неметалевих включень з пузирями аргону за рахунок інерційних сил має вигляд:

$$E = \frac{(Stk)^2}{(Stk + 0,25)^2} \quad \text{для } Stk > 0,8, \quad (83 \text{ (а)})$$

$$E = 0 \quad \text{для } Stk < 0,8, \quad (83 \text{ (б)})$$

де  $Stk$  – число Стокса, що визначається як:  $Stk = \frac{2Re\rho a^2}{9\rho_{не}r^2}$ ,

де  $Re$  – число Рейнольдса,  $a$  – радіус частинок неметалевих включень, м.

Підставляємо значення густини глиноземних включень  $\rho_{не} = 2300 \text{ кг/м}^3$  та динамічну в'язкість розплаву заліза  $\mu = 0,005 \text{ Па/с}$ , визначаємо мінімальний радіус неметалевого включення, що може бути захоплений газовим пухирцем у процесі продування металу інертним газом у проміжному ковші у відповідності рівняння:

$$a_{\min} = 0,34rRe^{-0,5} = 1,38 \times 10^{-3} r^{\frac{3}{4}}. \quad (84)$$

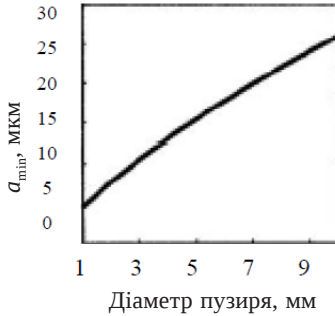
Розрахунки, що проведено з використанням рівняння (82) наведено на рис. 29. Дані розрахунків показали, що чим менший розмір бульбашок, тим менший розмір частинок, які можуть бути захоплені цими бульбашками.

Якщо брати до уваги «механізм вривання», що запропонований у роботах [268–270], то ефективність зіткнення може буде представлена як:

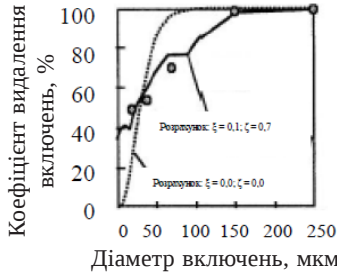
$$E = \frac{3a}{r}. \quad (85)$$

Дані розрахунків з використанням рівняння (83) наведено на рис. 30, що застосовано для всього діапазону розмірів частинок. На рисунку 30 також показано розраховану ефективність захоплення  $E$ , розраховану за рівняннями (84) та (85). Дані рис. 30 свідчать, що для частинок більшого розміру домінує механізм «інерційного

зіткнення», а для менших частинок – механізм «врізання». В наших дослідженнях ми мали на увазі, що всі частинки було захоплено пузирями аргону.



**Рисунок 29** – Мінімальний розмір неметалевих включень, що прикріплюються до пузирів аргону за рахунок інерційних сил



**Рисунок 30** – Порівняння розрахованих та спостережуваних коефіцієнтів видалення глинозему

Далі нами було проведено математичний розрахунок потоку розплаву металу у проміжному ковші для отримання необхідних вхідних даних, а саме швидкості потоку  $\epsilon$  та значення коефіцієнта турбулентної дифузії  $D_t$ . Для спрощення було прийнято гіпотетичний проміжний ковш для лиття слябів, розміром  $1500 \times 250$  мм. Швидкість лиття становила 2 м/хв. У реальному виробництві аргон вдувався в розплавлену сталь через дно проміжного ковша. У наших дослідженнях вплив вдування аргону на потік розплавленої сталі

не враховувався. Швидкість вдування становила 1–5 л/хв для продуктивності 1 т сталі. Розмір бульбашок аргону вважався фіксованим з діаметрами 1 або 10 мм.

У роботах [271–274] було проведено підрахунок неметалевих включень на вході та виході з проміжного ковша машини безперервного лиття заготовок та оцінена поведінка включень щодо їх флоатації та коагуляції. За даними цих робіт, розраховані значення вказують на те, що включення розміром 100 мм і більше були повністю видалені з розплавленої сталі в проміжному ковші, що не узгоджується з даними робіт [275, 276]. Якщо коефіцієнт коалесценції  $\xi = 0,1$  а коефіцієнт захоплення  $\zeta = 0,7$ , то розраховані дані добре узгоджуються зі спостережуваними результатами. В роботі [277] коефіцієнт коалесценції становить 0,03, на відміну від значення нашого коефіцієнта, що отримано в цьому дослідженні і становить – 0,1. Слід зауважити, що коефіцієнт захоплення, який дорівнює 0,7, свідчить про те, що значна кількість включень, що знаходиться у проміжному ковші, потрапила ззовні, за рахунок вторинного окислення розплавленої сталі, захопленням шлаком, або частинками вогнетривів, що чинить дуже сильний гальмівний вплив на утворення та видалення включень.

Для визначення основного механізму коагуляції неметалевих включень у проміжному ковші нами було розраховано швидкість кожного окремого механізму, з ігноруванням швидкості коагуляції інших механізмів. Розраховані результати наведено на рис. 31. У цьому випадку  $\xi = 1$  та  $\zeta = 0$ . Як випливає з даних рис. 31, у цьому випадку переважає механізм коагуляції Стокса. Крива коефіцієнта видалення відповідно до механізму коагуляції Стокса приблизно збігається з кривою, отриманою при врахуванні всіх інших механізмів. Дані робіт [278–280] свідчать, що турбулізація розплаву сталі контролює коагуляцію включень у проміжному ковші. За їх даними швидкість дисипації турбулентної енергії  $\epsilon = 10^{-1} \text{ м}^2/\text{с}^3$ . За даними роботи [281] у реальному проміжному ковші значення  $\epsilon$  має велике значення біля випускного стакану, але надзвичайно мале в інших областях, оскільки швидкість потоків у середині проміжної ємності становить в межах  $10^{-4}$ – $10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ , а в зоні випускного

стакану –  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  відповідно. Це означає, що механізм турбулентної чи ортокінетичної коагуляції ефективний лише в зоні випускного стакану, і що його ефективність достатньо мала, щоб нею можна було знехтувати порівняно з механізмом коагуляції Стокса в інших областях проміжного ковша, де потік розплавленої сталі переважно помірний.

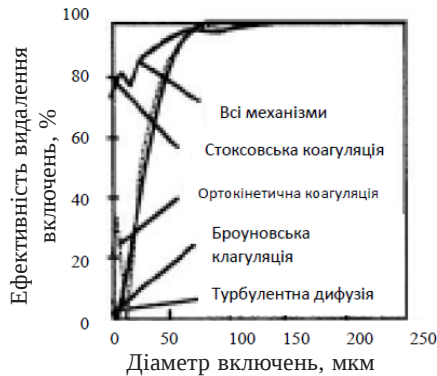


Рисунок 31 – Ефективність чотирьох механізмів коагуляції неметалевих включень

На рис. 32 наведено розрахований нами коефіцієнт видалення включень у проміжному ковші без перегородок та з перегородками. Коефіцієнт видалення включень було розраховано з припущенням, що  $\xi = 1$  та  $\zeta = 0$ . Коли проміжний ковш не був обладнаний перегородками, коефіцієнт видалення включень розміром 50–150 мкм був значно меншим, ніж коли проміжний ковш мав ці конструкції. Для визначення ефективності застосування перегородок у проміжному ковші нами було проведено наступні розрахунки з використанням фізичного моделювання:

- 1) у модельний проміжний ковш вводили імітатори неметалевих включень у кількості, що в 100 разів перевищувала їх у звичайних виробничих умовах кількості у стаціонарному проміжному ковші, вводилися через довге сопло в проміжний ковш (час  $\tau = 0$ );

- 2) визначалось кількість імітаторів включень, що виходили з випускного стакану проміжного ковша. Потім було розраховано зміну кількості включень, що виходили з вихідного отвору.

Результати розрахунків показано на рис. 32. Коли проміжний ковш був обладнаний перегородками, кількість включень, що виходили з випускного стакану, починала збільшуватися приблизно через 4 хвилини та досягала найбільшого рівня приблизно через 12 хвилин. Оскільки ємність проміжного ковша становила 60 т, а розплавлена сталь входить і виходить з проміжного ковша зі швидкістю 5 т/хв, середній час проходження її через проміжний ковш становив 12 хв.

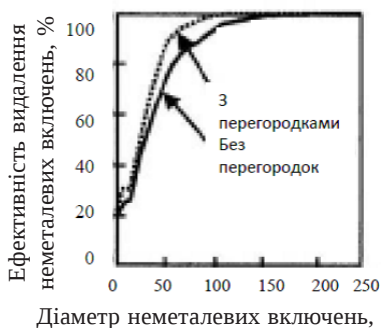


Рисунок 32 – Ефективність видалення неметалевих включень у проміжних ковшах, що обладнані перегородками

Розрахункові результати, наведені на рис. 33, показують, що коли проміжний ковш обладнаний перегородками, макропотік розплавленої сталі в проміжній ємності є відносно рівномірним, а включення слідує з рівномірним шляхом макропотіку розплавленої сталі. З іншого боку, коли проміжний ковш не був обладнаний перегородками, кількість включень, що витікають, починає збільшуватися приблизно через 2 хв і досягає найбільшого рівня приблизно через 4 хв. Іншими словами, включення залишають проміжний ковш приблизно за третину середнього часу, необхідного розплавленій сталі,

щоб досягти випускного стакану, у випадку, коли проміжний ковш обладнаний перегородками. Звідси випливає, що у проміжному ковші, що не обладнаний перегородками розплав сталі перетікає нерівномірно та включення дістаються випускного стакану за короткий час, слідуючи за основним потоком розплавленої сталі.

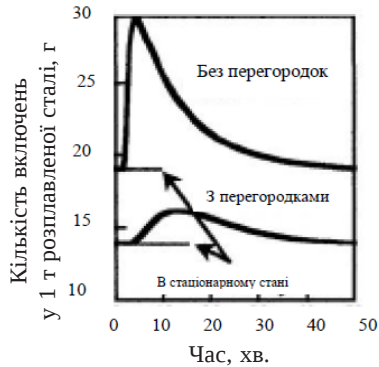


Рисунок 33 – Криві, що характеризують час виходу неметалевих включень з випускного стакану

## 5.9 ВИЗНАЧЕННЯ ШВИДКОСТІ ВИДАЛЕННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ ШЛАКОВОЮ ФАЗОЮ

Загальна швидкість видалення неметалічних включень у шлаковій фазі з капель металу в проміжному ковші може бути представлена як [282–285]:

$$V = (k_{ш-м} A_{ш} + A_{НВ} k_{ш-НВ} + k_{ш-м} (A_{к} + A'_{к})) X_{FeO}, \quad (86)$$

де  $k_{ш-м}$ ,  $k_{ш-НВ}$  – константи швидкості реакцій шлак-метал і шлак-неметалева включення відповідно;

$A_{ш}$ ,  $A_{НВ}$  – площа шлакової та неметалевої фаз, відповідно;

$A_{к}$ ,  $A'_{к}$  – площа металевих капелей і зменшення площі металевих капелей за рахунок асиміляції неметалічної фази;

$X_{FeO}$  – масова частка FeO в шлаку. Однак при використанні рівняння (84) виникають деякі труднощі з визначенням площі

металевих краплин. Тому для визначення швидкості масопереносу неметалевої фази в системі метал-шлак часто визначають різницю між об'ємом утворених краплин металу та емульгованих у шлаку  $k_{ш-м}(V_{об.} - V_{эм.})$ .

Для визначення кількості крапель, що приймають участь в емульгуванні, застосовується закон збереження маси для межі поділу фаз метал – шлак [286–288]:

$$V_D(\tau) = V_{об.} \cdot \tau - \int_0^{\tau} V_{эм.}(\tau) d\tau, \quad (87)$$

де  $V_D(\tau)$  – об'єм краплин, що накопичуються у шлаковій фазі в момент часу  $\tau$ , у м<sup>3</sup>;

$V_{об.} \cdot \tau$  – загальний об'єм краплин, що утворилися у момент часу  $\tau$ , у м<sup>3</sup>;

$V_{об.}$  – об'єм краплини, що залишається сталим у процесі емульгування, м<sup>3</sup> · с<sup>-1</sup>;

$V_{эм.}$  – об'єм краплин, що приймають участь в емульгуванні у момент часу  $\tau$ , м<sup>3</sup> · с<sup>-1</sup>.

Диференціювання рівняння (87) призводить до рівняння, що характеризує швидкість переміщення металевих крапель в фазу, що емульгується.

$$\frac{dV_D(\tau)}{d\tau} = V_{об.} - V_{эм.}(\tau). \quad (88)$$

З наступними граничними умовами:

1:  $\tau = 0, V_D = 0$ ;

2:  $\tau \rightarrow \tau_{\infty}, V_D = V_{\infty}$ ;

де  $\tau_{\infty}$  – час барботажу, за якого утворюється стійка емульсія, с;

$V_{\infty}$  – об'єм краплин у стійкій емульсії, об'єм м<sup>3</sup>.

З використанням 1-ї граничної умови та інтегрування рівняння (88) отримаємо об'єм краплин, що переходять у шлакову фазу:

$$V_D(\tau) = V_{об.} \cdot \tau \left(1 - e^{-\tau/\tau_{\infty}}\right). \quad (89)$$

Виходячи з цього швидкість накопичення краплин, що емульгувалися може бути представлена як [289–293]:

$$\frac{dV_d}{d\tau} = V_{об.} e^{-\tau/t} \quad \text{та} \quad V_{эм.}(\tau) = R_3 \left(1 - e^{-\tau/t}\right). \quad (90)$$

Проведені розрахунки [294] з використанням даних рівнянь показали, що при швидкостях потоку 10–12 л·мин<sup>-1</sup> загальний об'єм краплин металу в шлаковій фазі збільшується з часом продування. За таких умов швидкість емульгування крапель збільшується відповідно до швидкості їх утворення, в результаті встановлюється стаціонарний режим і стає сталою.

При швидкостях потоку понад 12 л·хв<sup>-1</sup> швидкість утворення крапель вища, проте рівноважні умови досягаються довше.

Ґрунтуючись на експериментальних даних, можна припустити, що об'єм перенесеної металеві фази пузирями в шлак залежить від наступних параметрів:

$$V_d^0 = f(r_n, \Delta\rho, \rho_w, \eta_w, \eta_m, g), \quad (91)$$

де  $r_n$  – діаметр пузиря, м;

$\Delta\rho$  – різниця між густинами двох рідких фаз, кг·м<sup>-3</sup>;

$\rho_w$  – густина шлакової фази, кг·м<sup>-3</sup>;

$\eta_w$  та  $\eta_m$  – в'язкість шлаку та металу, відповідно, Па·с;

$g$  – прискорення сили тяжіння, м·с<sup>-2</sup>.

Слід зауважити, що як тільки пузир газу пройде міжфазну границю поділу фаз метал – шлак, поверхневий натяг почне грати значну роль у процесі утворення краплин [4].

Якщо об'єднати змінні та фундаментальні значення у чотири групи, що не мають одиниць виміру, то:

$$Z_1 = f(\rho_w, \eta_m, g, V_d^0); \quad Z_2 = f(\rho_w, \eta_m, g, r_n);$$

$$Z_3 = f(\rho_w, \eta_m, g, \eta_w); \quad Z_4 = f(\rho_w, \eta_m, g, \Delta\rho).$$

Звідси отримаємо наступні залежності:

$$Z_1 = \frac{\rho_w^2 g V_D^0}{\eta_w^2}; \quad Z_2 = \frac{\rho_w^2 g r_n^0}{\eta_w^2}; \quad Z_3 = \frac{\eta_w}{\eta_m}; \quad Z_4 = \frac{\rho_w}{\Delta \rho},$$

що призведе до співвідношення  $Z_1 = f(Z_2, Z_3, Z_4)$  чи  $Z_1 = K Z_2^a Z_3^b Z_4^c$ .

Отже, об'єм металу, що буде потрапляти у шлакову фазу в процесі продування інертним газом буде визначатися:

$$V_D^0 = 1,04 \left( \frac{\eta_w^2}{\rho_w g} \right) \left( \frac{\rho_w^2 g r_n^3}{\eta_w^2} \right)^{0,66} \left( \frac{\eta_w}{\eta_m} \right)^{-0,34} \left( \frac{\rho_w}{\Delta \rho} \right)^{1,66} \quad (92)$$

чи в одиницях СГС

$$V_D^0 \approx 0,11 \eta_m \rho_w \eta_w^{\frac{1}{3}} \Delta \rho^{\frac{5}{3}} r_n^2. \quad (93)$$

Загальний об'єм краплин металу, що утворюються у шлаковій фазі у момент часу:

$$V_{об.} = \frac{Q}{V_n} V_D^0, \quad (94)$$

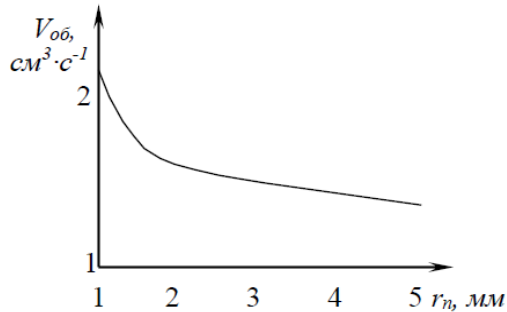
де  $Q$  – витрати газу при продуванні л·хв<sup>-1</sup>;

$V_n = 1,378 Q^{1,2} g^{0,6}$  – об'єм пузиря, мм:

$$V_{об.} \approx 0,19 \eta_m \rho_w \eta_w^{\frac{1}{3}} \Delta \rho^{\frac{5}{3}} \frac{Q}{r_n}. \quad (95)$$

Розрахунки, що проведені з використанням рівняння (95) наведено на рис. 34.

Дані рис. 34 свідчать про те, що найбільша кількість крапель спостерігається при діаметрі бульбашок 1 мм. Однак бульбашки менших розмірів мають певні недоліки, які слід враховувати під час реалізації методу продування у промислових умовах. Перший – великий час спливання мішура, а другий – можливість захоплення конвективними потоками затягування їх у зону випускного отвору склянки-дозатора.



**Рисунок 34** – Залежність швидкості утворення краплин металу у шлаковій фазі від розміру пузиря аргону

Численними дослідниками встановлено, що найкращі результати рафінування сталі від неметалевих включень досягаються при діаметрі бульбашок у діапазоні 1–5 мм [295–297].

Ґрунтуючись на вище наведених теоретичних засадах, нами було проведено промислові випробування на дворучної МНЛЗ при розливанні сталі марки К-60.

На двох рівчаках було встановлено продувні елементи. На першому струмку встановлювалася продувна фурма, з діаметром газовиділювального каналу 1,5–2 мм, яка в результаті продування дозволяла отримувати бульбашки розміром 4,5–5 мм, рис. 2,а. Другий струмок був обладнаний продувною балкою, з діаметром газовиділювальних каналів 0,14–0,16 мм, що дозволяло отримувати бульбашки діаметром 3,0–3,25 мм, рис. 2,б. Витрата газу становила 10–12 л·мин<sup>-1</sup>.

Встановлено, що в дослідному та порівняльному металі зустрічаються переважно тонкі сульфідні включення до 0,5 бали, точкові оксидні включення до 0,5 бали та силікатні включення як глобулярної, так і рядкової форми до 4 бали. У зразках з дослідних слябів кількість оксидів та сульфідів дещо менша, ніж у порівняльному. На всіх зразках зустрічаються неметалеві включення у вигляді скупчень (конгломератів) дрібних включень округлої та неправильної геометричної форми. Максимальні розміри великих включень для металу першого струмка досягають 60–80 мкм, а другого – 50–60 мкм.

Як показали кількісні оцінки у зразках зі слябів, відлитої з продуванням аргоном через продувну балку, кількість великих неметалевих включень (розмір більше 50 мкм) зменшується в середньому 40–80 %, порівняно з продуванням через продувну фурму. Зменшення кількості включень розміром 20–45 мкм для слябу другого струмка становить 14–26 %.

## Висновки

1. В роботі розглянуто механізм утворення неметалевих включень екзогенного та ендогенного характеру у проміжному ковші МБРЗ. Сформульовано основні положення щодо утворення оксидних неметалевих включень, з урахуванням термодинамічних закономірностей.

2. На підставі проведеного термодинамічного аналізу показано, що металургійні суспензії та емульсії без хімічних процесів, розчинення та зміни умов адсорбції у процесі спливання на межу поділу фаз метал – газ є нестійкими дисперсними системами. Розрахунками доведено, що стійкості плівок металу на поверхні неметалевих включень, особливо рідких збільшує стабільність суспензій з рідкими включеннями.

3. Встановлено механізм спливання неметалевих включень у розплаві сталі у проміжному ковші, який складається з наступних етапів:

- вздовж поверхні неметалевого включення виникає градієнт концентрацій і за рахунок цього відбувається нерівномірна адсорбція;
- вздовж поверхні включення на межі поділу фаз неметалевого включення – розплав сталі виникає градієнт поверхневого натягу, що призводить до утворення сили, яка викликає механічне переміщення неметалевого включення;
- під впливом цієї сили частки різних розмірів переміщуються з різними швидкостями, зіштовхуються і укрупнюються внаслідок злиття чи коагуляції. Внаслідок цього руху можливі ортокінетична коагуляція та процес укрупнення включень поблизу центрів, що створюють локальну концентраційну

неоднорідність. Центрами коагуляції служать оксидні включення складного складу;

- подальше спливання укрупнених включень при домінуючій дії гравітаційних сил.

4. Встановлено з закономірностями тертя у в'язких рідинах, що при використанні рівняння Стокса для характеристики швидкості відділення фаз, що взаємно змочуються, необхідно враховувати також наявність плівки середовища на поверхні спливаючих частинок, що чинять бар'єрну дію переходу неметалевих частинок через межу поділу фаз.

5. Розраховані швидкості коагуляції неметалевих включень за різними механізмами показали, що в процесі злиття неметалевих включень переважає механізм коагуляції Стокса.

6. Для підтвердження теоретичних розрахунків нами було проведено промислові випробування на дворівчаківій слябовій МБРЗ з використанням продувки инертним газом. Промислові дослідження свідчать, що зменшується в середньому 40–80 %, порівняно з продуванням через продувну фурму. Зменшення кількості включень розміром 20–45 мкм для слябу другого струмка становить 14–26 %.

# Список використаної літератури

1. Zhang L., Ren Y. Handbook of non-metallic inclusions in steel. 2025. Springer Singapore. Hardcover XIII. 816 p.
2. Zhang X., Wang Z., Wang W., Zhang H., Zhang L. Control of non-metallic inclusions and micro-structure of an Al-killed steel through adjusting titanium content. Journal of materials research and technology. 2025. Vol. 35. № 2. P. 5629–5636.
3. Weitao L., Fapu W., Guangfu W., Huajun, W. Kaimin, J. Xingyu Haiyan. Characteristics and evolution of non-metallic snclusions in metallurgical production of GCr15 bearing steel. Special steel. 2025. Vol. 46. № 1. P. 79–86.
4. She C., Zhu L., Ren Y., Sun Y., Zhang L. Control of steel cleanliness and non-metallic inclusions in an Al-killed steel through CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder injection during RH refining process. Metallurgical research and technology. 2025. Vol. 122. № 4. P. 342–354.
5. Zhao Y., Ren G., Chen L., Zhu J., Zhao A. Influence of non-metallic inclusions on very high-cycle fatigue performance of high-strength steels and interpretation via crystal plasticity finite element method. Metals. 2024. Vol. 14(8). № 6. P. 948–966.
6. Imashuku S. Three\_dimensional imaging of non-metallic snclusions in steel using lonoluminescence. Metallurgical and materials transactions B. 2024. Vol. 55. № 5. P. 2459–2466.
7. Lipinski T. Analysis of the Distribution of non-metallic inclusions and its impact on the fatigue strength parameters of carbon steel melted in an electric furnace. Materials. 2024. Vol. 17(24). P. 6151–6169.
8. Muhammed S., Tao X., Ren D., Zhang H. Study on the separation process of non-metallic inclusions at the steel-slag interface using water

modeling under static and dynamic conditions. Archives of Advanced Engineering Science. 2025, Vol. 00(00). P. 1–9.

9. Zavidoveev A., Zrodowski A., Cortes V., Choma V., Ostrysz T., Stasiuk M., Skoryk O., Skoryk, M. Atomization of the Fe-rich MnNiCoCr high-entropy alloy for spherical powder production. Materials Letters. 2024. Vol. 363. P. 234–244.

10. Xu G., Liang S., Song B., Liu W., Yang S., Zhao L., Zhang Y. Influence of refining slag composition on nonmetallic inclusions in 38CrMoAl steel. Journal of materials research and technology. 2025. Vol. 34. № 1. P. 209–219.

11. Zhao J., Zhu H., Chen J., Wang L., Yan L., Sun X. Numerical simulation on the motion behavior of microinclusions at the steel–slag interface. Metallurgical and Materials Transactions B. 2024. Vol. 55. P. 1700–1711.

12. Tian T., Zhang Y., Zhang H., Zhang K., Wang L. Dissolution behavior of SiO<sub>2</sub> in the molten blast furnace slags. Applied ceramic technology. 2019. Vol. 16. № 3. P. 1078–1081.

13. Chen G., Shengping H., Wang Q. Dissolution behavior Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into tundish slag for high – al steel. Journal of materials research and technology. 2020. Vol. 9(5). P. 11311–11318.

14. Mehdi M., Goharrizi G., Halali M. Removal of non-metallic inclusions from steel by electromagnetic levitation melting in a slag. Journal of Chemical Engineering and Materials Science. 2017. Vol. 15(1). P. 1–7.

15. Feichtinger S., Michelic S.K., Kang Y., Bernhard C. In Situ Observation of the dissolution of SiO<sub>2</sub> particles in CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> slags and mathematical analysis of its dissolution pattern. Journal of the American ceramic society. 2014. Vol. 97(1). P. 316–325.

16. Lange K.W. Thermodynamic and Kinetic Aspects of Secondary Steelmaking Processes. 1988. Inter. Materials Reviews. 1988. Vol. 33(2). P. 53–89.

17. Morrison W.B. Nitrogen in the Steel Product. 1989. Ironmaking & Steelmaking. Vol. 16(2). P. 123–130.

18. Kiessling R. Clean Steel- a debatable concept. 1980. Met. Sci. Vol. 15(5). P. 161–172.

19. Chakraborty S. and Hill W. 1995. Improvement in Steel Cleanliness at Great Lakes No. 2 Continuous Caster: 78th Steelmaking Conference Proceedings. Vol. 78. ISS, Warrendale, PA. P. 401–413.

20. Tsai H.T., Sammon W.J. and Hazelton D.E. Characterization and Countermeasures for Sliver Defects in Cold Rolled Products. 1990. Steelmaking Conf. Proc. Vol. 73. Iron and Steel Society, Warrendale, PA. P. 49–59.

21. Chakraborty S. and Hill W. 1994. Reduction of Aluminum Slivers at Great Lakes No. 2 CC: 77th Steelmaking Conference Proceedings. Vol. 77. ISS, Warrendale, PA. P. 389–395.

22. Yogeshwar S., Toshihiko E. Tundish Technology for clean steel production / The Ohio State University, USA; Institute of research of Iron and Steel, Jangsu / Sha – Steel, China. – World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2008. 329 p.

23. Miki Y. Thomas B.G. Mathematical Modeling of Inclusion Separation in Tundish: CAMP-Iron and Steel Inst. of Japan. 1998. Vol. 11(4). P. 807.

24. Nishimura Y., Endo M., Yanase K., Ikeda Y., Miyakawa S., Miyamoto N. High cycle fatigue strength of spring steel with small scratches. 2018. Proceedings of Advances in Structural Integrity. Springer, Singapore. 548 p.

25. Yang Z., Zhang J., Li S. On the critical inclusion size of high strength steels under ultra-high cycle fatigue. 2006. Mater Sci Eng A. Vol. 427(1–2). P. 167–174.

26. Schönbauer B., Mayer H. Effect of small defects on the fatigue strength of martensitic stainless steels. 2019. Int J Fatigue. Vol. 127. P. 362–375.

27. Karr U., Schönbauer B., Fitzka M. Inclusion initiated fracture under cyclic torsion very high cycle fatigue at different load ratios. 2019. Int J Fatigue. Vol. 122. P. 199–207.

28. Karr U., Sandaiji Y., Tanegashima R. Inclusion initiated fracture in spring steel under axial and torsion very high cycle fatigue loading at different load ratios. 2020. Int J Fatigue. Vol. 134. P. 674–683.

29. Chapetti M. A simple model to predict the very high cycle fatigue resistance of steels. 2011. Int J Fatigue. Vol. 33(7). P. 833–841.

30. Mayer H., Haydn W., Schuller R., Issler S., Furtner B., Bacher-Höchst M. Very high cycle fatigue properties of bainitic high carbon–chromium steel. 2009. *Int J Fatigue*. Vol. 31(2). P. 242–249.

31. Furuya Y., Hirukawa H., Kimura T., Hayaishi M. Gigacycle fatigue properties of high-strength steels according to inclusion and ODA sizes. 2007. *Metall Mater Trans A*. Vol. 38(8). P. 1722–1730.

32. Matsunaga H., Sun C., Hong Y., Murakami Y. Dominant factors for very-high-cycle fatigue of high-strength steels and a new design method for components. 2015. *Fatigue Fract Eng M*. Vol. 38(11). P. 1274–1284.

33. Mayer H., Schuller R., Fitzka M., Tran D., Pennings B. Very high cycle fatigue of nitrided 18Ni maraging steel sheet. 2014. *Int J Fatigue*. Vol. 64. P. 140–146.

34. Akiniwa Y., Miyamoto N., Tsuru H., Tanaka K. Notch effect on fatigue strength reduction of bearing steel in the very high cycle regime. 2006. *Int J Fatigue*. Vol. 28(11). P. 1555–1565.

35. Murakami Y., Nomoto T., Ueda T., Murakami Y. On the mechanism of fatigue failure in the superlong life regime ( $N > 10^7$  cycles). Part 1: influence of hydrogen trapped by inclusions. 2000. *Fatigue Fract Eng Mater Struct*. Vol. 23(11). P. 893–902.

36. Sakai T., Sato Y., Oguma N. Characteristic S–N properties of high-carbon–chromium-bearing steel under axial loading in long-life fatigue. 2002. *Fatigue Fract Eng Mater Struct*. Vol. 25(8–9). P. 765–773.

37. Shiozawa K., Morii Y., Nishino S., Lu L. Subsurface crack initiation and propagation mechanism in high-strength steel in a very high cycle fatigue regime. 2006. *Int J Fatigue*. 2006. Vol. 28(11). P. 1521–1532.

38. Nakamura T., Oguma H., Shinohara Y. The effect of vacuumlike environment inside sub-surface fatigue crack on the formation of ODA fracture surface in high strength steel. 2010. *Proc Eng*. Vol. 2(1) P. 2121–2129.

39. Hong Y., Liu X., Lei Z., Sun C. The formation mechanism of characteristic region at crack initiation for very-high-cycle fatigue of high-strength steels. *Int J Fatigue*. 2016. Vol. 89. P. 108–118.

40. Grad P., Reuscher B., Brodyanski A., Kopnarski M., Kerscher E. Mechanism of fatigue crack initiation and propagation in the very

high cycle fatigue regime of high-strength steels. 2012. Vol. 67(10). P. 838–841.

41. Hansen T. and Jonsson P. Some ideas of determining the macro inclusion characteristic during steelmaking. 2001. Electric Furnace Conference Proceedings. Vol. 59. P. 71–81.

42. Burty M., Louis C., Dunand P., Osmont P., Ruby-Meyer F., Nadif M., Penet F., Isono T., Takeuchi E., Toh T. Methodology of Steel Cleanliness Assessment. 2000. La Revue de Metallurgie. Vol. 97(6). P. 775–782.

43. Saitoh T., Kikuchi T. and Furuya K. Application of Laser Microprobe Mass Spectrometry (LAMMS) to a State Analysis of Non-metallic Inclusions and Precipitates in a Ti-added Ultra Low Carbon Steel. 2006. Vol. 36. P. 121–124.

44. Matsuta H., Sato T. and Oku M. Chemical State Analysis of Inclusions in IF Steel by EPMA and Auger Electron Spectroscopy. 2006. ISIJ Inter. Vol. 36. P. 125–127.

45. Guthrie R., Lee H. On-Line Measurements of Inclusions in Steelmaking Operations. 2002. Steelmaking Conference Proceedings, (Toronto), ISS, Warrendale, PN15086, Vol. 75. P. 799–805.

46. Sawafuji Y. Automatic Ultrasonic Testing of Non-metallic Inclusions Detectable with Size of Several Tens of Micrometers Using a Double Probe Technique along the Longitudinal Axis of a Small-diameter Bar. 2021. ISIJ International. Vol. 61. P. 248–257.

47. Cho Y., Kang Y. Thermodynamic model for deoxidation of liquid steel considering strong metal – oxygen interaction in the quasichemical model framework. 2024. Int. J. Miner. Metall. Mater. Vol. 31(5). P. 988–1002.

48. He X., Wang M., Hu C., Xu L. Study of the relationship among total oxygen, inclusions and fatigue properties of gear steel. 2021. Materials Science & Engineering A. Vol. 827. P. 346–358.

49. Bartosiaki B., Pereira J., Bielefeldt W., Vilela A. Assessment of inclusion analysis via manual and automated SEM and total oxygen content of steel. 2015. Journal of Materials Research and Technology. Vol. 4(3). P. 235–240.

50. X. Cheng, G. Cheng, Y. Hou Oxide-inclusion evolution in the steelmaking process of 304L stainless steel for nuclear power. 2019. *Metals*. Vol. 9. P. 257–267.
51. Jiao Z., Hesterberg J., Was G.S., Effect of post-irradiation annealing on the irradiated microstructure of neutronirradiated 304L stainless steel. 2018. *J. Nucl. Mater.* Vol. 500. P. 220–234.
52. Fuchs D., TobieT., Stahl K. Challenges in determination of microscopic degree of cleanliness in ultra-clean gear steels. 2022. *J. Iron Steel Res. Int.* Vol. 29. P. 1583–1600.
53. Lyu Z., Gu C., Wang Z., Bao Y. In-depth analysis on the mechanism and reaction efficiency of hydrogen deoxidation in ultra-low carbon steel. 2024. *Surfaces and Interfaces*. Vol. 55. P. 532–541.
54. Aman M., Wada K., Matsunaga H., Remes H., Marquis G. The influence of interacting small defects on the fatigue limits of a pure iron and a bearing steel. 2020. *Int J Fatigue*. Vol. 135. P. 378–384.
55. Wada K., Abass A., Okazaki S., Fukushima Y., Matsunaga H., Tsuzaki K. Fatigue crack threshold of bearing steel at a very low stress ratio. 2017. Vol. 398. P. 578–582.
56. Allison B., Pandkar A. Critical factors for determining a first estimate of fatigue limit of bearing steels under rolling contact fatigue. 2018. *Int. J. Fatigue* Vol. 117. P. 396–406.
57. Amiri N., Farrahi G.H., Kashyzadeh K.R., Chizari M. Applications of ultrasonic testing and machine learning methods to predict the static & fatigue behavior of spot-welded joints. 2020. Vol. (52). P. 26–34.
58. Bag A., Delbergue D., Bocher P., Lévesque M., Brochu M. Statistical analysis of high cycle fatigue life and inclusion size distribution in shot peened 300M steel. 2019. *Int. J. Fatigue*. Vol. 118. P. 126–138.
59. Fernández J., Chiachío M., Chiachío J., Muñoz R., Herrera F. Uncertainty quantification in neural networks by approximate Bayesian computation: Application to fatigue in composite materials. 2022. *Eng. Appl. Artif. Intell.* Vol. 107. Article 104511
60. Gao G., Xu Q., Guo H., Gui X., Zhang B., Bai B. Effect of inclusion and microstructure on the very high cycle fatigue behaviors

of high strength bainite/martensite multiphase steels. 2019. *Mater. Sci. Eng. A*. Vol. 739. P. 404–414.

61. Gillner K., Henrich M., Münstermann S. Numerical study of inclusion parameters and their influence on fatigue lifetime. 2018. *Int. J. Fatigue*. Vol. 111. P. 70–80

62. Gillner K., Münstermann S. Numerically predicted high cycle fatigue properties through representative volume elements of the microstructure. 2017. Vol. 105. P. 219–234

63. Gorji M.B., de Pannemaecker A., Spevack S. Machine learning predicts fretting and fatigue key mechanical properties. 2022. *Int. J. Mech. Sci.* Vol. 215 . Article 106949.

64. Gu C., Bao Y.-p., Gan P., Wang M., He J. Effect of main inclusions on crack initiation in bearing steel in the very high cycle fatigue regime. 2018. *Int. J. Min. Met. Mater.* Vol. 25. P. 623–629.

65. Zhao F., Liu X., Zhang Z., Xie J. Effect of nitrogen content on the mechanical properties and deformation behaviors of ferritic-pearlitic steels. 2022. *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 865. P. 523–541.

66. Kim K., Kang J., Kim S. Nitrogen effect on hydrogen diffusivity and hydrogen embrittlement behavior in austenitic stainless steels. 2020. *Scripta Materialia*. Vol. 184. P. 70–73.

67. Zhao F., Wu M., Jiang B., Zhang C., Xie J., Liu Y. Effect of nitrogen contents on the microstructure and mechanical properties of V-Ti microalloyed steels for the forging of crankshafts. 2018. *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 731. P. 360–368.

68. Shin J, Jeong J., Lee J., Kim S., Jang J., Ha Y., Lee T. Nitrogen-induced yield point phenomenon in an austenitic steel. 2020. *Materials Science and Engineering: A*. Vol. 774. Article 138897.

69. Yang R., Li Y., Sun M., Ma S., Mao Y., Ma Y., Li T., Wang Y., Nie D., Jiang Z. Basic research on the effect of nitrogen content on nitride formation and grain size in titanium microalloyed low carbon steel. 2025. *Journal of Materials Research and Technology*. Vol. 36. P. 337–349.

70. Jun Y., Chung Y., Park S., Kang S., Paek M., Park J. Influence of tundish flux on reoxidation behavior of Al-killed Ti-containing stainless steel. 2025. Vol. 35. P. 1250–1264.

71. Lee J., Kang Y. Growth of initial clog deposits during continuous casting of Ti-ULC steel–formation and reduction of the initial deposits at nozzle/steel interface. 2020. *ISIJ Int.* Vol. 60. P. 426–43.

72. Kim D., Choi J., Hong H., Cho Y., Park Y., Song M., Kang Y. Inclusion agglomeration on ultra-low C liquid steel surface: roles of Ti in the steel and the oxygen potential. 2022. *Met Mater Int.* Vol. 28. P. 3106–3119.

73. Li J., Cheng G., Ruan Q., Pan J., Chen X. Characteristics of nozzle clogging and evolution of oxide inclusion for Al-killed Ti-stabilized 18Cr stainless steel. 2019. *Metall Mater Trans B.* Vol. 50. P. 2769–2779.

74. Lee D., Cho Y., Kim J., Hwang I., Chung Y., Kang Y. Application of k-means clustering to material research: measurement of layer thickness and contact angle. 2023. *Met Mater Int.* Vol. 29. P. 2636–2647.

75. Kim H., Kim J. Predicting grain structure in continuously-cast stainless steel slab. 2023. Vol. 61. P. 60–68.

76. Tong W., Luo S., Wang W., Zhu M. Modelling of meniscus behavior and slag consumption during initial casting stage of continuous casting process. 2024. *Met Mater Int.* Vol. 30. P. 1–22,

77. Park J., Kang Y. Inclusions in stainless steels – A review. 2017. *Steel Res.* Vol. 88. Article 1700130.

78. Pedram O., Mollapour Y., Shayani-jam H., Poursaeidi E., Khamedi R. Pitting corrosion behavior of custom 450 stainless steel using electrochemical characterization. 2021. *Met Mater Int.* Vol. 27. P. 4346–4356.

79. Duan S., Kim T., Cho J., Park J. Thermodynamic and kinetic analysis of non-metallic inclusions evolution in Si-killed 316L stainless steel with various refining slags. 2024. Vol. 30. P. 3483–3496.

80. Xu R., Ling H., Wang H., Chang L., Qiu S. Investigation on the effects of ladle change operation and tundish cover powder on steel cleanliness in a continuous casting tundish. 2021. *Steel Res Int.* Vol. 92. Article 2100072.

81. Vasconcellos da Costa e Silva A. L. Non-metallic inclusions in steels origin and control. *Journal of materials research and technology-jmrt.* 2018. Vol. 7. (3). P. 283–299.

82. Schönbauer B.M., Yanase K., Endo M. The influence of various types of small defects on the fatigue limit of precipitation-hardened 17-4PH stainless steel. 2017. *Theor Appl Fract Mech.* Vol.(32). P. 567–574.

83. Shibaeva T.V., Laurinavichyute V.K., Tsirlina G.A., Arsenkin A.M., Grigorovich K.V. The effect of microstructure and nonmetallic inclusions on corrosion behavior of low carbon steel in chloride containing solutions. 2014. *Corros. Sci.* Vol. 80. P. 299–308.

84. Edmonds D.V., Cochrane R.C. The effect of alloying on the resistance of carbon steel for oilfield applications to CO<sub>2</sub> corrosion. 2005. *Materials Research-ibero-american. J. Mater.* Vol. 8. P. 377–385.

85. Wu W., Liu Z., Wang Q., Li X. Improving the resistance of high-strength steel to SCC in a SO<sub>2</sub> – polluted marine atmosphere through Nb and Sb microalloying. *Corros. Sci.* 2020. Vol. 170. Article108693.

86. Dong J., Li C., Liu C., Huang Y., Yu L., Li H., Liu, Y. Microstructural and mechanical properties development during quenching-partitioning-tempering process of Nb-V-Ti microalloyed ultra-high strength steel. 2017. *Mater. Sci. Eng. A.* Vol. 705. P. 249–256.

87. Xie Y., Xu L., Gao C., Chang W., Lu M. Corrosion behavior of novel 3 % Cr pipeline steel in CO<sub>2</sub> Top-of-Line Corrosion environment. 2012. *Mater. Des.* Vol. 36. P. 54–57.

88. Li Y., Liu J., Deng Y., Han X., Hu W., Zhong C. Ex situ characterization of metallurgical inclusions in X100 pipeline steel before and after immersion in a neutral pH bicarbonate solution. 2016. *J. Alloys Compd.* Vol. 673. P. 28–37.

89. Williams D.E., Kilburn M.R., Cliff J. Waterhouse, G.I.N. Composition changes around sulphide inclusions in stainless steels, and implications for the initiation of pitting corrosion. 2010. *Corros. Sci.* Vol. 52. P. 3702–3716.

90. Wang Y., Cheng G., Li Y. Observation of the pitting corrosion and uniform corrosion for X80 steel in 3.5 wt. % NaCl solutions using in-situ and 3-D measuring microscope. 2016. *Corros. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 508–517.

91. Liu C., Revilla R.I., Liu Z., Zhang D., Li X., Terryn H. Effect of inclusions modified by rare earth elements (Ce, La) on localized

marine corrosion in Q460NH weathering steel. 2017. *Corros. Sci.* Vol. 129. P. 82–90.

92. Li J., Gao X., Du L., Liu Z. Relationship between microstructure and hydrogen induced cracking behavior in a low alloy pipeline steel. 2017. *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33. P. 1504–1512.

93. Torkkeli J., Saukkonen T., Hänninen H. Effect of MnS inclusion dissolution on carbon steel stress corrosion cracking in fuel-grade ethanol. 2015. *Corros. Sci.* Vol. 96. P. 14–22.

94. Wei J., Dong J., Ke W., He X. Influence of inclusions on early corrosion development of ultra-low carbon bainitic steel in NaCl solution. 2015. *Corrosion.* Vol. 71. P. 1467–1480.

95. Anijdan S., Mousavi H., Arab G., Sabzi M., Sadeghi M., Eivani A.R., Jafarian, H.R. Sensitivity to hydrogen induced cracking, and corrosion performance of an API X65 pipeline steel in H<sub>2</sub>S containing environment: Influence of heat treatment and its subsequent microstructural changes. 2021. *J. Mater. Res. Technol.* 2021. Vol. 15. P. 1–16.

96. Wang L., Xin J., Cheng L., Zhao K., Sun B., Li J., Wang X. Cui Z. Influence of inclusions on initiation of pitting corrosion and stress corrosion cracking of X70 steel in near-neutral pH environment. 2019. *Corros. Sci.* Vol. 147. P. 108–127.

97. Liu C., Li X., Revilla R.I., Sun T., Zhao, J., Zhang D., Yang S., Liu Z., Cheng X., Terryn H. Towards a better understanding of localised corrosion induced by typical non-metallic inclusions in low-alloy steels. 2021. *Corros. Sci.* Vol. 179. Article 109150.

98. Liu C., Revilla R.I., Zhang D., Liu Z., Lutz A., Zhang F., Zhao T., Ma H., Li X., Terryn, H. Role of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inclusions on the localized corrosion of Q460NH weathering steel in marine environment. 2018. *Corros.* Vol. 138. P. 96–104.

99. Jin T.Y., Liu Z.Y., Cheng Y.F. Effect of non-metallic inclusions on hydrogen-induced cracking of API5L X100 steel. 2010. *Int. J. Hydrog. Energy.* Vol. 35. P. 8014–8021.

100. Szklarska-smialowska Z., Lunarska E. The effect of sulfide inclusions on the susceptibility of steels to pitting, stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement. 2004. *Mater. Corros.* Vol. 32. P. 478–485.

101. Wang Y., Zhang X. Cheng L., Liu J., Hou T., Wu K. Correlation between active/inactive (Ca, Mg, Al)-Ox-Sy inclusions and localised marine corrosion of EH36 steels. 2021. *J. Mater. Res. Technol.* Vol. 13. P. 2419–2432.

102. Serov G.V., Komissarov A., Tikhonov S., Sidorova E.P., Kushnerev V., Mishnev P.A., Kuznetsov D.V. Effect of Deoxidation on Low-Alloy Steel Nonmetallic Inclusion Composition. 2019. *Refract. Ind. Ceram.* Vol. 59. P. 573–578.

103. Liu P., Zhang Q., Li X., Hu J., Cao F. Insight into the triggering effect of (Al, Mg, Ca, Mn)-oxy-sulfide inclusions on localized corrosion of weathering steel. 2021. *J. Mater. Sci. Technol.* Vol. 64. P. 99–113.

104. Hou Y., Li T., Li G., Cheng C. Mechanism of Yttrium composite inclusions on the localized corrosion of pipeline steels in NaCl solution. 2020. *Micron.* Vol. 130. Article. 102820.

105. Liu C., Jiang Z., Zhao J., Cheng X., Liu Z., Zhang D., Li X. Influence of rare earth metals on mechanisms of localised corrosion induced by inclusions in Zr-Ti deoxidised low alloy steel. 2020. *Corros. Sci.* Vol. 165. Article. 108463.

106. Sidorova E., Karasev A.V., Kuznetsov D., Jönsson P.G. Modification of non-metallic inclusions in oil-pipeline steels by catreatment. 2019. *Metals* 2019. Vol. 9. P. 391–402.

107. Lee J.H., Kang Y.B. Growth of initial clog deposits during continuous casting of Ti-ULC steel—formation and reduction of the initial deposits at nozzle/steel interface. 2020. *ISIJ Int.* Vol. 60. P. 426–435.

108. Kim D.H., Choi J.B., Hong H.M., Cho Y.M., Park Y.J., Song M.H., Kang Y.B. Inclusion agglomeration on ultra-low C liquid steel surface: roles of Ti in the steel and the oxygen potential. 2022. *Met Mater Int.* Vol. 28. P. 3106–3119.

109. Li J., Cheng G., Ruan Q., Pan J., Chen X. Characteristics of nozzle clogging and evolution of oxide inclusion for Al-killed Ti-stabilized 18Cr stainless steel. 2019. *Metall Mater Trans B.* Vol. 50. P. 2769–2779.

110. Lee D.J., Cho Y.M., Kim J.H., Hwang I.J., Chung Y., Kang Y.B. Application of k-means clustering to material research: measurement

of layer thickness and contact angle. 2023. *Met Mater Int* Vol. 29. P. 2636–2647.

111. Kim H.S., Kim J.J. Predicting grain structure in continuously-cast stainless steel slab. 2023. *Kor. J. Met. Mater.* Vol 61. P. 60–68.

112. Tong W., Luo S., Wang W., Zhu M. Modelling of meniscus behavior and slag consumption during initial casting stage of continuous casting process. 2024. *Met Mater Int.* Vol. 30. P. 1–22.

113. Park J.H., Kang Y. Inclusions in stainless steels – A review. 2017. *Steel Res Int.* Vol. 88. Article 1700130.

114. Pedram O., Mollapour Y., Shayani-jam H., Poursaeidi E., Khamedi R. Pitting corrosion behavior of custom 450 stainless steel using electrochemical characterization. 2021. Vol. 27. P. 4346–4356.

115. Duan S., Kim T., Cho J., Park J.H. Thermodynamic and kinetic analysis of non-metallic inclusions evolution in Si-killed 316L stainless steel with various refining slags. 2024. *Met Mater Int.* Vol. 30. P. 3483–3496.

116. Xu R., Ling H., Wang H., Chang L., Qiu S. Investigation on the effects of ladle change operation and tundish cover powder on steel cleanliness in a continuous casting tundish. 2021. *Steel Res Int.* Vol. 92. Article 2100072.

117. Park J.H., Kang Y.B. Reoxidation phenomena of liquid steel in secondary refining and continuous casting processes: a review. 2023. *Steel Res Int.* Article 2300598.

118. Kim T.S., Chung Y., Holappa L., Park J.H. Effect of rice husk ash insulation powder on the reoxidation behavior of molten steel in continuous casting tundish. 2017. *Metall Mater Trans B.* Vol. 48. P. 1736–1747.

119. Kim T.S., Holappa L., Park J.H. Influence of calcium aluminate flux on reoxidation behaviour of molten steel during continuous casting process. 2020. *Ironmak Steelmak.* Vol. 47. P. 84–92.

120. Kim T.S., Lee S.B., Park J.H. Effect of tundish flux on compositional changes in non-metallic inclusions in stainless steel melts. 2021. *ISIJ Int.* Vol. 61. P. 2998–3007.

121. Kim Y., Kashiwaya Y., Chung Y. Effect of varying  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents of  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  slags on lumped  $\text{MgO}$  dissolution. 2020. *Ceram Int.* Vol. 46. P. 6205–6211.

122. Um H., Yeo S., Kang Y.B., Chung Y. The effect of FexO content on dissolution behavior of an alumina inclusion in CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–FexO slag by a single hot thermocouple technique. 2022. *Ceram Int.* Vol. 48. P. 35301–35309.

123. Kim G., Chung Y. Dissolution behavior of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel inclusions in mold slag. 2024. *Steel Res Int.* Vol. 95. Article 2400039.

124. Kwack T., Um H., Chung Y. Activation energy of alumina dissolution in FeO-bearing slags. 2023. *Metals.* Vol. 13. P. 1702–1721.

125. Choi N., Park N., Kim J., Karasev A., Jönsson P., Park J. Influence of manufacturing conditions on inclusion characteristics and mechanical properties of FeCrNiMnCo alloy. 2020. *Metals.* Vol. 10. P. 1286.

126. Wang Y., Karasev A., Park J., Jönsson P. Non-metallic inclusions in different ferroalloys and their effect on the steel quality: a review. 2021. *Metall Mater Trans B.* Vol. 52. P. 2892–2925.

127. Kwon S., Kong Y., Park J. Effect of Al deoxidation on the formation behavior of inclusions in Ce-added stainless steel melts. 2014. *Met Mater Int.* Vol. 20. P. 959–966.

128. Lee J., Kim J., Kang M., Kim S., Kang Y. Effect of trace of oxygen in Ar gas on initial growth of nozzle clogging deposits on SEN for Ti added ultra-low C steel casting. 2022. *Steel Res Int.* Vol. 93. Article 2200310.

129. Wang F., Liu D., Liu W., Yang S., Li J. Reoxidation of Al-killed steel by Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from tundish cover flux. 2019. *Metals.* Vol. 9. P. 554.

130. Wang Y., Cho J., Jeong T., Karasev A., Mu W., Park J., Jönsson P. Evolution of the non-metallic inclusions influenced by slag-metal reactions in Ti-containing ferritic stainless steel. 2021. *Metall Mater Trans B.* Vol. 52. P. 3986–4001.

131. Li J., Cheng G. Effect of CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> slags with different CaF<sub>2</sub> contents on inclusions in Ti-stabilized 20Cr stainless steel. 2019. *ISIJ Int.* Vol. 59. P. 2013–2023.

132. Lee S., Chung Y. The effect of C content in MgO–C on dissolution behavior in CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag. 2022. *Ceram Int.* Vol. 48. P. 26984–26991.

133. Shin J., Chung Y., Park J. Refractory–slag–metal–inclusion multiphase reactions modeling using computational thermodynamics:

kinetic model for prediction of inclusion evolution in molten steel. 2017. Metall Mater Trans B. Vol. 48. P. 46–59.

134. Sasai K., Matsuzawa A. Influence of steel grade on oxidation rate of molten steel in tundish. 2012. ISIJ Int. Vol. 52. P. 831–840.

135. Ren Y., Zhang L., Zhang Y. Modeling reoxidation behavior of Al–Ti-containing steels by CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–SiO<sub>2</sub> slag. 2018. J Iron Steel Res Int. Vol. 25. P. 146–156.

136. Park J., Zhang L. Kinetic modeling of nonmetallic inclusions behavior in molten steel: a review. 2020. Metall Mater Trans B. Vol. 51. P. 2453–2482.

137. Duan S., Kim T., Cho J., Park J. Effect of tundish flux on reoxidation behavior of Si-killed 316L stainless steel. 2023. J Mater Res Technol. Vol. 24. P. 5165–5176.

138. Xuan C., Karase A., Jönsson P., Nakajima K. Attraction force estimations of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle agglomerations in the melt. 2017. Vol. 88. Article.

139. Sasai K. Interaction between alumina inclusions in molten steel due to cavity bridge force. 2016. ISIJ Int. Vol. 56. P. 1013–1022.

140. Michelic S., Bernhard C. Significance of nonmetallic inclusions for the clogging phenomenon in continuous casting of steel – a review. 2022. Vol. 93. Article 2200086.

141. Wang C., Verma N., Kwon Y., Tiekink W., Kikuchi N., Sridhar S. A study on the transient inclusion evolution during reoxidation of a Fe–Al–Ti–O melt. 2011. ISIJ Int. Vol. 51. P. 375–381.

142. Bai X., Sun Y., Zhang Y. Transient evolution of inclusions during Al and Ti additions in Fe-20 mass pct Cr alloy. 2019. Metals. Vol. 9. P. 702.

143. Gu C., Bao Y., Gan, P., Wang M., He J. Effect of main inclusions on crack initiation in bearing steel in the very high cycle fatigue regime. 2018. Int. J. Miner. Met. Mater. Vol. 25. P. 623–629.

144. Arakere N.K. Gigacycle rolling contact fatigue of bearing steels: A review. Int. J. Fatigue. 2016. Vol. 93. P. 238–249.

145. Shiozawa K., Lu L. Very high-cycle fatigue behavior of shot-peened high-carbon–chromium bearing steel. 2010. Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. Vol. 25. P. 813–822.

146. Krupp U., Koschella K., Gierltler A. The significance of grain size, segregations and inclusions for the very high cycle fatigue (VHCF) behavior of tempered martensitic steels. 2019. *Procedia Struct.* Vol. 23. P. 517–522.

147. Zheng H., Guo S., Qiao M., Qin L., Zou X., Ren Z. Study on the modification of inclusions by Ca treatment in GCr18Mo bearing steel. *Adv. Manuf.* 2019. Vol. 7. P. 438–447.

148. Ma W., Bao Y., Wang M., Zhao D. Influence of slag composition on bearing steel cleanness. 2014. *Ironmak. Steelmak.* Vol. 41. P. 26–30.

149. Xiao W., Wang M., Bao Y. The Research of Low-Oxygen Control and Oxygen Behavior during RH Process in Sili-con-Deoxidization Bearing Steel. 2019. *Metals.* Vol. 9. P. 812.

150. Wang X., Li G., Liu Y., Wang F., Wang Q. Cerium Addition Effect on Modification of Inclusions, Primary Carbides and Microstructure Refinement of H13 Die Steel. 2021. *ISIJ Int.* Vol. 61. P. 1850–1859.

151. Dong Z., Qian D., Yin F., Wang F. Enhanced Impact Toughness of Previously Cold Rolled High-Carbon Chromium Bearing Steel with Rare Earth Addition. 2021. *J. Mater. Eng. Perform.* Vol. 30. P. 8178–8187.

152. Ma C., Lv M., Gao X., Wang H., Wei H., Gao S. High-throughput search for RE (La, Ce and Y) contained stoichiometric compound in steels. 2021. *Mater. Res. Express* Vol. 8. Article 046514.

153. Yang W., Zhang L., Wang X., Ren Y., Liu X., Shan Q. Characteristics of Inclusions in Low Carbon Al-Killed Steel during Ladle Furnace Refining and Calcium Treatment. 2013. *ISIJ Int.* Vol. 53. P. 1401–1410.

154. Zhang L., Ren Y., Duan H., Yang W., Sun L. Stability Diagram of Mg-Al-O System Inclusions in Molten Steel. 2015. *Met. Mater. Trans.* Vol. 46. P. 1809–1825.

155. Ren, Y., Zhang L., Yang W., Duan H. Formation and Thermodynamics of Mg-Al-Ti-O Complex Inclusions in Mg-Al-Ti-Deoxidized Steel. 2014. *Met. Mater. Trans. B.* Vol. 45. P. 2057–2071.

156. Cao L., Zhu L., Guo Z., Qiu G. Thermodynamics and Nucleation Kinetics Model of Nonalloyed Carbon Deoxidation of Bearing Steel. 2023. *Steel Res. Int.* Vol. 94. Article 2200269.

157. Cao L., Zhu L., Guo Z., Qiu G. Thermodynamic model and mechanism of non-alloyed hydrogen deoxidation of GCr15 bearing steel. 2023. *Ironmak. Steelmak.* Vol. 50. P. 360–369.

158. Hashimoto K., Fujimatsu T., Tsunekage N., Hiraoka K., Kida K., Santos E. Effect of inclusion/matrix interface cavities on internal-fracture-type rolling contact fatigue life. 2011. *Mater. Des.* Vol. 32. P. 4980–4985.

159. Neishi Y., Makino T., Matsui N., Matsumoto H., Higashida M., Ambai H. Influence of the Inclusion Shape on the Rolling Contact Fatigue Life of Carburized Steels. 2013. *Met. Mater. Trans. A* Vol. 44. P. 2131–2140.

160. Xiao W., Bao Y., Gu C., Wang M., Liu Y., Huang Y.-S., Sun G. Ultrahigh cycle fatigue fracture mechanism of high-quality bearing steel obtained through different deoxidation methods. 2021. *Int. J. Miner. Met. Mater.* Vol. 28. P. 804–815.

161. Guo X., Tan M., Li T., Ju L., Dang J., Guo H. Formation Mechanisms and Three-dimensional Characterization of Composite Inclusions in Low Aluminum Steel Deoxidized by Silicon. 2023. *ISIJ Int.* Vol. 63. P. 338–345.

162. Kim W., Jo, Lee C., Kim D., Pak J. Thermodynamic Relation between Aluminum and Titanium in Liquid Iron. 2008. *ISIJ Int.* Vol. 48. P. 17–22.

163. Ruby-Meyer F., Lehmann J., Gaye, H. Thermodynamic analysis of inclusions in Ti-deoxidised steels. 2009. *Scand. J. Metall.* Vol. 29. P. 206–212.

164. Matsuura H., Wang C., Wen G., Sridhar S. The Transient Stages of Inclusion Evolution during Al and/or Ti Additions to Molten Iron. 2007. *ISIJ Int.* Vol. 47. P. 1265–1274.

165. Van Ende M., Guo M., Dekkers R., Burty M., Van Dyck J., Jones P., Blanpain B., Wollants P. Formation and Evolution of Al–Ti Oxide Inclusions during Secondary Steel Refining. 2009. *ISIJ Int.* Vol. 49. P. 1133–1140.

166. Chen R., Wang Z., Zhu F., Zhao H., Qin J., Zhong L. Effects of rare-earth micro-alloying on microstructures, carbides, and internal friction of 51CrV4 steels. 2020. *J. Alloys Compd.* Vol. 824. Article. 153849.

167. Liu X., Yang J., Zhang F., Fu X., Li H., Yang, C. Experimental and DFT study on cerium inclusions in clean steels. 2021. *J. Rare Earths*. Vol. 39. P. 477–486.

168. Li H., Yu Y., Ren X., Zhang S., Wang S. Evolution of  $Al_2O_3$  inclusions by cerium treatment in low carbon high manganese steel. 2017. *J. Iron Steel Res. Int.* Vol. 24. P. 925–934.

169. Yang C., Luan Y., Li D., Li, Y. Effects of rare earth elements on inclusions and impact toughness of high-carbon chromium bearing steel. 2019. *J. Mater. Sci. Technol.* Vol. 35. P. 1298–1308.

170. Wang Y., Liu C. Effect of Cerium and Magnesium Addition on Evolution and Particle Size of Inclusions in Al-killed Molten Steel. 2022. *ISIJ Int.* Vol. 62. P. 1852–1861.

171. Jiang Y., Li Y., Dai Q., Chai S., Li K. Evolution of inclusions with cerium addition and effects of C-containing rare earth inclusions on the toughness of ultra-high-strength structural steel. 2023. *Ironmak. Steelmak.* Vol. 50. P. 184–196.

172. Zhu H., Wang W., Zhao J., Li J., Song M., Xue Z. Effect of manganese raw materials on non-metallic inclusions in low alloy TRIP steel. 2022. *Iron Steel.* Vol. 54. P. 66–73.

173. Wang L., Zhu H., Zhao J., Song M., Xue Z. Steel / refractory / slag interfacial reaction and its effect on inclusions in high-Mn high-Al steel. 2021. *Ceram Int.* Vol. 48. P. 1090–1097.

174. Wang W., Zhu H., Song M., Li J., Xue Z. Effect of ferromanganese additions on non-metallic inclusion characteristics in TRIP steel. 2022. *J Iron Steel Res Int.* Vol. 29. P. 1464–1473.

175. Wang L., Zhu H., Zhao J., Li J., Song M., Xue Z. Interaction between MgO and low density molten steel and its effect on non-metallic inclusions. 2021. Vol. 56. P. 83–90.

176. Raviraj A., Kourra N., Williams M., Abbel G., Davis C., Tiekink W. The spontaneous emulsification of entrained inclusions during casting of high aluminum steels. 2021. *Metall Mater Trans B.* Vol. 50B. P. 1154–1163.

177. Park J., Kim D., Min D. Characterization of nonmetallic inclusions in high-manganese and aluminum-alloyed austenitic steels. 2012. *Mater Trans.* Vol. 43A. P. 2316–2324.

178. Nabeel M., Alba M., Dogan N. Influence of Al and N content and cooling rate on the characteristics of complex MnS inclusions in AHSS. 2020. *Crystal*. Vol. 10. P. 1054–1068.

179. Xin X., Yang J., Wang Y., Wang R., Wang W., Zheng H. Effects of Al content on non-metallic inclusion evolution in Fe-16Mn-xAl-0.6C high Mn TWIP steel. 2020. Vol. 43. P. 234–242.

180. Wang J., Song S., Xue Z., Tang D., Tong G., Liu D. Nitride-inclusion characterization in lightweight steel and re-precipitation behavior of AlN during heat treatment: effect of Al content. 2022. *J Iron Steel Res Int*. Vol. 30. P. 350–362.

181. Liu D.M., Xue Z.L., Song S.Q. Effect of manganese on the formation mechanism of nonmetallic inclusions in Fe-xMn-7Al-0.7C lightweight steelю 2022. *Steel Res*. Vol. 34. P. 220–229

182. Li M.M., Yu H.X., Pan M., Bai H. Effect of refining slag on non-metallic inclusions in high manganese steel. 2019. *Iron Steel*. Vol. 54. P. 37–42.

183. Yu H.X., Yang D.X., Li M.M., Zhang N. Effects of Al addition on the reaction between high-manganese steel and CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO slag. 2020. *Steel Res Int*. Vol. 91. P. 143–149.

184. Alhussein A., Yang W. Mechanism of interface reactions between Fe-2%Al alloy and high-silica tundish refractory. 2019. *Trans Indian Inst Met*. Vol. 72. P. 691–602.

185. Alhussein A., Scheller P.R., Yang W. Reaction between MgO-SiO<sub>2</sub> refractory material and Fe-Al alloy. 2018. *Metall. Res. Technol*. Vol. 115. P. 1–9.

186. Kumar D., Ahlborg K.C., Pistorius P.C. Development of a reliable kinetic model for ladle refining. 2019. *Mater Trans B*. Vol. 50B. P. 2163–2174.

187. Tang D., Pistoriu P.C. Non-metallic inclusion change in the third-generation ahss with high manganese, aluminum and silicon contents. 2019. *AISTech 2019-Proceedings of the iron & steel Technology conference*. Vol. 6–9. P. 1165–1173.

188. Song S.Q., Tang D., Kumar D., Pistorius P.C. Recycling of chromium-containing waste oxide as alloying addition in ladle metallurgy. 2021. *Mater Trans B*. Vol. 54. P. 612–618.

189. Liu H., Liu J., Michelic S., Wei F., Zhuang C., Han Z. Characteristics of AlN inclusions in low carbon Fe-Mn-Si-Al TWIP steel produced by AOD-ESR method. 2016. Ironmak Steelmak. Vol. 43. P. 171–179.

190. Zhao J.X., Zhu H.Y., Wang W.S., Song M.M., Li J.L., Xue Z.L. Interaction between refining slag and high manganese and high aluminum molten steel. 2021. Iron Steel Res. Int. Vol. 33. P. 726–733.

191. Zhao J.X., Zhu H.Y., Wang L.Q., Song M.M., Li J.L., Xue Z.L. Effect of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on desulphurization and non-metallic inclusions in low-density steel. 2022. Ironmak Steelmak. Vol. 49. P. 302–310.

192. Alhussein A., Yang W., Zhang L.F. Effect of interactions between Fe-Al alloy and MgO-based refractory on the generation of MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel. 2020. Ironmak Steelmak. Vol. 47. P. 424–431.

193. Liu C.S., Kumar D., Webler B.A., Pistorius P.C. Calcium modification of inclusions via slag/metal reactions. 2020. Mater Trans B. Vol. 51. P. 529–542.

194. Kumar D., Pistorius P.C. Rate of MgO pickup in alumina inclusions in aluminum-killed Steel. 2018. Mater Trans B. Vol. 50. P. 181–191.

195. Shen P., Zhang D., Zhang H., Ai K., Zhao M.H., Zeng Z.Q. Study on the three-dimensional morphology of MnS inclusions in high sulphur steel. 2021. Ironmak Steelmak. Vol. 48. p. 1179–1186.

196. Pretorius E.B., Oltmann H.G., Cash T. The effective modification of spinel inclusions by Ca treatment in LCAK steel. 2010. Iron Steel Technol. Vol. 7 (2010). P. 31–44.

197. Liu C.S., Kacar Y., Webler B., Pistorius P.C. Chemical composition modification of inclusions in steels by controlled Ca treatment. 2021. Metall Mater Trans B. Vol. 52. P. 2837–2841.

198. Costa e Silva A. Non-metallic inclusions in steels 3 origin and control. 2018. J. Mater. Res. Technol. Vol.7. Article 2833299.

199. Ånmark N., Karasev A., Jönsson P.G. The Influence of Microstructure and NonMetallic Inclusions on the Machinability of Clean Steels. 2017. Steel Res. Int. Vol. 1. Article 1600111.

200. Da Costa e Silva A. The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications. 2019. *J. Mater. Res. Technol.* Vol. 2. P. 240–251.
201. Wu M., Sun Y. Influence of Non-metallic Inclusions on Corrosive Properties of Polar Steel. 2021. *Front. Mater.* Vol. 25. P. 8–15.
202. Saternus M. Physical Modelling of Phenomena Occuring During Refining Process of Fe and Al Solutions by Means of Inert Gases. 2020. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej: Gliwice, Poland. 183 p.
203. Liu Y., Ersson M., Liu H., Jönsson P., Gan Y. Comparison of Euler-Euler Approach and Euler–Lagrange Approach to Model Gas Injection in a Ladle. 2019. *Steel Res. Int.* Vol. 90. P. 235–241.
204. Amaro-Villeda A.M., Ramirez-Argaez M.A., Conejo A.N. Effect of Slag Properties on Mixing Phenomena in Gas-stirred Ladles by Physical Modeling. 2014. *ISIJ Int.* Vol. 54. P. 1–8.
205. Liu, Y., Ersson, M., Liu H., Jonsson P.G., Gan Y. A Review of Physical and Numerical Approaches for the Study of Gas Stirring in Ladle Metallurgy. 2018. *Met. Mater. Trans. B.* Vol. 50. P. 555–577.
206. Gómez A.S., Conejo, A.N., Zenit, R. Effect of Separation Angle and Nozzle Radial Position on Mixing Time in Ladles with Two Nozzles. 2018. *JAFM.* Vol. 11. P. 11–20.
207. Li Y., Deng A., Li H., Yang B., Wang E. Numerical Study on Flow, Temperature, and Concentration Distribution Features of Combined Gas and Bottom-Electromagnetic Stirring in a Ladle. 2018. *Metals.* Vol. 8. P. 76.
208. Mishra S.K., Jha P.K.; Sharma S.C., Ajamani S.K. Effect of blockage of outlet nozzle on fluid flow and heat flow transfer in continuously cast multistrand billet caster tundish. 2012. *Can. Metall.* Vol. 51. P. 170–183.
209. Matin G.R., Pooyan H.T., Emamzadeh M., Tafaghodi Khajavi L. 3D numerical investigation of effects of density and surface tension on mixing time in bottom-blown gas-stirred ladles. 2021. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* Vol. 31. Vol. 3177–3191.
210. Najib A., Volker J., Seppo O. Revisiting the single-phase flow model for liquid steel ladle stirred by gas. *Appl. Math. Model.* 2019. Vol. 67. P. 549–556.

211. Linmin L., Xiaojun L., Zuchao Z., Baokuan L. Numerical modeling of multiphase flow in gas stirred ladles: From a multiscale point of view. 2020. Powder Technol. Vol. 373. P. 14–25.

212. Chatterjee D. A Novel ladle for metal industry. 2021. Mater. Today Proc. Vol. 46. P. 106–110.

213. Ślęzak M., Warzecha M. Investigations of liquid steel viscosity and its impact as the initial parameter on modeling of the steel flow through the tundish. 2020. Materials. Vol. 13. P. 32–61.

214. Miłkowska-Piszczek K., Korolczuk-Hejnak M. An analysis of the influence of viscosity on the numerical simulation of temperature distribution, as demonstrated by the CC process. 2013. Arch. Metall. Mater. Vol. 58. P. 1267–1274.

215. Karbowniczek M., Migas P., Mondal M.K., Banasik L., Suwara E., Gupta G.S. The solid fine precipitates behaviour in FeSiCr solution during ladle refining. 2018. In Proceedings of the International Conference “Metal 2018”, Brno, Czech Republic, 23–25 May 2018.

216. Mendez C.G., Nigro N., Cardona A. Drag and non-drag force influences in numerical simulations of metallurgical ladles. 2005. J. Mater. Processing Technol. Vol. 160. P. 296–305.

217. Pismenov S.A., Povolotskii D.Y., Ustyugov A.A. Bath Hydrodynamics with Gas Injection in a Ladle Furnace Unit: Physical Modeling. 2007. Steel Transl. Vol. 37. P. 189–190.

218. Gajjar P., Haas T., Owusu K.B., Eickhoff M., Kowitwarangkul P., Pfeifer H. Physical study of the impact of injector design on mixing, convection and turbulence in ladle metallurgy. 2018. Eng. Sci. Technol. Int. J. Vol. 22. P. 538–547.

219. Yenus J., Brooks G., Dunn M., Li Z., Goodwin T. Study of Low Flow Rate Ladle Bottom Gas Stirring Using Triaxial Vibration Signals. 2018. Met. Mater. Trans. B. Vol. 49B. P. 423–433.

220. Conejo A.N., Lara F.R., Macias-Hernández M., Morales R.D. Kinetic Model of Steel Refining in a Ladle Furnace. 2007. Steel Res. Int. Vol. 78. P. 141–150.

221. Santosa, M.F., Moreira M.H., Campos M., Pelissari P., Angélico R., Sako E., Sinnema S., Pandolfelli V. Enhanced numerical tool to evaluate steel ladle thermal losses. 2014. Ceram. Int. Vol. 44. P. 31–40.

222. Lan X.K., Khodadadi J.M. Fluid flow, heat transfer and solidification in the mold of continuous casters during ladle change. 2001. *Int. J. Heat Mass Transf.* Vol. 44. P. 953–965.

223. Tikhonov G.I., Rudnitskii I., Voskoboinik M. Dynamic Model of the Ladle Treatment of Steel. 2016. *Steel Transl.* Vol. 46. P. 662–664.

224. Wangzhong M., Neslihan D., Kenneth S. Agglomeration of Non-metallic Inclusions at Steel / Ar Interface: In-Situ Observation Experiments and Model Validation. 2017. *Met. Mater. Trans. B.* Vol. 48B. P. 79–88.

225. Kalisz D., Migas P., Karbowiczek M., Moskal M., Hornik A. Influence of Selected Deoxidizers on Chemical Composition of Molten Inclusions in Liquid Steel. 2020. *J. Mater. Eng. Perform.* Vol. 29. P. 79–87.

226. Bo Y., Semiramis F., B. Friedrich Advances in non-metallic inclusion removal from aluminum melts towards cleaner and higher-performance materials. 2025. *Journal of Materials Science* Vol. 60. P. 291–314.

227. Luís Otávio Z., Falsetti F., Iorian C., René, Bubble plume effects on the flotation kinetics of nonmetallic inclusions based on experimental observations. 2024. *International Journal of Applied Ceramic Technology.* Vol. 2. P. 22–34.

228. Zhan H., Zeng G., Wang Q. Unified casting (Uni-Cast) aluminum alloy – a sustainable and low-carbon materials solution for vehicle lightweighting. 2023. *J Mater Sci Technol.* Vol. 154. P. 251–268.

229. Martinez R., Guillot I., Massinon D. New heat treatment to improve the mechanical properties of low copper aluminum primary foundry alloy. *Mater Sci Eng A.* 2019. Vol. 3. P. 158–165.

230. Knabner D., Suchy L., Radtke S., Leidich E., Hasse A. Fretting fatigue of cast iron and aluminium—a strength assessment method based on a worst-case assumption. 2024. *Int J Fatigue.* Vol. 182. P. 236–243.

231. Abuserwal A., Elizondo L., Goodall R., Woolley R. The effective thermal conductivity of open cell replicated aluminium metal sponges. 2017. Vol. 108. P. 1439–1448.

232. Liang Y., Li G., Liu L. Corrosion behavior of Al-6.8Zn-2.2Mg-Sc-Zr alloy with high resistance to intergranular corrosion. 2023. *J Mater Sci Technol.* Vol. 24. P. 52–69.

233. Mishra R.R., Sharma A.K. On mechanism of in-situ microwave casting of aluminium alloy 7039 and cast microstructure. 2016. Mater Des. Vol. 112. P. 97–106.

234. Li S.S., Yue X., Li Q.Y. Development and applications of aluminum alloys for aerospace industry. 2023. J Mater Sci Technol. Vol. 27. P. 944–983.

235. Selvamani S.T. MicrostructureSS and stress corrosion behaviour of CMT welded AA6061 T-6 aluminium alloy joints. 2021. J Mater Sci Technol. Vol. 15. P. 315–326.

236. Georgantzia E., Gkantou M., Kamaris G.S. Aluminium alloys as structural material: a review of research.2021. Eng Struct. Vol. 227. P. 456–463.

237. Zhang L., Lv X.W., Torgerson A.T., Long M. Removal of impurity elements from molten aluminum: a review.2011. Miner Process Extr Metall Rev. Vol. 32. P. 150–228.

238. Hudson S.W., Apelian D. Inclusion detection in molten aluminum: current art and new avenues for in situ analysis. 2016. Miner Process Extr Metall Rev. Vol. 10. P. 289–305.

239. Hedjazi D., Bennett G., Kondic V. Effects of nonmetallic inclusions on tensile properties of an Al-4-5Cu-1.5Mg alloy. 1976. Met Technol Vol. 3B. P. 537–541.

240. Murakami Y. Metal fatigue: effects of small defects and nonmetallic inclusions. 2019. Academic Press. Vol. 10. P. 67–78.

241. Zerbst U., Madia M., Klinger C., Bettge D., Murakami Y. Defects as a root cause of fatigue failure of metallic components. II: non-metallic inclusions. 2019. Eng Fail Anal. Vol. 98. P. 228–239.

242. Chiesa F., Levasseur D., Morin G., Duchesne B. Effect of inclusions on the tensile properties inside a LPPM A356 casting. 2016. Miner Process Extr Metall Rev. Vol. 10. P. 216–223.

243. Keles O., Dundar M. Aluminum foil: its typical quality problems and their causes. 2007. J Mater Process Technol Vol. 186. P. 125–137.

244. Rezaul K., Kadau K., Narasimhachary S. Crack nucleation from non-metallic inclusions in aluminum alloys described by peridynamics simulations. 2021. Int J Fatigue. Vol. 153. P. 67–74.

245. Di S., Arnberg L., Apelian D. Progress on the understanding of fluidity of aluminium foundry alloys. 2008. *Miner Process Extr Metall Rev.* Vol. 2. P. 17–27.

246. Kwon Y., Lee Z. The effect of grain refining and oxide inclusion on the fluidity of Al-4.5Cu-0.6Mn and A356 alloys. 2003. *Mater Sci Eng A.* Vol. 360. P. 372–376.

247. Rodseth J., Rasch B., Lund O., Thonstad J. Solubility of carbon in aluminium and its effect upon the casting process. 2002. *Light metals: Proceedings of Sessions, TMS annual meeting.* (Warrendale, Pennsylvania). P. 883–887.

248. Zhang Y., Li R., Li X. Possible effects and mechanisms of ultrasonic cavitation on oxide inclusions during direct-chill casting of an Al alloy. 2018. *Metals* Vol. 8. P. 814–827.

249. Ma Z., Samuel A., Samuel F., Doty H., Valtierra S. A study of tensile properties in Al-Si-Cu and Al-Si-Mg alloys: effect of  $\beta$ -iron intermetallics and porosity. 2008. *Mater Sci Eng A.* Vol. 490. P. 36–51.

250. Campbell J. The consolidation of metals: the origin of bifilms. 2016. *J Mater Sci.* Vol. 51. P. 96–106.

251. Campbell J. Update on bifilms—the fundamental defect in metals. In: Tiryakioğlu M, Griffiths W, Jolly M (eds) *Shape casting.* 2019. The minerals, metals & materials series. Springer, Cham. P. 3–15.

252. Uludağ M., Cetin R., Dişpınar D., Tiryakioğlu M. On the interpretation of melt quality assessment of A356 aluminum alloy by the reduced pressure test: the bifilm index and its physical meaning. 2018. *Miner Process Extr Metall Rev* Vol. 12. P. 853–860.

253. Costa S. The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications. 2019. *J Mater Res Technol.* Vol. P. 408–422.

254. Chan K.S. Roles of microstructure in fatigue crack initiation. 2010. *Int J Fatigue.* Vol. 32. P. 28–47.

255. Knott J., King J. Fatigue in metallic alloys containing non-metallic particles. 1991. *Mater Des.* Vol. 12. P. 67–74.

256. Du S., Zhang S., Wang M. High-temperature heat treatment attenuating the influence of micron-sized inclusions on the microstructure and properties of recycled Al-Zn-Mg-Cu alloy sheet. 2024. *J Mater Sci Technol.* Vol. 30. P. 47–58.

257. Yan W., Fu G., Chen H., Chen G. Effects of oxide inclusions on flow stress behavior of 1235 aluminum alloy during hot compression. 2012. *J Mater Eng Perform*. Vol. 21. P. 203–206.

258. Yan W., Fu G., Lai W. Effects of oxide inclusions on texture of 1235 Al-alloy after deformation. 2021. *Mater Sci Forum*. Vol. 10. P. 53–59.

259. You K., Rao L., Wen J., Dong Y. Mechanism for the induction and enhancement of inclusions on crack source and simulation analysis for hot tearing tendency of aluminum alloy. 2022. *Modell Simul Mater Sci Eng*. Vol. 30. P. 43–57.

260. Akhtar S., Dispinar D., Arnberg L., Di Sabatino M. Effect of hydrogen content, melt cleanliness and solidification conditions on tensile properties of A356 alloy. 2009. *Int J Cast Met Res*. Vol. 22. P. 22–25.

261. Fankhanel B., Hubalkova J., Aneziris C., Stelter M., Charitos A. Influencing the hydrogen porosity in aluminum casting by (re)active filter materials. 2022. *Adv Eng Mater*. Vol. 24. P. 79–84.

262. Majidi O., Shabestari S., Aboutalebi M. Study of fluxing temperature in molten aluminum refining process. 2007. *J Mater Process Technol*. Vol. 182. P. 450–455.

263. Dispinar D., Akhtar S., Nordmark A., Di Sabatino M., Arnberg L. Degassing, hydrogen and porosity phenomena in A356. 2010. *Mater Sci Eng A*. Vol. 52. P. 19–25.

264. Griffiths W.D., Raiszadeh R. Hydrogen, porosity and oxide film defects in liquid Al. 2009. *J Mater Sci*. Vol. 44. P. 3402–3407.

265. Tiryakioğlu M. The effect of hydrogen on pore formation in aluminum alloy castings: myth versus reality. *Metals* Vol. 10. P. 368–378.

266. Tiryakioğlu M. The myth of hydrogen pores in aluminum castings. In: Tiryakioğlu M, Griffiths W, Jolly M (eds) *Shape casting*. 2019. The minerals, metals & materials series. Springer, Cham, p. 143–150.

267. Chen Y. Ultrasonic evaluation of the quality of A356.2 alloy by fluxing treatment. 2010. *Mater Trans*. Vol. 51. P. 803–809.

268. Milani V., Timelli G. Solid salt fluxes for molten aluminum processing—a review. 2023. *Metals*. Vol. 13. P. 83–94.

269. Wan B., Li W., Liu F. Determination of fluoride component in the multifunctional refining flux used for recycling. 2020. *J Mater Sci Technol.* Vol. 9. P. 447–3459.

270. Li C., Li J., Mao Y., Ji J. Mechanism to remove oxide inclusions from molten aluminum by solid fluxes refining method. 2017. *China Foundry.* Vol. 14. P. 233–243.

271. Shi M., Li Y. Performance improvement in aluminum alloy treated by salt flux with different fluorides. 2023. *J Mater Eng Perform.* Vol. 32. P. 65–72.

272. Vijayan V., Shetty A., Pawan K., Hiremath S., Kumar P., Vishwanatha H. A comprehensive analysis of cooling curves, fluidity, inclusions, porosity, and microstructure of NaCl-KCl-NaF flux treated Al-12Si alloy. 2023. *Mater Res Express.* Vol. 10. Article 126506.

273. Huang C., Liu Z., Huang J., Liu Q., Li J. Effect of sodium containing fluxes on the residual sodium content and distribution in Al-Mg alloys. 2021. *Metals.* Vol. 11. Article 1591.

274. Zhang S., Han Q., Liu Z. Fundamental understanding of Na-induced high temperature embrittlement in Al-Mg alloys. 2017. *Philos Mag.* Vol. 87. P. 147–157.

275. Zhang G., Lu W., Wu X. A new strategy on designing fluxes for aluminum alloy melt refinement. 2023. *Materials* Vol. 45. P. 232–241.

276. Gyarmati G., Bogoly L., Stawarz M. Grain refiner settling and its effect on the melt quality of aluminum casting alloys. 2021. *Materials.* Vol. 15. P. 79–86.

277. Gomez E., Zenit R., Rivera C., Trapaga G., Ramirez-Argaez M. A Physical modeling of fluid flow in ladles of aluminum equipped with impeller and gas purging for degassing. 2013. *Metall Mater Trans B.* Vol. 44. P. 974–983.

278. Yang H., He P., Zhai Y. Removal behavior of inclusions in molten steel by bubble wake flow based on water model experiment. 2014. *ISIJ Int.* 54. P. 578–581.

279. Xu Y., Ersson M., Jonsson P. A numerical study about the influence of a bubble wake flow on the removal of inclusions. 2016. *ISIJ Int.* Vol. 56. P. 82–88.

280. Mirgaux O., Ablitzer D., Waz E., Bellot J. Removal of inclusions from molten aluminium by flotation in a stirred reactor: a mathematical

model and a computer simulation. 2008. *Int J Chem React Eng*. Vol. 10. P. 46–57.

281. Law B., McBride S., Wang J. Line tension and its influence on droplets and particles at surfaces. *Prog Surf Sci* 2017. Vol. 92. P. 1–39.

282. Falsetti L., Delfos R., Charruault F., Luchini B., Van D., Pandolfelli V. Wettability of non-metallic inclusions and its impact on bubble-induced flotation kinetics. 2024. *Int J Appl Ceram Technol*. Vol. 21. P. 35–38.

283. Wang D., Liu Q. Hydrodynamics of froth flotation and its effects on fine and ultrafine mineral particle flotation: a literature review. 2021. *Miner Eng*. Vol. 17. P. 24–31.

284. Mostafaei M., Ghobadi M., Eisaabadi B., Uludağ M., Tiryakioğlu M. Evaluation of the effects of rotary degassing process variables on the quality of A357 aluminum alloy castings. 2016. *Metall Mater Trans B*. Vol. 47. P. 69–75.

285. Yamamoto T., Kato W., Komarov S., Ishiwata Y. Investigation on the surface vortex formation during Mechanical stirring with an axial-flow impeller used in an aluminum process. 2019. *Metall Mater Trans B*. Vol. 50. P. 47–56.

286. Lee C, So T, Shin K. Effect of gas bubbling filtration treatment on microporosity variation in A356 aluminium alloy. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2016. Vol. 29. P. 38–46.

287. Wan B., Chen W., Mao M., Fu Z, Zhu D (2018) Numerical simulation of a stirring purifying technology for aluminum melt. 2018. *J. Mater Process Technol*. Vol. 251. P. 330–342.

288. Chang S., Huang W., Zou Z., Li B., Guthrie R. 2020. Motion behavior of micro-bubbles in a delta shape tundish using impact pad. 2018. *Powder Technol*. Vol. 367. P. 296–304.

289. Li C., Gokelma M., Stets W., Friedrich B. The separation behavior of TiB<sub>2</sub> during Cl<sub>2</sub>- Free degassing treatment of 5083 aluminum melt. 2024. *Metals*. Vol. 14. P. 402–415.

290. Chang S., Cao X., Hsin C., Zou Z., Isac M., Guthrie R. Removal of inclusions using micro-bubble Swarms in a four-strand, full-scale, water model tundish. 2016. *ISIJ Int*. Vol. 56. P. 88–97.

291. Zhang S., Liu J., He Y. et al (2023) Study of dispersed microbubbles and improved inclusion removal in Ruhrstahl-Heraeus

(RH) refining with argon injection through down leg. 2023. Metall Mater Trans B. Vol. 54. P. 47–59.

292. Tiwari R., Gonzalez-Morales D., Isac M., Guthrie R. A novel experimental set-up for generating microbubbles for the removal of inclusions from water and liquid metals. 2024. CIM Journal. Vol. 15. P. 21–32.

293. Chang Z., Niu S., Shen Z., Zou L., Wang H. Latest advances and progress in the microbubble flotation of fine minerals: microbubble preparation, equipment, and applications. 2023. Int J Min Met Mater. Vol. 30. P. 44–60.

294. Єфімова В.Г., Смірнов Ю.О., Пилипенко Т.М. Видалення неметалевих включень з розплаву сталі у проміжному ковші за рахунок їх абсорбції шлаковою фазою. 2024. Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Vol. 35(74). № 1. С. 67–72.

295. Єфімова В.Г., Смірнов Ю.О., Пилипенко Т.М. Дослідження фізико-хімічного механізму розчинення частинок неметалевих включень у рафінувальному шлаку проміжного ковша. 2024. Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Vol. 35(74). № 1. С. 72–78.

296. Єфімова В.Г., Малій Х.В., Корденко М.Ю. Визначення енергії активації процесу розчинення твердих частинок  $Al_2O_3$  у шлаку змінного складу проміжного ковша. 2024. Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Vol. 35(74). № 3. С. 107–112.

297. Єфімова В.Г., Смирнов О.М., Смирнов Ю.О. Визначення кінетичних параметрів процесу розчинення частинок глинозему у рафінувальному шлаку проміжного ковша. 2024. Науковий журнал Метінвест Політехніки Серія: Технічні науки. № 1. С. 32–37.

*Наукове видання*

**ЄФІМОВА** Вероніка Гаріївна  
**СМІРНОВ** Олексій Миколайович  
**ПАШИНСЬКИЙ** Володимир Вікторович  
**МАЛІЙ** Христина Василівна

**ФОРМУВАННЯ, КОАГУЛЯЦІЯ  
ТА АСИМІЛЯЦІЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ  
У ПРОМІЖНОМУ КОВШІ МБРЗ**

Монографія

Верстка	<i>Н. Ковальчук</i>
Обкладинка	<i>В. Савельєва</i>
Технічне редагування	<i>О. Гринюк</i>



Підписано до друку 26.11.2025 р.  
Формат 60x84/16. Папір офсет.  
Цифровий друк. Гарнітура Liberation.  
Ум. друк. арк. 8,84. Наклад 300.  
Замовлення № 1125-089.

Видавництво та друк: **Олді+**  
65101, м. Одеса, вул. Інглезі, 6/1  
тел.: +38 (095) 559-45-45, e-mail: office@oldiplus.ua  
Свідоцтво ДК № 7642 від 29.07.2022 р.  
Замовлення книг:  
тел.: +38 (050) 915-34-54, +38 (068) 517-50-33  
e-mail: book@oldiplus.ua

