

УДК 669.097.243.2  
DOI

**Єфімова В.Г.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

**Смірнов Ю.О.**

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів Національної академії наук України

**Пилипенко Т.М.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## **ВИДАЛЕННЯ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ З РОЗПЛАВУ СТАЛІ У ПРОМІЖНОМУ КОВШІ ЗА РАХУНОК ЇХ АБСОРБЦІЇ ШЛАКОВОЮ ФАЗОЮ**

*У цьому дослідженні показано, що утворення неметалевих включень у процесі виробництва сталі є неминучим і якщо не контролювати їх кількість, то можуть виникнути проблеми, що пов'язані з продуктивністю та виробництвом.*

*Доведено, що шлак являє собою один з доступних ресурсів для здійснення контролю неметалевих включень у розплаві сталі. При цьому у роботі показано, що розподіл та адсорбція можуть визначати спроможність шлаку поглинати неметалеві включення.*

*В результаті проведених досліджень встановлено умови коли неметалеві включення залишаються на межі поділу фаз розплав сталі – шлак у проміжному ковші МБРЗ при безперервному розливання сталі.*

*У роботі показано, що затримка неметалевої фази на межі поділу розплав сталі – шлак може призвести до захоплення частинок неметалевих включень у глибину розплаву.*

*Дослідженнями встановлено основні параметри, що впливають на процес адсорбції неметалевих включень шлаковою фазою, а саме, розмір частинок, швидкість їх спливання, поверхневий натяг на межі поділу фаз метал-шлак, а також в'язкість шлаку.*

*Показано, що швидкість захоплення твердих частинок оксидних включень з розплавленої сталі розплавленим шлаком залежить від швидкості стікання металевої плівки з їх поверхні (що відбувається при певних швидкостях частинок), величини поверхневого натягу на межі поділу фаз розплав сталі-шлак та швидкості розчинення їх у шлаковій фазі.*

*З використанням математичних розрахунків показано ймовірність процесу адсорбції оксидних включень розміром від 10 до 100 мкм зі швидкістю спливання від стоксовської до 0,3 м/с до границі поділу фаз розплав сталі – шлакова фаза.*

*Розрахунки показали, що руйнування та стік металевих плівок з поверхні неметалевих включень відбувається досить швидко і тому їм можна нехтувати.*

*Фізичне моделювання показало, що на процес відокремлення неметалевих включень від поверхні металу, а потім і перехід у шлакову фазу залежить від величини поверхневої енергії на межі поділу фаз неметалево включення – шлак. Показано, що мінімальне значення поверхневого натягу для відокремлення неметалевої фази повинно становити 0,41 Н/м.*

*З використанням скануючого лазерного мікроскопу було проведено дослідження кінцевої стадії видалення неметалевих включень шлаковою фазою, а саме процес адсорбції неметалевої фази і шлаковою фазою.*

*Дані досліджень свідчать, що спостерігається кореляція між в'язкістю шлаку та його перенасиченням відносно неметалевих включень.*

*Встановлено час розчинення неметалевих включень у шлаковій фазі в залежності від їх розміру.*

**Ключові слова:** проміжний ковш, неметалеві включення, адсорбція, енергія Гіббса, розплав сталі.

**Постановка проблеми.** Відомо, що в процесі виробництва сталі відбувається побічний процес утворення неметалевих включень. Якщо його не контролювати належним чином, це може

призвести до зниження якості готової продукції. Одним з доступних методів контролю вмісту неметалевих включень у розплаві сталі є шлак, який за законом розподілу поглинає неметалеві вклю-

чення у процесі їх флотації за рахунок абсорбції. Відомо, що процес видалення неметалевої фази включає в себе три кроки: флотація включень до межі поділу фаз розплав сталі – шлаку, поглинання включень шлаковою фазою та розчинення.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Основні дослідження видалення неметалевої фази з розплаву сталі присвячені оптимізації траєкторії гідродинамічних потоків у металургійних реакторах та транспортуванню неметалевих включень до межі поділу фаз метал – шлак [1, 2].

Найменш вивченою стадією видалення неметалевих включень з розплаву є поглинання неметалевого включення шлаковою фазою. Термодинаміка цього процесу детально представлена у роботах [3–7]. У відповідності цих досліджень перехід неметалевого включення в шлак відбувається при мінімальному значенню вільної енергії системи. Але ця модель дуже спрощена і не враховує той факт, що вільна енергія системи змінюється безперервно на межі поділу фаз метал-включення, включення – шлак.

У дослідженнях [8, 9] показано, що теорія видалення неметалевих включень не враховує утворення тонкої рідкої металевої плівки на поверхні неметалевого включення, що призводить до збільшення часу перебування неметалевих включень на границі поділу фаз.

Дані роботи [10] свідчать, що основні типи включень мають більшу густину ніж металургійні шлаки, а тому вони будуть спинятися на межі поділу фаз метал – шлак, що може призвести до їх вторинного захоплення металевим розплавом.

Отже, робота що спрямована на з'ясування механізму абсорбції включень шлаковою фазою після того як вони досягли міжфазної поверхні поділу метал – шлак та впливу на цей процес розплаву шлаку є актуальною.

**Метою даного дослідження** було встановлення механізму видалення неметалевих включень за рахунок адсорбції шлаковою фазою.

Реалізація поставленої мети здійснювалась шляхом вирішення наступних завдань:

- фізико-хімічний аналіз адсорбції неметалевих включень шлаком у проміжному ковші;
- моделювання процесу адсорбції неметалевих включень шлаковою фазою, з використанням скоуючого електронного мікроскопу;
- визначення часу адсорбції неметалевих включень шлаком.

**Виклад основного матеріалу.** Розглянемо наближення твердої сферичної частинки до хімічно інертної статичної поверхні шлакової фази. Швид-

кість руху включення залежить від числа Рейнольдса і в момент його зіткнення зі шлаковою поверхнею утворюється плівка довільної товщини, яка дренується дією потоку до моменту входу включення у контакт зі шлаковою фазою.

Отже, швидкість спливання частинки неметалевого включення можна представити:

$$U_{кин.} = \frac{2}{9} R_g^2 (\rho_m - \rho_g) \frac{9}{\eta_m} \quad (1)$$

де  $R_g^2$  – радіус неметалевого включення, м;  $\rho_m$  – густина розплаву металу, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_g$  – густина неметалевого включення, м;  $\eta_m$  – в'язкість розплаву металу, Па·с.

Число Рейнольдса, для частинки, що видаляється

$$Re = U \cdot 2R_g \cdot \frac{\rho_m}{\eta_m} \quad (2)$$

де  $U$  – швидкість руху включення, що дорівнює  $U_{кин.}$  та вище та визначається розміром включення, що спливає.

В обох випадках на рух частинок впливають сила капілярної взаємодії  $F_{\sigma,z}$ , сила виштовхування –  $F_b$ , сила опору  $F_d$  та сила маси металу, що приєдналася  $F_m$ .

У випадку формування металевої плівки на поверхні неметалевого включення рівняння для сили капілярної взаємодії залежить від властивостей розплаву металу та природи неметалевих включень

$$F_{\sigma,z} = 4\pi R_1 \left[ \frac{\sigma_{m-w}}{2(R_1 + S)^3} ((2R_1 + S - Z)) + \frac{dZ}{dt} \cdot \frac{\eta_m}{3} \cdot \frac{3}{2} \left( \frac{1}{R_1 + 2S} - \frac{1}{R_1 + 4S} \right) \left( 1 - \left( \frac{R_1 - Z}{R} \right) \right) \right] \quad (3)$$

$$F_b = \frac{4}{3} \pi R_g^3 (\rho_m - \rho_g) g \quad (4)$$

$$F_d = 6\pi R_g \eta_m \frac{dZ}{dT} \quad (5)$$

$$F_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi R_g^3 \rho_m \frac{d^2 Z}{dt^2} \quad (6)$$

де  $\sigma_{m-w}$  – поверхневий натяг на межі поділу фаз, Н/м<sup>2</sup>;  $\frac{dZ}{dT}$  та  $\frac{d^2 Z}{dt^2}$  – швидкість та прискорення включення, коли воно досягає шлакової фази, м/с та м/с<sup>2</sup>;  $S$  – товщина плівки металу на поверхні неметалевого включення, що спливає з початковою товщиною  $0,002 \cdot R_g$  та при значенні  $0,001 \cdot R_g$  відбувається її розрив у м;  $g$  – прискорення сили тяжіння м/с<sup>2</sup> [7].

Капілярні сили будуть намагатися виштовхнути включення за рахунок утворення нової області між металом та шлаком. Оскільки металевий розплав являє собою мало в'язку рідину, то злив металевої плівки відбувається швидко та його можна не враховувати. При цьому важливу роль буде відігравати змочування включення шлаком.

При взаємодії неметалевого включення з шлаковою фазою і металевим розплавом діють наступні сили:

$$F_{\sigma,Z} = (-2\pi R_g + 2\pi Z)\sigma_{m-u} + 2\pi R_g\sigma_{ш-г} - 2\pi R_g\sigma_{m-г} \quad (7)$$

$$F_b = \frac{4}{3}\pi R_g^3(\rho_{ш}\Delta_b - \rho_g)g \quad (8)$$

$$F_d = 6\pi R_g\eta_{ш}B_2\frac{dZ}{dt} \quad (9)$$

$$F_m = \frac{1}{2}\frac{4}{3}\pi R_g^3\rho_{ш}\Delta_b\frac{d^2Z}{dt^2} \quad (10)$$

де  $\rho_g$  та  $\rho_{ш}$  – густина неметалевих включень та шлаку, відповідно у кг/м<sup>3</sup>;  $\sigma_{ш-г}$  та  $\sigma_{m-г}$  – поверхневий натяг на межі поділу фаз шлак – неметалево включення та розплав металу – шлак, Н/м<sup>2</sup>;  $B_2$  та  $\Delta_b$  – коефіцієнти пропорційності.

$$\Delta_b = \frac{1}{4}\left(\frac{\rho_m}{\rho_{ш}} - 1\right)\left(\frac{Z}{R_g}\right)^3 - \frac{4}{3}\left(\frac{\rho_m}{\rho_{ш}} - 1\right)\left(\frac{Z}{R_g}\right)^2 + \frac{\rho_m}{\rho_{ш}} \quad (11)$$

$$B_2 = 1 \text{ у випадку, коли } \frac{Z}{R_g} \geq 1.$$

За умови, що  $0 \leq \frac{Z}{R_g} \leq 1$

$$B_2 = \left(\frac{\eta_m}{\eta_{ш}} - 1\right)\left(\frac{Z}{R_g}\right)^2 - 2\left(\frac{\eta_m}{\eta_{ш}} - 1\right)\left(\frac{Z}{R_g}\right) + \frac{\eta_m}{\eta_{ш}} \quad (12)$$

З наведених рівнянь випливає, що сила капілярної взаємодії домінує над силою відділення неметалевих включень від поверхні металу. Це пояснюється тим, що оксидні включення краще будуть взаємодіяти з розплавом оксидів у шлаку ніж з розплавом металу.

Сила виштовхування залежить від різниці густини розплаву металу та неметалевого включення. Отже, неметалеві включення, що спливли з об'єму металу, однією своєю частиною залишаються у металевому розплаві, іншою – у шлаковій фазі.

Отже, коли неметалеві включення перебувають на поверхні шлакової фази існує ризик їх повторного захоплення у глибину розплаву металу.

Для того щоб розглянути класичну модель адсорбції неметалевих включень шлаковою фазою, нами було проведено моделювання процесу адсорбції неметалевих включень шлаковою фазою, при цьому вважалося, що адсорбційний процес перебігає у мономолекулярному шарі та

може контролюється дифузією та контролюються константою швидкості хімічного процесу.

В цих дослідженнях було зроблено наступні припущення:

- 1) форма частинок має бути максимально наближеною до сферичної форми;
- 2) процес розчинення відбувається до тих пір, поки частинка повністю не розчиниться;
- 3) у процесі розчинення не відбувається процесу обертання частинки;
- 4) об'єм шлаку залишається сталим.

У дослідженнях для вивчення розчинення частинок неметалевих включень ми застосовували скануючий електронний мікроскоп РЕМ-106И, основними перевагами якого є можливість спостереження процесу розчинення індивідуальної частинки неметалевого включення у шлаку.

У цьому дослідженні у якості включення, що переходить міжфазну границю метал – шлак, використовувався глинозем. При цьому всі твердження, що отримані для частинок глинозема можуть бути застосовані і до інших найпоширеніших включень, а саме Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub> і MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Було прийнято, що розплав сталі являв собою розплав чистого заліза, тому в'язкість металу і переважна частина поверхневих натягів на межі поділу фаз була відома. Початкова швидкість включення була різною в залежності від розміру включень, до максимальна очікувана швидкість течії в металі 0,3 м/с.

Для аналізу було обрано фазу шлаку проміжного ковша. Основні характеристики розплаву металу, шлаку та неметалевих включень наведено у таблиці 1.

Для аналізу результатів експерименту швидкості розчинення неметалевих включень у шлаковій фазі, яка контролюється дифузією, можна представити рівнянням:

$$\tau = \frac{\rho_g \cdot R_g^2 \cdot 3\pi\eta_{ш}}{2kT\Delta C} \quad (13)$$

де k – константа Больцмана;  $\Delta C$  – зміна концентрації в процесі розчинення неметалевого включення, мас. %.

Одною з основних цілей фізичного моделювання було виявлення умов, коли включення

Таблиця 1

**Фізико-хімічні властивості розплаву металу, шлаку та неметалевих включень**

	Густина, кг/м <sup>3</sup>	В'язкість, Па·с	Поверхневий натяг, Н/м	Склад, масові %			
Включення Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3990	-	$\sigma_{ш-г}$ 0,01-0,2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 100%			
Розплав Fe	7000	0,006	$\sigma_{m-г}$ 1,504	Fe, 100%			
Шлак проміжного ковша	2560	2,308	$\sigma_{m-u}$ 1,16	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
				39,5	33	19,5	7,3

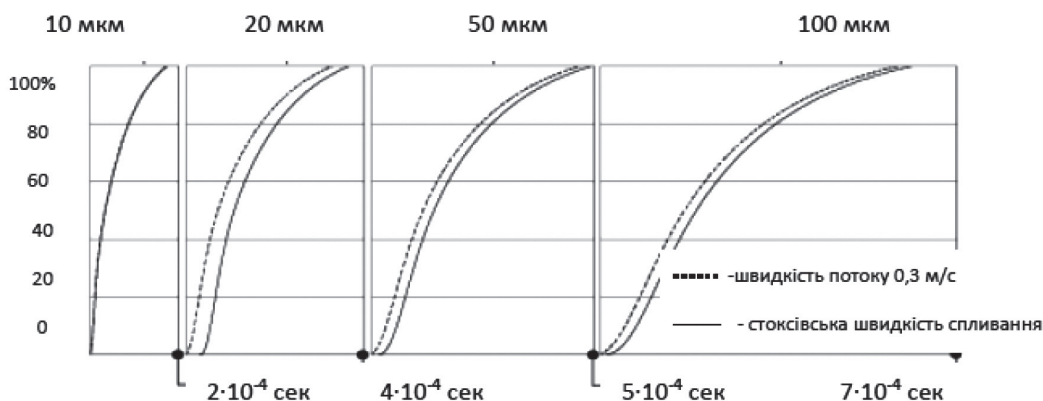


Рис. 1. Нормований розподіл включень різного розміру у шлаці промковша

залишається однією своєю частиною у розплаві металу, а іншою у шлаковій фазі і не асимілюється шлаковою фазою.

Отже метою досліджень було встановлення умов, що призводять до даної ситуації, а також знаходження межі тих властивостей, коли неметалеві включення концентруються на границі поділу метал-шлак, а саме розмір частинок та швидкість їх спливання, значення поверхневого натягу на межі поділу фаз неметалевого включення – шлак, а також в'язкість шлаку.

Дослідження було проведено для чотирьох різних розмірів включень – 10, 20, 50 та 100 мкм. Поверхневий натяг на межі поділу фаз неметалевого включення–шлак було обрано в межах 0,01–0,6 Н/м з припущенням, що при розчиненні включень призводить до зміни складу шлакової фази.

Дані розрахунків свідчать, що при малих значеннях поверхневого натягу на межі поділу фаз неметалевого включення – шлак, рушійною силою процесу адсорбції неметалевих включень буде капілярна сила, що відноситься до розмірів включень, що розглядаються.

Зміна початкової швидкості спливання мало впливає на процес адсорбції неметалевої фази. Як показують розрахунки, початкова швидкість впливає на асиміляцію частинок, розмір яких більше 50 мкм, за рахунок утворення металевої плівки чи шлаків, що мають підвищену в'язкість.

Отже, оскільки рушійною силою процесу відокремлення неметалевих включень від фази металу і перехід їх у шлак є капілярна сила. Для проміж-

ного ковша поверхневий натяг на межі поділу неметалевого включення – шлак повинен бути не більше 0,4 Н/м, що сприяє видаленню 90-95% неметалевих включень з радіусом від 10 до 100 мкм, з початковою швидкістю спливання – 0,3 м/с.

Слід зауважити, що при розчиненні у шлаку частинки неметалевих включень змінюють свою форму. Оскільки процес розчинення має тенденцію до зменшення площі включень, що контактують зі шлаком, то розчинення буде мати тенденцію до зменшення поверхневого натягу на межі поділу фаз шлак – неметалевого включення, тому частинка буде рухатися в шлак під час розчинення.

Дані розрахунків свідчать, що час адсорбції неметалевих включень лежить в межах від  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $7 \cdot 10^{-4}$  сек, в залежності від розміру включення. Зростання часу адсорбції неметалевих включень великих розмірів спостерігається за рахунок більш тривалого відокремлення металевих плівок від поверхні неметалевого включення.

Результати розрахунків з використанням рівняння (13) наведені на рис. 1.

**Висновки і пропозиції.** У результаті проведених досліджень встановлено механізм адсорбції неметалевих включень, визначено умови які краще впливають на процес адсорбції неметалевих включень шлаковою фазою, а також встановлено час асиміляції шлаком включень різного розміру.

Наступним етапом наших досліджень буде вивчення впливу природи неметалевих включень на їх асиміляцію шлаковою фазою.

#### Список літератури:

1. Zhao S., Zushu L., Renze X., Darbaz K., Gaoyang S. Dissolution Behavior of Different Inclusions in High Al Steel Reacted with Refining Slags. 2021. – Metals. – Vol. 11. – p. 56–71.
2. Xu, J.F., Wang K.P., Wang Y., Qu Z.D., Tu X.K. Effects of ferrosilicon alloy, Si content of steel, and slag basicity on compositions of inclusions during ladle furnace refining of Al-killed steel. 2020. – J. Iron Steel Res. Int. – Vol. 27. – p. 1011–1017.

3. Wang, G.C., Zhao, Y., Xiao Y.Y., Jin, P.L., Li S.L., Sridhar, S. Diversified aggregated patterns of alumina inclusions in high-Al iron melt. 2020. – Met. Mater. Trans. – Vol. 51. – p. 3051–3066.
4. Yang, J., Chen D.F., Zhu M.Y., Crystallization and heat transfer of CaO–SiO<sub>2</sub>-based slag for high-Mn–high-Al steel. 2020. – J. Iron Steel Res. Int. – Vol. 27. – p. 788–795.
5. Chen G.J., He, S.P., Wang Q. Dissolution behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into tundish slag for high-Al steel. 2020. – J. Mater. Res. Technol. – Vol. 9. P. 11311–11318.
6. Dewangan S., Behera S., Chowrasia M.K. Comparative analysis into mechanical properties and microstructural attributes of quenched and tempered 0.2%-C steel. 2020. – World J. Eng. – Vol. – p. 17, 127–133.

### **Yefimova V.G., Smirnov U.A., Pilipenko T.M. REMOVAL OF NON-METALLIC INCLUDES FROM MELTED STEEL IN THE TUNDISH DUE TO THEIR ABSORPTION BY THE SLAG PHASE**

*This study shows that the formation of non-metallic inclusions in the steelmaking process is inevitable and if their quantity is not controlled, problems related to productivity and production can arise.*

*It has been proven that slag is one of the available resources for controlling non-metallic inclusions in molten steel. At the same time, the work shows that distribution and adsorption can determine the ability of slag to absorb non-metallic inclusions.*

*As a result of the conducted research, the conditions were established when non-metallic inclusions remain at the boundary of the phase separation between molten steel and slag in the tundish during continuous overflow of steel.*

*It is shown in the paper that the delay of the non-metallic phase at the boundary between the steel melt and the slag can lead to the entrapment of non-metallic inclusion particles in the depth of the melt.*

*Research has established the main parameters that affect the process of adsorption of non-metallic inclusions by the slag phase, namely, the size of the particles, the speed of their floating, the surface tension at the metal-slag phase separation boundary, as well as the viscosity of the slag.*

*It is shown that the rate of capture of solid particles of oxide inclusions from molten steel by molten slag depends on the rate of flow of the metal film from their surface (which occurs at certain particle velocities), the amount of surface tension at the interface between the molten steel and slag phases, and the rate of their dissolution in the slag phase.*

*With the use of mathematical calculations, the probability of the process of adsorption of oxide inclusions with a size of 10 to 100 μm with a floating speed from Stokes to 0.3 m/s to the border of the phase separation between molten steel and slag phase is shown.*

*Calculations showed that the destruction and flow of metal films from the surface of non-metallic inclusions occurs quite quickly and therefore they can be neglected.*

*Physical modeling showed that the process of separation of non-metallic inclusions from the metal surface, and then the transition to the slag phase, depends on the value of the surface energy at the boundary of the non-metallic inclusion – slag phase separation. It is shown that the minimum value of the surface tension for the separation of the non-metallic phase should be 0.41 N/m.*

*With the use of a scanning laser microscope, a study of the final stage of removal of non-metallic inclusions by the slag phase was carried out, namely the process of adsorption of the non-metallic phase and the slag phase.*

*Research data show that there is a correlation between slag viscosity and its supersaturation with respect to non-metallic inclusions.*

*The dissolution time of non-metallic inclusions in the slag phase was determined depending on their size.*

**Key words:** intermediate ladle, non-metallic inclusions, adsorption, Gibbs energy, steel melt.