

К. т. н. **И. В. Кушнерёв**¹ (✉), д. т. н. **Г. В. Серов**², к. т. н. **С. М. Тихонов**²,
к. т. н. **Д. В. Кузнецов**², к. т. н. **Л. М. Аксельрод**¹

¹ ООО «Группа «Магнезит», Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», Москва, Россия

УДК 666.762.32.043.1.017:621.746.329.017]:620.193

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СОСТАВА И КОЛИЧЕСТВА НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНИЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ

Проведено термодинамическое моделирование образования неметаллических включений в процессе внепечной обработки и затвердевания низколегированной малоуглеродистой стали, предназначенной для применения в коррозионно-активных средах. Установлены закономерности влияния на состав включений добавок легирующих элементов, периклазовой футеровки, кальцийсодержащих материалов и присутствия серы в расплаве. Определены условия снижения количества коррозионно-активных неметаллических включений.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, коррозионно-активные неметаллические включения (КАНВ), внепечная обработка стали, раскисление стали, затвердевание стали.

ВВЕДЕНИЕ

Углеродистые и низколегированные стали, используемые для нефтепромысловых трубопроводов, часто не выдерживают проектных сроков эксплуатации из-за коррозионных разрушений металла. Среди причин, ухудшающих коррозионные свойства стали, отмечают ее химический состав, чистоту по вредным примесям (S, P, H) и неметаллическим включениям, а также микро- и макроструктуру готового металла. Особая роль отведена неметаллическим включениям. Показано [1–6], что основным фактором, определяющим скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей независимо от марки, является присутствие в них коррозионно-активных неметаллических включений (КАНВ). К ним относят неметаллические включения на основе алюминатов кальция ($m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) и алюмомагнезиальную шпинель (MgAl_2O_4). Широкое использование присадок алюминия и кальция в жидкий металл при современных способах раскисления и внепечной обработки, длительное пребывание жидкой стали в ковшах с периклазовой футеровкой приводят к загрязнению выплавляемой стали КАНВ.

Одним из источников магнийсодержащих включений считается футеровка основного состава сталеразливочных и промежуточных

ковшей. Взаимодействие алюминия, растворенного в металле, с MgO-содержащей футеровкой с образованием на конечной стадии оксидного композита в виде твердого раствора шпинели MgAl_2O_4 может описываться через образование газообразных Mg и Al_2O [1]. Формирование неметаллических включений на основе шпинели в присутствии микролегирующих добавок имеет некоторые особенности.

Цель настоящей работы — термодинамическое моделирование процессов образования и эволюции неметаллических включений при производстве углеродистых и низколегированных сталей трубного сортамента, поиск возможностей модифицирования неметаллических включений.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

Для моделирования был использовано программное обеспечение FactSage™ 7.0, позволяющее рассчитывать термодинамическое равновесие и строить фазовые диаграммы сложных многокомпонентных систем методом минимизации свободной энергии системы [7]. Широкие возможности визуализации позволяют наглядно представлять результаты расчетов и делают удобной их интерпретацию. При проведении расчетов использовали модуль Equilib и базы данных, содержащие сведения о расплавах на основе железа, оксидных и сульфидных растворах, соединениях со структурой шпинели и чистых веществах.



И. В. Кушнерёв
E-mail: ikushnerev@magnezit.com

Исходные данные для расчета

Объект исследования	Содержание, мас. %													
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	V	Ti	Nb	O	Al	Cu	
Сталь низколегированная	0,13	0,23	0,63	0,14	0,003	0,007	0,56	0,047	0,025	0,005	–	0,03	0,17	
Полупродукт, предварительно раскисленный	0,13	0,23	0,63	–	0,003	0,007	–	–	–	–	0,01	–	–	

В качестве объекта исследования была выбрана низколегированная трубная сталь, ее химический состав приведен в таблице. При расчетах процесс образования неметаллических включений состоял из нескольких стадий. Вначале полупродукт, выплавленный в кислородном конвертере или дуговой печи, отправляют в сталеразливочный ковш с периклазосодержащей футеровкой и производят предварительное раскисление (см. таблицу), в результате чего формируются первые неметаллические включения. Затем сталеразливочный ковш подают на внепечную обработку стали (окончательное раскисление и легирование), в процессе которой образуются новые включения и трансформируются ранее образованные. Завершающая обработка кальцийсодержащими материалами модифицирует неметаллические включения перед разливкой стали.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На рис. 1 показано количество жидких и твердых продуктов раскисления в полупродукте в зависимости от концентрации алюминия ([Al]) в металле. Раскисление алюминием полупродукта, содержащего Si и Mn, приводит к формированию неметаллических включений на основе корунда. При [Al] < 0,007 % можно ожидать появления жидких продуктов раскисления. Их количество достигает максимума при [Al] = 0,003 %. При [Al] > 0,007 % начинают преобладать твердые продукты раскисления, количество которых достигает максимума при [Al] = 0,015÷0,020 %. Повышение [Al] до более высоких значений обеспечивает раскисленность расплава с получением в качестве продукта Al₂O₃.

Расчетный состав жидких продуктов раскисления в области их стабильности ([Al] < 0,007 %) показан на рис. 2. До введения Al включения представляют собой раствор на основе FeO, SiO₂ и MnO. По мере увеличения [Al] в системе происходит постепенное обогащение расплава оксидом алюминия. При [Al] < 0,003 % состав твердых продуктов раскисления находится в нестабильном состоянии и представляет собой смесь FeO, MnO и Al₂O₃ с постепенным увеличением доли последнего по мере роста [Al]. При [Al] > 0,007 % в области стабильности твердые неметаллические включения полностью представлены оксидом алюминия.

Из-за длительного контакта стали с футеровкой сталеразливочного ковша в процессе моделирования учитывали возможность их хи-

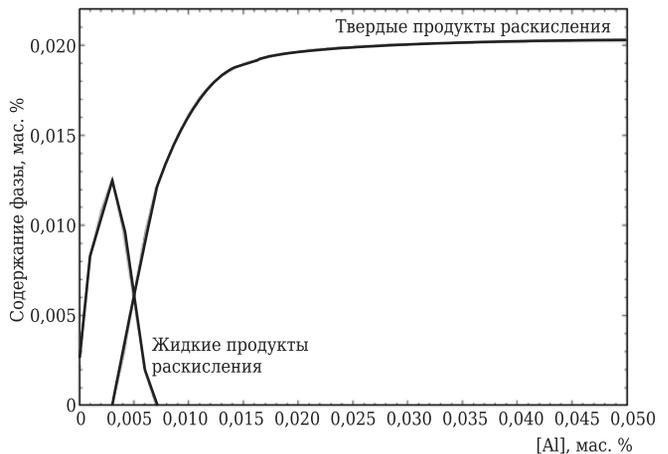


Рис. 1. Содержание жидких и твердых продуктов реакции раскисления в полупродукте в зависимости от [Al] в стали при 1600 °C

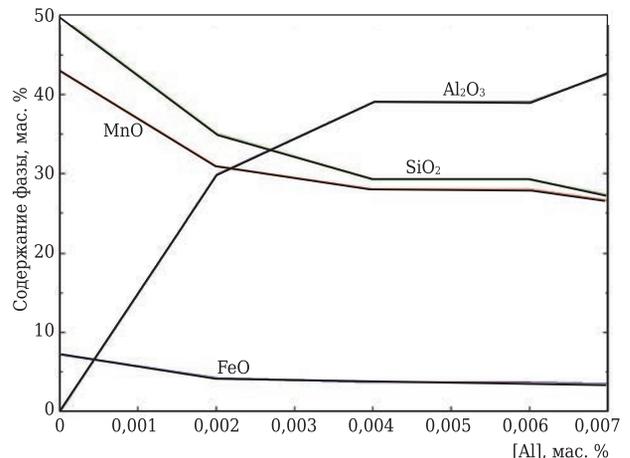


Рис. 2. Изменение состава жидких продуктов раскисления в зависимости от [Al] в стали при 1600 °C

мического взаимодействия. Оценивали взаимодействие с футеровкой на основе периклаза, принимая ее состав как 100 % MgO.

Расчет равновесия в системе с избытком MgO (рис. 3) показывает возможность полной трансформации включений корунда в алюмомагнезиальную шпинель. Максимальное количество включений при расчете прогнозируется при [Al] = 0,015÷0,020 % в металле. Следовательно, периклазовая футеровка сталеплавильного оборудования создает предпосылки появления в расплаве КАНВ на основе алюмомагнезиальной шпинели, существенно снижающих коррозионную стойкость готового проката [6]. Анализ состава шпинели показывает (рис. 4), что с увеличением [Al] до 0,010 мас. % происходит посте-

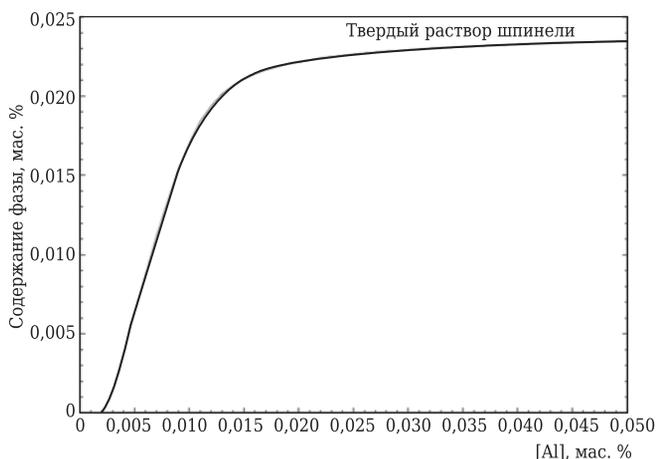


Рис. 3. Результаты взаимодействия Al_2O_3 с MgO футеровки в зависимости от $[Al]$ в стали при $1600\text{ }^\circ C$

пенное замещение ферритов магния $MgFe_2O_4$, характерных для расплава с ультранизким содержанием алюминия, на $MgAl_2O_4$ с различным распределением ионов в структуре*. При $[Al] > 0,010$ мас. % в стали можно ожидать формирование включений полностью на основе алюмомагнезиальной шпинели.

При производстве трубных марок стали используют микролегирующие добавки V , Nb и Ti , влияющие на структурообразование и дисперсионное упрочнение проката. Одновременно эти добавки могут участвовать в образовании неметаллических включений. Моделирование влияния микролегирования на состав продуктов раскисления и взаимодействие с футеровкой проводили с учетом одновременного введения добавок V , Nb и Ti до уровня марочного содержания (см. таблицу). Результаты расчетов показывают (рис. 5), что микролегирование приводит к внедрению в состав неметалличе-

* Расчет в FactSage выполнен в соответствии с моделью распределения энергии компонентов (Compound Energy Formalism [8]).

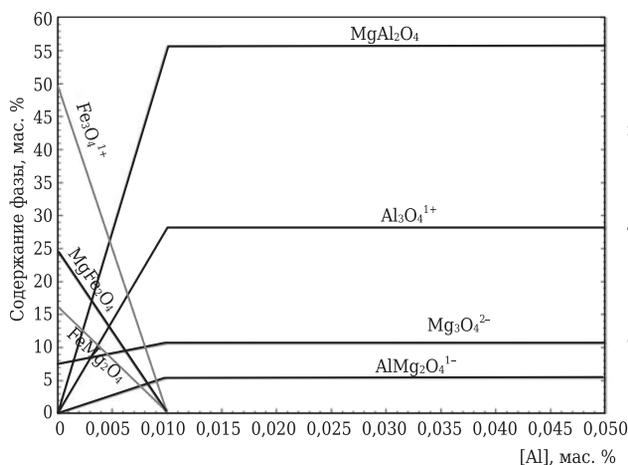


Рис. 4. Изменение состава шпинели в зависимости от $[Al]$ в стали при $1600\text{ }^\circ C$

ских включений на основе шпинели продуктов раскисления, полученных в результате взаимодействия с Ti . При этом следует отметить, что в расчетном составе неметаллической фазы значимые количества V и Nb не были обнаружены, что можно объяснить более высоким сродством Ti к кислороду, чем у двух других. Повышение содержания алюминия ($[Al] > 0,04\text{ }%$) практически не приводит к дальнейшему увеличению доли неметаллических включений. Расчеты показали увеличение доли $MgAl_2O_4$ от 82 до 95 % и снижение содержания $MgTi_2O_4$ от 18 до 5 % в растворе шпинели по мере увеличения $[Al]$ до 0,02 %, после чего наблюдается выход на практически стабильный уровень содержания алюмомагнезиальной шпинели (96–98 %).

Обработка стали кальцийсодержащими материалами в завершение внепечной обработки традиционно направлена на изменение морфологии неметаллических включений для получения жидких продуктов реакций, а также частичную десульфурацию стали. В затвердевшем металле такие включения имеют глобулярную форму, что более благоприятно сказывается на механических свойствах конечной продукции по сравнению с твердыми недеформируемыми или хрупкими включениями, дробящимися в процессе обработки металла давлением. В низколегированной трубной стали недеформируемыми включениями могут быть продукты раскисления алюминием — Al_2O_3 , а также $MgAl_2O_4$. Кроме того, жидкие неметаллические включения лучше укрупняются за счет коалесценции и легче удаляются, чем кластеры твердых частиц Al_2O_3 .

Расчеты модифицирования для различных значений $[Al]$ в стали показывают (рис. 6), что в стали модельного состава при модифицировании кальцием происходит трансформация твердых титаносодержащих алюминатов со структурой шпинели в жидкие включения. Следует отметить, что полная трансформация твердых титаносодержащих шпинелей происходит при достаточно высоком содержании кальция в стали. Так, при $[Al]$ на уровне 0,010 % для получе-

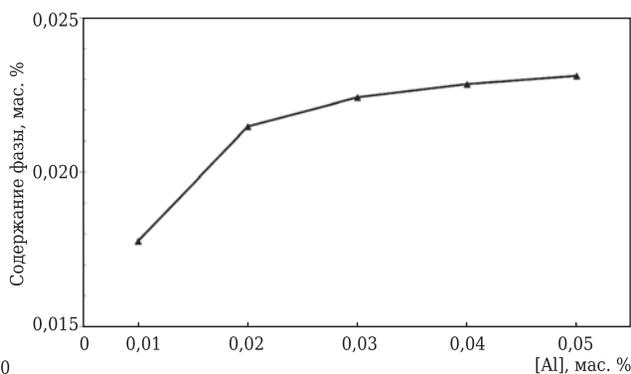


Рис. 5. Изменение количества продукта раскисления после введения легирующих элементов V , Nb и Ti в зависимости от $[Al]$ в стали при $1600\text{ }^\circ C$

ния полностью жидких включений необходимо обеспечить [Ca] на уровне 46 ppm (см. рис. 6, а). При этом увеличение [Al] до 0,05 % приводит к росту расчетного содержания кальция, необходимого для перевода всех твердых включений в жидкие, до 60 ppm (см. рис. 6, б).

Характер изменения состава жидких включений в зависимости от количества кальция при модифицировании показан на рис. 7. Если содержание MgO существенно уменьшается при повышении [Ca] до 50 ppm (с 37 до 23 %), то на количество Al₂O₃ и оксидов титана [Ca] влияет менее значимо. При увеличении [Ca] в металле до 5 ppm изменение состава включений происходит с интенсивным замещением компонентов шпинели на CaO. Дальнейшее увеличение [Ca] приводит к закономерному росту доли CaO в основном за счет замещения MgO.

Известно, что образование неметаллических включений происходит в результате химического связывания сверхравновесного кислорода, а также в процессе затвердевания стали в результате снижения растворимости различных химических элементов в металлическом расплаве. По классификации В. И. Явойского и сотрудников [9], ко второй группе могут быть отнесены так называемые вторичные (формируются при охлаждении до температуры ликвидуса), третичные (кристаллизационные, формирующиеся при охлаждении до температуры затвердевания стали) и четвертичные (послекристаллизационные, формирующиеся при охлаждении до комнатной температуры) неметаллические включения. В этой связи в дополнение к термодинамическому анализу образования и трансформации продуктов раскисления в процессе обработки стали провели моделирование процессов, протекающих при затвердевании стали. При этом рассматривали две группы низколегированной стали с содержанием серы 30 и 3 ppm. Состав стали для моделирования затвердевания, мас. %: С 0,13, Si 0,23, Mn 0,63, Ni 0,14, S 0,0003 или 0,0030, P 0,007, Cr 0,56, V 0,047, Ti 0,025, Nb 0,005, O 0,01, Al 0,03, Cu 0,17. Полученные результаты (рис. 8) показывают закономерное выделение новых твердых неметаллических фаз по мере снижения температуры от 1550 °С до температуры ликвидуса и ниже.

Первоначально происходит увеличение количества включений на основе магнезиальной шпинели. При этом изменение растворимости компонентов расплава, происходящее между линиями ликвидуса и солидуса, приводит к резкому уменьшению количества стабильных жидких включений и росту массы твердых включений, представленных алюмомагнезиальной шпинелью (рис. 9, а) и соединением 3CaO·MgO·2Al₂O₃ (см. рис. 8). Одновременно с этим происходит выделение сульфидов в виде CaS. Жидкие продукты реакции (рис. 9, б) представляют собой раствор на основе CaO и Al₂O₃ достаточно посто-

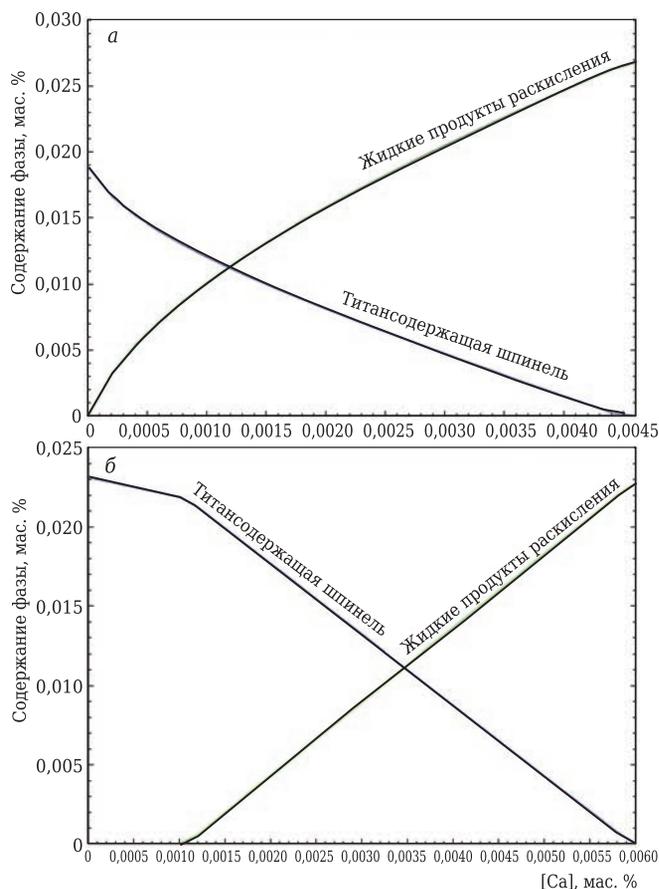


Рис. 6. Результаты модифицирования кальцием продуктов раскисления при [Al] в стали 0,01 % (а) и 0,05 % (б) и температуре 1600 °С

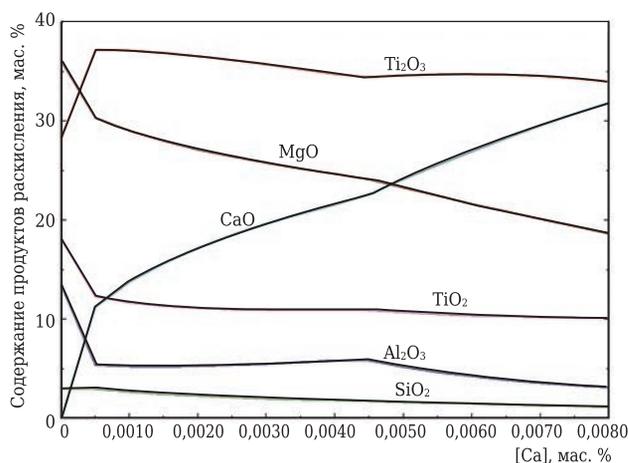


Рис. 7. Изменение состава жидких продуктов раскисления после модифицирования кальцием при [Al] в стали 0,05 % и температуре 1600 °С

янного состава, за исключением интервала затвердевания стали, в котором они резко теряют стабильность с выделением их компонентов в виде твердых соединений: алюмомагнезиальной шпинели и 3CaO·MgO·2Al₂O₃. Отсутствие в продуктах реакции соединений титана связано с особенностями методики проведения расчета затвердевания, в результате чего при заданных

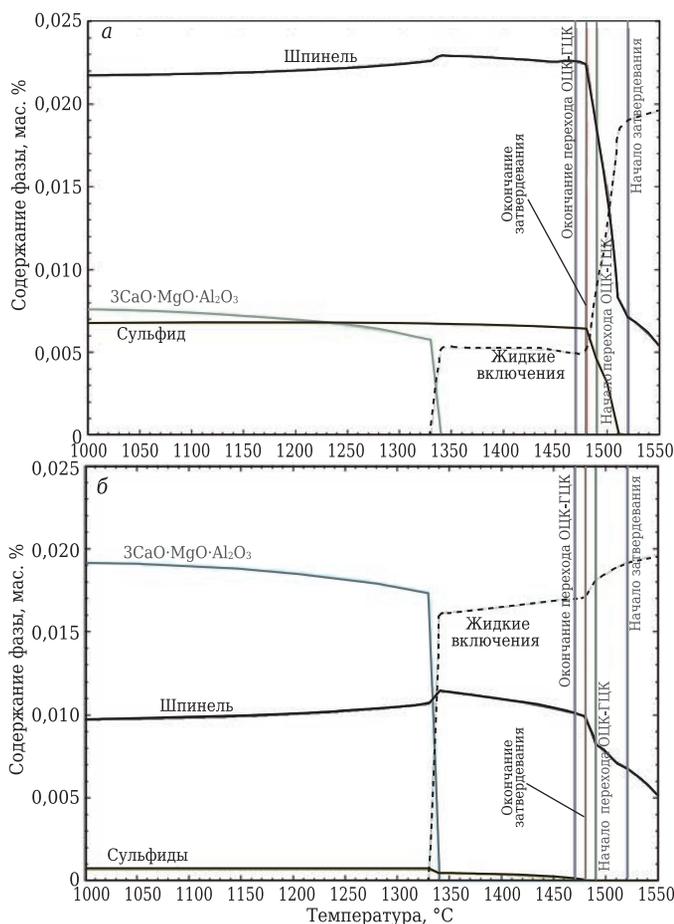


Рис. 8. Продукты реакций в процессе затвердевания стали с 30 ppm S (а) и 3 ppm S (б)

условиях более стабильными оказались соединения с кальцием без оксидов титана.

При рассмотрении полученных результатов обращает на себя внимание почти 7-кратное уменьшение массового содержания сульфида кальция при снижении содержания серы от 30 до 3 ppm до начала обработки кальцийсодержащими материалами (см. рис. 8). Кроме того, низкое содержание серы благодаря присутствию в металлическом расплаве большего количества не вступившего во взаимодействие с серой кальция ведет к количественному преобладанию жидких включений над шпинельными, что должно благоприятно сказываться на их морфологии в затвердевшем металле — получении глобулярных включений.

Результаты термодинамического моделирования образования и трансформации неметаллических включений при производстве низколегированных трубных сталей позволяют заключить:

- присутствие алюминия в жидкой стали существенно влияет на состав и массу образующихся неметаллических включений. Образование твердых продуктов раскисления при 1600 °C и содержания кислорода в стали на уровне 100 ppm начинается уже при [Al] = 0,0030 % и

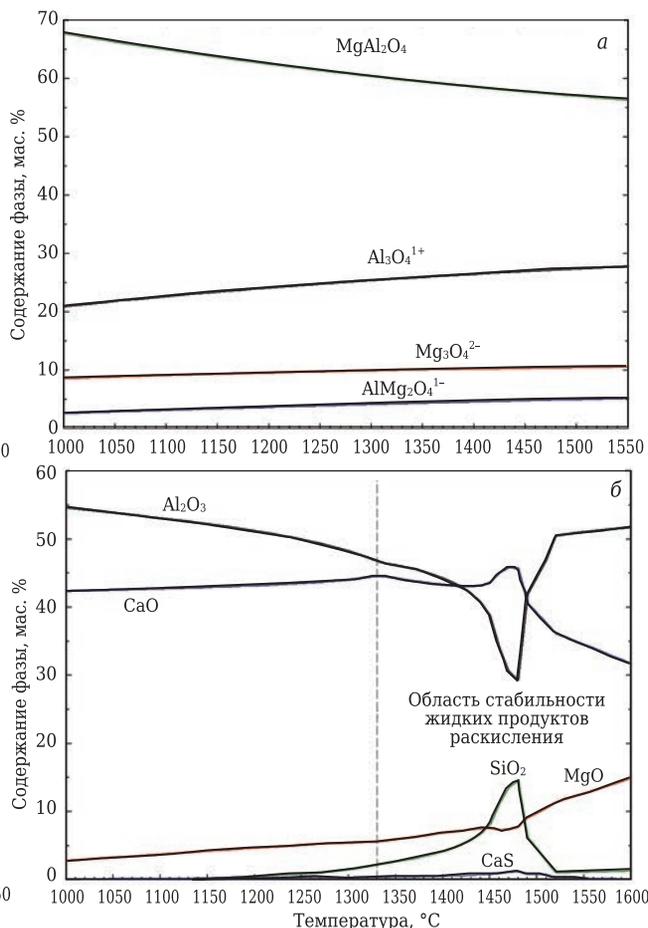


Рис. 9. Изменение состава твердого раствора шпинели (а) и жидких продуктов реакций (б), образующихся в процессе затвердевания стали с 30 ppm S

выходит на максимальные значения при [Al] = 0,015÷0,020 % в расплаве. Основой неметаллических включений является Al_2O_3 ;

- взаимодействие расплава с магниезиальной футеровкой сталеразливочного и промежуточного ковшей может приводить к образованию неметаллических включений на основе алюмомагнезиальной шпинели;

- определено участие Ti в модифицировании включений алюмомагнезиальной шпинели при [Al] не более 0,02 %. Повышение [Al] > 0,02 % приводит к резкому увеличению доли $MgAl_2O_4$ в составе включений и уменьшению доли $MgTi_2O_4$;
- обработка стали кальцийсодержащими материалами на заключительном этапе внепечной обработки позволяет трансформировать твердые шпинельные включения в жидкие при повышенном расходе кальция;

- установлено влияние содержания серы в обрабатываемом металле на химический и фазовый составы включений, образующихся в процессе затвердевания металлического расплава.

Рекомендуется:

- для снижения количества КАНВ производить раскисление стали при пониженном содержании Al ($\leq 0,01$ %);

– при выплавке стали с повышенным содержанием Al применять модифицирование неметаллических включений кальцием для получения максимально большого объема жидких включений и их последующего удаления;

– использовать в шихте на выплавку материалы с пониженным содержанием серы для снижения количества сульфидов кальция и магнезиальной шпинели, формирующихся в процессе затвердевания стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическое моделирование процесса формирования неметаллических включений

Библиографический список

1. **Зайцев, А. И.** Новые типы неблагоприятных неметаллических включений на основе $MgO-Al_2O_3$ и металлургические факторы, определяющие их содержание в металле. Часть 1 / А. И. Зайцев, И. Г. Родионова, Г. В. Семернин [и др.] // *Металлург.* — 2011. — № 2. — С. 50–55.
2. **Григорович, К. В.** Влияние технологии раскисления трубных сталей на состав и количество неметаллических включений / К. В. Григорович, Т. В. Шibaева, А. М. Арсенкин // *Металлы.* — 2011. — № 5. — С. 164–170.
3. **Родионова, И. Г.** О роли неметаллических включений в ускорении процессов локальной коррозии нефтепромысловых трубопроводов из углеродистых и низколегированных сталей / И. Г. Родионова, О. Н. Бакланова, А. И. Зайцев // *Металлы.* — № 5. — 2004. — С. 13–18.
4. **Пышминцев, И. Ю.** Влияние неметаллических включений на стойкость нефтепромысловых трубопроводов к локальной коррозии / И. Ю. Пышминцев, И. В. Костицына, Д. А. Мананников [и др.] // *Черная металлургия.* — 2010. — № 1. — С. 55–60.
5. **Mantovani, M. C.** Interaction between molten steel and MgO-based tundish lining: a potential source of non-

при производстве низколегированных малоуглеродистых сталей позволило подтвердить возможность образования неметаллических включений на основе магнезиальной шпинели при взаимодействии расплава с периклазовой футеровкой сталеплавильного оборудования. Определены условия обработки стали кальцием на заключительном этапе внепечной обработки, которые позволяют трансформировать твердые шпинельные включения в жидкие. Установлены закономерности влияния содержания серы в обрабатываемом металле на содержание различных форм включений, образующихся в процессе затвердевания металлического расплава.

metallic inclusions / M. C. Mantovani, L. Z. Moraes, E. F. Jr. Cabral [et al.] // *Unitecr* 2011. — 31-E-5.

6. **Зайцев, А. И.** Комплексные неметаллические включения и свойства стали / А. И. Зайцев, В. С. Крапошин, И. Г. Родионова [и др.]. — М. : Металлургиздат, 2015. — 79 с.

7. **Jung, I.-H.** Overview of the applications of thermodynamic databases to steelmaking processes / I.-H. Jung // *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* — 2010. — Vol. 34. — P. 332–362.

8. **Cacciamani, G.** An introduction to the calphad method and the compound energy formalism / G. Cacciamani // *Technology in Metallurgy, Materials and Mining.* Jan./ Mar. 2016. — Vol. 13, № 1. — P. 16–24.

9. **Явойский, В. И.** Рафинирование и кристаллизация стали. Ч. I / В. И. Явойский, С. А. Близунов, Л. С. Горохов, А. Ф. Вишкарёв. — М. : Наука, 1974. — С. 1–15. ■

Получено 17.10.17

© И. В. Кушнёров, Г. В. Серов, С. М. Тихонов, Д. В. Кузнецов, Л. М. Аксельрод, 2017 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

2-я Глобальная конференция и выставка Cemprocess
Оптимизация в цементной промышленности

global PROCESS OPTIMISATION
IN CEMENT MANUFACTURE
cemprocess
CONFERENCE & EXHIBITION

23–24 мая 2018 г.

Лондон, Великобритания



www.globalcement.com