

Teoretična analiza procesov pri vpihovanju CaSi v ponev - I. del

UDK: 669.182.71 : 669.891
ASM/SLA: D8p

Vasilij Prešern

Prikazane so reakcije v sistemu jeklo-žlindra-vključek-CaSi pri vpihovanju drobnnozrnatega CaSi v tekoče jeklo v ponvi. S pomočjo termodinamičnih zakonitosti so obravnavane reakcije razžveplanja in dezoksidacije.

Pojasnili smo način nastajanja sulfidnih vključkov v jeklu po vpihovanju CaSi in razporeditev vključkov v kontinuirno odliti gredici.

Teoretične analize so aplicirane na rezultate industrijskih poskusov in dajejo osnovo za boljše razumevanje opisanih procesov.

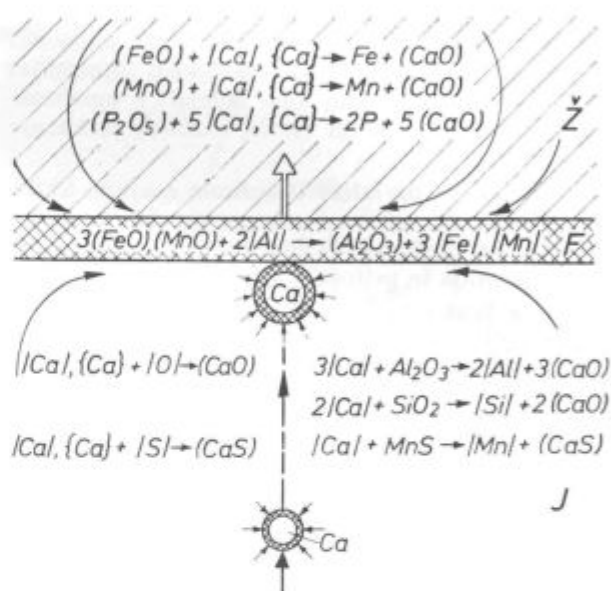
1. UVOD

Postopek vpihovanja drobnnozrnatega CaSi v jeklo predstavlja danes enega najbolj uspešnih postopkov izvenpečne rafinacije jekla. O prednostih takega postopka rafinacije jekla poročajo številne publikacije^{1, 2, 3, 4, 5}, naši poskusi v SŽ-Železarni Štore, SŽ-Železarni Jesenice in Železarni Sisak^{6, 7, 8, 9} pa so potrdili literaturne podatke in dali nekatere konkretne tehnološke parametre.

Pri tem postopku potekajo istočasno številne reakcije, katerih potek je lahko popolnoma neodvisen, lahko pa bistveno pogojen z ostalimi reakcijami. Zato želimo teoretično pojasniti nekatere reakcije, ki nastanejo ob vpihovanju CaSi v jeklo, in tak sistem aplicirati v industrijsko prakso, kar naj bi potrdilo pravilnost teoretičnih predpostavk. Danes si še vedno ne znamo povsem razlagati, kaj vse se pravzaprav dogaja v sistemu jeklo-žlindra-vključek-vpihani CaSi, in dobljeni rezultati večkrat močno odstopajo od pričakovanih. Zato menimo, da bo teoretična študija tega problema vsaj delno osvetlila številne neznanke, ki še spremljajo proces vpihovanja CaSi v jeklo.

2. SHEMA REAKCIJ

Reakcije, ki nastopajo pri postopku vpihovanja CaSi v jeklo, lahko razdelimo v več skupin. Shema sistema možnih reakcij prikazuje slika 1. V nadaljevanju si podrobneje oglejmo nekatere reakcije.



MI/V-81/882/1-6

Slika 1

Shema možnih reakcij v sistemu jeklo-žlindra-vključek-vpihani CaSi

Fig. 1

Scheme of possible reactions in the steel-slag-inclusion-injected CaSi system

3. RAZŽVEPLANJE IN DEZOKSIDACIJA

Ko vpihamo CaSi z nosilnim plinom argonom v jeklo, se del kalcija hipoma upari in se dviguje v jeklu nato kot plinski mehurček, del kalcija pa se topi v jeklu¹⁰ (max. 0,032 %). Parcialni tlak kalcija pri 1873 K (1600° C) je 1,86 bara (lit. 10):

$$\ln p_{Ca} = 17,111 - \frac{18482}{T} \quad (p \text{ v torr, } T \text{ v K})$$

Znano je, da ima kalcij bistveno večjo afinitev do žvepla in do kisika od večine elementov, ki so običajno v jeklu. Zato mora biti jeklo pred pričetkom vpihovanja CaSi dobro pomirjeno. Razdelitev žvepla ob ravnotežju med žlindro in jeklom običajno zapišemo z izrazom:

$$(O^{2-}) + [S] = (S^{2-}) + [O] \quad (1)$$

$$K = \frac{a_{(S^{2-})}}{a_{(O^{2-})}} \cdot \frac{a_{[O]}}{a_{[S]}} = \frac{\gamma_{(S^{2-})}(\% S)}{a_{(O^{2-})}} \cdot \frac{a_{[O]}}{f_{[S]} \cdot \% S} \quad (2)$$

$$L = \frac{(\% S)}{(\% S)} = K \cdot \frac{a_{(O_2)}}{\gamma_{(S_2)}} \cdot \frac{f_{S/}}{a_{O/}} = C'_S \cdot \frac{f_{S/}}{a_{O/}} \quad (3)$$

Razvidno je, da je za povečanje razžveplanja potrebna majhna aktivnost kisika v jeklu. Če je pred vpihovanjem vsebnost kisika odvisna od aluminija v jeklu, upoštevamo odvisnost:

$$2 /Al/ + 3 /O/ = (Al_2O_3) \quad (4)$$

in

$$a_{O/} = K_{Al} \cdot \left[\frac{a_{(Al_2O_3)}}{a_{Al}^2} \right]^{1/3} \quad (5)$$

$$\lg K_{O}^{Al} = \frac{64090}{T} - 20,40 \quad (\text{lit. 11}) \quad (6)$$

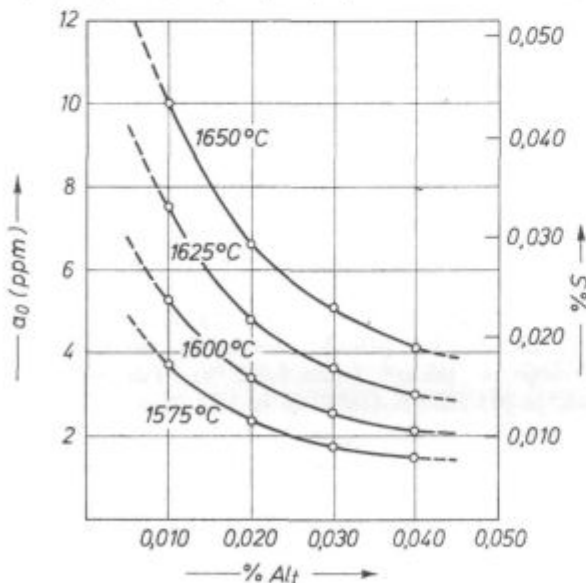
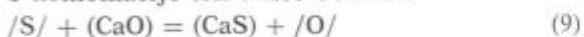
Pomembna je odvisnost ravnotežne vsebnosti žvepla od aktivnosti kisika (vsebnosti aluminija) in temperature. Izračun smo izdelali z upoštevanjem enačb /2/, /5/ in /6/ in rezultat prikazuje slika 2.

Razvidno je, da lahko dosežemo majhno aktivnost kisika, ki je osnovni pogoj, da je lahko majhna tudi vsebnost žvepla, le ob zadostni vsebnosti aluminija in primerni temperaturi.

Da bi lahko zasledovali obnašanje kalcija in njegov vpliv na reakcijo v jeklu, je potrebno poznati odvisnost med kalcijem, kisikom in žveplom. Če privzamemo, da igra pomembno vlogo pri teh reakcijah le kalcij, raztopljen v jeklu, moramo upoštevati enačbi:



S kombinacijo teh enačb dobimo:



MI/V-81/892/2-19

Slika 2

Ravnotežje v sistemu kisik (aluminij)-žveplo-temperatura

Fig. 2

Equilibrium in the oxygen (aluminium)-sulphur-temperature system

in ravnotežna konstanta te reakcije je:

$$K_O^S = \frac{a_{O/} \cdot a_{(CaS)}}{a_{S/} \cdot a_{(CaO)}} = \frac{(\% O) \cdot f_{O/} \cdot a_{(CaS)}}{(\% S) \cdot f_{S/} \cdot a_{(CaO)}} \quad (10)$$

$$\lg K_O^S = -\frac{5521}{T} + 1,50 \quad (\text{lit. 11}) \quad (11)$$

Z upoštevanjem Wagnerjeve enačbe

$$\lg f_O^x \sum = \sum_{i=1}^n e_i^O \cdot X_i \quad (12)$$

pa sledi:

$$\lg \frac{(\% O)}{(\% S)} = \lg K - \lg \frac{a_{CaO}}{a_{CaS}} - \lg \frac{f_O}{f_S} \quad (13)$$

kjer je (lit. 12):

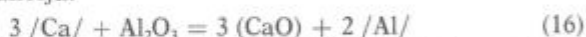
$$\lg f_O = -271 / \% Ca/ - 0,20 / \% O/ - 0,13 / \% S/ - 1,0 / \% Al/ - 0,03 / \% Mn/ \quad (14)$$

$$\lg f_S = -100 / \% Ca/ - 0,12 / \% O/ - 0,037 / \% S/ - 0,025 / \% Mn/ \quad (15)$$

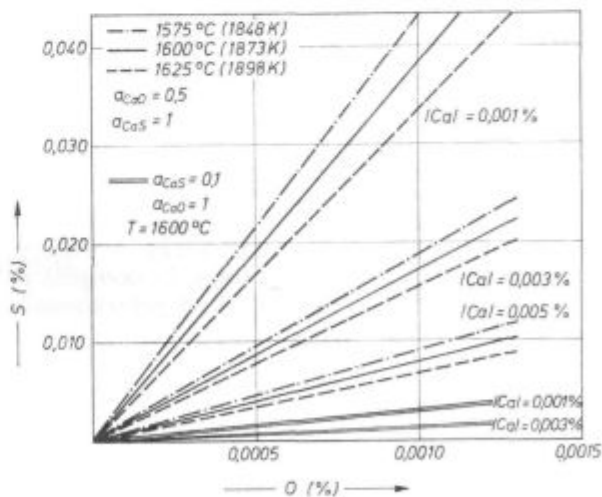
Na sliki 3 smo prikazali ravnotežno stanje z upoštevanjem enačb (11), (13), (14) in (15), pri čemer smo poleg vsebnosti kisika spreminjali temperaturo in aktivnost CaS. Da bi lahko pojasnili vpliv aktivnosti CaS in CaO na potek reakcij, s tem pa tudi na sestavo vključkov, si v nadaljevanju ogledimo krajše razmišljanje ob tem problemu.

4. TVORBA SULFIDOV

V jeklu, pomirjenem z aluminijem, poteka pri vpihovanju CaSi poleg reakcij (7) in (8) predvsem reakcija:



CaO, ki se tvori po enačbi (16), je prisoten v obliki lahko taljivega CaO-Al₂O₃ in aktivnost tega CaO je od 0,1 do 1. Ker pa obravnavamo istočasno tako



MI/V-81/892/3-20

Slika 3

Ravnotežje v sistemu kisik-žveplo-kalcij-temperatura

Fig. 3

Equilibrium in the oxygen-sulphur-calcium-temperature system

Tabela 1: Mehanizem tvorbe sulfidnih vključkov v tekočem jeklu in ob strjevanju

Količina topnega kalcija	Tekoče jeklo	Med strjevanjem
Majhna (< 1 ppm)	$a_{CaS} < 1$ CaO-Al ₂ O ₃ -CaS monofazni	Ca + S → CaS v CaO-Al ₂ O ₃ -CaS Preostali S → MnS ali je raztopljen v železu
Srednja (nekaj ppm)	$a_{CaS} = 1$ CaO-Al ₂ O ₃ -CaS + Cas dvofazni	Ca + S → CaS (se naloži na vključek CaO-Al ₂ O ₃ ali se izloči samostojno)
Velika (več 10 ppm)	$a_{CaS} = 1$ CaO-(Al ₂ O ₃)-CaS + Cas dvofazni	Ca + S → CaS (samostojno izločenje)

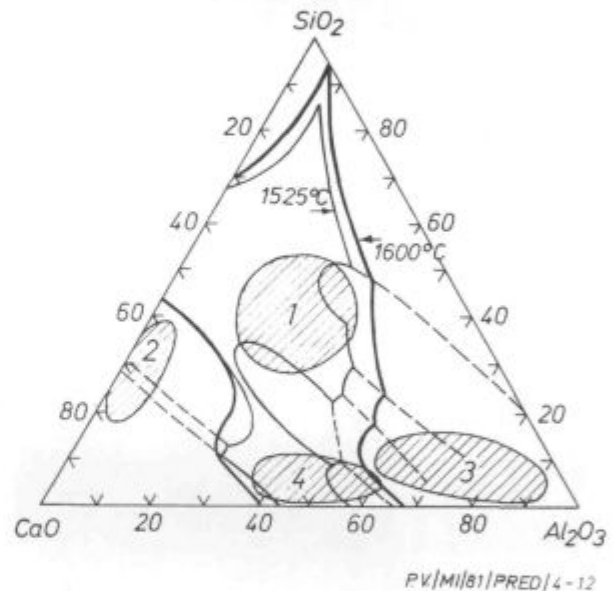
MI/V-81/892/5 -7

reakcijo razžveplanja kot dezoksidacije, lahko priznamemo, da je aktivnost CaO enaka 0,5. Razžveplanje poteka v prisotnosti kalcija po enačbi (7). Do kod poteka reakcija, pa je odvisno od vsebnosti kalcija in aktivnosti CaS (slika 3). Aktivnost CaS je odvisna od različnih pogojev in mehanizem tvorbe sulfidnih vključkov v tekočem jeklu in ob strjevanju prikazuje tabela 1.

Na primer, če imamo nad jeklom prisotno veliko žlindre, sestave CaO-Al₂O₃, bo ta žindra absorbirala CaS in aktivnost CaS bo zato majhna in reakcija razžveplanja bo potekala tudi pri manjših vsebnostih kalcija, medtem ko pa je v primeru, če ni prisotne primerne žlindre, ki bi absorbirala CaS, aktivnost CaS enaka 1 in razžveplanje poteka le pri večji vsebnosti kalcija. Če ni žlindre CaO-Al₂O₃, ampak le vključki, sestave CaO-Al₂O₃, lahko taki vključki absorbirajo majhne količine CaS, toda večje količine CaS bodo prisotne v CaO-Al₂O₃ kot heterogene faze. Kot možno lahko priznamemo naslednjo razlago: vemo, da je topnost žvepla v jeklu neznatna, vendar je ob prisotnosti mangana cca 1 % možna topnost do 30 ppm. Če je v jeklu le malo kalcija, se bo tvoril CaS, preostalo žveplo pa bo v ravnotežju z manganom. Če poteka razžveplanje ob aktivnosti CaS manj kot ena in ob majhni vsebnosti kalcija, bo prišlo do tvorbe CaS, ki se izloča kot čisti CaS ali pa kot heterogena faza, oziroma okoli vključkov CaO-Al₂O₃. Preostalo žveplo se bo izločilo kot MnS, del pa bo lahko raztopljen v železu. Pri nekoliko večji vsebnosti kalcija (do 10 ppm) se pri strjevanju izloča CaS, ki se nalaga k CaO-Al₂O₃, ali pa se izloča samostojno kot CaS.

Kot smo že ugotovili, mora biti jeklo predhodno dobro dezoksidirano z aluminijem, da zagotovimo čim boljši učinek kalcija. Čeprav lahko dobimo z vpihovanjem CaSi tudi modificirane vključke v jeklih, pomirjenih s Si in Mn, je mnogo večji učinek razžveplanja pri predhodno pomirjenih jeklih z aluminijem.

Na sliki 4 so prikazane tipične sestave vključkov pri različni dezoksidaciji in vpihovanju CaSi¹³.

Slika 4
Sestava vključkov po vpihovanju CaSiFig. 4
Composition of inclusions after the injected CaSi

Razvidno je, da gre za štiri vrste različnih vključkov, ki so podrobneje opisani v tabeli 2.

Največkrat so najbolj zaželeni vključki iz področja 4. Z doseganjem sestave vključkov v področju 4 preprečimo tudi mašenje izlivkov zaradi tvorbe grozdov Al₂O₃ vključkov. Paziti pa je potrebno, da v jeklih z nižjo vsebnostjo aluminija ne vpihamo preveč kalcija, kajti lahko se tvorijo vključki Ca₂SiO₄ z visokim tališčem in pride do zamašitve izlivkov.

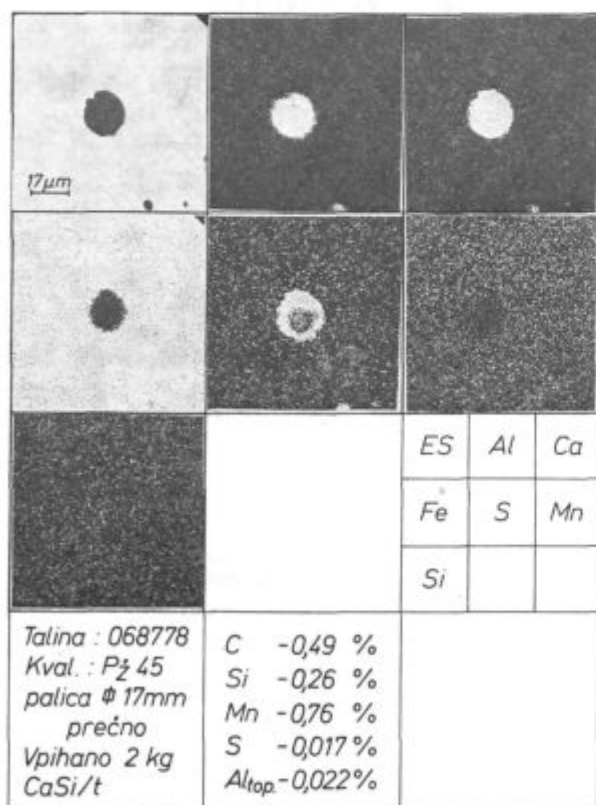
Pri naših dosedanjih poskusih smo imeli jeklo pomirjeno z aluminijem in smo že dokazali, da pride z vpihovanjem CaSi do tvorbe vključkov, tipa CaO-Al₂O₃ s CaS kožico (sl. 5).

Ti vključki so v področju 4 in so neplastični, kar pomeni, da se med predelavo drobijo, kar smo z našimi raziskavami že dokazali.

Tabela 2: Vpliv vsebnosti aluminija in količine vpihanega CaSi na vrsto vključkov

Al _{tot} %	CaSi kg/t	Vrsta vključka
< 0,005	< 1	Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ -MnO kompleksni oksidni vključki z MnS. Oksidi in sulfidi so zelo plastični. Območje taljenja: 1400—1500° C (področje 1 na sliki)
< 0,005	> 1	Ca ₂ SiO ₄ — kompleksni oksidni vključki z majhnimi količinami Al ₂ O ₃ . Prisotnost CaS. Neplastični vključki z območjem taljenja 1900 do 2100° C (področje 2 na sliki)
0,010	< 1	Al ₂ O ₃ -CaO-SiO ₂ — kompleksni oksidi, notranji del je največkrat Al ₂ O ₃ , lupina pa iz (Mn, Ca) S. Neplastični vključki z območjem taljenja 1600 do 2000° C (področje 3)
> 0,010	> 1	Al ₂ O ₃ -CaO kompleksni vključki, prisotnost CaS. Neplastični vključki. Območje taljenja 1350 do 1600° C. (področje 4)

MI/V-81/892/6 -14



Slika 5

Tipičen modificiran vključek po vpihovanju CaSi

Fig. 5

Typical modified inclusion after the injected CaSi

5. RAZPOREDITEV VKLJUČKOV V KONTINUIRNO ODLITI GREDICI

V jeklih, ki niso obdelana s kalcijem, so sulfidi prisotni kot MnS v meddendritnih conah. Ker se med strjevanjem mangan in žveplo koncentrirata v meddendritnih prostorih, se prične izločati manganov sulfid, ko je vsebnost obeh elementov tolikšna, da preseže topnostni produkt mangana in žvepla.

V primeru jekel, obdelanih s kalcijem, pa so ugotovili^{14,15}, da so prisotni globularni vključki tudi v dendritih. Delež sulfidov, ki so prisotni v dendritih, je ca 60 %. To dejstvo lahko razlagamo s tem, da so prisotni globularni raztaljeni vključki že v tekočem jeklu.

Zato je razporeditev vključkov v konti-gredici iz radikalne kontinuirne livne naprave odvisna že od vključkov, prisotnih v tekočem jeklu. Pokazalo se je, da je v zgornjem delu gredice precej več vključkov kot v spodnjem. Vzrok tega je, da je strnjena lupina preprečila izplavanje (izločanje) vključkov.

Vsebnost vključkov v tekočem jeziku, ki izplavajo po Stokesovem zakonu je prikazana z izrazom:

$$C_L = C_{LO} \exp -V_p \cdot t/H \tag{17}$$

kjer pomeni:

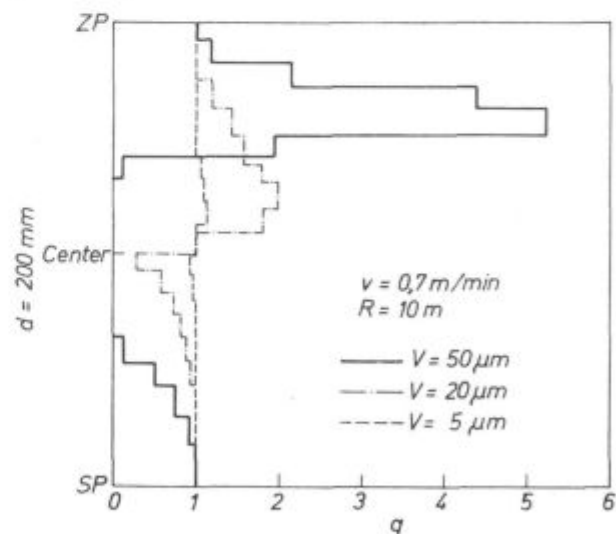
C_{LO} = vsebnost vključkov ob času t = 0

C_L = vsebnost vključkov ob času t

V_p = hitrost izloč. vključkov v stacionarni kopeli

H = globina v tekočem jeklu

t = čas



MI/V-81/892/6 -9

Slika 6

Teoretična razdelitev vključkov v kontinuirno odliti gredici (V = velikost vključka, v = hitrost litja, R = radij kontinuirne livne naprave)

Fig. 6

Theoretical distribution of inclusions in the continuously cast billet (V — inclusion size, v — casting rate, R — radius of continuous casting machine)

Z uporabo enačbe (17) v času $t = 5$ minut so izračunali¹¹ koncentracijo in razporeditev vključkov v konti gredicah iz radialnih konti-livnih naprav. Rezultat je prikazan na sliki 6.

Če je velikost vključkov manjša, se vključki razporejajo preko celega preseka in vrh se zniža. Pri velikosti vključkov $5 \mu\text{m}$ pravzaprav ni več izrazitega vrha. Pri dodatku dovolj kalcija v jeklu, pomirjenem z aluminijem, imamo že v jeklu tekoče vključke $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Zelo drobni oksidni vključki zato brez težav koagulirajo in izplavajo iz tekočega jekla. Zato so preostali vključki $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ v jeklu zelo drobni.

Tudi z našimi rezultati smo potrdili teoretične predpostavke. Podrobno smo analizirali razdelitev vključkov v treh talinah, obdelanih s CaSi. Rezultati so prikazani na sliki 7.

Razvidno je, da je najugodnejša razporeditev in najmanjše število vključkov pri talini 068778, v katero smo vpihali največ CaSi (2 kg CaSi/t). Očitno so v tej talini tudi najbolj drobni vključki, saj je analiza na REM pokazala, da vključki v talini 068778 niso večji od $5 \mu\text{m}$. Zato lahko trdimo, da se rezultati analize razporeditve vključkov praktično odlično ujemajo s teoretičnimi predpostavkami.

6. ZAKLJUČKI

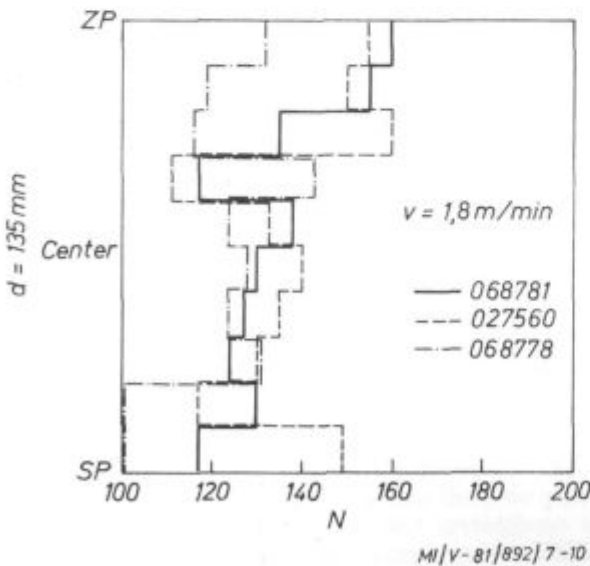
Poskušali smo teoretično pojasniti potek nekaterih reakcij v jeklu zaradi postopka vpihovanja drobnozrnatega CaSi. Opisali smo reakcijo razžveplanja in dezoksidacijo, nastajanje sulfidnih vključkov v jeklu in razporeditev vključkov v kontinuirno odliti gredici. Najvažnejši zaključki pri tem so:

- določena je termodinamična odvisnost med vsebnostmi žvepla, kalcija, kisika, aluminija in temperaturo,
- pojasnjen je vpliv aktivnosti CaO in CaS, oz. sestave žlindre na vrsto vključkov,
- prikazan je mehanizem tvorbe vključkov v odvisnosti od vsebnosti aluminija in količine vpihanega CaSi, oz. vsebnosti kalcija v jeklu,
- razložena je razporeditev vključkov po preseku kontinuirno odlite gredice na radialni kontinuirni livni napravi. Z aplikacijo lastnih rezultatov smo pritrldili teoretične predpostavke in ugotovili, da pride pri vpihovanju zadostne količine CaSi v jeklo, pomirjeno z aluminijem, do tvorbe lahko taljivih vključkov $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Ti vključki brez težav koagulirajo in izplavajo iz taline. Tudi preostali vključki $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ v jeklu so zelo drobni.

Dobljeni izsledki so del celotnega modela procesov pri vpihovanju CaSi v jeklo. Potrebna je še teoretična analiza nekaterih ostalih faz tega postopka in kot celota bo to predstavljalo kompleksen termodinamični model reakcij pri vpihovanju CaSi.

Literatura

1. Gammal El Tarek: »Einschlussmodifikation durch geeignete Entschwefelungs und Desoxidationsmittel« Radex-Rundschan (1981), Heft 1/2, s. 380—390.
2. Wada K. et al: »Investigation of desulphurization and deoxidation in injection metallurgy«. Scaninject II Lulea, Sweden (1980), june 12.—13., s. 21:1—21:15.
3. Gustafsson S.: »On the interaction between some strong deoxidizers, e.g. calcium and oxygen in liquid iron«. Scaninject II Lulea, Sweden (1980), june 12.—13., s. 23:1—23:19.
4. Abratis Horst und Langhammer Hans: »Behandlung von Stahlschmelzen in der Pfanne mit Feststoffen«. Radex-Rundschan (1981), Heft 1/2, s. 436—443.
5. Förster Eekhard et al: »Desoxidation und Entschwefelung durch Einblasen von Calciumverbindungen in Stahlschmelzen und ihre Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften an Grobblechen«. Stahl und Eisen (1974), Heft 11, s. 3—14.
6. Prešern Vasilij: »The influence of slag Composition on CaSi injection into the ladle«. Scaninject II Lulea, Sweden (1980), june 12.—13., s. 14:1—14:22.
7. Prešern Vasilij in sodelavci: »Kakovostne izboljšave neprekinjeno ulitih gredic in nekaterih jekel za preoblikovanje v hladnem z vpihovanjem CaSi«. XXVII. posvetovanje strokovnjakov črne in barvne metalurgije ter livarstva Slovenije, Portorož, 9.—10. oktobra, 1980.
8. Prešern Vasilij, Ferketič Vlado: »Pfannenbehandlung flüssigen Stahles durch Einblasen von CaSi«. XXXI. Berg und Hüttenmännischer Tag, 24. Juni bis 27. Juni 1980, Freiberg, DDR.
9. Prešern Vasilij, Deželak Tine: »Vpliv rafinacije v ponvi na potek strjevanja konti gredic dimenzije $140 \times 140 \text{ mm}$ «. Poročilo Met. inštituta, nal. 817, december 1980.
10. Knüppel H.: »Desoxydation und vakuumbehandlung von Stahlschmelzen«. Stahleisen M. B. H., Düsseldorf 1970.



Slika 7

Razdelitev vključkov v kontinuirno odlitih gredicah v SZ Zelezarni Jesenice (ZP-zgornja ploskev, SP-spodnja ploskev) Fig. 7

Distribution of inclusions in the continuously cast billets in Jesenice Ironworks (ZP — upper face, SP — lower face)

11. Kulikov I. S.: »Raskislenie metallov«. Izd. »Metallurgija«, Moskva (1975), s. 182.
12. Takamasa Ohno et al.: »A Discussion on the Mechanism of Sulphide Shape Control with Ca Addition«. 99th ISIJ Meeting, April 1980, Lecture No. s. 261.
13. Tähtinen K., R. Vainola: »Use of ladle injection treatment at a mini steel plant«. Steel 80's International Symposium on modern developments in steelmaking, Jamshedpur, India, 16.—18. february, 1981.
14. Narita K. et al: Tetsu to Hagane, 64 (1978), s. 118.
15. Ikeda T. et al: »Shape Control Mechanism of Nonmetallic Inclusions by Calcium Treatment«. The Sumitomo Search, No. 22, November 1979, s. 58—71.

ZUSAMMENFASSUNG

Ein Teil des Systemes der Reaktionen beim Einblasen von CaSi in den Stahl in der Pfanne wird beschrieben. Die wichtigsten Ergebnisse sind die Bestimmung der thermodynamischen Abhängigkeit zwischen dem Gehalt von Schwefel, Kalzium, Sauerstoff, Aluminium und der Temperatur, Einfluss der CaO und CaS Aktivität auf die Art und Zusammensetzung der Einschlüsse, Bildungs-

mechanismus der Einschlüsse und eine Klärung der Einschlussverteilung im Querschnitt des Stranggegossenen Knüpples. Die theoretische Erklärung der Prozesse ist mit den Ergebnissen einiger Industrierversuche verglichen worden und die Richtigkeit dieser Voraussetzung dadurch bestätigt worden.

SUMMARY

Some reactions occurring in injection of fine powdered CaSi into ladle are described. The most important conclusions are the determination of thermodynamic correlations between the sulphur, calcium, oxygen, and aluminium contents and the temperature, the influence of the CaO and CaS activities on the type and composition

of inclusions, the mechanism of the inclusion formation, and the explanation of the distribution of inclusions across the cross section of continuously cast billet. Theoretical explanations of processes were compared by the results of some industrial tests, and thus the validity of suppositions was determined or confirmed.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дана часть описания системы реакций при вдувании мелкозернистого CaSi в сталь. Самые важные заключения представляет определение термодинамической зависимости между содержанием серы, кальция, кислорода, алюминия и температуры, также влияния активности CaO и CaS на вид, отн. на состав включений. В работе также рассмотрен механизм образования включений и

пояснено размещение включений по сечению в непрерывно отлитых заготовках. Теоретическое объяснение процессов сравнено с некоторыми испытаниями установленными в промышленности. На этом основании определена, отн. подтверждена исправность описанных предположений.