

**Раздел 1. «Металлургия»**

МРНТИ 53.31.23

**А.Х. Нурумғалиев<sup>1</sup>, Е.Н. Махамбетов<sup>2</sup>, А.М. Әбдірашит<sup>1,2</sup>, Т.Р. Тушиев<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, Казахстан*<sup>2</sup>*Химико-металлургический институт Ж.Абишева, Караганда, Казахстан  
(e-mail.ru: [ttushiev@mail.ru](mailto:ttushiev@mail.ru))***Термодинамика комплексного раскисления стали новым сплавом  
алюмосиликомарганец**

В статье рассматривается вопрос использования нового комплексного сплава алюмосиликомарганца в качестве раскислителя. Значение параметра Вагнера взаимодействия стали - кремния, алюминия, марганца и концентрация в жидкости - были связаны с их активностью в металле. Определенный расход раскислителя - алюмосиликомарганца на тонну жидкой стали для повышения остаточного содержания кислорода в металле. Установлены возможные генераторы неметаллических включений. В результате расчета расхода элементов непосредственно на раскисление стали было определено, что для снижения содержания кислорода в стали с  $[0,2]_{исх}$  до  $[0,016]$  общий расход сплава составляет от 0,6 до 2,25 кг/т. (в зависимости от содержания элементов раскислителя в нового комплексного сплава АМС).

*Ключевые слова:* алюмосиликомарганец, раскисление стали, параметр взаимодействия, неметаллические включения

*Введение*

Технология раскисления стали во многом определяет ее качество, эксплуатационные характеристики, зависящие не только от остаточной концентрации кислорода, но и от природы, количества, размеров и характера распределения в металлической матрице неметаллических включений. Проблема оксидных неметаллических включений и рациональной организации процесса раскисления стали остаётся по-прежнему одной из важнейших в металлургии. Поэтому одним из перспективных путей получения стали с пониженным содержанием неметаллических включений (НВ) является использование технологии комплексного раскисления. Идея комплексного раскисления стали состоит в том, что продукты раскисления стали получают в жидком виде за счет того, что оксиды раскислителей образуют более легкоплавкую фазу, и НВ как продукты раскисления легче укрупняются и удаляются из жидкого металла. На практике сталеварения широко применяют комплексные раскислители, представляющие собой сплавы двух или нескольких компонентов (силикокальций, силикомарганец, сплавы кремния, марганца и др.).

Преимущества, связанные с применением комплексных раскислителей, обусловлены двумя обстоятельствами: существенным улучшением термодинамических условий зарождения, укрупнения и удаления неметаллических включений. Например, при 1600 °С в жидком железе с 0,2% Si находится в равновесии 0,012% растворенного кислорода. Вместе с тем при добавке 0,5% Mn к содержанию 0,2% Si соответствует более низкая равновесная концентрация кислорода: 0,008%. Таким образом, добавка марганца приводит к повышению раскислительной способности кремния. Марганец и кремний совместно повышают раскислительную способность алюминия. Рассматриваемый эффект увеличения раскислительной способности под влиянием второго компонента объясняется уменьшением термодинамической активности образующегося оксида в сложных продуктах при отдельном раскислении. Поэтому комплексный алюмосилико-марганцевый сплав (АМС), к настоящему времени мало опробован и изучен в качестве раскислителя при выплавке стали.

Кальций обладает высоким сродством к кислороду и сере, благоприятно влияет на морфологию, тип и распределение неметаллических включений (НВ). Однако небольшая плотность (1,54 г/см<sup>3</sup>) и низкая температура кипения, а также незначительная взаимная растворимость кальция и железа

## Раздел 1. «Металлургия»

затрудняют его использование в элементарном виде. В связи с этим кальций целесообразно применять в составе комплексных лигатур, в частности с кремнием и алюминием, ввиду значительного сродства к нему последних, благоприятного влияния их на растворимость кальция в жидком железе и сужения области не смешиваемости при высоких давлениях [1]. Поэтому комплексное раскисление стали новым сплавом алюмосиликомарганца рассматривается как более эффективное.

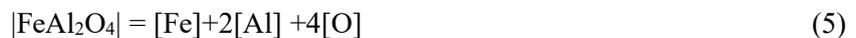
### Методы и исследовательская часть

Целью настоящих исследований является проведение термодинамического анализа процесса комплексного раскисления стали новым сплавом АМС при температуре 1600°С. Термодинамический анализ нового комплексного алюмосилико-марганцевого сплава с кальцием (АМС) в качестве раскислителя стали состоит в расчете равновесий процессов взаимодействия растворенного в металле кислорода с раскислителем с целью определения следующих параметров:

- природы и состав продуктов раскисления (неметаллических включений);
- остаточных концентраций кислорода и раскислителя в стали;
- рационального состава раскисляющих сплавов.

Для такого расчета необходимо иметь информацию об активностях компонентов металлических фаз, а также о зависимостях их от состава соответствующих фаз.

Реакции взаимодействия компонентов сплава АМС с растворенным в металле кислородом имеют следующий вид (1-11):



Сплав АМС содержит несколько примесных элементов. Чтобы учесть взаимное влияние компонентов раствора на их термодинамические характеристики, активности компонентов в металле рассчитывали с использованием параметров взаимодействия Вагнера ( $e_i^j$ ), численные значения которых приведены в таблице 1 [2].

Таблица 1. Параметр взаимодействия Вагнера ( $e_i^j$ )

Элементы i	Элементы j				
	Al	Si	Ca	Mn	O
Al	0,045	0,058	-0,052	0,0065	-1,62
Si	0,056	0,14	-0,67	0,03	-0,176

**Раздел 1. «Металлургия»**

Ca	0,072	-0,096	-0,07	0	-3,507
Mn	0,017	0,06	0	0	-0,072
O	-0,96	-0,1	-1,41	-0,021	-0,2

Для определения  $\lg a_{[i]}$  (активности) компонентов воспользовались формулами (12-16) и данными таблицы 1. Результаты расчетов указаны в таблице 2.

$$\lg a_{[O]} = \lg[O] + e_{[O]}^O[O] + e_{[O]}^{Si}[Si] + e_{[O]}^{Mn}[Mn] + e_{[O]}^{Ca}[Ca] + e_{[O]}^{Al}[Al], \quad (12)$$

$$\lg a_{[Mn]} = \lg[Mn] + e_{[Mn]}^O[O] + e_{[Mn]}^{Si}[Si] + e_{[Mn]}^{Mn}[Mn] + e_{[Mn]}^{Ca}[Ca] + e_{[Mn]}^{Al}[Al], \quad (13)$$

$$\lg a_{[Si]} = \lg[Si] + e_{[Si]}^O[O] + e_{[Si]}^{Si}[Si] + e_{[Si]}^{Mn}[Mn] + e_{[Si]}^{Ca}[Ca] + e_{[Si]}^{Al}[Al], \quad (14)$$

$$\lg a_{[Al]} = \lg[Al] + e_{[Al]}^O[O] + e_{[Al]}^{Si}[Si] + e_{[Al]}^{Mn}[Mn] + e_{[Al]}^{Ca}[Ca] + e_{[Al]}^{Al}[Al], \quad (15)$$

$$\lg a_{[Ca]} = \lg[Ca] + e_{[Ca]}^O[O] + e_{[Ca]}^{Si}[Si] + e_{[Ca]}^{Mn}[Mn] + e_{[Ca]}^{Ca}[Ca] + e_{[Ca]}^{Al}[Al]. \quad (16)$$

где  $[E]$  - концентрация компонента;  $e_i^j$  - параметры взаимодействия.

Таблица 2. Результаты расчётов активности компонентов ( $t = 1600^\circ\text{C}$ )

№ металла	$\lg a_{[O]}$	$\lg a_{[Si]}$	$\lg a_{[Al]}$	$\lg a_{[Ca]}$	$\lg a_{[Mn]}$
1	- 37,1068	2,4774	3,4520	-0,8594	2,9851
2	- 40,1673	3,8776	4,2829	-2,6147	4,0934
3	- 38,17847	2,9811	4,1448	-3,7500	4,4209

Для дальнейшего анализа процессов взаимодействия сплава АМС с кислородом, альтернативной оценки их участия в процессе раскисления необходимо установить связь между добавками кальция, кремния, алюминия и марганца в сталь, глубиной раскисления и фазовым составом образующихся неметаллических включений, т.е. построить так называемые таблицу расхода рафинирующих компонентов.

Связь между составом металла, составами равновесных с ним неметаллических фаз и составом сплава для раскисления может быть установлена при решении балансовых уравнений. Расчет проводили на 1 т исходного металла (до раскисления). При раскислении стали сплавом АМС жидкие неметаллические включения ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ) находятся с металлом в равновесии. Для составления балансовых уравнений, кроме этого, необходимо знать химический состав металла перед раскислением, состав металла после раскисления и состав неметаллических включений. В нашем случае принимаем что КАМС расходуется полностью только на раскисление стали, то есть позволяет снизить содержание кислорода от исходного  $[O]_{\text{исх}}$  содержание кислорода в стали до необходимого  $[O]$ . Равновесное содержание растворенного кислорода в стали при температуре  $1600^\circ\text{C}$  составляет около 0,2%. Для каждого из элементов рассматриваемого сплава АМС можно записать следующие балансовые уравнения для получения при раскислении оксидного расплава (формулы 17 и 18):

**Раздел 1. «Металлургия»**

$$\frac{1000[\text{Fe}]_{\text{исх}}}{100} = \frac{[\text{Fe}]}{100} y_1 + \frac{(\text{FeO}, \%) M_{\text{Fe}}}{100 M_{\text{FeO}}} y_2; \tag{17}$$

$$\frac{1000[\text{O}]_{\text{исх}}}{100} = \frac{[\text{O}]}{100} y_1 + \left( \frac{\frac{(\text{FeO}, \%) + 2(\text{SiO}_2, \%)}{M_{\text{FeO}} + M_{\text{SiO}_2}} + \frac{3(\text{Al}_2\text{O}_3, \%) + (\text{CaO}, \%) + (\text{MnO}, \%)}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3} + M_{\text{CaO}} + M_{\text{MnO}}} \right) \frac{M_{\text{O}}}{100} y_2 \tag{18}$$

где  $[\text{K}]_{\text{исх}}$  и  $[\text{K}]$  – концентрации компонентов в исходном и раскисленном металле, % масс.;  $(\text{K})$  – концентрации компонентов в оксидном расплаве, % масс.;  $y_1$  и  $y_2$  – количество металлической и оксидной фаз после раскисления, кг;  $M$  – молярные массы соединений и элементов.

Количество введенного в металл элемента (кремний, алюминий, кальций, марганец) расходуется непосредственно на связывание кислорода (раскисление). Расход элементов сплава КАМС необходимое для снижения содержания кислорода в стали до заданного рассчитывали по следующим формулам (19 - 23):

$$z_{\text{Si}}^{\text{P}} = \frac{(\text{SiO}_2, \%) M_{\text{Si}}}{100 M_{\text{SiO}_2}} y_2; \tag{19}$$

$$z_{\text{Al}}^{\text{P}} = \frac{2(\text{Al}_2\text{O}_3, \%) M_{\text{Al}}}{100 M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} y_2; \tag{20}$$

$$z_{\text{Ca}}^{\text{P}} = \frac{(\text{CaO}, \%) M_{\text{Ca}}}{100 M_{\text{CaO}}} y_2; \tag{21}$$

$$z_{\text{Mn}}^{\text{P}} = \frac{(\text{MnO}, \%) M_{\text{Mn}}}{100 M_{\text{MnO}}} y_2; \tag{22}$$

$$z_{\text{Fe}}^{\text{P}} = \frac{(\text{FeO}, \%) M_{\text{Fe}}}{100 M_{\text{FeO}}} y_2. \tag{23}$$

$z_i$  – расход элементов на раскисление 1000 кг исходного жидкого металла, кг.  $(\text{K})$  – концентрации компонентов в оксидном расплаве, % масс.

**Результаты и обсуждение**

В таблицах 3-5 представлены результаты расчетов расхода элементов на раскисление стали для различных конечных концентраций кислорода в стали.

Таблица 3. Расход элементов на раскисление 1 т жидкой стали сплавом АМС №1

Содержание кислорода в железе		Элементы раскислители					Сумма
$[\text{O}]_{\text{исх}}$	$[\text{O}]$	Mn	Si	Al	Ca	Fe	кг/т
0,200	0,150	0,114	0,336	0,127	0,072	0,038	0,687
0,200	0,120	0,182	0,538	0,203	0,115	0,060	1,098
0,200	0,100	0,227	0,672	0,254	0,144	0,075	1,373
0,200	0,050	0,341	1,007	0,380	0,216	0,113	2,057
0,200	0,016	0,418	1,235	0,466	0,265	0,138	2,523

**Раздел 1. «Металлургия»**

Таблица 4. Расход элементов на раскисление 1 т жидкой стали сплавом АМС №2

Содержание кислорода в железе		Элементы раскислители					Сумма
[O] <sub>исх</sub>	[O]	Mn	Si	Al	Ca	Fe	кг/т
0,200	0,150	0,101	0,300	0,113	0,064	0,034	0,612
0,200	0,120	0,162	0,480	0,181	0,103	0,054	0,98
0,200	0,100	0,203	0,600	0,226	0,129	0,067	1,225
0,200	0,050	0,304	0,899	0,339	0,193	0,101	1,836
0,200	0,016	0,373	1,103	0,416	0,237	0,123	2,252

Таблица 5. Расход элементов на раскисление 1 т жидкой стали сплавом АМС №3

Содержание кислорода в железе		Элементы раскислители					Сумма
[O] <sub>исх</sub>	[O]	Mn	Si	Al	Ca	Fe	кг/т
0,20	0,15	0,100	0,296	0,112	0,063	0,033	0,604
0,20	0,12	0,160	0,473	0,178	0,101	0,053	0,965
0,20	0,10	0,200	0,591	0,223	0,127	0,066	1,207
0,20	0,05	0,300	0,886	0,334	0,190	0,099	1,809
0,20	0,016	0,367	1,086	0,410	0,233	0,122	2,218

**Выводы**

Проведенный термодинамический анализ комплексного раскисления стали новым сплавом алюмосиликомарганца позволил установить активности элементов сплава в раскисляемой стали при температуре 1600°С. По полученным данным кальций является более активным элементом в стали. Присутствие таких элементов как марганец, кремний и алюминий повышают раскислительную способность сплава в целом. В ходе расчета расхода элементов непосредственно на раскисление стали было определено, что для снижения содержания кислорода в стали с [0,2]<sub>исх</sub> до [0,016] общий расход сплава составляет от 0,6 до 2,25 кг/т. (в зависимости от содержания элементов раскислителя в сплаве АМС).

**Список использованных литератур**

- 1 Габисиани А.Г., Маргиев Б.Г., Арсенишвили А.Ю. //Сталь. – 1976, № 10. - С. 897-899
- 2 Михайлов Г.Г., Леонович Б.И., Кузнецов Ю.С. Термодинамика металлургических процессов и систем. – Москва: МИСиС, 2009. - 520 с.
- 3 Карнаухов В.Н., Воронов Ю.И., Зайко В.П., Жучков В.И. Технология низкоуглеродистого феррохрома. – Екатеринбург: ИМет УрО РАН, 2001. - 482 с.

А.Х. Нурумғалиев, Е.Н. Махамбетов, А.М. Әбдірашит, Т.Р. Тушиев

**Болатты жаңа алюмосиликомарганец қорытпасымен кешенді оттегісіздендірудің термодинамикасы**

Мақалада алюмосиликомарганецтің жаңа кешенді қорытпасын тотықсыздандырғыш ретінде пайдалану мәселесі қарастырылады. Вагнер параметрінің мәні Болат - кремний, алюминий, марганец және сұйықтықтағы концентрация-олардың металдағы белсенділігімен байланысты болды. Металдағы оттегінің қалдық мөлшерін арттыру үшін сұйық болаттың тоннасына тотықсыздандырғыш - алюмосиликомарганецтің белгілі бір шығыны. Металл емес

**Раздел 1. «Металлургия»**

қосылыстардың мүмкін генераторлары орнатылған. Элементтердің шығынын Болаттың тотықсыздандырылуына тікелей есептеу нәтижесінде болаттағы оттегінің құрамын [0,2]мысалдан [0,016] дейін төмендету үшін қорытпаның жалпы шығыны 0,6-дан 2,25 кг/т-ға дейін болатындығы анықталды. (АМС жаңа күрделі қорытпасындағы тотықсыздандырғыш элементтердің құрамына байланысты).

*Кілт сөздер:* алюмосиликомарганец, болатты оттегісіздендіру, өзара әрекеттесу параметрі, металл емес қосындылар.

A.Kh. Nurumgaliyev, Ye.N. Makhambetov, A.M. Abdirashit, T. R. Tushiyeu

**Thermodynamics of complex deoxidation of steel by a new aluminum-silicate manganese alloy**

The article discusses the use of a new complex alloy of aluminosilicomanganese as a deoxidizer. The Wagner parameter value of the interaction of steel - silicon, aluminum, manganese and the concentration in the liquid - were associated with their activity in the metal. A certain consumption of deoxidizer - aluminosilicomanganese per ton of liquid steel to increase the residual oxygen content in the metal. Possible generators of nonmetallic inclusions have been installed. As a result of calculating the consumption of elements directly for deoxidation of steel, it was determined that in order to reduce the oxygen content in steel from [0.2]ex to [0.016], the total consumption of the alloy is from 0.6 to 2.25 kg/t. (depending on the content of deoxidizer elements in the new AMC complex alloy).

*Keywords:* aluminosilicon manganese, deoxidation of steel, interaction parameter, nonmetallic inclusions

**References**

- 1 Gabisiani A.G., Margiev B.G., Arsenishvili A.Yu. //Steel. - 1976, No. 10. - pp. 897-899.
- 2 Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. Thermodynamics of metallurgical processes and systems. – Moscow: MISIS, 2009. - 520 p.
- 3 Karnaukhov V.N., Voronov Yu.I., Zaiko V.P., Zhuchkov V.I. Low-carbon ferrochrome technology. – Yekaterinburg: IMet UrO RAS, 2001. - 482 p.