

Termodynamiczna charakterystyka powstawania fazy niemetalicznej w ciekłej stali

Dorota Kalisz

AGH AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
WYDZIAŁ ODLEWNICTWA

Kraków 2013

Wydawnictwo Naukowe
AKPAIT

Recenzenci

Dr hab. Lidia Lityńska-Dobrzyńska, prof. IMiIM PAN

Dr hab. inż. Jan Wypartowicz, prof. AGH

Korektorzy

Mgr Alicja Konarska

Mgr inż. Beata Gracz

© Copyright by Akademia Górniczo-Hutnicza, 2013

Printed in Poland

ISBN 978-83-63663-26-1



Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków
tel./fax (012) 280-71-51; www.akapit.krakow.pl
e-mail: wn@akapit.krakow.pl

Spis treści

Streszczenie	5
Summary	9
Spis najważniejszych symboli i oznaczeń	13
1. Wprowadzenie	15
1.1. Literatura	19
2. Termodynamiczne warunki powstawania wydzieleni niemetalicznych w stali	21
2.1. Pochodzenie wydzieleni niemetalicznych	21
2.2. Charakterystyka równowagi termodynamicznej między ciekłą stalą a produktami reakcji	23
2.3. Obliczenia zakresu występowania fazy ciekłej w układzie MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -TiO ₂	33
2.4. Symulacja procesu odtleniania i powstawania wydzieleni w ciekłej stali z zastosowaniem programu FACTSage i WYK_STAL	37
2.5. Literatura	50
3. Zjawiska fizykochemiczne zachodzące podczas tworzenia i wzrostu wydzieleni niemetalicznych w ciekłej stali	53
3.1. Termodynamiczne podstawy zarodkowania	53
3.2. Wzrost dyfuzyjny i dojrzewanie Ostwalda wydzieleni niemetalicznych	57
3.3. Symulacja dyfuzyjnego wzrostu cząstki wydzielenia	61
3.4. Ewolucja wielkości wydzieleni podczas wytrzymywania w stałej temperaturze	64
3.5. Dynamiczny wzrost wydzieleni niemetalicznych	67
3.6. Adhezja wydzieleni niemetalicznych w ciekłej stali	72
3.7. Powstawanie klasterów Al ₂ O ₃ podczas odtleniania stali glinem	76
3.8. Aglomeracja wydzieleni w ciekłej stali	78
3.9. Literatura	81
4. Tworzenie wydzieleni niemetalicznych podczas krzepnięcia stali	83
4.1. Segregacja składników na froncie krzepnięcia z udziałem dyfuzji wstecznej	83
4.2. Wpływ dodatku stopowego na przebieg krzepnięcia stali	87
4.3. Obliczenia segregacji składników stali i powstawania wydzieleni w krzepnącym wlewkowi stali	92

4.4. Struktura stali w stanie odlanym	132
4.5. Literatura	140
5. Oddziaływanie cząstek wydzielen z postępującym frontem krzepnięcia.....	141
5.1. Pojedyncza cząstka w sąsiedztwie pionowo przemieszczającego się frontu	141
5.2. Krytyczna szybkość krzepnięcia	149
5.3. Lokalna niestabilność frontu krzepnięcia	149
5.4. Pojedyncza cząstka w pobliżu poziomo przemieszczającego się frontu krystalizacji	151
5.5. Morfologia pochłaniania cząstki	155
5.6. Wpływ przepływu cieczy na pochłanianie cząstek	156
5.7. Literatura	161
6. Usuwanie cząstek niemetalicznych z ciekłej stali.....	163
6.1. Energia mieszania w urządzeniach metalurgicznych	163
6.2. Wypływanie cząstek niemetalicznych w kadzi i w krystalizatorze.....	165
6.3. Asymilacja wydzielen niemetalicznych do żużla	167
6.4. Rozpuszczanie wydzielen niemetalicznych w żużlu	174
6.5. Adhezja wydzielen niemetalicznych na ceramicznych powierzchniach reaktorów.....	176
6.6. Działanie mieszania magnetycznego na wydzielenia niemetaliczne w ciekłej stali.....	178
6.7. Literatura	181
7. Rola wydzielen niemetalicznych w kształtowaniu struktury stali.....	183
7.1. Literatura	189
8. Podsumowanie	191

Streszczenie

Jakość wlewków ciągłych kształtowana jest przez dwa podstawowe czynniki: strukturę wlewka i obecność wydzieleni niemetalicznych. Przy obecnym zaawansowanym poziomie technologicznym uzyskanie wysokiej czystości metalurgicznej ciekłej stali jest procesem łatwym w realizacji. Stosowanie technologii rafinacji pozapiecowej stali gazem obojętnym, czy procesów próżniowej obróbki pozapiecowej, pozwala na usunięcie większości powstających wydzieleni niemetalicznych. Wprowadzenie nowych gatunków stali, szczególnie stali specjalnych, z mikro-dodatkami oraz specjalnego przeznaczenia do nowych zastosowań zdecydowanie podniosło wymagania jakościowe. Ich spełnieniu sprzyja rozwój technologii tzw. metalurgii wtórnej, a nawet trzeciorzędowej, której zabiegi przeprowadza się w kadzi pośredniej i krystalizatorze. Obecnie uważa się, że wytworzenie określonej ilości wydzieleni niemetalicznych o ściśle określonym składzie chemicznym, wielkości i rozmiarze pozwala kształtować własności stali. Znajomość warunków tworzenia wydzieleni niemetalicznych dla konkretnych parametrów procesu było dotychczas nie rozwiązany zadaniem. Problem ten został podjęty w obecnej pracy w aspekcie wpływu wydzieleni niemetalicznych na końcową jakość i kształtowanie własności stali.

Praca dotyczy grupy stali, w których wtórne wydzielenia niemetaliczne powstające w krystalizatorze podczas odlewania, zdecydowanie warunkują uzyskanie odpowiednich własności, jak to dzieje się np. w stalach z mikrodotadkiem tytanu, czy w stalach o strukturze ferrytu iglastego. Obecna praca analizuje warunki termodynamiczne tworzenia wydzieleni niemetalicznych w procesach rafinacji i odlewania stali. Omawia metody opisu matematycznego procesów: powstawania, wydzielania i oddziaływania cząstek niemetalicznych z ciekłą stalą, żużłem i wyłożeniem ceramicznym.

W pracy przedstawiono symulację komputerową przebiegu rafinacji stali z dodatkiem glinu i tytanu. Wyznaczono masę i skład chemiczny ciekłej stali oraz powstających wydzieleni niemetalicznych dla ustalonej i zmiennej temperatury. Rozpatrzono konsekwencje występowania dwóch form istnienia azotków: AlN i TiN: jako odrębnych faz i jako składników ciekłego roztworu. Równolegle przeprowadzono analizę tego samego przypadku za pomocą programu FACTSage, wyznaczając kolejne stany równowagi między ciekłą stalą a fazą niemetaliczną.

Równocześnie opracowano model matematyczny do analizy zjawisk związanych z segregacją składników ciekłej stali i powstawania wydzieleni niemetalicz-

nych przy udziale dyfuzji wstecznej w odlewanym wlewk. Zbudowany model matematyczny pozwala prześledzić wszystkie etapy procesu krzepnięcia wlewka i określić, jaki jest ich wpływ na końcową jakość stali. Model matematyczny uwzględnia ilościowo wpływ parametrów procesu technologicznego: składu chemicznego ciekłej stali w momencie wprowadzenia do krystalizatora, jej temperatury i warunków cieplnych chłodzenia wlewka na procesy segregacyjne przy udziale dyfuzji wstecznej.

Wtórne wydzielania niemetaliczne powstają przy odpowiednich wartościach aktywności składników mogących utworzyć cząstkę niemetaliczną, które z kolei są funkcją składu roztworu i temperatury. W roztworze wieloskładnikowym, jakim jest stal, może powstać kilka typów wydzielen (tlenki, siarczki i azotki), które w danych warunkach tworzą ciekły roztwór lub występują jako odrębne fazy stałe. Na skutek tego postać kryterium termodynamicznego zależy od składu chemicznego wydzielenia i jego stanu fizycznego. Wyznaczenie składu chemicznego i ilości powstających cząstek niemetalicznych wymaga rozpatrzenia stanu równowagi termodynamicznej między stałą i fazą wydzielen, sprowadza się to do rozwiązania układu równań, zawierającego: równania wyrażające stałą równowagi dla każdej reakcji chemicznej powstawania określonego typu wydzielenia, równania opisującego aktywności wszystkich reagentów występujących w ciekłej stali i ciekłym roztworze tlenkowym, tlenkowo-siarczkowym lub tlenkowo-azotkowym oraz równania bilansu masy dla każdego składnika obu faz. Na tej podstawie opracowano program komputerowy, wyniki symulacji zostały zweryfikowane w oparciu o badania mikroskopowe, mikrostruktury próbek pobranych z wlewka stalowego oraz w oparciu o analizę statystyczną wybranych mikroobszarów. W przyszłości model ten może zostać wykorzystany do obiektywnej oceny jakości technologii przy danym urządzeniu ciągłego odlewania, wskazując optymalne wartości parametrów technologicznych.

W pracy scharakteryzowano siły działające na cząstkę w pobliżu frontu krzepnięcia i sformułowano warunek równowagi, z którego wynika szybkość krytyczna frontu. Przeanalizowano również deformację pola temperatury w sąsiedztwie cząstki, wynikającą z różnicy przewodnictwa cieplnego cząstki i jej otoczenia. Na zamieszczonych w pracy rysunkach zilustrowano sposób w jaki front krystalizacji pochłania cząstkę oraz jak przepływ cieczy wzdłuż frontu wpływa na pochłanianie wydzielen. Wtórne wydzielania niemetaliczne powstają wyłącznie przed frontem krzepnięcia i mogą być przez ten front pochłaniane lub odpychane, w zależności od ich rozmiarów i szybkości przemieszczania frontu. Dla każdej wielkości cząstki wtrącenia istnieje krytyczna szybkość frontu, powyżej której jest ona przez ten front pochłaniana. Cząstki większe, które nie zostały przez front pochłonięte, migrują ku osi wlewka. Ich wzrost dyfuzyjny jest nieznaczny ze względu na niskie stężenia składników w ciekłej stali poza strefą frontu. Ten mechanizm powoduje wytworzenie charakterystycznego rozkładu wtórnych wydzielen na przekroju wlewka. Wydzielenia, które zostały pochłonięte przez front, pozostają

w jego strefie i mają swój udział w bilansie składników stopowych, a zatem i w termodynamicznym warunku powstawania wydzielen.

Efektom końcowym pracy jest kompleksowe opracowanie procesów zachodzących w kadzi i krystalizatorze, opisanych w literaturze przy pomocy modeli matematycznych, które zostały przedstawione w aspekcie wydzielen niemetalicznych i ich roli w kształtowaniu struktury stali i jej własności.

Abstract

A quality of continuous castings depends on two basic factors: ingot structure and non-metallic precipitates. Achieving of a high purity liquid metallurgical steel is - at the present advanced technological level - easy in realisation. An application of the technology of the secondary steel refining with neutral gas or vacuum secondary metallurgy allows to remove a majority of non-metallic inclusions. Introduction of new steel grades, mainly special grades with micro-additions and of a special destination for new applications, significantly increased the quality requirements. Their meeting favours the development of the so-called secondary metallurgy, or even tertiary one, which is performed in a tundish and crystalliser. It is presently considered that a formation of accurately determined non-metallic precipitates of exactly known chemical composition, size and dimension allows shaping steel properties. Until now, conditions of the non-metallic precipitates formation for the exact process parameters were not known. This problem was undertaken in the present paper in an aspect of the influence of non-metallic precipitates on the final quality and steel properties shaping.

The work concerns the group of steels, in which secondary non-metallic precipitates formed in the crystalliser during casting decidedly determine obtaining the proper properties, as it happens e.g. in steels with titanium micro-additions or in steels of the acicular ferrite structure. The present paper analyses thermodynamic conditions of the non-metallic precipitates formation in processes of steel refining and casting. The methods of the mathematic description of the processes: formation, precipitation and influencing of non-metallic particles with liquid steel, slag and ceramic lining – are discussed.

The computer simulation of the steel refining with additions of aluminium and titanium was presented. A mass and chemical composition of a liquid steel and non-metallic precipitates being formed at a constant and variable temperature was determined. A consequence of nitrides: AlN and TiN occurring in two forms: as separate phases and as components of a liquid solution was considered. In parallel, the analysis of the same case by means of the FACTSage program was performed, and the successive equilibrium states between the liquid steel and non-metallic phase were determined.

Simultaneously the mathematical model for analysing effects related to the segregation of liquid steel components and the formation of non-metallic precipitates by means of a reverse diffusion in the cast ingot – was developed. This model allows to trace all stages of the casting solidification and to estimate their influence on the final steel quality. The mathematical model takes into account quantitatively the influence of the technological process parameters: chemical composition of liquid steel in a moment when it is introduced into the crystalliser, its temperature and thermal conditions of casting cooling – on segregation processes with participation of a reverse diffusion.

Secondary non-metallic precipitates are formed at proper activity values of components which can form non-metallic particles, which – in turn – are functions of solution compositions and temperatures. In the multi-component solution, such as steel, several types of precipitates can be formed (oxides, sulphides and nitrides), which – under the given conditions – form either a liquid solution or occur as individual solid phases. Due to that, the thermodynamic criterion form depends on the chemical precipitate and its physical state. The determination of the chemical composition and amount of formed non-metallic particles requires considering the thermodynamic equilibrium state between the steel and precipitates phase. This means solving the equation system containing: equations expressing the equilibrium constant for each chemical reaction in which the determined precipitate type is formed, equations describing activities of all reagents occurring in the liquid steel and liquid oxide, oxide-sulphuric or oxide-nitrides solutions as well as equations of the mass balance for each component of both phases. On these bases the computer software was developed. The simulation results were verified on the grounds of microscopic examinations of macrostructures of samples taken from the steel casting and on the bases of statistic analysis of the selected micro-areas. In the future, this model can be used for an objective estimation of the technology quality, at the given device for continuous casting, indicating optimal values of technological parameters.

Forces acting on the particle in the front vicinity were characterized in the paper and the equilibrium condition, from which the critical front rate results, were formulated. The temperature field deformation in the particle vicinity being the result of the thermal conduction difference of the particle and its surroundings was also analysed. The way in which the crystallization front absorbs the particle and how the liquid flow along the front influences absorbing of precipitates was illustrated in figures included in the paper. The secondary non-metallic precipitates are formed only before the solidification front and can be by this front either absorbed or repelled, in dependence of their dimensions and the front moving rate. For each precipitate particle size there is the critical front moving rate, above which it is absorbed by this front. Larger particles, which were not absorbed by the front, migrate towards the casting axis. Their diffusion growth is negligible due to low concentrations of components in liquid steel behind the front zone. This mechanism

causes formation of the characteristic distribution of the secondary inclusions on the casting cross-section. Precipitates, which were absorbed by the front remain in its zone and participate in the alloying components balance, which means in the thermodynamic condition of precipitates formation also.

The final effect of the hereby paper is the comprehensive development of processes occurring in the tundish and crystalliser, described in the literature by means of the mathematical models, which are presented in an aspect of non-metallic precipitates and their role in shaping the steel structure and its properties.