

УДК 669.788:621
**КОНТРОЛЬ ЗМІНИ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ШЛАКОВИХ
СИСТЕМ ПРИ ЕЛЕКТРОШЛАКОВІЙ ВИПЛАВЦІ НАДВАЖКИХ
ЗЛИВКІВ**

Антоневич Я.К.^[1]

*Національний технічний університет України
„Київський політехнічний інститут”
ІЕС ім. О.Е.Патона*

При електрошлаковому перепаві масивних зливків із спеціальних легованих сталей головним параметром якості металу є осьова хімічна однорідність. Для забезпечення цього параметра необхідно протягом плавки додавати розкислювачі, які підтримують сталій склад і властивості шлаку. Розробляються математичні моделі для прогнозу процесу зміни хімічного складу шлаку у промисловості, засновані на аналізі вибіркового даних попередніх дослідів. Розглянуто основні параметри 17 промислових плавок. Досліджено поведінку деяких компонентів шлакової ванни та їх взаємодію з металом.

При электрошлаковом перепаве массивных слитков из специальных легированных сталей главным параметром качества металла является осевая химическая однородность. Для обеспечения этого параметра необходимо на протяжении плавки вводить раскислители, которые поддерживают постоянный состав и свойства шлака. Разрабатываются математические модели для прогноза процесса изменения химического состава шлака в промышленности, основанные на анализе выборочных данных предыдущих опытов. Рассмотрены основные параметры 17 промышленных плавок. Исследовано поведение некоторых компонентов шлаковой ванны и их взаимодействие с переплавляемым.

An axial chemical homogeneity is the main characteristic of metal quality in the time of electro-slag remelting of massive ingots of the special alloyed steels. For providing of this characteristic over a period of remelting it is necessary inject deoxidants, which are supporting permanent composition and properties of slag. Mathematical models are developing for the forecast of changing process of chemical composition of slag in industry, based on the analysis of selective data from previous experiments. Basic parameters of a 17 industrial melting were considered. The behavior of some components in slag bath and their interaction with the re-melting metal.

[1] Робота виконана під керівництвом проф., д.т.н. Медовара Л.Б.

Вступ

Процес електрошлакового переплаву (ЕШП) 175 т зливка з легованої хромом сталі для виготовлення крупних поковок зазвичай триває близько чотирьох днів. Окрім інших критеріїв протягом плавки було досліджено якість кінцевого продукту за допомогою хімічної однорідності заготовки, переважно у напрямі її головної осі. Основною характеристикою ЕШП є те, що одночасно розплавлена тільки частина металу і обмежується зворотне перемішування металу, що кристалізується, з металевою ванною, яка в свою чергу контактує зі шлаком. Склад металевої ванни залежить не тільки від сплаву електроду, але і також від зміни хімічного складу шлаку в процесі переплаву, яка при таких великих масштабах зазвичай має місце при контакті з атмосферою. Для забезпечення хімічної однорідності вилівка дуже важливо ретельно контролювати активність компонентів шлаку.

Розплавлені шлаки.

Оксиди, солі і багато інших неорганічних сполук, з яких складаються шлаки для електрошлакових технологічних процесів, в розплавленому стані є іонними рідинами. Переважаючим видом зв'язку між частинками в них є іонний. Основні структурні одиниці в таких рідинах - іони, їх найближчі сусіди - іони з протилежним знаком заряду. Встановлено, що в іонних розплавах навколо довільного іона заряди послідовних координаційних сфер чергуються по знаку до відстаней більше 1,0 нм. Дослідження мікроструктури розплавлених галогенідів лужних металів показали, що вони складається з кристалоподібних іонних угруповань, розділених областями, де іонів немає або їх дуже мало. Середній радіус угруповань 0,3-0,5 нм, число іонів в них 8-15 (розмірів порожнеч 0,05-0,08 нм). Іонні угруповання не зовсім ізольовані один від одного, вони мають загальні іони.

У іонних розплавах в якійсь мірі зберігаються ті ж типи хімічного зв'язку, які існували в твердому кристалі (іонна, ковалентна, металева).

З погляду термохімії, реакції ошлакування, тобто перехід елементу з металевої ванни в шлак, таких важливих легуючих елементів як Cr, Mn або V залежать від кисневого потенціалу шлаку, який безперервно змінюється впродовж плавки шляхом поглинання кисню, якщо не протидіяти цьому. Ця сфера викликає інтерес ще з часу появи ЕШП і описана, наприклад, Белем і Мітчелом. Для запобігання втрат легуючих елементів нижче певного рівня, на сьогоднішній день існує промислова практика подачі різних легуючих безпосередньо в шлак, які діють як розкислювачі. При високому вмісті сильних відновлювачів, шлаки в

літературі іноді називають «активні шлаки». З погляду контролю процесу, вирішальним є завантаження певної кількості розкислювача, який регулює відповідний рівень легування кінцевого продукту. А також можливо створення захисної атмосфери над поверхнею шлакової ванни з встановленням купола та введенням під нього наприклад аргону, або вуглекислого газу, з метою ізоляції поверхні від повітря.

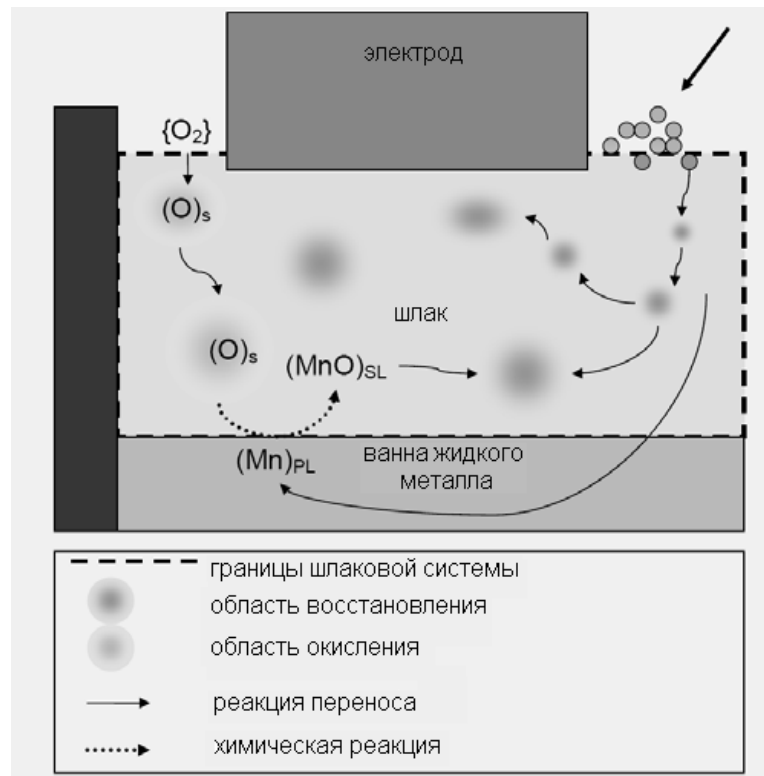


Рис . 1. Хімічні реакції в шлаковій ванні.

Дослідження, представлені в цій статті показують, що процес контролю агентів розкислювання, що вводяться в піч ЕШП великого масштабу не може бути заснований тільки на термохімічних розрахунках тому, що повільні ефекти взаємодії затримують процес встановлення хімічної рівноваги, що приводить до непередбачуваних змін складу шлаку і металу. Більш того, на сьогоднішній день немає промислових методів точного вимірювання кисневого потенціалу шлаку, що могло б дозволити безпосередньо контролювати процес. Через складну природу протікання реакцій, математична модель була розроблена для прогнозу зміни шлакового складу і заснована на аналізі даних відібраних проб попередніх дослідів. Ця модель може послужити основою для майбутньої експертної системи, яка забезпечить постійний контроль хімічного складу шлаку шляхом точного введення розкислювачів.

Опис дослідів

Досліди основанийі на аналізі даних промислових плавок ЕШП. Типовий склад сталі, що відноситься до даної роботи, приведений в таблиці 1.

Таблиця 1. Типовий хімічний склад досліджуваної сталі.

	Cr	Mo	W	Ni	Mn	V	Nb	Si	Al
Мас%	10	1	1	0,7	0,4	0,2	0,35	0,081	0,08

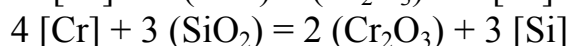
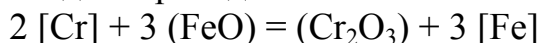
Таблиця 2. Рівні зміни вмісту оксидів в шлаці ЭШП. (решта CaO и CaF₂).

Мас%	SiO₂	FeO	MnO	Al₂O₃	Cr₂O₃	TiO₂
Максимальный	2,27	0,1	0,16	23,3	0,31	0,05
Минимальный	3,87	0,14	0,33	34,7	0,46	0,12
Средний	2,92	0,12	0,25	28,51	0,38	0,09

На початку процесу були змішані два різних стандартних шлака щоб встановити найбільш відповідний склад. Найбільш близькими вітчизняними аналогами шлаків подібного складу є розроблені Інститутом електрозварювання ім. Е.О. Патона флюси АНФ-29 та АНФ-30.

Склад шлаку змінюється в процесі плавки завдяки поглинанню кисню і випаровуванню фтору. Характерна середня величина аналізів і їх амплітуда показані в таблиці 2 при рівновазі таких компонентів як флюорит і вапно, що зазвичай використовуються в практиці ЕШП.

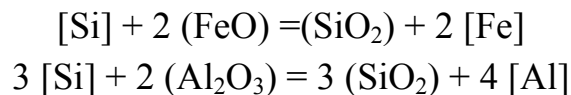
Хром є основним легуючим елементом в корозійностійких і жаростійких сталях. Перерозподіл його між шлаком і металом при електрошлаковому процесі багато в чому залежить від окислювальної здатності шлаку і вмісту в металі, що переплавляється, високоактивних елементів. За наявності в металі титану, що переплавляється, алюмінію або кремнію, що мають більшу спорідненість до кисню, ніж хром, в першу чергу окислюються ці елементи і у вигляді оксидів переходять в шлак.



Так, при переплаві сталі, що містить близько 12 % Cr і 0.30 % Ti, вміст титану зменшується приблизно в 4 рази (з 0,30 до 0,08 %), а вміст хрому - всього на 4,5 % (з 11,82 до 11,26%). Це можна пояснити тим, що титан окислюється до TiO₂ і перейшов в шлак, тим самим оберіг від окислення інші високоактивні компоненти, у тому числі і хром. Як і слід було чекати, алюміній в переплавленому металі залишився на початковому рівні. Цьому

сприяли невелика його кількість в початковому металі і наявність в шлаку оксиду алюмінію. У тому випадку, коли шлак володіє високою окислювальною здатністю і в металі, що переплавляється, немає високоактивних компонентів, хром може окислюватися і переходити в шлак. Практично сталі, леговані хромом, завжди мають інші більш активні елементи, тому при електрошлаковому процесі окислення хрому і перехід його в шлак спостерігаються в незначних кількостях і не впливає на властивості металу вилівка.

Кремній і марганець - найбільш рухомі елементи при електрошлаковому процесі. У разі виплавки сталей, що не містять елементів з високою спорідненістю до кисню (Ti, Al і ін.), відбувається окислення кремнію і марганцю. Не виключено окислення кремнію навіть у присутності таких сильних розкислювачів, як алюміній і титан. Це можливо тільки тоді, коли в сталі є порівняно велика кількість кремнію і окислювально-відновний процес підкоряється закону дієвих мас.



За наявності в початковому металі активних розкислювачів (Ti, Al і т. п.) матиме місце відновлення неміцних оксидів шлаку. На ступінь окислення кремнію впливає також склад шлаку, що переплавляється. Збільшення вмісту в шлаку оксиду кальцію призводить до зниження активності кремнезему і підвищення чаду кремнію. Випаровування кремнію супроводжується відповідним накопиченням кремнезему в шлаку. Відмічено, що застосування в електрошлаковому процесі фтористих шлаків приводить до одночасного збільшення вмісту SiO_2 , і CaO і зменшенню вмісту CaF_2 , в шлаку.

Результати досліджень показують, що інтенсивне випаровування кремнію здійснюється після накопичення певної кількості SiO_2 в шлаку. Збільшення глибини занурення електроду в шлак приводить до зменшення випаровування кремнію унаслідок зниження загального окислення металу, тобто зменшення вмісту FeO в шлаку.

Якщо вміст титану в сталі вищий, ніж кремнію, то зазвичай відбувається відновлення останнього з шлаку при відповідному випаровуванні титану.

Кисень - при електрошлаковому процесі поступає в метал з окалини і іржі, що є на витратних електродах і з атмосфери плавильного простору. Джерелом кисню служать неміцні оксиди різних металів, що містяться в шлаку. Розподіл кисню між шлаком і металом давно є об'єктом досліджень, результати яких свідчать про те, що взаємодія шлаку і металу при електрошлаковому процесі багато в чому залежить від кількісного

вмісту окремих компонентів в шлаку. На розподіл кисню між шлаком і металом істотно впливають оксиди кремнію, алюмінію, заліза, а також фтористий кальцій.

Розкислювальну здатність шлаку характеризує активна концентрація оксиду заліза, яка пов'язана з рівноважним вмістом розчиненого кисню в металі співвідношенням

$$[\text{O}] = a_{\text{FeO}}/K_0$$

где a_{FeO} — активність оксиду заліза в шлаке; K_0 — коэффициент распределения кислорода, $\lg K_0 = 5660/T - 2,365$.

Підвищення температури електрошлакового процесу сприяє збільшенню концентрації оксиду заліза і, отже, кисню в металі. На перерозподіл кисню між металевою і шлаковою фазами при електрошлаковому процесі істотний вплив мають основність шлаків і вміст в них фторидів. Дані багатьох дослідників підтверджують той факт, що при підвищенні вмісту CaO і CaF_2 в шлакових розплавах активність FeO різко падає. Так, при 1600°C із зростанням концентрації CaO від 0 до 20 % відбувається восьмикратне зниження активності FeO в шлаковому розплаві.

Висновки

Постійний і ретельний контроль складу шлаку в процесі електрошлакового переплаву надважких зливків повинен стати невід'ємною складовою всього технологічного процесу. Аналіз дослідів показав, що шлакові системи при такому тривалому процесі переплаву нестабільні та хімічно реакційні, тому потребують своєчасного корегування хімічного складу. Розробляються математичні та комп'ютерні моделі для прогнозування поведінки та підтримання однорідності зливка. Досліджено взаємодію між собою таких важливих компонентів як хром, марганець, кремній та кисень. Запропоновано використання захисної атмосфери над поверхнею шлакової ванни з метою зменшення контакту рідкого шлаку з киснем повітря.

Література

1. Электрошлаковая тигельная плавка и разливка металла/ Медовар Б.И., Шевцов В.Л., Мартын В.М. и др.; Киев : Наук. думка – 1998.– 216 с.
2. Технологические измерения и приборы в металлургии/ Дембовский В.В.; Учеб. пособие. – СПб.: СЗТУ – 2004. – 70 с.
3. Основи металургійного виробництва металів і сплавів: Підручник / Д.Ф. Чернега, В. С. Богушевський, Ю.Я. Готвянський та ін; За ред. Д.Ф. Чернеги, Ю.Я.Готвянського – К.: Вища школа, 2006 – 503 с.
4. Совершенствование электрошлакового переплав сталей и сплавов/ Патон Б.Е., Медовар Л.Б.; «Сталь», №12, 2008.
5. Физико-химическая модель структуры шлаковых расплавов/ Приходько Э.В.