

ТЕРМОДИНАМІКА ПРОЦЕСУ ЕШП ХРОМОНІКЕЛЕВОЇ СТАЛІ 316L

Бредун Л.О. , Стовпченко Г.П.², Медовар Л.Б.^{1,2}*

¹Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

² Інститут електрозварювання ім.Є.О.Патона НАН України

Наведені результати термодинамічних досліджень електрошлакового переплаву сталі 316L із використанням шлаків АНФ-6 та Ш-1.

Приведены результаты термодинамических исследований электрошлакового переплава стали 316L с использованием шлаков АНФ-6 и Ш-1.

The results of thermodynamic simulations of electroslag remelting of steel 316L with using of both AND- 6 and SH-1 slags are given.

Вступ

Електрошлаковий переплав є складним фізико-хімічним процесом, в якому відбувається взаємодія між трьома фазами, які мають різний хімічний склад і агрегатний стан (метал-шлак-газ). Крім того рушійною силою процесу є постачання електричного струму, який є джерелом тепла, а також причиною цілої низки ефектів (електромагнітні поля, електроліз тощо). Врахування всіх багатьох чисельних чинників, які впливають на процеси в такій складній фізико-хімічній системі є неможливим. Однак з використанням відомих термодинамічних даних можна оцінити характер взаємодії та рівноважний стан системи. При термодинамічній рівновазі швидкості прямої та зворотної реакцій можуть бути інтерпретовані, як такі, що мають однакову швидкість, тобто цей стан є вірним лише для певного випадку кінетичного процесу. Тобто результати термодинамічних розрахунків не враховують реалій перебігу та кінетики взаємодій, дифузійних коефіцієнтів, поверхневих явищ, тощо, і показують ідеалізований стан системи. Однак відомості про дозволені взаємодії і вірогідні продукти є важливою інформацією при плануванні подальших експериментальних досліджень.

Дана робота містить перші результати термодинамічних розрахунків складних взаємодій в системі метал-шлак-газ стосовно ЕШП відомої нержавіючої сталі 316 L(N). Ця сталь широко використовується в усьому світі в конструкціях атомних енергоблоків.

*Під керівництвом д. т. н., проф.. Богушевського В.С., НТУУ „КПІ”

Постановка задачі і методика дослідження

Електрошлаковий переплав є процесом спеціальної електрометалургії, в якому хімічний склад електродів в великій мірі визначає кінцевий склад зливка [1]. В цьому сенсі процес ЕШП має переваги перед вакуумними переплавами, оскільки труднощі, які мають місце в останніх у зв'язку зі значним випаровуванням летучих елементів (перш за все Mn, Cr), тут відсутні. ЕШП забезпечує значно більшу відповідність хімічного складу металу виливка електроду за вмістом основних легуючих елементів, ніж у вакуумних переплавах.

В той же час, відомо, що шлак і газова атмосфера по-своєму впливають на зміну складу металу. Оскільки шлак є окиснювачем, це призводить до втрати розкиснювачів та легуючих елементів (перш за все Al, Ti, Si, Cr, V). Однак він є одночасно і бар'єрним шаром, який ізолює метал від контакту з атмосферою.

З метою оцінити вплив шлаку і газової атмосфери на склад металу зливка ЕШП були сформульовані задачі фізико-хімічного моделювання рівноваги в системі метал-шлак-газ, стосовно організації процесу переплаву в інертній атмосфері і на повітрі. Постановка дослідження перш за все передбачала оцінку окиснювальної дії шлаку та газової атмосфери на металевий розплав.

Співвідношення кількостей металу і шлаку, що взаємодіють взяли виходячи з середньої витрати шлаку протягом всього процесу, яка зазвичай становить 20-40 кг на тону металу. Стартовий і завершальний етапи процесу до уваги не приймали. Кількість газової фази, що взаємодіє з металом протягом процесу ЕШП розрахувати неможливо, оскільки присутні суттєві утруднення переносу атомів кисню через шар шлаку, крім того, атмосфера при відсутності захисту шлакової ванни постійно оновлюється.

Розрахунок рівноважного складу був виконаний за допомогою програми термодинамічних розрахунків Outokumpu HSC Chemistry (версія 5.1) [2]. Ця програма розроблена для розрахунків рівноваги реакцій різних типів і надає потужні обчислювальні засоби для вивчення впливу змінних величин на хімічну систему в рівновазі. В програмі використовується багаточисленна база термодинамічних величин, яка містить відомості про ентальпію (H), ентропію (S) і теплоємність (C) більш як 17000 хімічних сполук і зібрана з сімнадцяти відомих джерел термодинамічних даних.

Чисельний експеримент був виконаний для вельми розповсюдженої марки нержавіючої сталі 316L (Табл. 1). В якості шлакової фази (Табл. 2) були вибрані окисно-фторидні шлаки - АНФ-6, який використовується ВАТ «Дніпроспецсталь» і новий шлак (умовне позначення Ш-1). Розрахунки виконані для двох варіантів організації процесу – в інертній газовій атмосфері (аргон), та на повітрі. Аргон вибрали, оскільки він широко використовується при ЕШП, як захисна газова атмосфера. Склад повітря був прийнятий як 75% азоту, 23 % кисню і 2 % аргону. Водень та незначні кількості інших газів в розрахунках не враховували. Кількість газової фази була

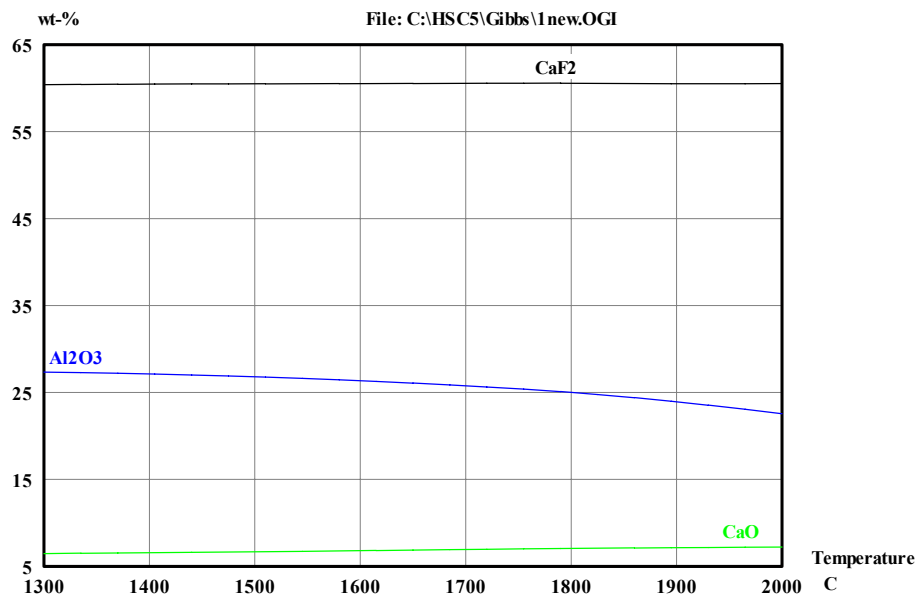
прийнята рівною 10 кг. Якщо стосовно аргону кількість газової фази значно не впливає на достовірність розрахунків, то компоненти повітря суттєво впливають на склад металу. Тому, припущення щодо кількості газової фази було зроблене виходячи з компіляції різних даних щодо взаємодії газів з металом в різних сталеплавильних процесах, які суттєво різняться. Ми взяли цю величину такою, що вплив, який буде, був би помітним. Розрахунки виконали в інтервалі температур 1300 – 2000 °С, який повністю охоплює температури, що можуть бути в процесі ЕШП до самої кристалізації металу.

Таблиця 1 – Хімічний склад сталі 316L

Компоненти	C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Cu	Fe	Al	S	P
Вміст, %*	0,08	0,57	2,0	17,6	10,0	0,4	0,3	69,0	0,001	0,02	0,029

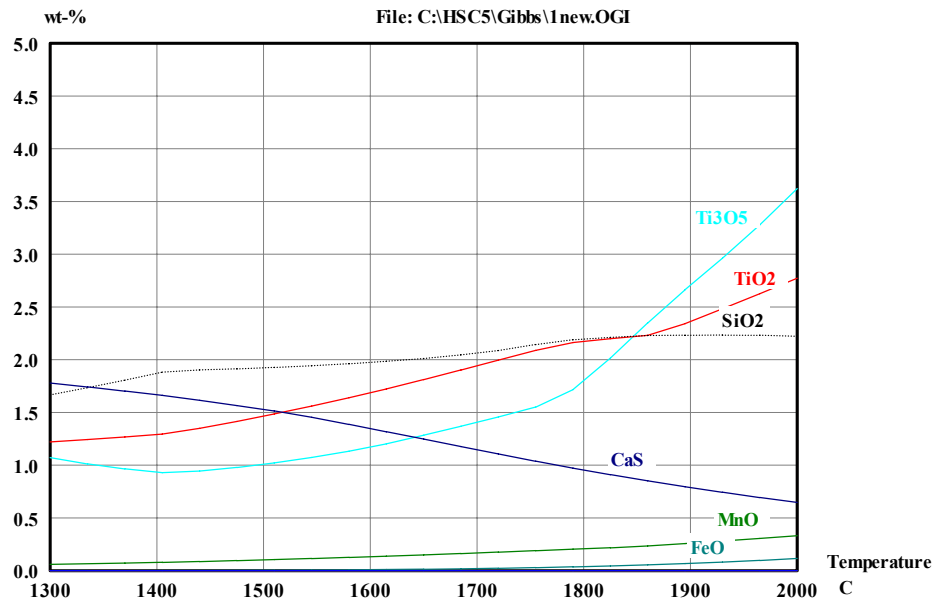
Таблиця 2 – Хімічний склад шлаків АНФ-6 та Ш-1

	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
АНФ-6	61,5	28,0	8,0	2,5
Ш-1	60,5	12,5	27,0	-



a)

*Тут і надалі - % мас

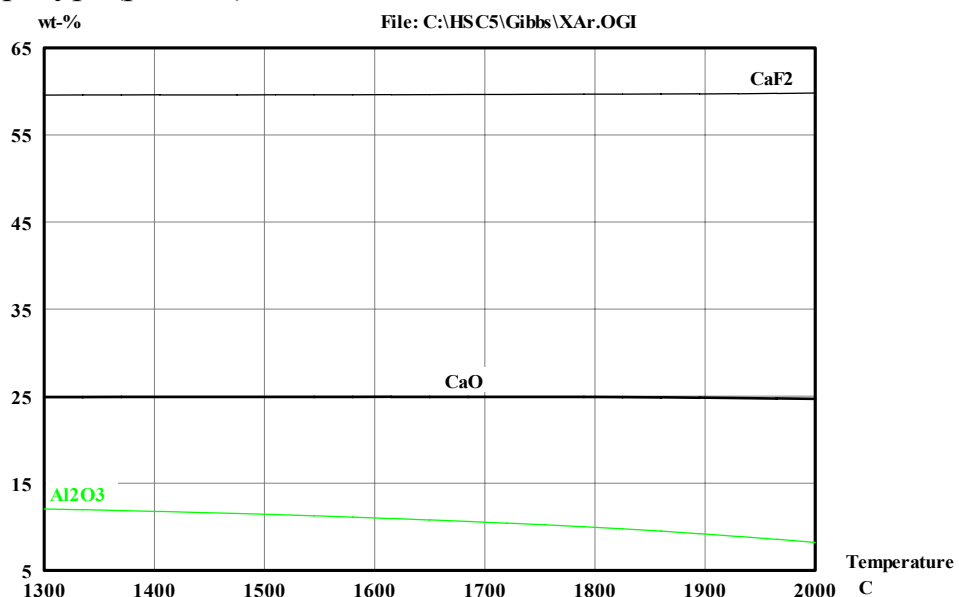


б)

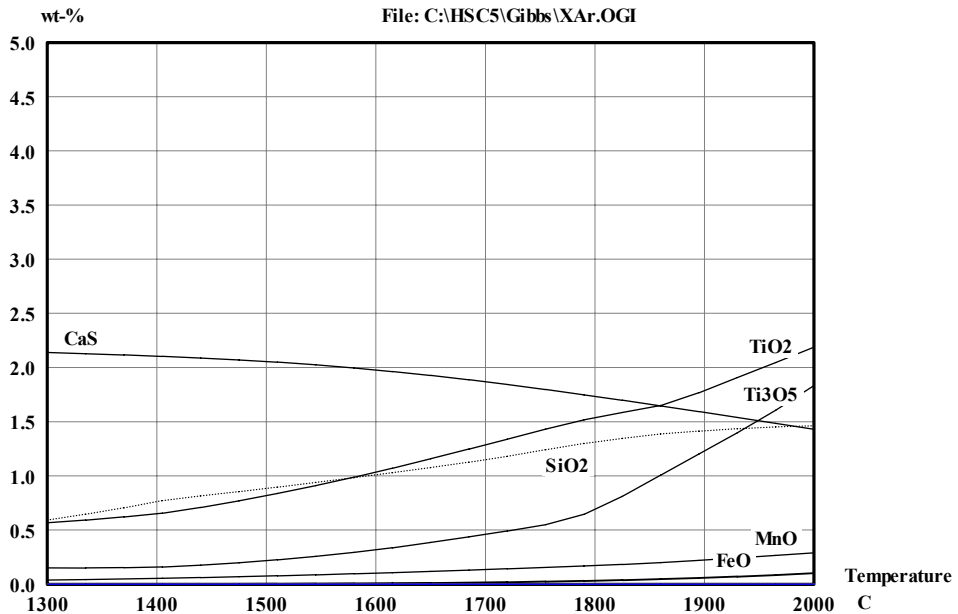
Рисунок 1 – Рівноважний склад шлакової фази, що є вірогідним при ЕШП сталі 316L в атмосфері аргону із використанням шлаку АНФ-6: масштаб осі ординат а) 5-65 %; б) 0-5%

Результати розрахунків рівноважного складу системи, що містить аргон показали, що склад шлаку суттєво не впливає на рівноважний склад металу. Це пов'язано, як з досить близьким вмістом компонентів в обох шлаках, так і із невеликою витратою шлаків (20 кг шлаку на 1000 кг металу). На рисунках 1, 2 наведені графіки поведінки компонентів шлакової системи в атмосфері аргону із використанням шлаку АНФ-6 та Ш-1 відповідно.

Порівнюючи рівноважний вміст можна однак відмітити, що шлак Ш-1 демонструє більшу десульфуруючу здатність, оскільки спостерігаємо більший рівноважний вміст CaS (рис 2,б), який складає 1,8 % при 1650 °C у порівнянні із його вмістом при використанні шлаку АНФ-6 – 1,2 % при тій же температурі (рис 1,б).



а)



б)

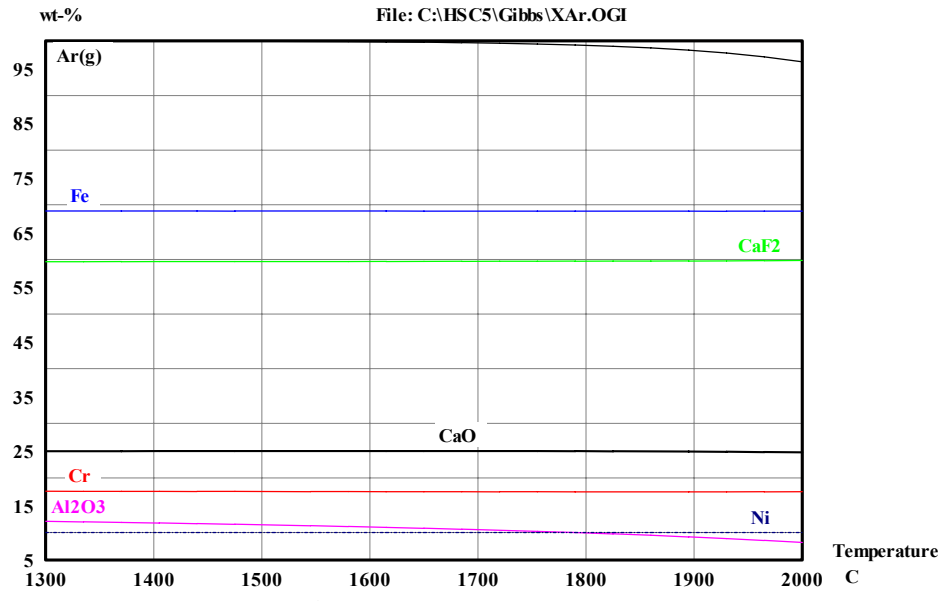
Рисунок 2 - Рівноважний склад шлакової фази, що є вірогідним при ЕШП сталі 316L в атмосфері аргону із використанням шлаку Ш-1: масштаб осі ординат а) 5-65 %; б) 0-5 %

Обидва шлаки здатні окиснювати метал. Вміст FeO в першому випадку становить 0,12 % (рис. 1,б), а в другому – 0,10 % (рис. 2,б). Шлак АНФ-6 має більшу окисню здатність, ніж Ш-1. Рівноважний вміст оксиду титану Ti_3O_5 в системі зі шлаком АНФ-6 (рис.1,б) складає приблизно 3,6 % при 2000 °С, а в системі зі шлаком Ш-1 – 1,8 % при тій же температурі (рис.2,б). Окиснюється значна кількість алюмінію зі складу металу. Також відбувається окиснення кремнію з утворенням SiO_2 , кількість якого збільшується при вищих температурах із 1,66 % при 1300 °С до 2,25 % при 2000 °С (рис. 1,б). Проте, поряд із практично незмінною кількістю Si в системі, у порівнянні із вихідною, у рівноважному складі шлаку кількість SiO_2 зменшилася, що може бути пояснено ефектом розбавлення його іншими оксидами.

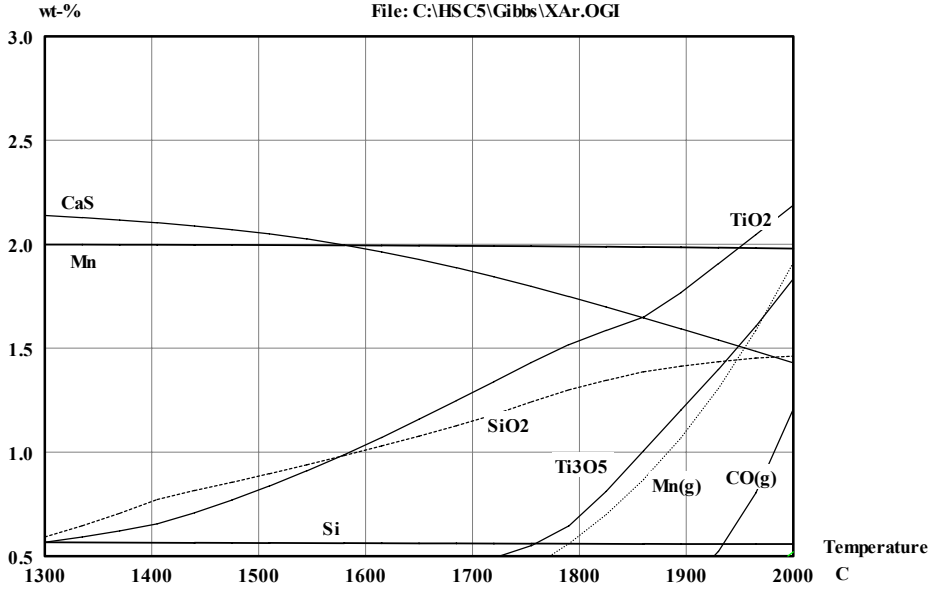
Таким чином, можна зробити висновок, що шлак Ш-1 більш придатний для виплавки сплавів, які містять легкоокисні елементи (Ti, Si, Al та ін.).

Порівняємо рівноважні склади системи зі шлаком Ш-1 в атмосфері аргону та повітря. Графіки (рис. 3, 4) свідчать, про суттєві зміни у складі всіх трьох фаз за рахунок взаємодії компонентів із повітрям (перш за все, киснем).

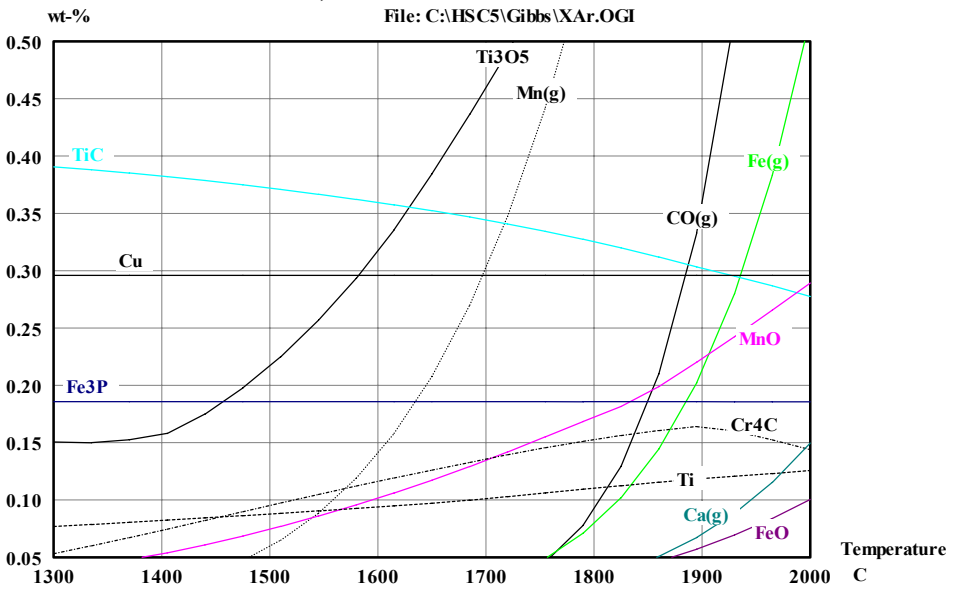
Окислення компонентів сталі з утворенням оксидів розбавляє шлак і в ньому зменшується кількість CaF_2 (рис.4, а). В меншому ступені його кількість зменшується за рахунок утворення летючих сполук AlF_3 та SiF_4 . При контакті із атмосферою значно збільшився вміст SiO_2 в шлаку. Причому кількість утвореного SiO_2 при температурі 1300 °С більша, ніж при вищих температурах (в атмосфері аргону – навпаки).



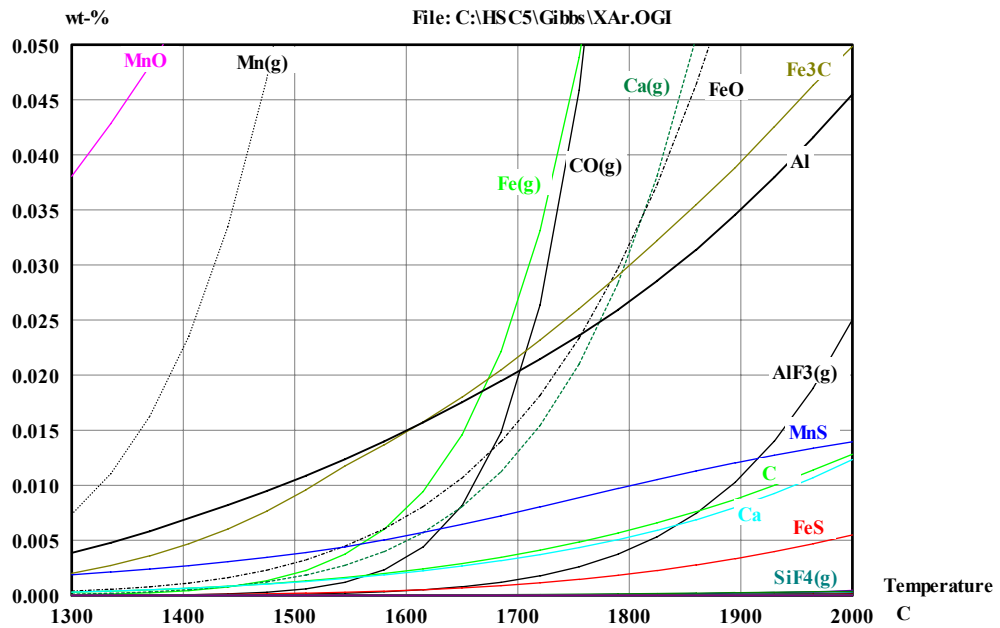
a)



b)



B)



г)

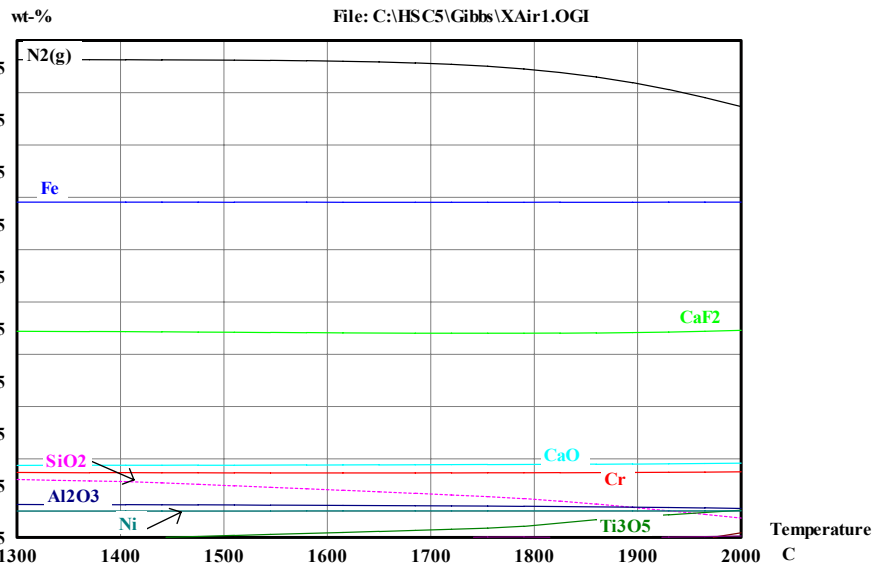
Рисунок 3 - Графіки рівноважного складу системи, що складається із сталі 316L та шлаку Ш-1 в атмосфері аргону: масштаб осі ординат а) 5-100 %; б) 0,5-3 %; в) 0,05-0,5 %; г) 0-0,05 %

Практично усі легкоокисні елементи в атмосфері повітря переходять в оксиди, так утворюються Ti_3O_5 та TiO_2 вміст яких при 1300 °C складає 5 та 3,5 % і збільшується з підвищенням температури до 11 та 5,5 %, відповідно при 2000 °C (рис. 4, а, б) . В складі системи із атмосферою аргону також відбувається окиснення Ti, Si, Al, проте кількість цих оксидів порівняно менша.

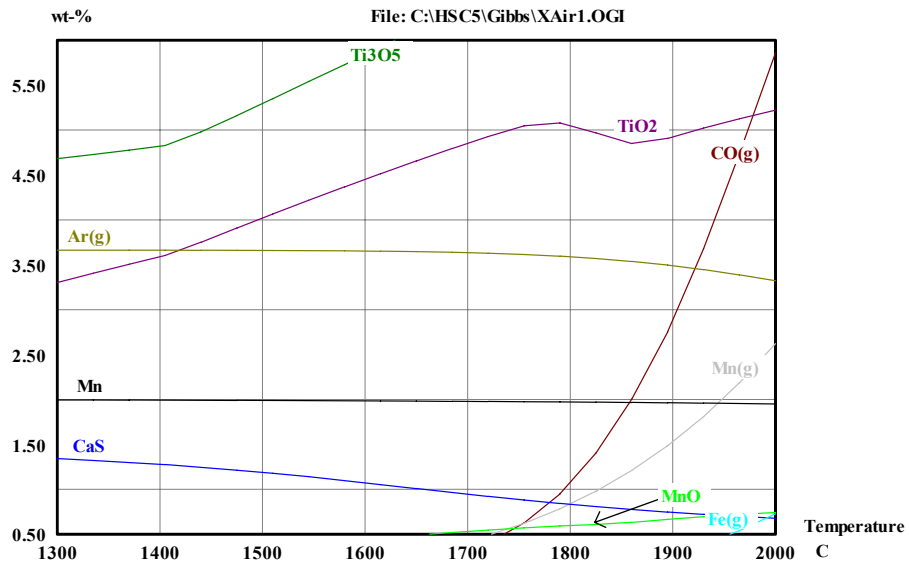
Розглядаючи склад металу (рис. 5) можна відмітити, що відбувається окиснення його найбільш активних компонентів. Значно зменшується вміст Ti у порівнянні із вихідною кількістю із 0,4 % до 0,077 % при температурі 1300 °C (рис.5, б). Вміст кремнію практично залишився на тому ж рівні, а вміст Al зріс із 0,001 % до 0,045 % при температурі 2000 °C (рис.5,в).

Одержані результати розрахунків дозволили отримати відомості про характер зміни рівноважного складу системи метал-шлак-газ для різних варіантів організації процесу, їх взаємодії стосовно до умов електрошлакового переплаву. Перші результати є обнадійливими, оскільки дозволили одержати декілька тенденцій, які є технологічно важливими. Більш того, порівняння з численними експериментальними даними, що їх містить робота[1] свідчить про достатню достовірність зроблених прогнозів.

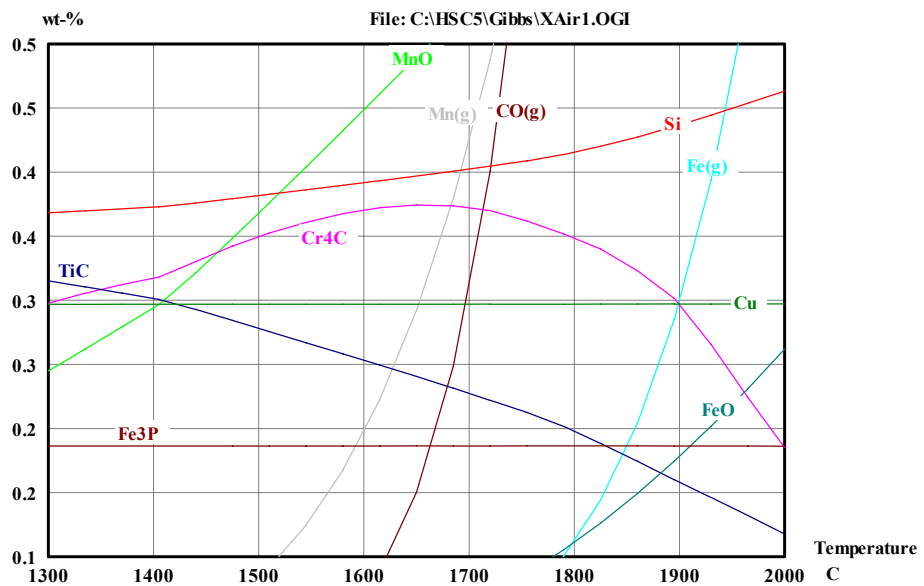
Подальші дослідження будуть направлені на уточнення постановки задачі та розширення круга досліджуваних складів сталі і шлаку, а також порівняння результатів термодинамічних розрахунків з реальними даними для створення фізико-хімічної моделі процесу ЕШП. Одним з основних задач такої моделі може бути визначення складу електроду, який би гарантував прецизійне одержання заданого складу зливка при використанні певного шлаку, а також розробка складів нових шлаків, які якнайменш впливають на склад металу, особливо вміст в ньому газів.



a)



b)



B)

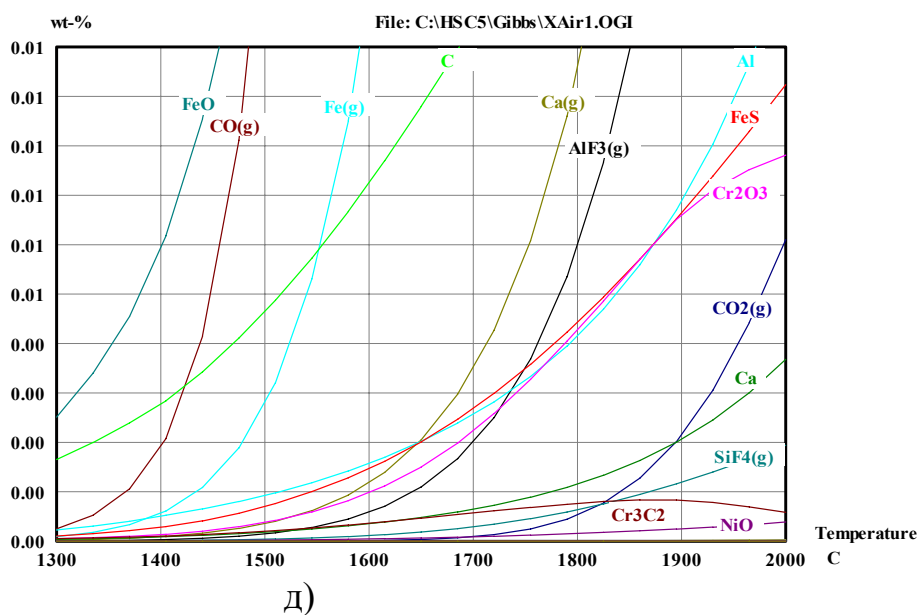
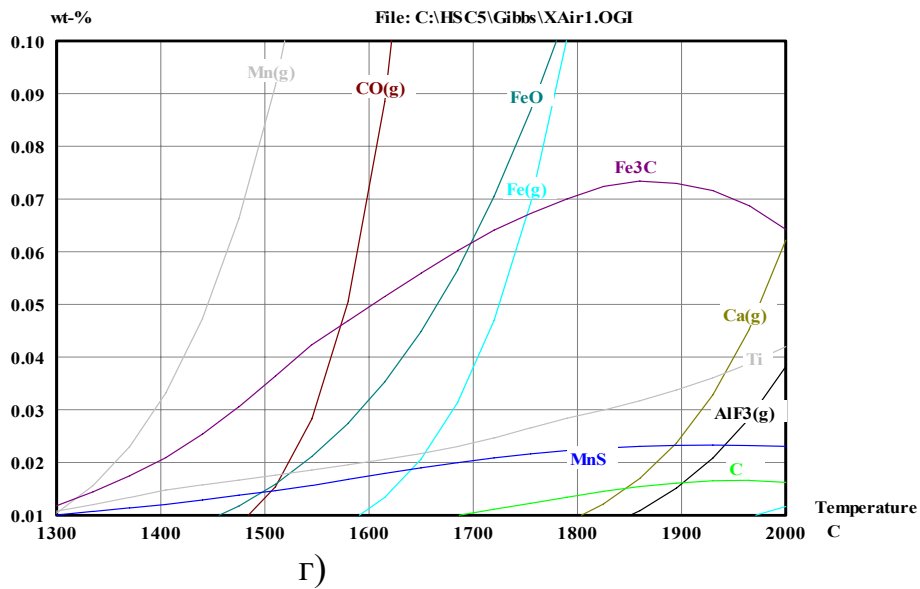
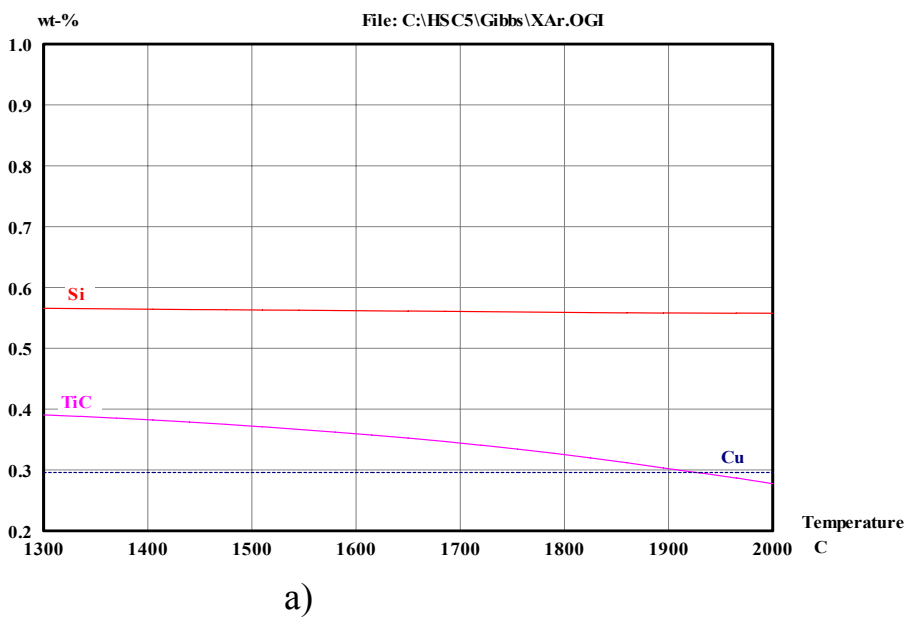
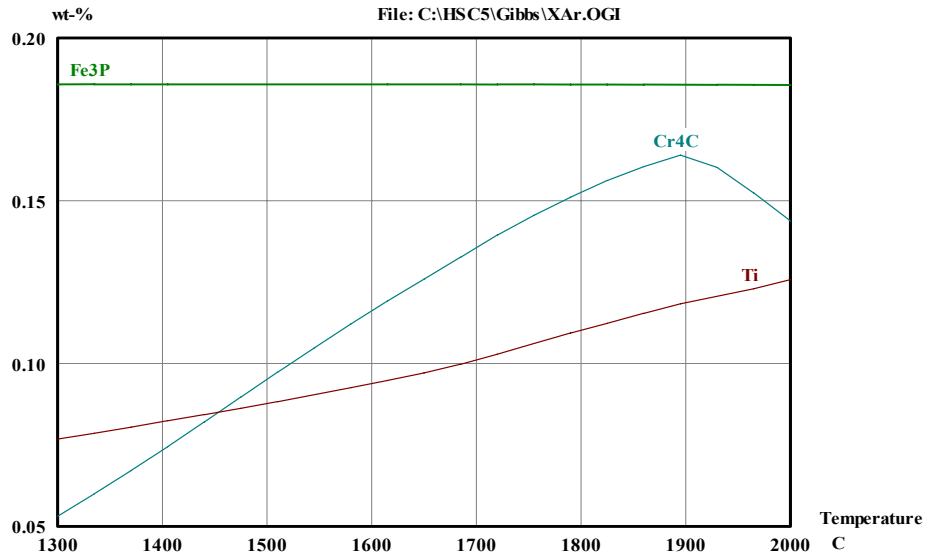
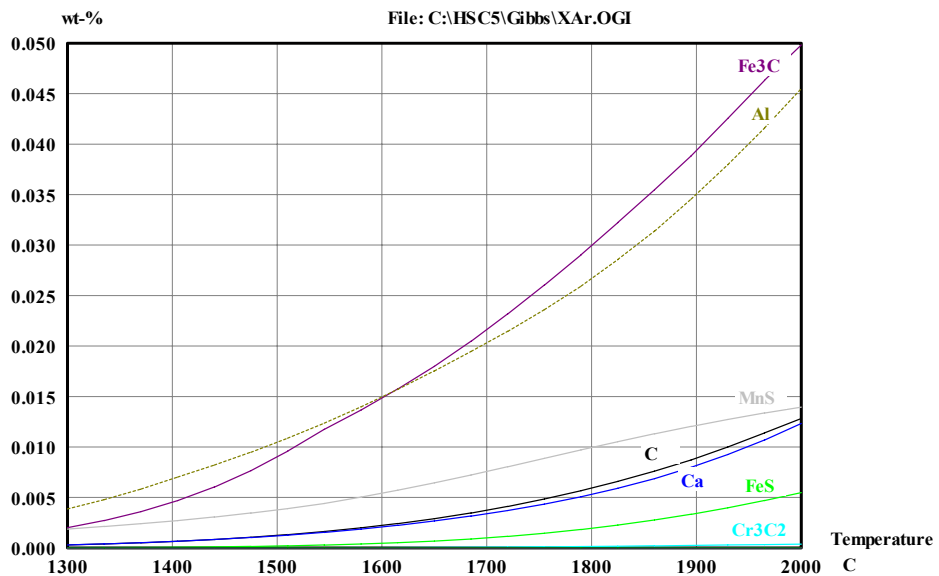


Рисунок 4 – Графіки поведінки елементів системи, що складається зі сталі 316L та шлаку Ш-1 в атмосфері повітря: масштаб осі ординат а) 5-100 %; б) 0,5-6 %; в) 0,1-0,5 %; г) 0,01-0,1 %; д) 0-0,01 %





б)



в)

Рисунок 5 – Графіки рівноважного вмісту елементів в металевій фазі системи зі шлаком Ш-1 в атмосфері аргону: масштаб осі ординат а) 0,2-1%; б) 0,05-0,2 %; в) 0-0,05 %.

Висновки

1. Термодинамічні дослідження показують можливість оцінки стану системи метал-шлак-газ та прогноз її поведінки при ЕШП високолегованих хромонікелевих сталей.

2. Встановлено, що обидва окисно–фторидні шлаки здатні до окиснення металу в нейтральній атмосфері. Шлак Ш-1 має меншу окисну здатність, ніж шлак АНФ-6 при збереженні його десульфуруючої здатності.

3. Доведено доцільність захисту плавильного простору при ЕШП сталі 316L від окисної атмосфери, зокрема, аргоном.

Література

1. Электрошлаковый металл [Текст] / под ред. Б. Е. Патона, Б. И. Медовара. – К.: «Наукова Думка», 1981. – 680 с.

2. Outokumpu HSC Chemistry® for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Version 5.1. [Електронний ресурс] / Режим доступу: - www.outokumpu.com/hsc