



# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ВАНАДИЯ И НИОБИЯ ИЗ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ\*

С. А. Истомин, В. В. Рябов, Э. А. Пастухов

Проведен электрошлаковый переплав электродов из армо-железа на различных электрических режимах для определения закономерностей электрохимического восстановления ванадия и ниобия из расплавленных оксидно-фторидных систем  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Установлено, что благодаря применению асимметричного тока в электрошлаковом переплаве существенно улучшаются показатели процесса электролиза. Обнаруженные закономерности объяснены изменением концентраций ионов ванадия и ниобия в пульсирующем слое, согласно механизму нестационарной диффузии. Показано, что количеством того или иного восстановленного легирующего элемента можно управлять путем изменения электрических режимов переплава в зависимости от содержания его оксида в составе оксидно-фторидного расплава.

Electroslag remelting of electrodes of Armco-iron was performed at different electrical parameters to define the regularities of electrochemical recovery of vanadium of niobium from molten oxide-fluoride systems  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). It was found that characteristics of electrolysis process are greatly improved by using the asymmetric current in electroslag remelting. The revealed regularities were explained by change in concentrations of ions of vanadium and niobium in a pulsed layer in compliance with a mechanism of a non-stationary diffusion. It is shown that the amount of either recovered alloying element can be controlled by changing the electric parameters of remelting depending on the content of its oxide in the composition of oxide-fluoride melt.

*Ключевые слова:* электрошлаковый переплав; флюс; электрохимическое восстановление; легирование; ток переменный, постоянный, асимметричный

Процесс электрошлакового переплава (ЭШП) существует уже полвека. В работах [1, 2] описаны этапы развития и новые технологии ЭШП, используемые в производстве. Отмечается устойчивый рост объемов металла ЭШП. Однако увеличение себестоимости электроэнергии и ферросплавов при переходе к мировым ценам значительно повысило стоимость металла, получаемого способом ЭШП, что сказалось на производстве и применении данного металла. Для снижения себестоимости предлагается дополнить процесс ЭШП электрохимическим легированием металла.

При электрохимическом способе ввода легирующих элементов в металл не требуется применение дорогостоящих лигатур и ферросплавов, поскольку восстановление происходит из оксидов и фторидов шлаковой фазы, отличающейся оптимальными физико-химическими свойствами. Кроме того, потенциал восстановления легирующих элементов должен быть более положительным, по сравнению с потенциалами восстановления компонентов, составляющих основу оксидно-фторидного флюса.

Разработка теории шлаков, выяснение их природы проводимости и других физико-химических свойств показали, что путем использования оксидно-фторидных шлаков в качестве электролитов

можно осуществлять электрохимическое легирование, модифицирование и раскисление металлов [3–5]. Установлено, что электрошлаковый переплав на постоянном токе несколько отличается от переплава на переменном. Это связано с тем, что жидкая металлическая ванна, образующаяся в результате плавления расходуемого электрода и являющаяся одним из электродов, а также изменения в ее составе после переплава, зависят от рода тока и определяются суммарным вкладом анодного, катодного и других сопутствующих химических процессов [4].

Электрошлаковый переплав на переменном или постоянном токе хотя и фиксирует различия в восстановлении элементов из флюса, однако не позволяет проследить динамику электрохимических процессов, поскольку дает лишь начальный и конечный результаты. Кроме того, от обычного электролиза ЭШП отличает высокая электродная плотность тока ( $50\text{...}100\text{ А/см}^2$ ), необходимая для достижения высоких значений температуры ( $1700\text{...}2000\text{ }^\circ\text{C}$ ), обеспечивающих плавление электрода, наличие трех стадий процесса с различной поверхностью реагирования. Катодом и анодом в этом случае служат жидкие металлы почти одного химического состава, что может привести к протеканию взаимобратимых электродных реакций и затруднению с организацией и управлением электролизными процессами при ЭШП. Одним из способов решения этой проблемы является применение при ЭШП асимметричного то-

\*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-Урал.

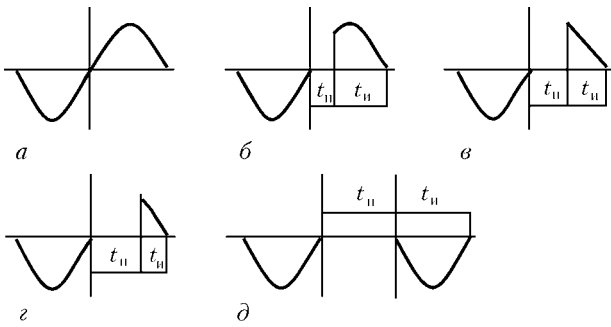


Рис. 1. Осциллограммы тока при следующих значениях постоянной составляющей, %: а – 0 (переменный ток); б – 25; в – 50; г – 75; д – 100 (постоянный пульсирующий ток)

ка с изменением симметрии его полупериодов до полного выпрямления [5].

В данной работе изучали восстановление ванадия и ниобия в зависимости от рода и полярности тока при переплаве армо-железа путем введения в состав оксидно-фторидного расплава 70 мас. %  $\text{CaF}_2$ –30 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (флюс АНФ-6) добавки соответственно 5 и 10 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  или  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Процесс

осуществляли на переменном, постоянном и асимметричном токах с изменяющейся долей постоянной составляющей (рис. 1).

Из рис. 2, а, б видно, что при переплаве под флюсом АНФ-6, содержащем 10 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$  (линии 2, 2'), на переменном токе восстановилось 0,2 мас. % ванадия, постоянном (прямая полярность) – 0,32 мас. % ванадия, постоянном (обратная полярность) 0,42 мас. % ванадия. При переплаве под флюсом АНФ-6, содержащем 10 мас. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (рис. 2, в, г линии 4, 4') на переменном токе восстановилось 0,32 мас. % ниобия, постоянном (прямая полярность) – 0,58 мас. % и постоянном (обратная полярность) – 0,67 мас. % ниобия.

Применение асимметричного тока позволило существенно увеличить количество восстановленных в металл ванадия или ниобия. Теория электрохимических процессов, протекающих на электродах при больших плотностях тока и высоких температурах, пока не разработана. Поэтому для объяснения полученных результатов можно принять во внимание следующие соображения.

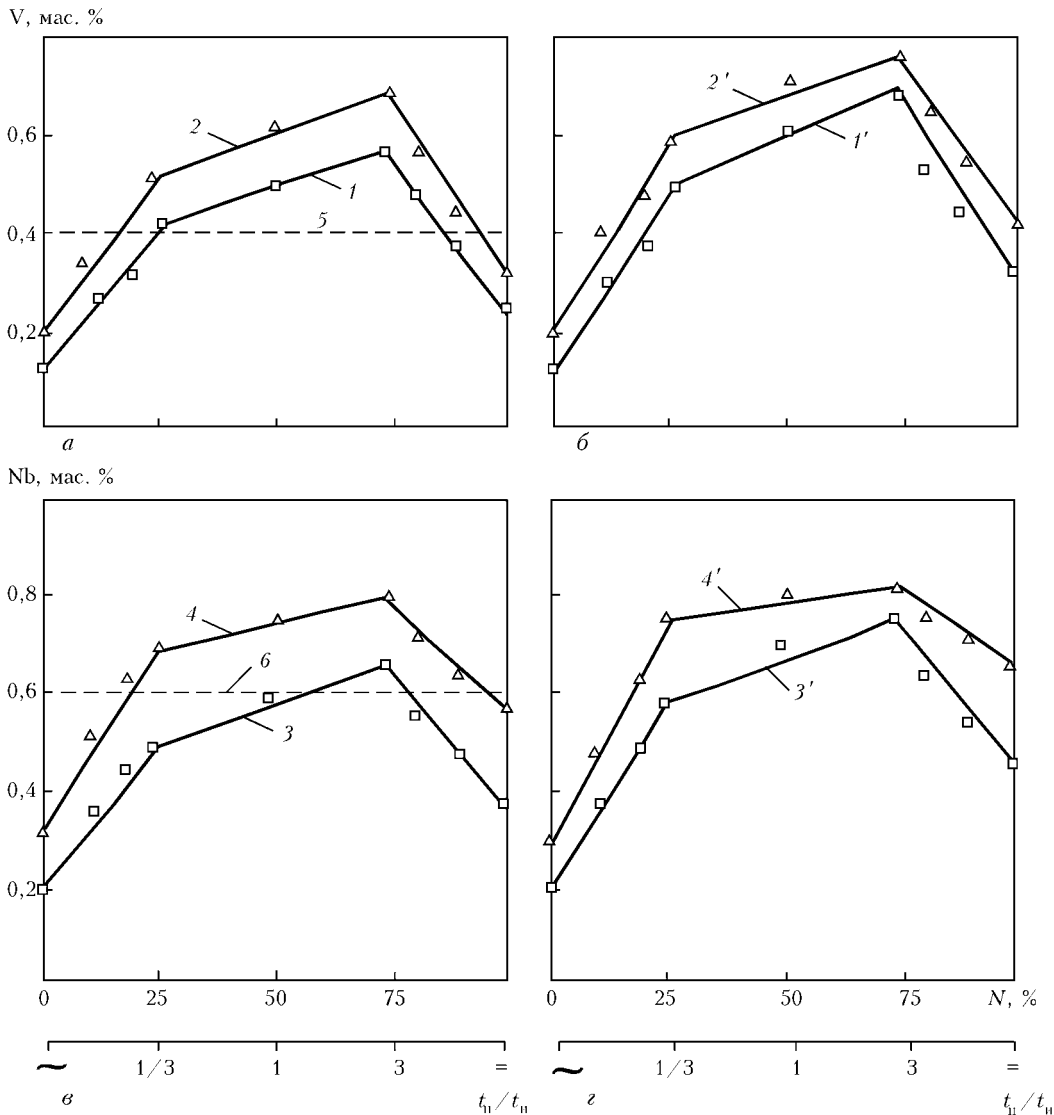


Рис. 2. Восстановление ванадия и ниобия в процессе ЭШП на переменном, постоянном и асимметричном токах при прямой (а, в) и обратной (б, г) полярностях: 1, 1' и 2, 2' – добавки 5 и 10 мас. %  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 3, 3' и 4, 4' – добавки 5 и 10 мас. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  к флюсу АНФ-6; штриховыми линиями 5, 6 обозначено заданное количество восстановленного элемента; N – доля постоянной составляющей тока



При переплаве на постоянном токе основным токонесущим катодным процессом, по-видимому, является разряд катионов ванадия или ниобия. Расплавленный флюс состоит из катионов  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $V^{2+}$  ( $Nb^{5+}$ ,  $Nb^{4+}$ ,  $Nb^{2+}$ ) и анионов  $F^-$ ,  $O^{2-}$ . Потенциалы восстановления катионов ванадия ( $V^{2+}-1,36$  В,  $V^{3+}-1,39$  В,  $V^{5+}-0,910$  В) и ниобия ( $Nb^{2+}-1,34$  В,  $Nb^{4+}-1,25$  В,  $Nb^{5+}-1,18$  В) более положительные, чем у  $Ca^{2+}-2,3$  В и  $Al^{3+}-1,9$  В [4]. При ЭШП частично восстанавливается кальций, который хорошо растворяется в оксидно-фторидном расплаве, образуя приэлектродный слой с электронной проводимостью. При этом электрически активная поверхность электрода смещается в глубь шлакового расплава, что приводит к снижению восстановления легирующих элементов.

При переплаве на переменном токе следует рассматривать уже не анод и катод, а анодные и катодные полупериоды на одном и том же электроде. Электрохимическое взаимодействие металла и шлака в основном сводится к перезарядке ионов на границе раздела металл-шлак. Разрядившись на катоде в одном полупериоде, восстановленный элемент анодно окисляется в другом и не будет успевать диффундировать в металл. Степень его перехода в новую фазу будет почти такой же, как и при постоянном токе. Решающую роль здесь играет поверхность реагирования жидкого металла со шлаком. Интенсивное гидродинамическое перемешивание жидких фаз способствует устранению диффузионных затруднений и росту площади взаимодействия между металлом и шлаком [6].

Переплавы на асимметричном токе характеризуются процессами, протекающими при использовании как постоянного, так и переменного токов. Так, восстановление ванадия, наиболее электроположительного в системе  $CaF_2-Al_2O_3-V_2O_5$ , лимитируется диффузией его ионов к катоду. Примерно равное количество восстановленного ванадия при смене полярности свидетельствует о значительно большей скорости массопереноса к поверхности плавящегося электрода, поскольку площадь его в 3-4 раза меньше, чем поверхность жидкой металлической ванны.

Аналогичные результаты зафиксированы при переплаве на асимметричном токе в системе  $CaF_2-Al_2O_3-Nb_2O_5$ . При этом взаимное движение жидкой металлической пленки на торце расходоуемого электрода и оксидно-фторидного расплава, вероятно, резко ускоряет массообмен между фазами, что повышает предельную плотность тока, а непрерывное обновление поверхности металла способствует снижению поляризации электрода.

При переплаве на асимметричном токе степень электрохимического восстановления ванадия или ниобия с вводом 25...75 % постоянной составляющей в 1,5...2,0 раза выше, чем на постоянном (рис. 2). Очевидно, дискретный характер асимметричного тока позволяет при изменении длительности импульсов регулировать расстояние, на которое удаляется фронт диффузии разряжающихся ионов.

В приэлектродной области образуется два диффузионных слоя: пульсирующий (вблизи электрода) и стационарный (более удаленный). Изменение концентрации ионов в пульсирующем слое проис-

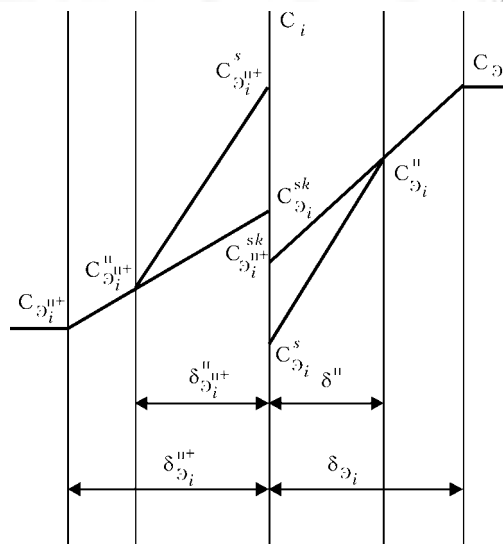


Рис. 3. Распределение концентраций в пределах диффузионных слоев:  $C_{\Delta i}^{s, u+}$ ,  $C_{\Delta i}^{s, sk}$  — поверхностные концентрации соответственно восстановленной и окисленной форм реагента;  $C_{\Delta i}^{s, u+}$ ,  $C_{\Delta i}^{s, u+}$  — концентрации элемента соответственно в металле и шлаке;  $C_{\Delta i}^{s, u+}$ ,  $C_{\Delta i}^{s, u+}$  — поверхностные концентрации реагентов;  $C_{\Delta i}^{s, u+}$ ,  $C_{\Delta i}^{s, u+}$  — концентрации элемента в пульсирующем слое;  $\delta_{\Delta i}^{u+}$ ,  $\delta_{\Delta i}^{s, sk}$  — эффективные толщины диффузионных слоев;  $\delta_{\Delta i}^{s, u+}$ ,  $\delta_{\Delta i}^{s, u+}$  — толщины пульсирующих слоев

ходит по механизму нестационарной диффузии. В течение действия импульса  $t_n$  толщина пульсирующего слоя непостоянна и возрастает, достигая максимальных значений в конечной стадии его действия (рис. 3).

В первом приближении толщину пульсирующего слоя можно оценить следующим образом [7]:

$$\delta_i = \sqrt{\pi D_i t_n}, \quad (1)$$

где  $D_i$  — коэффициент диффузии  $i$ -го иона.

Скорость (ток)  $i$ -го элемента при переходе через межфазную поверхность в диффузионном режиме в этих условиях равна

$$i_i = n_i F D_i \frac{C_i}{\sqrt{\pi D_i t_n}},$$

где  $C_i$  — концентрация  $i$ -го элемента;  $F$  — число Фарадея.

Чем короче импульс, тем ближе располагается фронт диффузии к поверхности электрода, а следовательно, выше скорость  $i_i$  перехода элемента.

Во время паузы тока  $t_n$  происходит релаксация выведенной из равновесия системы электрод-электродлит. С уменьшением  $t_n$  и увеличением  $t_n$  потенциал электрода становится электроположительнее, что создает условия для более длительного разряда ионов. Пауза и обратный импульс способствуют предупреждению пассивного состояния металла, повышая тем самым значение тока для перехода легирующего элемента.

Увеличение степени восстановления ванадия или ниобия из оксиднофторидного расплава происходит до следующих параметров асимметричного тока:  $t_n = 0,0025$  с;  $t_n = 0,0075$  с. В таких условиях зафиксированы максимальные концентрации ванадия и ниобия в металле (рис. 2) как при прямой



(0,68 мас. % ванадия и 0,8 мас. % ниобия), так и при обратной полярности (0,78 мас. % ванадия и 0,86 мас. % ниобия) тока. При сокращении длительности импульса  $t_n$  продолжительности паузы  $t_{п}$  достаточно для установления стационарного диффузионного потока.

Определяя расстояние, на которое распространяется фронт диффузии при  $t_{п} = 0,0075$  с по формуле (1), а толщину стационарного диффузионного слоя — по зависимости

$$\delta_{Me^{5+}} = \frac{D_{(Me^{5+})}^{0,5}}{\beta},$$

получим условие равенства толщин пульсирующего и стационарного диффузионных слоев при значении константы конвекции  $\beta = 5,88 \text{ с}^{-0,5}$ . Согласно данным работы [8],  $\beta = 6,17 \text{ с}^{-0,5}$  для аналогичных условий (диаметр расходимого электрода 50 мм, скорость плавления металла 4 г/с), что близко к полученному нами значению, т. е. время паузы асимметричного тока 0,0075 с приблизительно равно времени установления стационарного диффузионного потока.

С увеличением  $t_n$  градиент концентрации в диффузионном слое уменьшается и, соответственно, понижается скорость восстановления ванадия или ниобия и их концентрации в металле (рис. 2). При существенном уменьшении значения  $t_n$  электролиз может прекратиться. Согласно работе [9], процесс импульсного электролиза протекает лишь при условии, когда длительность импульса превышает некоторое минимальное критическое время для данного электролита  $t_{кр}$ . Если  $t_n < t_{кр}$ , то сопротивление электролита резко возрастает, а количество активных ионов, характеризующихся избыточной энергией и способностью к разряду, уменьшается.

Наибольшей толщины диффузионного слоя достигают при постоянном токе. В таком случае минимальному (в рассматриваемых условиях) градиенту концентрации соответствует меньшая степень восстановления легирующего элемента.

На рис. 2 линия зависимости количества восстанавливаемого элемента от доли постоянной составляющей имеет два излома (при 25 и 75 % доли постоянной составляющей асимметричного тока). Это, по-видимому, связано с различными скоростями протекания процессов, происходящих при переплаве. Лимитирующим процессом на участке от 0 до 25 % является отвод разрядившихся катионов от поверхности раздела в металл, а на участке от 25 до 75 % — скорость разряда электроположительных ионов. Свыше 75 % возникают поляризационные явления, затрудняющие процесс электролиза.

Как следует из приведенного выше, применение асимметричного тока позволяет повысить показатели электролиза при ЭШП. При этом количество восстановленного ванадия или ниобия в получаемом слитке можно регулировать, изменяя электрические режимы переплава. Для решения этой задачи нами

разработана феноменологическая модель технологического процесса, позволяющая корректировать электрический режим переплава в зависимости от содержания  $V_2O_5$  или  $Nb_2O_5$  в оксидно-фторидном расплаве с целью достижения заданной концентрации ванадия или ниобия в слитке металла (рис. 2, линии 5, 6).

При восстановлении, например 0,6 мас. % ниобия (рис. 2, в, штриховая линия 6), из флюса состава 90 мас. % АНФ6 — 10 % мас.  $Nb_2O_5$  (рис. 2, кривая 4) доля постоянной составляющей при прямой полярности составляет 20 и 95 %. В случае задания шага вариации концентрации  $Nb_2O_5$  в шлаке 0,5 % программа для поддержания постоянного химического состава по ниобию в слитке позволит спрогнозировать изменение электрических параметров технологического процесса. В данном случае, в пределах уменьшения концентрации  $Nb_2O_5$  в шлаке от 10 до 5 мас. % программа предлагает для сохранения концентрации по ниобию в наплавляемом слитке 0,6 мас. % поддерживать электрические параметры технологического процесса в диапазонах 20... 55 и 77... 95 % доли постоянной составляющей тока при прямой полярности. Применение постоянного и особенно асимметричного тока в технологическом процессе усиливает электролизные явления и повышает содержание легирующего элемента в металле слитка ЭШП.

Следует также отметить, что при электрошлаковом переплаве на различных электрических режимах можно осуществлять электрохимическое восстановление одновременно нескольких легирующих элементов с близкими потенциалами процесса при соответствующем подборе оптимальных физико-химических свойств флюсов.

1. Патон Б. Е., Медовар Л. Б. Совершенствование электрошлакового переплава сталей и сплавов // Сталь. — 2008. — № 12. — С. 70–74.
2. Патон Б. Е., Медовар Л. Б. Электрошлаковому переплаву 50 лет // Электрометаллургия. — 2008. — № 11. — С. 32–37.
3. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. — М.: Metallurgy, 1966. — Ч. 2. — 713 с.
4. Лепинских Б. М., Манаков А. И. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов. — М.: Наука, 1977. — 180 с.
5. Лепинских Б. М., Истомин С. А. Электрохимическое легирование и модифицирование металла. — М.: Наука, 1984. — 145 с.
6. Cambell I. Fluid flow and droplet formation in the electroslag remelting // J. of Metals. — 1970. — № 7. — P. 23–35.
7. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. — М.: Высш. шк., 1975. — 388 с.
8. Шанчуров С. М. Разработка математической модели прогноза состава металла при электрошлаковом переплаве и сварке: Дис. ... канд. техн. наук. — Свердловск: УПИ, 1989. — 233 с.
9. Товбин М. В., Товбин А. В. О механизме действия постоянного тока на растворы электролитов // Укр. хим. журн. — 1956. — 22, № 2. — С. 146–152.

Ин-т металлургии УрО РАН, Екатеринбург

Поступила в редакцию 29.04.2009