



УДК 669.187:541.11

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ–ШЛАК–ГАЗ ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ

А. П. Стовпченко, Л. Б. Медовар, Л. А. Лисова,
Ю. Н. Грищенко, Л. В. Камкина

Рассмотрены физико-химические особенности взаимодействий в системе металл–шлак–газ при электрошлаковом переплаве в защитном газе и на воздухе. Показано, что шлаки могут оказывать на сталь некоторое окисляющее действие даже в аргоне. Наличие в шлаке оксида железа FeO способствует повышению содержания кислорода в металле. Знание механизма и термодинамики процессов в системе металл–шлак–газ позволяет сравнивать рафинирующую и окислительную способности шлаков, а также прогнозировать их поведение при длительных плавках для определения оптимальных вариантов организации ЭШП плавки крупных стальных слитков.

Physical-chemical peculiarities of interactions in metal-slag-gas system in electroslag remelting in shielding gas and in air are considered. It is shown that slags can exert some oxidizing effect on steel even in argon. The presence of iron oxide FeO in slag contributes to the increase in oxygen content in metal. Knowledge of mechanism and thermodynamics of processes in metal-slag-gas system allows comparing the refining and oxidizing abilities of slags and predicting their behavior at long-time melting for determination of optimum variants in organization of ESR melting of large steel ingots.

Ключевые слова: электрошлаковый переплав; соотношение шлак–металл; равновесный состав системы; взаимодействие шлак–металл–газ; крупный слиток

Процесс электрошлакового переплава (ЭШП) активно развивается — за последние пять лет в эксплуатацию введено большое количество новых печей, предназначенных в основном для производства крупных слитков, масса которых составляет 50... 450 т.

Появление новых материалов и требований к повышению энергетической эффективности и качества металла ЭШП привело к необходимости уточнения существующих представлений о характере взаимодействий в сложной системе металл–шлак–газ с учетом традиционных и новых разновидностей ЭШП (плавка в защитной атмосфере, под давлением, в токоведущем кристаллизаторе, с жидким металлом и т. д.).

Основные физико-химические закономерности и технологические особенности процесса ЭШП. Процесс ЭШП в его классическом виде хорошо изучен, и большинство известных закономерностей вза-

имодействий в системе металл–шлак–газ основываются на результатах прямых определений химического состава фаз.

Принято, что снижение концентрации кислорода и серы при электрошлаковом процессе происходит главным образом за счет удаления неметаллических включений. Многочисленные данные о влиянии ЭШП на состав и свойства переплавленного металла собраны в фундаментальных трудах Б. И. Медовара [1–3] и его последователей [4–6]. Однако работ, в которых выполнено подробное и систематическое изучение изменения состава шлака, металла и газа в ходе переплава, немного. При ЭШП крупных слитков эти сведения имеют принципиальное значение. ЭШП слитка массой около 200 т продолжается примерно 70 ч и именно изменение состава шлака может привести к химической неоднородности по высоте.

В настоящей работе сделана попытка создания физико-химической модели процесса ЭШП крупного слитка в защитной атмосфере нейтрального газа, а также выполнены расчеты применительно к ЭШП на открытом воздухе для обоснования пре-

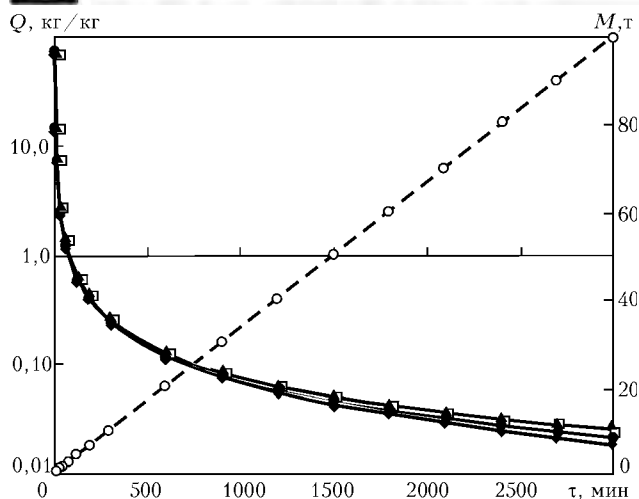


Рис. 1. Динамика изменения массы M переплавленного металла и мгновенный расход шлака Q по ходу электрошлакового переплава слитка диаметром 2000 мм, массой 100 т. Здесь и на рис. 3, 4: сплошные линии — ряды, построенные по основной вертикальной оси, штриховые — по вспомогательной оси; τ — условное время плавки; \blacktriangle — без гарнисажа; \blacksquare — гарнисаж 1 мм; \bullet — гарнисаж 5 мм; \blacklozenge — гарнисаж 10 мм; \circ — количество переплавленного металла

делов содержания кислорода в атмосфере кристаллизатора с целью предотвращения его увеличения в металле.

В качестве объекта моделирования выбран крупный кузнечный слиток стали марки 316LN массой 100 т, диаметром 2000 мм, длиной 4057 мм. Скорость плавки выбрана равной 2000 кг/ч (по опыту производства слитков такого диаметра). Продолжительность выплавки слитка при этом составляет 50 ч, удельный расход шлака — 25 кг/т металла (исходная масса шлака 2500 кг, толщина его слоя — 306 мм). Температура процесса принята равной 1700 °С.

Физико-химическая модель процесса ЭШП в защитной атмосфере. Процесс ЭШП в нейтральной атмосфере (аргон) может быть представлен несколько иным образом, нежели традиционный с реагирующим газом. Поскольку газовая фаза не содержит взаимодействующих с металлом или шлаком компонентов, она, по сути, является накопителем «испарений» взаимодействующих фаз (шлак-металл). При определении состава системы приняли допущение о том, что в ходе процесса происходит равномерное увеличение объема аргона, равное среднему значению его расхода в процессах внепечной металлургии (1... 10 м³/ч). В этом случае две взаимодействующие фазы системы могут быть рассмотрены «в динамике процесса»: весь металл расходуемого электрода проходит через слой шлака, реагируя с ним. Условное время плавки вычислено исходя из заданной массовой скорости. Масса системы в такой постановке задачи постоянно увеличивается за счет возрастания объема обработанного шлаком металла. Ввиду развитой поверхности взаимодействия равновесие можно считать достигнутым еще до попадания капель в металлическую ван-

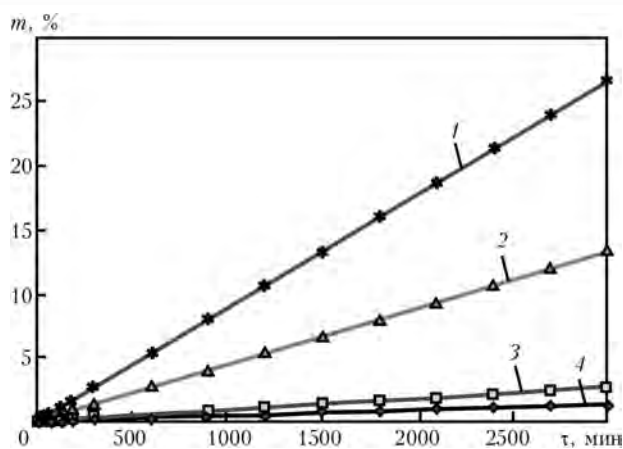


Рис. 2. Потери массы m (высоты слоя) шлака на гарнисаж разной толщины по ходу электрошлаковой плавки кузнечного слитка диаметром 2000 мм, длиной 4057 мм; 1 — 10; 2 — 5,0; 3 — 1,0; 4 — 0,5 мм

ну, а потоки вещества из газовой фазы (аргона) отсутствуют.

Следовательно, в каждый момент времени реагирующая система состоит из полного объема шлака и массы металла расходуемого электрода, переплавленного к этому моменту. На рис. 1 показаны расчетные данные по изменению удельного расхода шлака в процессе ЭШП такого слитка.

Отношение массы шлака к массе металла переплавленного электрода представляет собой мгновенный расход шлака в данный момент времени плавки слитка, который рассчитан с учетом различной толщины образующегося на слитке гарнисажа. Отношение массы шлака к массе металла в первые минуты плавки составляет до 75 кг/кг, затем резко уменьшается в течение 2 ч и весьма заметно — в течение последующих 15 ч процесса.

Отмечаемая разница в ходе кривых при увеличении толщины гарнисажа становится ощутимой только в последней трети процесса (рис. 1). Доля потерь шлака на образование гарнисажа, естественно, зависит от его толщины (рис. 1) и при всех рассмотренных значениях не превышает 10 % в первую треть плавки, а для толщины гарнисажа менее 1 мм — 3 % в течение всей плавки.

Уменьшение высоты слоя шлака в кристаллизаторе при образовании гарнисажа по ходу плавки происходит аналогичным образом, его максимальное значение составляет 4,06; 8,12; 40,67 и 81,54 мм для толщины гарнисажа соответственно 0,5; 1; 5 и 10 мм. Очевидно, что при толщине гарнисажа до 5 мм необходимости ввода свежего шлака для компенсации высоты его слоя нет. При правильном ведении процесса толщина гарнисажа не превышает 3 мм и, следовательно, присадки шлака по ходу плавки обязательны.

Однако состав шлака может изменяться по ходу плавки. В этом случае нужно корректировать его присадками отдельных компонентов для сохранения свойств. Чтобы обосновать или отвергнуть необходимость корректировки состава шлака, следует выполнить анализ его состава по ходу плавки.



Таблица 1. Химический состав стали 316LN

Марка стали	Массовая доля элементов, %										
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Al
Сталь 316LN	60,97...69,02	≤0,03	≤0,75	≤2,00	0,01	0,01	10,0...15,0	16,0...18,0	2,0...3,0	0,1...0,16	≤0,08

Таблица 2. Химический состав шлаков, %

№ шлака	CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO
1	30,0 ± 3,0	32,0 ± 3,0	33,0 ± 3,0	≤0,6	3,5 ± 1,5
2	58,5...62,5	22,5...31,5	10,0...15,0	-	-
3	Не менее 97	≤1,5	≤2	≤0,5	-

В этой связи для характерных стадий ЭШП рассматриваемого слитка произвели физико-химические расчеты равновесия в системе шлак-металл-газ для стали 316LN и трех составов шлака (фторидного и двух оксидно-фторидных). Составы стали и шлаков приведены в табл. 1, 2.

С помощью расчетов равновесного состава показано, что шлаки оказывают окисляющее действие на металл даже в случае применения защитной атмосферы аргона (рис. 3).

Во всех шлаках уже на первых минутах процесса появляются оксиды железа и марганца (изначально отсутствовавшие в шлаке). По ходу плавки в системе с фторидным шлаком содержание оксидов марганца и железа в шлак уменьшается, в то время как в системах с оксидно-фторидными шлаками — постоянно растет, что свидетельствует об окисляющем действии шлака в защитной атмосфере. На рис. 4 приведено изменение содержания компонентов в исследуемых шлаках по ходу плавки.

В составе стали присутствуют и более активные, чем марганец и железо, элементы — кремний, алюминий и кальций (в порядке возрастания сродства к кислороду), которые тоже окисляются. Несмотря на нейтральную атмосферу происходит заметное увеличение содержания оксида алюминия в шлаке, что связано с окислением алюминия металла и переходом образующегося оксида в шлак. Следует отметить, что увеличивается и переход алюминия в газовую фазу в виде летучего фторида AlF₃.

Поведение кремния и алюминия в оксидных шлаках сходно, а в чисто фторидном шлаке, содержащем намного меньше кислорода (оксидов), образование оксида кремния за счет окисления кремния металла ограничено, содержание его в шлаке (при малой исходной концентрации) уменьшается ввиду образования фторида кремния SiF₄.

Расчетное содержание летучих фторидов в газовой фазе увеличивается по ходу плавки тем больше, чем выше исходное содержание плавикового шпата в

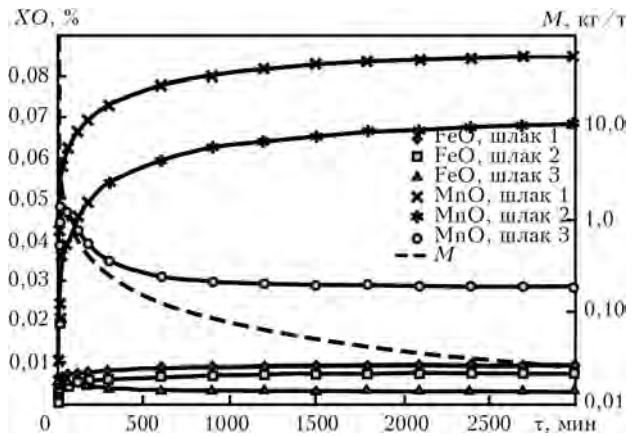


Рис. 3. Расчетное содержание оксидов XO железа и марганца в шлаках и соотношение шлак-металл в ходе ЭШП 100 т слитка стали 316LN

шлаке, однако для всех трех шлаков оно остается незначительным. Суммарные расчетные потери плавикового шпата в виде испарений фтора и образующихся фторидов не превышают 0,5 % за всю плавку.

Все рассмотренные шлаки способны удалять серу из металла. Ход кривой изменения содержания CaS идентичен для всех шлаков, а масса образующегося CaS к концу процесса составляет 0,6...0,8 % массы шлака и прямо зависит от содержания в шлаке CaO.

Поведение элементов в составе металлической фазы укладывается в общепринятые представления, а разница в изменении их содержания невелика и коррелирует с таковым в шлаковой фазе.

Таким образом, на основании физико-химического моделирования процесса ЭШП крупного слитка в нейтральной атмосфере показано, что все шлаки оказывают окисляющее воздействие на металл и тем сильнее, чем выше содержание оксидов в их составе; десульфурация металла происходит в тем большей степени, чем выше основность шлака.

Физико-химическая модель процесса ЭШП на воздухе. К сожалению, упростить систему при плавке на воздухе до двух реагирующих фаз не представляется возможным. Воздух содержит в своем составе кислород, азот и водород, которые растворяются в шлаке и металле и взаимодействуют с их компонентами, образуя оксиды, а также нитриды и гидриды (в твердом металле). В условиях, когда пренебречь действием газовой фазы невозможно, предложенная формулировка модели некорректна, и мы не можем рассматривать процесс в динамике, несмотря на то, что соотношение шлак-металл из-

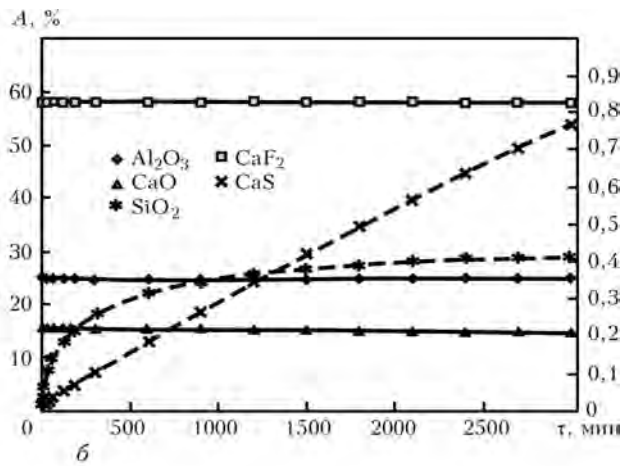
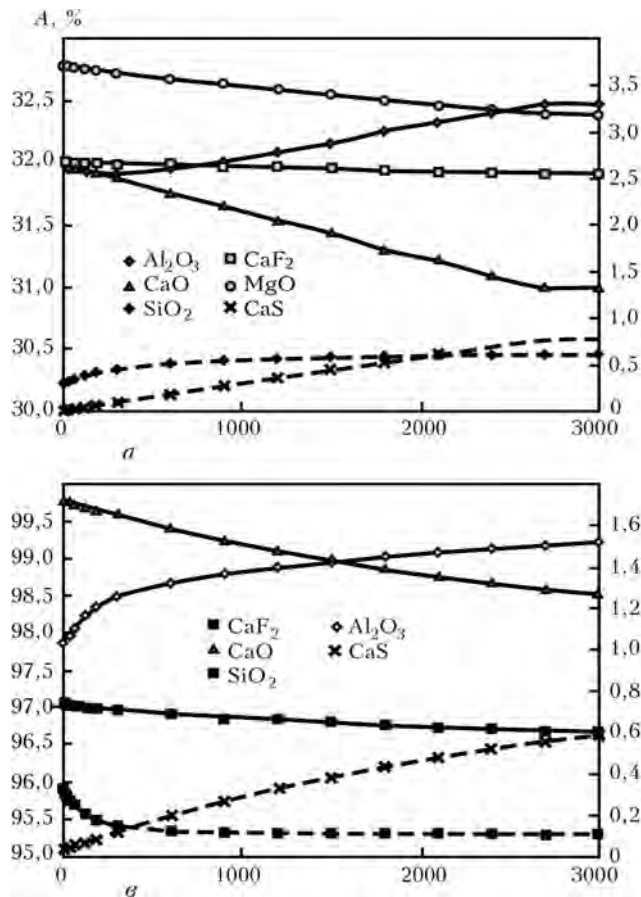


Рис. 4. Изменение содержания компонентов А в шлаковой фазе в ходе плавки (при разных соотношениях шлак-металл в системе); а-в — шлаки соответственно № 1-3

меняется так же, как и в предыдущем случае. Дело в том, что растворимость газов в твердом металле значительно меньше, чем в жидком, и, следовательно, только жидкометаллическая ванна должна быть учтена при составлении системы. Кроме того, чтобы правильно задать количество воздуха в системе, необходимо знать коэффициенты диффузии, потоки кислорода и других компонентов из газовой фазы в шлак и металл, равно как и продуктов взаимодействия обратно по ходу плавки. Следовательно, если в предыдущем случае можно было в целом оценить динамику процесса, то для ЭШП на воздухе можем моделировать только стационарную стадию процесса в статичной постановке.

При постановке задачи моделирования приняли, что в состав реагирующей системы входят шлаковая фаза — массой 2500 кг (в полном ее объеме), металлическая — массой 14 т, что соответствует максимальной массе жидкой ванны (полусфера с диаметром, равным диаметру слитка) и газовая фаза — воздух (21 % кислорода).

Поскольку газовая фаза не имеет непосредственного контакта с жидким металлом, то окислительное воздействие ее на металл представляет сложный процесс и включает следующие стадии: окисление FeO до Fe_2O_3 на поверхности раздела газовая фаза-шлак, перенос образовавшегося Fe_2O_3 в слое шлака до границы шлак-металл и взаимодействие Fe_2O_3 с жидким металлом на этой границе. Каждая из этих стадий содержит диффузионное и кинети-

ческие звенья, причем лимитирующим звеном является диффузия, т. е. перенос вещества.

Расчет равновесного содержания кислорода в системе при температуре $1700\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием термодинамических данных [7, 8] показал, что парциальное давление кислорода в газовой фазе, равновесное с активностью кислорода в металле 10 ppm (для стали, раскисленной алюминием) и составляет $3,12 \cdot 10^{-8}$ Па ($3,12 \cdot 10^{-13}$ атм). Следовательно, минимальное количество воздуха, при котором не происходит дополнительного окисления активных элементов из состава металла, составляет 10^{-8} Па. При этом содержание кислорода в стали составит 0,0114 %, коэффициент активности кислорода в стали — 0,0878, а активность закиси железа в шлаке — 0,0029. С технологической точки зрения этот вывод важен, поскольку парциальное давление кислорода в промышленном аргоне обычно составляет $5 \dots 7 \cdot 10^{-6}$ Па (т. е. объем кислорода не более 0,0007 %). Следовательно, это необходимо учитывать при выплавке сталей с активными элементами (титаном, алюминием), применяя, например, дополнительную очистку аргона.

Если привлечь полученные в предыдущем расчете данные по равновесному содержанию оксида железа в шлаке 0,05... 0,08 % (1,25... 2,00 кг), то можно оценить, каким будет повышение содержания кислорода в металле. Расчет показывает, что уже такая масса оксида железа может перенести и передать металлу 0,139... 0,222 кг кислорода, что приведет к росту его содержания в стали на 10... 16 ppm.



Полученные данные подтверждаются практикой ведения плавки, предусматривающей раскисление шлака добавками активных элементов (обычно алюминия), чтобы получить плотный слиток и исключить угар легирующих из стали. Определение реальных значений активности и коэффициентов распределения элементов в металле, шлаке и газовой фазе при различных вариантах организации процесса ЭШП будет выполнено в ходе запланированной программы экспериментальных исследований.

Выводы

1. Сформулированы основные принципы физическо-химической модели процесса ЭШП в защитной атмосфере (аргон) и на воздухе. Объем нейтральной атмосферы может быть задан, что позволяет прогнозировать равновесный состав системы в динамике по ходу плавки. Показано, что даже в защитной атмосфере шлаки могут оказывать некоторое окисляющее действие на металл, которое зависит от их состава. Степень удаления серы из металла зависит от содержания СаО. Увеличение содержания фторидов в газовой фазе не превышает 0,5 мас. %.

2. Реагирующую систему при ЭШП на воздухе нельзя свести к двум реагирующим фазам, поэтому расчеты равновесного состояния сделаны для стационарного периода плавки. Следует учитывать, что минимальное парциальное давление кислорода в газовой фазе, не вызывающее окисление активных

элементов из состава стали, меньше, чем в индустриальном аргоне, а наличие в шлаке FeO способствует увеличению содержания кислорода в металле.

3. Изучение механизма и термодинамики процессов в системе металл–шлак–газ позволяет сравнивать рафинирующую и окислительную способности шлаков, прогнозировать их поведение при длительных плавках для определения оптимальных вариантов организации ЭШП плавки крупных стальных слитков.

1. *Электрошлаковый металл* / Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, Л. И. Ступак и др. — Киев: Наук. думка, 1981. — 679 с.
2. Медовар Б. И., Цыкуленко А. К., Дяченко Д. М. *Качество электрошлакового металла: Монография* / Под ред. Б. Е. Патона, Б. И. Медовара. — Киев: Наук. думка, 1990. — 312 с.
3. Патон Б. Е., Медовар Б. И., Бойко Г. А. *Электрошлаковое литье*. — Киев: Наук. думка, 1981. — 192 с.
4. Hoyle G. *Electroslag processes: principles and practice*. — Essex (UK): Applied Science Publishers, 1983. — 215 p.
5. Duckworth W. E., Hoyle G. *Electro-Slag Refining*. — London: Chapman & Hall, 1969. — 102 p.
6. Fu J. *Electroslag Metallurgy Theory and Practice*. — Beijing: Metallurgy Industry Press, 2010. — 355 p.
7. Эллиот Д., Глейзер М., Рамакришна В. *Термохимия сталеплавильных процессов*. — М.: Металлургия, 1969. — 252 с.
8. Кудиков И. С. *Раскисление металлов*. — М.: Металлургия, 1975. — 504 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, г. Киев
 Нац. металлург. акад. Украины, г. Днепропетровск
 Поступила 26.07.2012

Источник: stalintex
<http://www.ugmk.info>

На Новолипецком металлургическом комбинате в конвертерном цехе №1 завершены гарантийные испытания на установке обработки стали печь-ковш №1. Мощность агрегата составляет 2 млн т в год, емкость — 160 т. Поставщиком оборудования является концерн Siemens VAI (Австрия).

В марте в КЦ №1 был запущен агрегат печь-ковш №2 аналогичной производительности.

Запуск АПК №1 и АПК №2 в первую очередь позволит расширить марочный сортамент и повысить качество стали по содержанию неметаллических включений (обработке подвергаются углеродистая, низколегированная, электротехническая сталь, а также IF-сталь).

Строительство агрегатов осуществляется в ходе реализации второго этапа программы технического перевооружения и развития производственных мощностей.

По оперативным данным, за январь-июль на комбинате выплавлено более 7 млн т стали, что на 30 % превысило показатель аналогичного периода прошлого года.