

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ ПРИ ЭШП СТАЛИ 12Х1МФ ПОД ДОМЕННЫМ ШЛАКОМ

П.А. Гамов, Н.В. Мальков

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

С помощью программного комплекса Terra выполнен термодинамический анализ поведения серы при ЭШП стали 12Х1МФ. В качестве компонента флюса использован доменный шлак, содержащий 40...45 % SiO_2 ; 40...42 % CaO ; 10...12 % Al_2O_3 ; 8...9 % MgO и 1,5...2 % серы в виде CaS . Показано, что при отсутствии CaS во флюсе в процессе ЭШП происходит десульфурация металла, причем по мере наплавления слитка степень десульфурации уменьшается. Однако переплав под флюсами, содержащими от 1 до 5 % CaS , приводит к переходу серы из шлака в металл, при этом повышается содержание кремния (на 0,1...0,2 %) и алюминия (на 0,001...0,002 %) в металле, а в шлаке снижается количество CaS и увеличивается – CaO . Установлено, что в результате перехода серы флюса в наплавленный металл, распределение её по высоте слитка неоднородно. Содержание серы в нижней части слитка выше, чем в верхней части. В связи с этим, перед использованием доменного шлака в качестве компонента флюса ЭШП требуется подвергнуть его предварительной десульфурации.

Ключевые слова: ЭШП, доменный шлак, десульфурация, моделирование.

Электрошлаковый переплав в черной металлургии применяют главным образом с целью глубокой десульфурации, рафинирования металла от неметаллических включений и получения плотной литой структуры. Для достижения этих целей разработан ряд флюсов на базе систем фторида кальция с термодинамически прочными оксидами – кальция, алюминия, магния. Эти флюсы характеризуются высокой рафинирующей способностью и обладают комплексом физических и физико-химических свойств, обеспечивающих устойчивый режим переплава.

В настоящее время разработаны экономичные и эффективные способы получения стали с низким содержанием серы, фосфора, кислорода и водорода. Вследствие этого отпадает необходимость рафинирования металла от примесей при электрошлаковом переплаве, а первостепенной задачей переплава является получение благоприятной структуры при сохранении низкого содержания водорода и повышение технико-экономических показателей процесса. Решить поставленные задачи позволяет использование флюсов низкой основности. Кроме того, дефицит плавикового шпата (фторида кальция), экологическая небезопасность фторидных флюсов остро ставят задачу разработки флюсов с минимально возможным содержанием фторида кальция.

На кафедре пирометаллургических процессов Южно-Уральского государственного университета разработан малофторидный флюс на базе шлаковой системы $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ для ЭШП стали. Флюс предложенного состава был изготовлен в виде смеси извести, кварцита, глинозема, обожженного магнезита и плавикового шпата. В лабораторных и промышленных условиях изучены физические, физико-химические и технологические свойства этого флюса, исследованы структура и свойства наплавленного металла, оценены технико-экономические показатели процесса ЭШП [1–3].

Известь, кремнезем, глинозем и частично оксид магния могут быть введены во флюс в виде доменного шлака, содержащего 40...45 % SiO_2 ; 40...42 % CaO ; 10...12 % Al_2O_3 ; 8...9 % MgO и 1,5...2 % серы в виде CaS . В процессе переплава в результате перераспределения серы между металлом и шлаком возможен её переход как из металла в шлак, так и в обратном направлении. Поэтому для предварительной оценки этих процессов необходимо провести термодинамическое моделирование описанной системы. В настоящее время существует большое количество методов математического моделирования подобных процессов [4–8]. В данной работе термодинамический анализ перехода серы из шлака в металл в процессе ЭШП стали 12Х1МФ под флюсом,

содержащим доменный шлак, выполнен с помощью программы расчёта термодинамических систем Terra [7, 8].

В качестве расчетной была выбрана трехфазная система, состоящая из двух конденсированных и одной газовой фаз. Конденсированные фазы представляют собой два нерастворимых друг в друге раствора, первый является металлическим слитком, второй – шлаком. Принят следующий состав контактирующих фаз. Раствор S1 (шлак): SiO₂, Al₂O₃, FeO, MnO, Cr₂O₃, MgO, Mg₂SiO₄, MgAl₂O₄, CaO, CaF₂, CaS, CaSiO₃, Ca₃Si₂O₇. Раствор S2 (металл): S, P, C, Ni, Si, Fe, FeS, Mn, MnS, Cr, Mo, V, MoSi₂, Mo₂C, V₅Si₃, Fe₃C, Al, Ni₃Al, Mg, Ca. Газовая фаза – Ar. Расчет выполнен для температуры 1600 °С. Состав исходного металла приведен в табл. 1, а шлака – в табл. 2.

В результате расчетов материального и теплового балансов ЭШП определены время переплава (5,13 ч), масса потребного шлака (110,87 кг) и скорость переплава (432,87 кг/ч).

Для оценки распределения серы по высоте наплавленного слитка термодинамический анализ выполнен для одиннадцати периодов плавки, каждый продолжительностью 0,5 ч. Для каждого из периодов принимали, что масса наплавленного металла составляет 216,46 кг, масса шлака – 110,87 кг. Считали, что в каждом из периодов плавки переплавляется металл одинакового химического состава, а переплав осуществляется под флюсом, который

сформировался в предыдущем периоде плавки. В табл. 3 приведен химический состав стали 12Х1МФ после ЭШП при содержании CaS во флюсе 0...5 %. На рис. 1 показано изменение содержания серы в металле по высоте слитка в зависимости от времени переплава и содержания CaS в исходном флюсе.

Установлено, что при отсутствии CaS во флюсе в процессе ЭШП происходит десульфурация металла, причем по мере наплавления слитка степень десульфурации уменьшается. Содержание серы в верхней части слитка больше, чем в нижней.

При переплаве под флюсами, содержащими от 1 до 5 % CaS, происходит переход серы из шлака в металл. При переплаве под флюсом, содержащем 5 % CaS, содержание серы в металле нижней части слитка почти в 8 раз больше, чем в исходном. По мере наплавления слитка содержание серы в наплавленном металле уменьшается. Однако оно превышает допустимое в 2–3 раза.

Сера присутствует в наплавленном металле в виде сульфидов железа и марганца (рис. 2, 3), содержание которых увеличивается при повышении содержания CaS во флюсе. Количество сульфидов марганца и железа в нижней части слитка значительно больше, чем в верхней.

Переход серы из шлака в металл осуществлялся, по-видимому, в результате протекания следующих реакций:

Таблица 1

Состав исходного металла

C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Mo	P	S	Fe
0,18	0,27	0,55	1,15	0,40	0,15	0,30	0,025	0,025	97,06

Таблица 2

Исходный состав флюса ЭШП

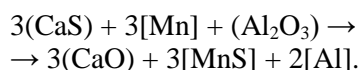
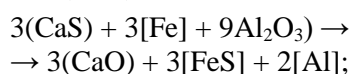
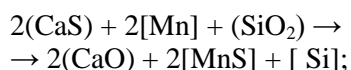
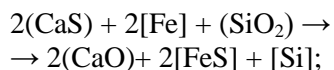
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	CaS	CaO	MgO
39...41	4...5	5...6	0...5	26...28	22...24

Таблица 3

Химический состав 12Х1МФ после ЭШП

	S	P	C	Ni	Si	Fe	Mn	Cr	Mo	V
0 %	0,02	0,03	0,12	0,30	0,37	97,06	0,65	1,00	0,30	0,15
1 %	0,03	0,03	0,12	0,30	0,37	97,05	0,65	1,00	0,30	0,15
2 %	0,04	0,03	0,12	0,30	0,37	97,04	0,65	1,00	0,30	0,15
3 %	0,04	0,03	0,12	0,30	0,37	97,03	0,65	1,00	0,30	0,15
4 %	0,05	0,03	0,12	0,30	0,38	97,02	0,65	1,00	0,30	0,15
5 %	0,06	0,03	0,12	0,30	0,38	97,01	0,65	1,00	0,30	0,15

Металлургия чёрных, цветных и редких металлов



Возможность протекания этих реакций подтверждается увеличением в наплавленном металле кремния (на 0,1...0,2 %) и алюминия (на 0,001...0,002 %). При этом в шлаке снижа-

ется содержание CaS и увеличивается – CaO (рис. 4, 5).

Таким образом, в результате термодинамического анализа поведения серы при ЭШП стали 12Х1МФ при использовании доменного шлака в качестве компонента флюса установлено, что в начале плавки сера флюса переходит в наплавленный металл, содержание ее в металле нижней части слитка превышает требуемое стандартом. В связи с этим доменный шлак перед использованием в качестве компонента флюса для ЭШП должен быть подвергнут десульфурации.

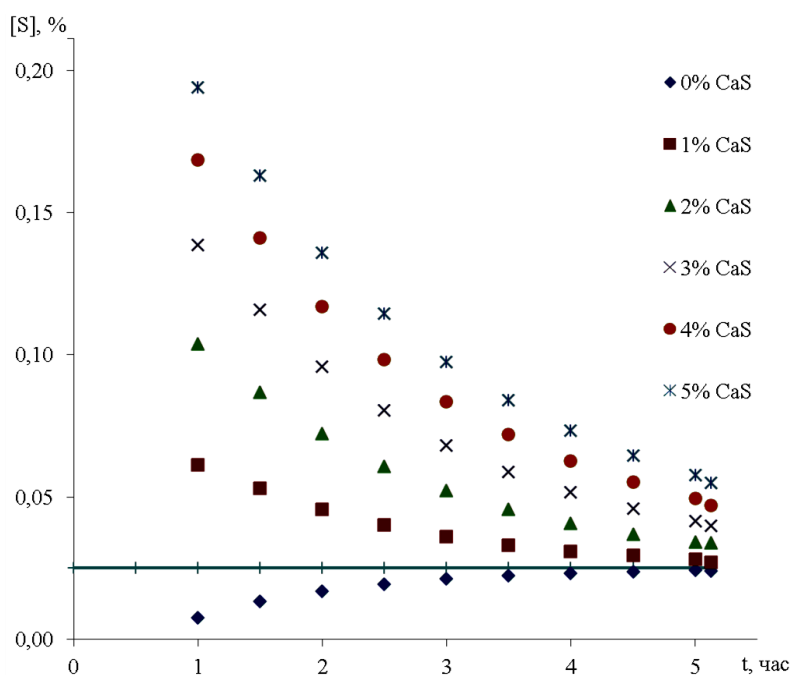


Рис. 1. Распределение серы в металле по высоте слитка стали 12Х1МФ в зависимости от времени переплава и содержания CaS в исходном флюсе

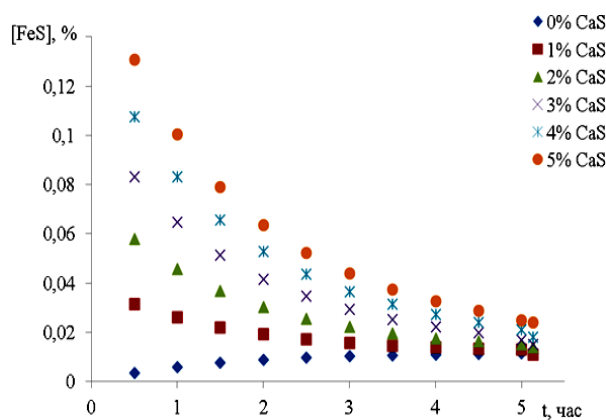


Рис. 2. Содержание FeS в металле по высоте слитка стали 12Х1МФ в зависимости от времени переплава и содержания CaS в исходном флюсе

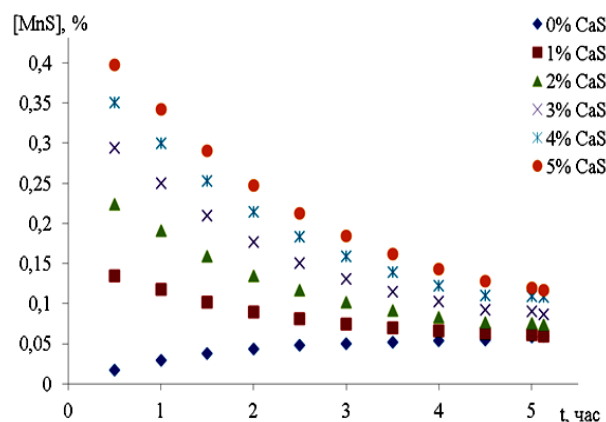


Рис. 3. Содержание MnS в металле по высоте слитка стали 12Х1МФ в зависимости от времени переплава и содержания CaS в исходном флюсе

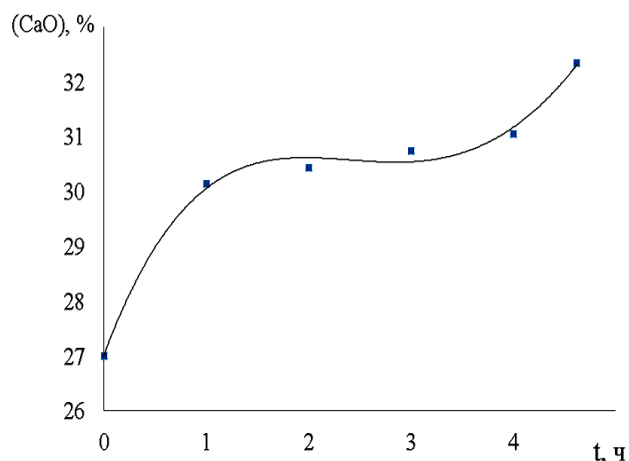


Рис. 4. Изменение содержания CaO в шлаке в процессе переплава при содержании 5 % CaS в исходном флюсе

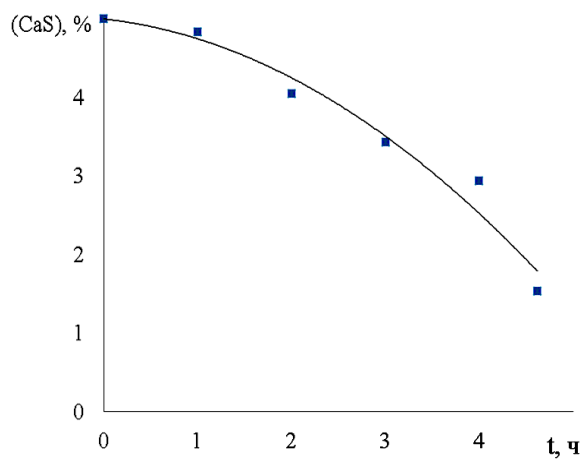


Рис. 5. Изменение содержания CaS в шлаке в процессе переплава при его содержании в исходном флюсе 5 %

Литература

1. Роцин, В.Е. Вязкость и электропроводность малофторидных низкоосновных расплавов типа доменных шлаков / В.Е. Роцин, Н.В. Мальков, В.В. Швыркунов // Спец. электротехнология. – 1988. – Вып. 66. – С. 38–41.

2. Роцин, В.Е. Использование шлаков типа доменных в качестве флюсов для электрошлакового переплава / В.Е. Роцин, Н.В. Мальков, В.В. Швыркунов // Спец. электротехнология. – 1988. – Вып. 66. – С. 34–38.

3. Структура и свойства электрошлакового металла, переплавленного под флюсом типа доменных шлаков / В.Е. Роцин, Н.В. Мальков, В.В. Швыркунов и др. // Спец. электротехнология. – 1989. – Вып. 67. – С. 3–7.

4. Япарова, Н.М. Метод решения некоторых многомерных обратных граничных задач параболического типа без начальных условий / Н.М. Япарова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Компьютерные технологии, управление, радиоэлектроника». – 2015. – Т. 15, № 2. DOI: 10.14529/ctcr150211.

5. Model for nanocrystal growth in an amorphous alloy / P.A. Gamov, A.D. Drozin, M.V. Dudorov, V.E. Roschin // Russian Metallurgy. – 2012. – no. 11. – P. 1002–1005. DOI: 10.1134/S0036029512110055

6. Математическое описание кристаллизации методом виртуальных объемов / М.В. Дудоров, А.Д. Дрозин, В.Е. Роцин и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2012. – № 11 (270). – С. 78–88.

7. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 920054 Российская Федерация / Б.Г. Трусов; МГТУ им. Н.Э. Баумана; РосАПО. – 1992.

8. Трусов, Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах / Б.Г. Трусов // III Международный симпозиум «Горение и плазмохимия». 24–26 августа 2005. Алматы, Казахстан. – Алматы: Казак университеті, 2005. – С. 52–57.

Гамов Павел Александрович, канд. техн. наук, и. о. зав. кафедрой пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; gamovpa@susu.ru.

Мальков Николай Васильевич, канд. техн. наук, доцент, кафедра пирометаллургических процессов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; steel@met.susu.ac.ru.

Поступила в редакцию 30 октября 2017 г.

DOI: 10.14529/met170403

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SULFUR IN ESR STEEL DIN 14MoV63 USING BLAST FURNACE SLAG

P.A. Gamov, gamovpa@susu.ru,

N.V. Mal'kov, steel@met.susu.ac.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Sulphur behavior during electroslag refining of steel DIN 14MoV63 was thermodynamically analysed using the software Terra. Blast furnace slag was used as a flux additive. Blast furnace slag, contains 40...45 % SiO₂; 40...42 % CaO; 10...12 % Al₂O₃; 8...9 % MgO and 1.5...2 % sulfur in the form of CaS. It is shown that metal desulphurization in the process of ESR occurs in the absence of CaS in the flux. However, that remelting under fluxes containing from 1 to 5 % of CaS leads to the transition of sulphur from slag to metal. Silicon and aluminium content in metal increases by 0.1...0.2 % and 0.001...0.002 %, respectively. An amount of CaS in slag decreases, whereas an amount of CaO increases. It was also discovered, that the distribution of sulphur along the height of the ingot is not uniform. Therefore, it is proposed to subject the blast furnace slag to preliminary desulfurization before its use as a flux additive in the ESR.

Keywords: ESR, blast furnace slag, desulfurization, modeling.

References

1. Roshchin V.E., Mal'kov N.V., Shvyrkunov V.V. [Viscosity and Electrical Conductivity of Low-Fluoride Low-Basic Melts of Blast Furnace Slag Type]. *Spets. Elektrometallurgiya*, 1988, vol. 66, pp. 38–41. (in Russ.)
2. Roshchin V.E., Mal'kov N.V., Shvyrkunov V.V. [Use of Blast Furnace Slags as Fluxes for Electroslag Remelting]. *Spets. Elektrometallurgiya*, 1988, vol. 66, pp. 34–38. (in Russ.)
3. Roshchin V.E., Mal'kov N.V., Shvyrkunov V.V., Zakharov M.M., Tregubova T.G. [Structure and Properties of Electroslag Metal, Remelted Using Blast Furnace Slags]. *Spets. Elektrometallurgiya*, 1989, vol. 67, pp. 3–7. (in Russ.)
4. Yaparova N.M. [Method for Solving Some Multidimensional Inverse Boundary Value Problems of Parabolic Type without Initial Conditions]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Computer technologies, management, radio electronics*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 97–108. (in Russ.) DOI: 10.14529/ctcr150211
5. Gamov P.A., Drozin A.D., Dudorov M.V., Roshchin V.E. Model for Nanocrystal Growth in an Amorphous Alloy. *Russian Metallurgy*, 2012, vol. 2012, no. 11, pp. 1002–1005. DOI: 10.1134/S0036029512110055
6. Dudorov M.V., Drozin A.D., Roshchin V.E., Gamov P.A., Menikhes L.D. [Mathematical Description of Crystallization by the Method of Virtual Volumes]. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Mathematics. Mechanics. Physics*, 2012, no. 11, pp. 78–88. (in Russ.)
7. Trusov B.G. *Modelirovanie khimicheskikh i fazovykh ravnovesiy pri vysokikh temperaturakh* [Modeling of Chemical and Phase Equilibria at High Temperatures]. Patent RF, no. 920054, 1992.

8. Trusov B.G. [TERRA Software System for Modeling Phase and Chemical Equilibria at High Temperatures]. *III Mezhdunarodnyy Simpozium "Gorenie i Plazmokhimiya"* [III International Symposium "Combustion and Plasma Chemistry"]. Almaty, Kazakhstan, Kazak universiteti Publ., 2005, pp. 52–57. (in Russ.)

Received 30 October 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Гамов, П.А. Термодинамический анализ распределения серы при ЭШП стали 12Х1МФ под доменным шлаком / П.А. Гамов, Н.В. Мальков // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 4. – С. 32–37. DOI: 10.14529/met170403

FOR CITATION

Gamov P.A., Mal'kov N.V. Thermodynamic Analysis of Sulfur in ESR Steel DIN 14MoV63 Using Blast Furnace Slag. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 4, pp. 32–37. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170403
