

# Prispevek k termodinamiki reakcij, ki nastopajo pri EPŽ - procesu

UDK 669.187.6; 669.014  
ASM/SLA D8p, Dnn

B. Koroušić

*Kontrola elementov z visoko afiniteto do kisika pri pretaljevanju jekel pod žlindro. Aplikacija termodinamičnega modela pri študiju reakcij, ki potekajo med žlindro in kovino pri EPŽ-procesu. Praktični rezultati pretaljevanja konstrukcijskih jekel v laboratorijskih in industrijskih pogojih.*

## UVOD

Kemična sestava pretaljenega ingota po EPŽ-postopku je kontrolirana s potekom kemičnih reakcij in prenosom mase med žlindro, kovinsko in plinsko fazo.

Posledica teh procesov je nenehno spreminjanje sestave žlindre s časom taljenja, kar se manifestira v obliki koncentracijskih gradientov med »nogo« in »glavo« pretaljenega ingota.

To dejstvo znatno komplicira kontrolo elementov z visoko afiniteto do kisika (Ti, Al, Si, Mn...), kar je pomembno zlasti pri pretaljevanju konstrukcijskih jekel in posebnih zlitin z visoko vsebnostjo legirnih elementov.

V literaturi obstaja več teoretičnih modelov, ki skušajo pojasniti in opisati koncentracijske profile kot funkcije časa taljenja<sup>1-6,27</sup>.

V tem članku predstavljamo uporabo termodinamičnega modela pri študiju reakcij, ki potekajo med žlindro in kovinsko fazo pri EPŽ-procesu.

Model je apliciran pri študiju obnašanja kisika, aluminija in titana pri pretaljevanju vrste konstrukcijskih jekel v laboratorijskih in industrijskih pogojih EPŽ-procesa.

## TOLMAČENJE TERMODINAMIČNEGA MODELA

Pri pretaljevanju jekel v zračni atmosferi poteka konstanten transport kisika na medfazno reakcijsko površino žlindra-kovina. Kot so pokazale dosedanje raziskave<sup>10</sup>, predstavlja glavni vir

kisika (80—90 % od celotne količine kisika, ki sodeluje v reakciji) kisik, ki se transportira preko žlindrne faze. Ta mehanizem ni v celoti razjasnjen.

Ne glede na to, po kakšnem mehanizmu se kisik transportira na medfazno površino kovina-žlindra, velja dejstvo, da kemični elementi v elektrodi, ki imajo visoko afiniteto do kisika, kot so Al, Si itd., reagirajo s kisikom v žlindri in tvorijo ustrezne okside. Nastali oksidi se raztapljajo v žlindri, kar znatno spremeni njeno sestavo, če ne kontroliramo teh reakcij.

Izhodišče za termodinamični model je predpostavka, da je prenos aktivnih elementov, kot so Si, Al, Ti iz ene v drugo reakcijsko fazo pogojen s termodinamičnimi zakonitostmi in je hitrost prenosa mase do reakcijskih površin zadosti visoka in ni limitirajoči proces.

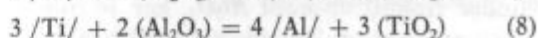
Ta pristop se pogosto uporablja pri obravnavi metalurških reakcij med žlindro in kovino in je bil že večkrat uporabljen tudi pri nekaterih drugih avtorjih<sup>7, 8, 9</sup>. Pri študiju reakcij, ki potekajo pri EPŽ-procesu, se bomo omejili na tri osnovne reakcije iz razlogov, ki so opisani na drugem mestu<sup>10</sup>:

$$\begin{aligned} /Si/ + 2 /O/ &= (SiO_2) \log K_{Si} = \log \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot a^2 O} = \\ &= \frac{31038}{T} - 12,02 \quad (\text{lit. 11}) \quad (4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2 /Al/ + 3 /O/ &= (Al_2O_3) \log K_{Al} = \log \frac{a_{Al_2O_3}}{a^2 Al \cdot a^3 O} = \\ &= \frac{64090}{T} - 20,41 \quad (\text{lit. 12}) \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} /Ti/ + 2 /O/ &= (TiO_2) \log K_{Ti} = \log \frac{a_{TiO_2}}{a_{Ti} \cdot a^2 O} = \\ &= \frac{30900}{T} - 10,41 \quad (\text{lit. 13}) \quad (6) \end{aligned}$$

V pogojih termodinamičnega ravnotežja sistema žlindra-kovina velja za navedene reakcije kombinacija dveh reakcij:



Dr. B. Koroušić, dipl. ing. metalurgije, samostojni raziskovalec na Metalurškem inštitutu



Povezava med aktivnostjo aluminija in silicija, oziroma titana sledi direktno iz enačb (4—6), oziroma (7—8):

$$\log a_{Si} = \frac{4}{3} \log a_{Al} - \frac{2}{3} \log a_{Al_2O_3} + \log a_{SiO_2} + \frac{11690}{T} - 1,582 \quad (9)$$

$$\log a_{Ti} = \frac{4}{3} \log a_{Al} - \frac{2}{3} \log a_{Al_2O_3} - \log a_{TiO_2} + \frac{11826}{T} - 3,197 \quad (10)$$

Iz dobljenih odvisnosti sledi, da je za izračunavanje nakazanih odvisnosti potrebno poznavanje koeficientov aktivnosti elementov v kovinski fazi in komponent v žilindrnih sistemih.

### TERMODINAMIČNE AKTIVNOSTI KOMPONENT V ŽILINDRNI FAZI

Določevanje termodinamičnih aktivnosti žilindrnih komponent pri višjih temperaturah sodi prav gotovo med najzahtevnejše raziskovalne naloge. To je tudi osnovni vzrok, da je na področju večkomponentnih sistemov vrste CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-MnO-FeO dokaj malo eksperimentalnih podatkov.

Se veliko bolj kritična je situacija na področju EPZ-žlinder, pri katerih poleg osnovnega O<sup>2-</sup>-aniona nastopajo še F-anioni.

V literaturi zasledimo le nekaj podatkov o aktivnostih FeO, MnO in SiO<sub>2</sub> v enostavnih sistemih, kot so: CaF<sub>2</sub>-CaO-FeO, CaF<sub>2</sub>-CaO-MnO, CaF<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> ali CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>14-18</sup>.

V normalni EPZ-praksi imamo bolj pogosto opravka z večkomponentnimi žilindrnimi sistemi vrste CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> z določenimi primesmi FeO in MnO.

Ocena termodinamičnih aktivnosti v tako kompleksnih sistemih je zahtevna in težka naloga, kar znatno otežkoča študij reakcij, ki potekajo pri EPZ-procesu.

V tej študiji smo se odločili za aplikacijo metode Kožeurova, ki sloni na statistični termodinamiki realnih ionskih raztopin. Čeprav teorija Kožeurova sloni na nekaterih predpostavkah, katere danes ni mogoče več zagovarjati, je njena privlačnost predvsem v možnosti numeričnega izračunavanja (bolj točno — ocene) aktivnosti poljubne komponente v večkomponentnem žilindrnem sistemu.

Kožeurov se je pri svojih analizah metalurških žlinder izognil uporabi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ker je bilo verjetno težko zagovarjati obstoj enostavnih Al<sup>3+</sup>-ionov.

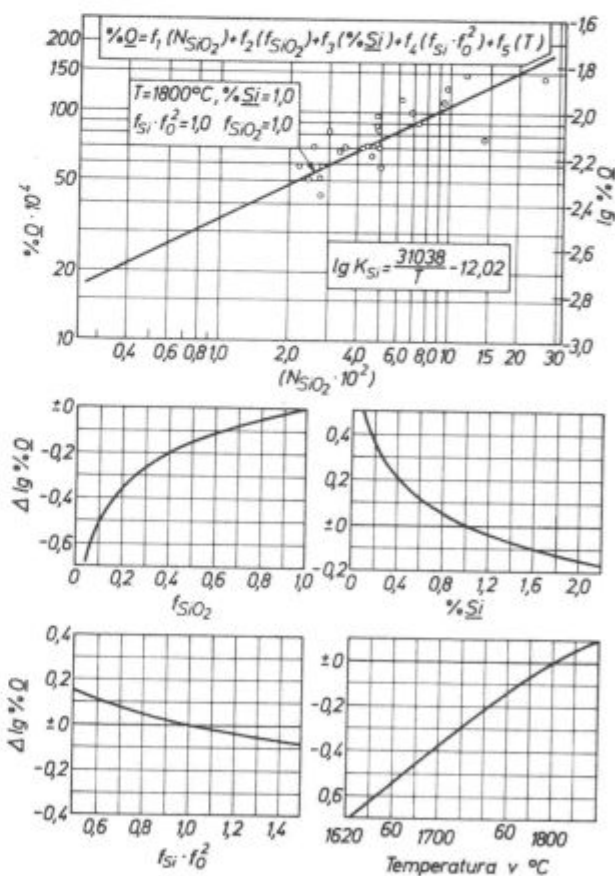
Ker večina EPZ-komercialnih žlinder vsebuje Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kot osnovno komponento, smo se odločili, da poskušamo aplicirati principe teorije Kožeurova tudi na ta tip žlinder.

Teoretične osnove apliciranega modela so opisane v literaturi<sup>10</sup>.

### OBNAŠANJE KISIKA PRI EPZ-PROCESU

Praktične izkušnje pri pretaljevanju jekel po EPZ-procesu so pokazale, da je vsebnost SiO<sub>2</sub> po končanem procesu pretaljevanja nekajkrat višja, kot je izhodiščna koncentracija. Sprememba ostalih komponent žlindre FeO, MnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO in CaF<sub>2</sub> med procesom taljenja je znatno manjša.

Na osnovi termodinamične analize reakcij, ki potekajo med žlindro in kovino, lahko sklepamo, da se kisik transportira preko žlindre na reakcijsko površino elektroda-žlindra ter kovinska kopel žlindra in se veže predvsem na silicij. Nastali reakcijski produkt SiO<sub>2</sub> se prenaša z reakcijske površine v žlindro.



Slika 1  
Vpliv (SiO<sub>2</sub>) v žlindri na vsebnost kisika v pretaljenem jeklu  
Fig. 1  
Influence of (SiO<sub>2</sub>) in slag on the oxygen content in the remelted steel.

Ta razlaga vodi do zaključka, da je reakcija med silicijem in kisikom pogojena predvsem s termodinamičnim stanjem sistema kovina-žlindra. Prvo praktično potrditev teh odvisnosti zasledimo v eksperimentalnih rezultatih Holzgruberja in Plöckingerja<sup>23</sup>, a nekaj let kasneje tudi v raziskavah Miska in Wahlsterja<sup>26</sup> ter Koroušiča in sodelavcev<sup>10</sup>.

Praktični poskusi avtorja in sodelavcev so bili izvršeni v laboratorijskih in industrijskih pogojih. Pri pretaljevanju vrste konstrukcijskih jekel so ob koncu procesa taljenja vzeli vzorce jekla in žlindre, ki so jih nato analizirali glede na kemično sestavo. Temperatura žlindre v času jemanja vzorcev je bila različna, odvisno od premera ingota, vrste in količine uporabljene žlindre, razmerja prečnega preseka elektroda-kokila itd.

Zaradi variabilnosti vseh analiziranih parametrov je primerjava eksperimentalnih in teoretično pričakovanih rezultatov izvršena z uporabo tako imenovane »reducirane« enačbe:

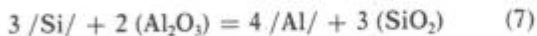
$$\% /O/ = g(N_{SiO_2}) + g(f_{SiO_2}) + g(f \cdot f_{SiO}^{-1}) + f(T) \quad (11)$$

Na sliki 1 so prikazani rezultati v grafični obliki. Za praktično uporabo je izdelan program za mini-računalnik HP-97, kar omogoča za poljubno sestavo žlindre in vrsto jekla oceno vsebnosti kisika v katerikoli fazi procesa taljenja jekla<sup>24</sup>.

### ALUMINIJ PRI EPZ-PROCESU

Dosedanje raziskave obnašanja aluminija pri pretaljevanju konstrukcijskih jekel so pokazale, da je sprememba sestave aluminija s časom taljenja tem manjša, čim večja je vsebnost Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v žlindri.

Po drugi strani prisotnost (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) v žlindrah zmanjšuje »odgor« silicija. Ta dejstva govorijo v prid predpostavke, da reakcija med silicijem v elektrodi in (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) v žlindri regulira »odgor«, oziroma prirastek aluminija v pretaljeni kovini:



Termodinamična analiza reakcije (7) daje naslednjo odvisnost med reakcijskimi partnerji in temperaturo:

$$\Delta G_4^0 = 160425 - 21,78 T \quad (12)$$

$$a_{Al}^{4/3} = a_{Si} \cdot \frac{a_{Al_2O_3}^{2/3}}{a_{SiO_2}} \cdot 10^{-\frac{11690}{T} + 1,582} \quad (13)$$

Za oceno uporabnosti termodinamičnih odvisnosti smo pretalili večje število EPZ-ingotov v laboratorijskih in industrijskih pogojih. Teža EPZ-ingotov se je gibala med 50 in 3000 kg.

Praktične pogoje pretaljevanja lahko razdelimo v dve skupini:

a) pretaljevanje jekla v zračni atmosferi (brez dodatkov aluminija v žlindro),

b) pretaljevanje jekla v zračni atmosferi z dezoksidacijo žlindre z aluminijem.

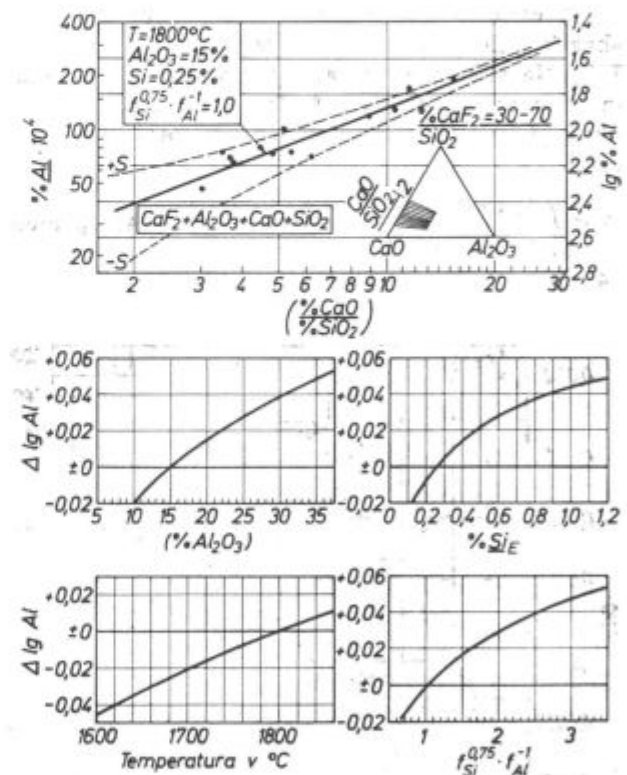
Vsi ostali pogoji pretaljevanja so bili v obeh primerih praktično identični.

Pri interpretaciji dobljenih rezultatov smo uporabili enake metode kot pri analizi rezultatov obnašanja kisika:

$$\% /Al/ = g\left(\frac{\% CaO}{\% SiO_2}\right) + g(\% Al_2O_3) + g(\% /Si/E) + g(f_{Si}^{0,75} \cdot f_{Al}^{-1}) + g(T) \quad (14)$$

Prva dva člena na desni strani enačbe (14) upoštevata vpliv kemične sestave žlindre, tretji in četrti člen upoštevata vpliv sestave jekla in zadnji člen vpliv temperature na vsebnost aluminija.

Pri interpretaciji druge skupine rezultatov, pri kateri smo izvršili dezoksidacijo žlindre z aluminijem, je obliko enačbe (14) bilo mogoče obdržati le



Slika 2 Vpliv bazičnosti žlindre (% CaO/% SiO<sub>2</sub>), vsebnosti (% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), silicija v elektrodi (% Si<sub>E</sub>), temperature (°C) in sestave jekla (f<sub>Si</sub><sup>0,75</sup> · f<sub>Al</sub><sup>-1</sup>) na vsebnost aluminija v pretaljenem jeklu

Fig. 2 Influence of slag basicity (CaO/SiO<sub>2</sub>), (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) content, Si content in electrode (% Si<sub>E</sub>), temperature (°C), and steel composition (f<sub>Si</sub><sup>0,75</sup> · f<sub>Al</sub><sup>-1</sup>) on the aluminium content in the remelted steel.

pod pogojem, da vpeljemo novi člen, ki upošteva vpliv aluminija v izhodni elektrodi % /Al/<sub>E</sub> in predvsem količino dodatka aluminija v žlindro (% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Na sliki 2 so prikazani eksperimentalni rezultati skupaj s teoretično izračunanimi odvisnostmi, in sicer za žlindro vrste 33 % CaF<sub>2</sub>, 33 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 33 % CaO, ter žlindre CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>, pri katerih se vsebnost CaF<sub>2</sub> giblje med 30 in 70 % in je vsebnost SiO<sub>2</sub> variabilna (od 0 do 30 %).

Eksperimentalni rezultati so pokazali, da je pri dezoksidaciji žlindre s praškastim aluminijem izkoristek aluminija zelo nizek in se giblje v povprečju okoli 15 %.

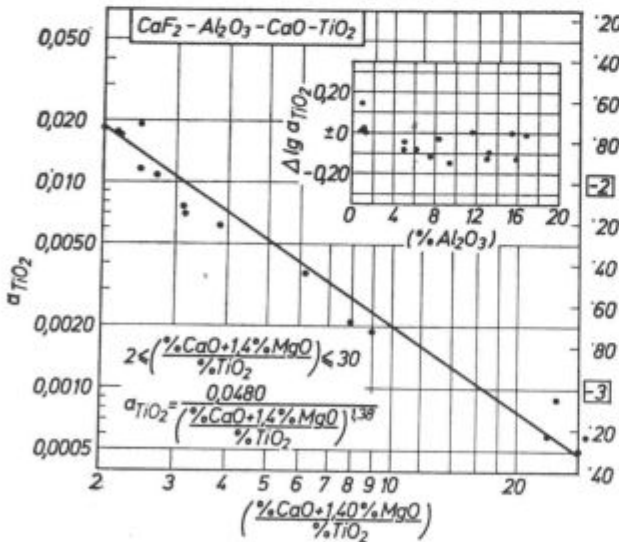
### OBNAŠANJE TITANA PRI EPŽ

Glede na termodinamične podatke o oksidaciji titana lahko pričakujemo, da je njegovo obnašanje identično obnašanju silicija.

Na osnovi te predpostavke je izpeljana enačba za oceno koeficienta aktivnosti  $f_{TiO_2}$  v EPŽ-žlindrah.

Iz enakega razloga smo vpeljali tudi indeks »bazičnosti«, ki predstavlja razmerje med CaO in TiO<sub>2</sub>. Na sliki 3 je prikazana odvisnost med  $a_{TiO_2}$  in razmerjem (% CaO/% TiO<sub>2</sub>) za temperaturo okoli 1800° C. Veljavnost enačbe je potrjena v področju:

$$2 \leq \left( \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{TiO}_2} \right) \leq 20 \text{ in pri vsebnosti (Al}_2\text{O}_3) \text{ med } 14\text{--}38 \%.$$



Slika 3

Vpliv »bazičnosti žlindre« (% CaO/% TiO<sub>2</sub>) in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na aktivnost TiO<sub>2</sub> pri T = 1800° C v žlindrah tipa CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub>

Fig. 3

Influence of »slag basicity« (CaO/TiO<sub>2</sub>) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content on the TiO<sub>2</sub> activity at 1800° C in CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub> slags.

Analitični izraz za dobljeno odvisnost lahko zapišemo v obliki:

$$a_{TiO_2} = \frac{0,0120}{\left( \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} \right)^{1,38}} \quad (15)$$

V analogiji z enačbo (4) smo izpeljali odvisnost tudi za titan:

$$4 / \text{Al} / + 3 (\text{TiO}_2) = 3 / \text{Ti} / + 2 (\text{Al}_2\text{O}_3) \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = -162310 + 43,875 T \quad (16)$$

$$K (\text{Al}, \text{Ti}) = \frac{a_{Ti}^3 \cdot a_{Al_2O_3}^2}{a_{Al}^4 \cdot a_{TiO_2}^3} = 10^{\frac{35478}{T} - 9,59} \quad (17)$$

oziroma:

$$\frac{a_{Al_2O_3}^2}{a_{TiO_2}^3} = \frac{a_{Al}^4}{a_{Ti}^3} \cdot 10^{\frac{35478}{T} - 9,59} \quad (18)$$

Uporabnost termodinamične analize obnašanja titana pri EPŽ-procesu smo preverili na osnovi primerjave eksperimentalnih rezultatov in teoretično pričakovanih rezultatov.

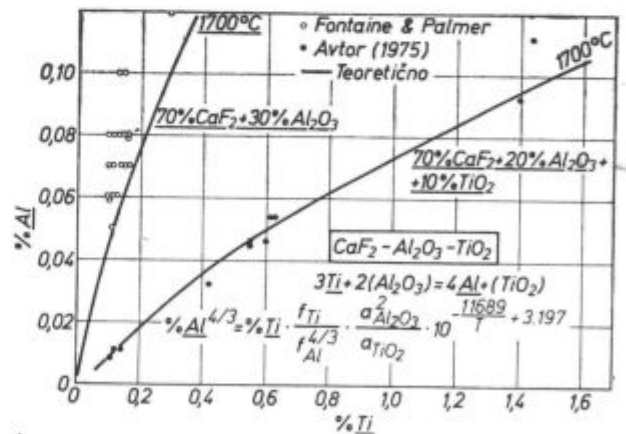
#### a) Pretaljevanje maraging jekel vrste 18NiCoMo

Pretaljevali smo maraging jekla AISI 250, 300, 350 in 400 v laboratorijskih pogojih (teža ingota do 200 kg).

Kot žlindro smo uporabili: 70 % CaF<sub>2</sub> + 20 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10 % TiO<sub>2</sub>.

Kemična analiza žlindre in izračun termodinamičnih aktivnosti so pokazali, da je razmerje:  $a_{Al_2O_3}^2 / a_{TiO_2}^3$  praktično konstantno.

V tem primeru lahko eksperimentalne rezultate prikažemo v obliki:



Slika 4

Odvisnost med aluminijem in titanom pri pretaljevanju maraging jekel tipa 18NiCoMo pri dveh različnih žlindrah

Fig. 4

Relationship between aluminium and titanium in remelting maraging 18NiCoMo steel in two various slags.

$$a^{4/3}_{Al} = k \cdot a_{Ti}$$

pri čemer je k:

$$k = (a^{2/3}_{Al_2O_3} / a_{TiO_2}) \cdot 10^{-\frac{11826}{T} + 3,197} \quad (19)$$

Eksperimentalni rezultati so razvidni iz slike 4.

#### b) Pretaljevanje nerjavnega jekla AISI 316 Ti (kvadrat 500 mm, 3,6 tone)

Pateisky in sodelavci<sup>8</sup> so izvršili sistematične raziskave glede obnašanja titana in aluminija v nerjavem jeklu AISI 316 Ti, stabiliziranem s titanom.

V tabeli 1 so izbrani nekateri eksperimentalni podatki iz omenjene literature, ki služijo za primerjavo s teoretično izračunanimi vrednostmi.

Primerjava teoretično izračunanih in eksperimentalnih rezultatov v tabeli 2 kaže, da je med

taljenjem jekla prišlo skoraj do popolnega ravnotežja.

Iz teh rezultatov se vidi, da sistem žilindrakovina doseže ravnotežje tem hitreje, čim ugodnejša so razmerja med reakcijskimi partnerji v obeh reagirajočih fazah: /Ti/(TiO<sub>2</sub>) oziroma Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Če izhodna žilindra ne bi vsebovala (TiO<sub>2</sub>), bi razmerje (Ti/TiO<sub>2</sub>) bilo daleč od ravnotežne vrednosti. Kot so pokazale raziskave v teh primerih zaradi delovanja reakcijske gonilne sile za reakcijo med Al in Ti, ki jo lahko zapišemo v obliki:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_{Ti}^E)^3 \cdot a^2_{Al_2O_3}}{(a_{Al}^E)^4 \cdot a^3_{TiO_2}} \quad (20)$$

sistem poskuša nadoknaditi pomanjkanje (TiO<sub>2</sub>) v žilindri. Posledica je »odgor« titana in nenehno naraščanje vsebnosti (TiO<sub>2</sub>) v žilindri<sup>8</sup>.

Tabela 1: Eksperimentalni in teoretični rezultati porazdelitve titana in aluminija pri pretaljevanju nerjavnega jekla AISI 316 Ti (kvadrat 500 mm, 3,6 tone)<sup>8, 25</sup>

Parameter	Oznaka	Višina ingota — H (mm)					
		0	250	720	1160	1650	2090
Žilindra	CaF <sub>2</sub> (%)	20	12,6	11,0	12,1	11,8	11,5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	30	30	32	31	30	30
	CaO (%)	30	34	32	32	32	32
	TiO <sub>2</sub> %	20	22,5	24,5	24,5	25,1	25,5
Eksperim. vrednosti jekla*	Ti (%)	0,67	0,61	0,59	0,61	0,61	0,64
	Si (%)	0,34	0,33	0,34	0,33	0,34	0,32
	Al (%)	0,12	0,090	0,085	0,085	0,085	0,10
Ravnotež. konstanta K (Al, Ti)	eksp.	—	0,99 · 10 <sup>6</sup>	1,03 · 10 <sup>6</sup>	0,87 · 10 <sup>6</sup>	1,35 · 10 <sup>6</sup>	—
	teoret.	—	0,76 · 10 <sup>6</sup>	2,34 · 10 <sup>6</sup>	1,69 · 10 <sup>6</sup>	1,44 · 10 <sup>6</sup>	—
Razmerje Ti/Al	eksp.	5,58	6,77	6,94	7,17	7,17	6,40
	teoret.	—	6,20	9,12	8,96	7,34	—
Izračunane vrednosti po enačbi (18)	$\frac{a^2_{Al_2O_3}}{a^3_{TiO_2}}$	—	1,41 · 10 <sup>4</sup>	3,81 · 10 <sup>4</sup>	2,49 · 10 <sup>4</sup>	2,10 · 10 <sup>4</sup>	
Izračunane vrednosti po enačbah (21) in (22)**	$\frac{a^2_{Al_2O_3}}{a^3_{TiO_2}}$	—	1,84 · 10 <sup>4</sup>	1,68 · 10 <sup>4</sup>	1,28 · 10 <sup>4</sup>	1,98 · 10 <sup>4</sup>	
Temperat.	(°C)	—	2020	1950	1970	1980	

\*Izhodna sestava elektrode: 0,04 % C, 17,5 % Cr, 13,06 % Ni, 2,40 % Mo

$$f_{Ti} = 0,25, f_{Al} = 1$$

$$** \log f_{TiO_2} = \log f_{FeO} - \frac{5900}{T} (N_{CaO} + N_{MgO} + 0,81 N_{AlO_{1,5}}) + \frac{2360}{T} N_{SiO_2} \quad \dots (21)$$

$$\log f_{Al_2O_3} = \log f_{FeO} - \frac{4750}{T} (N_{SiO_2} + N_{TiO_2}) - \frac{2950}{T} (N_{CaO} + N_{MgO}) \quad \dots (22)$$

Iz enačbe (20) dobimo pomemben zaključek za prakso:

Pri izbiri tehnoloških parametrov EPŽ-procesa je potrebno sistem žlindra-kovina že v izhodnem stanju prilagoditi zahtevam ravnotežnega stanja.

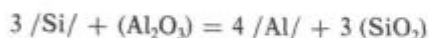
### SKLEPI

Aplikacija termodinamičnih zakonitosti na oksidacijsko-redukcijske reakcije pri EPŽ-postopku je pokazala, da je na ta način mogoče dobiti zadosti natančne informacije o vsebnosti kisika v pretaljenem jeklu.

Dobljeni rezultati potrjujejo ugotovitve dosežanih raziskav<sup>23, 26</sup>, da reakcija med silicijem in kisikom v celoti uravnava vsebnost kisika pri pretaljevanju konstrukcijskih jekel v zračni atmosferi.

Na osnovi tega lahko trdimo, da je mogoče opisati obnašanje vsebnosti kisika pri EPŽ z zadosti visoko natančnostjo, že na osnovi termodinamične analize reakcije  $/\text{Si}/ + 2/\text{O}/ = (\text{SiO}_2)$  v sistemu jeklo — žindra.

Študij obnašanja aluminija pri pretaljevanju konstrukcijskih jekel sloni na termodinamični analizi reakcije:



Iz teoretičnih in eksperimentalnih rezultatov sledijo naslednji, za EPŽ-prakso pomembni zaključki:

Vsebnost aluminija v pretaljenem jeklu pod žlindrami tipa  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  pada z naraščajočo vsebnostjo ( $\text{SiO}_2$ ) v žlindri (padajočo bazičnostjo žlindre). Na te odnose vpliva vsebnost ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) v žlindri, vsebnost silicija v elektrodi  $\% / \text{Si} /_E$ , temperatura in na splošno kemična sestava jekla (preko produkta  $f_{\text{Si}}^{0,75} \cdot f_{\text{Al}}^{-1}$ ).

Dodatki aluminija v žindro za dezoksidacijo vplivajo na končno vsebnost aluminija v jeklu. Okoli 15 % dodanega aluminija v žindro se prenese v jeklo in ga je potrebno prišteti aluminiju, ki je rezultat kemične reakcije med žindro in kovino.

Vsebnost titana v pretaljenem jeklu je odvisna od več dejavnikov:

- vsebnost titana in aluminija v porabni elektrodi,
- od vsebnosti ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in ( $\text{TiO}_2$ ) v žlindri,
- kisikovega potenciala v plinski fazi nad žindro.

Pri nizki vsebnosti aluminija in višji vsebnosti titana (do 2 %) v elektrodi je potrebno v žindro dodati ( $\text{TiO}_2$ ), da bi se razmerje  $[\% \text{Ti}] (\% \text{TiO}_2)$  približalo ravnotežni vrednosti in tako preprečil odgor titana v jeklu. Če v žlindri ni ( $\text{TiO}_2$ ), potem

titan reagira s kisikom iz žlindre in tako sam regulira odnos  $\% / \text{Ti} / (\% \text{TiO}_2)$ . Uporaba zaščitne atmosfere otežkoča vzpostavitev ravnotežnih vrednosti, ker primanjkuje kisika za oksidacijo titana.

Pri visoki vsebnosti aluminija in nizki vsebnosti titana v elektrodi je situacija obratna. Aluminij reducira ( $\text{TiO}_2$ ) v žlindri in tako regulira razmerje  $/ \text{Ti} / : (\text{TiO}_2)$ . V tem primeru vsebnost ( $\text{TiO}_2$ ) v žlindri pada in ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) narašča. Pri uporabi zaščitne atmosfere se dosežejo skoraj ravnotežni odnosi in tudi porazdelitev aluminija in titana po višini ingota je zelo enakomerna. Kisik iz zračne atmosfere nenehno moti vzpostavitev ravnotežja med kovino in žindro.

Pri višji vsebnosti titana in aluminija v jeklu in v prisotnosti ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) in ( $\text{TiO}_2$ ) v žlindri se zelo hitro vzpostavijo skoraj ravnotežni odnosi med žindro in kovino. Pri uporabi zaščitne atmosfere je odgor obeh elementov minimalen, medtem ko je pri taljenju v zračni atmosferi odgor aluminija nekoliko večji od odgora titana.

Visoka stopnja korelacije med teoretičnimi in eksperimentalnimi rezultati je potrdila pravilnost uporabljenega modela Kožurova in izpeljanih enačb za izračunavanje koeficientov aktivnosti ( $\text{FeO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in  $\text{SiO}_2$ ) komponent v EPŽ-žlindrah.

### Literatura

- Hoyle, G., P. Dewsnap, D. J. Salt, and E. M. Barrs: *Electroslag Refining Technology*. BISRA Open Report. MG/A/416/66, (1966), 64 pp.
- Steinmetz, E.: *Archiv für das Eisenhüttenwes.*, 39 J., 11. 6 (1968), S. 421—432.
- Etienne, M., and A. Mitchell: *Slag-Metal Transfer in Electroslag Melting*. Proc. Elec. Furnace Conf., Pittsburgh, Pa., Dec. 9—11, 1970. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, V. 28, (1970), pp. 28—32.
- Nakamura, Y., N. Takumitsu, K. Harashima: *Trans. ISIJ*, Vol. 14 (1974), S. 170—175.
- Schwerdfeger, K., W. Wagner, G. Pateisky: *Modelling of chemical reactions occurring during electroslag remelting: oxidation of titanium in stainless steel*, *Ironmaking and Steelmaking*, No. 3 (1978), S. 135—143.
- Proceedings of The Fifth International Conference on Vacuum Metallurgy And Electroslag Remelting Processes, Munich, October 11, 15, (1976), str. 133—139.
- Kričevac, M. I., D. I. Povolotzky, N. V. Case: *Physical-chemical process of metal refining in electroslag remelting*: In *«Special Electro-Metallurgy»*, Part I, Kiev, June (1972), S. 61—72.
- Pateisky, G., H. Biele, H. J. Fleischer: *The reactions of titanium and silicon with  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$  Slags in the EPŽ-proces*, *ibid.* S. 110—121.
- Hawkins, R. J., D. J. Swinden, and D. N. Pocklington: *Relevance of Laboratory Experiments to the Control of Composition in Production-Scale ESR*. Proc. Conf. on Electroslag Refining, Sheffield, England, Jan. 10—11, 1973. Iron and Steel Institute, London, January 1973, pp. 21—34.
- Koroušić, B.: *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, H. 7, (1977), S. 287—291, *ibid.* H. 1 (1978) S. 17—22.
- Elliott, J. F., M. Gleiser, V. Ramakrishna: *Thermochemistry for Steelmaking Vol. 2*, Reading, Mass./Palo Alto/London (1963).

12. Mc Lean, A., R. G. Ward: J. Iron Steel Inst. 204 (1966) S. 8—11.
13. Chino, H., Wada, K.: Yawata techn. Rep., Nr. 251 (1965) S. 5817—5842.
14. Davies, M. W. et al.: BISRA OPEN Report, C 163168.
15. Kay, O. A. R. et al.: Iron Steel Inst., 208 (1970) S. 141—146.
16. Sommerville, I. O., D. A. R. Kay: Metallurgical Trans, Vol. 2, June (1971) S. 1727—1732.
17. Isaksson, I., K. E. Öberg: Scand. J. of Metall. 2 (1973) 1—4.
18. Edmunds, D. M., J. Taylor: J. Iron Steel Inst. 210 (1972) S. 280—283.
19. Kožurov, V. A.: Termodinamika metallurģičeskijh slakov, Metallurgizdat, Sverdlovsk (1955).
20. Kožurov, V. A.: Iz »Termodinamika i stroenie raztvorov«, Izd-vo, AN SSSR, 1959.
21. Koroušič, B.: In »Poročila Metalurģkega inštituta v Ljubljani«, MI. 438 (1975).
22. Knights, C. F., R. Perkins: Electro-slag refining, ISI/SMEA Meeting 10-11 Januar 1973, Vol. 1.
23. Holzgruber, W., E. Plockinger: Stahl u. Eisen 88, Nr. 12 (1968), S. 638—648.
24. Koroušič, B.: Berg- und Hüttenmännische Montanshefte, H. 7 (1977), S. 287—291.
25. Pateisky et al.: J. Vac. Sci. Technology 9 (1972) S. 1318.
26. Miska, H., M. Wahlster: Arch. Eisenhüttenwes. 44, Nr. 1 (1973) S. 19—25.
27. Fraser, M. E., A. Mitchell: Mass Transfer in the electroslag process, Part I. Mass transfer model, Ironmaking & Steelmaking, No. 5 (1976) Str. 279—287 ibid. Part II. Mass transfer coefficients, No. 5 (1976) Str. 288—301.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Anwendung der thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten auf die Oxydations-reduktions Reaktionen beim ESU Verfahren zeigte, dass auf diese Weise genügend genaue Informationen über den Sauerstoffgehalt im umgeschmolzenen Stahl gewonnen werden können.

Die Ergebnisse bestätigen die Feststellungen der bisherigen Untersuchungen<sup>23, 26</sup> dass die Reaktion zwischen Sauerstoff und Silizium im ganzen den Sauerstoffgehalt beim Umschmelzen der Konstruktionsstähle an der Luftatmosphäre regelt.

Auf diesem Grund kann behauptet werden, dass es möglich ist, das Betragen des Sauerstoffgehaltes beim ESU Verfahren, mit genügender Genauigkeit, schon auf Grund der thermodynamischen Analyse der Reaktion  $/\text{Si}/ + 2/\text{O}/ = (\text{SiO}_2)$  im System Stahl-Schlacke zu beschreiben.

Das Studium des Betragens von Aluminium, beim Umschmelzen der Konstruktionsstähle, beruht auf der thermodynamischen Analyse der Reaktion:



Aus den theoretischen und experimentellen Ergebnissen können für die ESU Praxis folgende Beschlüsse gefasst werden:

Der Aluminiumgehalt im umgeschmolzenen Stahl unter der Schlacke des Types  $\text{CeF}_7\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  fällt mit dem wachsenden  $(\text{SiO}_2)$  Gehalt in der Schlacke (mit der fallenden Basizität der Schlacke). Diese Zusammenhänge beeinflusst der  $(\text{Al}_2\text{O}_3)$  Gehalt in der Schlacke, Siliziumgehalt in der Elektrode  $/\% \text{Si}/_E$ , Temperatur und im allgemeinen die chemische Zusammensetzung des Stahles (über dem Produkt  $f_{\text{Si}}^{0,75} \cdot f_{\text{Al}}^{-1}$ ).

Der Aluminiumzusatz zur Desoxydation der Schlacke beeinflusst den Aluminiumendgehalt im Stahl. Rund 15 % des in die Schlacke zugegebenen Aluminiums wird in den Stahl übertragen, und soll dem Aluminium zugezählt werden, welcher das Ergebnis der chemischen Reaktion zwischen der Schlacke und den Metall ist.

Der Titangehalt in umgeschmolzenen Stahl ist von mehreren Faktoren abhängig:

- a) Aluminium und Titangehalt in der Verbrauchselektrode
- b) von dem  $(\text{Al}_2\text{O}_3)$  und  $(\text{TiO}_2)$  Gehalt in der Schlacke
- c) von dem Sauerstoffpotential in der Gasphase über der Schlacke.

Bei niedrigem Aluminiumgehalt und höherem Titangehalt (bis 2 %) in der Elektrode, ist es nötig  $(\text{TiO}_2)$  in die Schlacke zu geben, um das Verhältnis  $/\text{Ti}/:(\text{TiO}_2)$  dem Gleichgewichtswert zu nähern, und so den Abbrand von Titan im Stahl, zu verhindern. Wenn in der Schlacke kein  $(\text{TiO}_2)$  vorhanden ist, dann reagiert Titan mit dem Sauerstoff aus der Schlacke und reguliert so das Verhältnis  $/\text{Ti}/:(\text{TiO}_2)$  allein. Die Anwendung der Schutzatmosphäre macht die Gleichgewichtsherstellung schwieriger, da durch den Sauerstoffmangel, die Oxydation von Titan verhindert wird.

Beim hohen Aluminiumgehalt und niedrigem Titangehalt in der Elektrode ist die Situation umgekehrt. Aluminium reduziert  $(\text{TiO}_2)$  in der Schlacke und reguliert so das Verhältnis  $/\text{Ti}/:(\text{TiO}_2)$ . Bei diesem Beispiel fällt  $(\text{TiO}_2)$  Gehalt in der Schlacke und wächst der Gehalt von  $(\text{Al}_2\text{O}_3)$ . Bei der Anwendung der Schutzatmosphäre, werden Gleichgewichtsverhältnisse fast erreicht, und auch die Verteilung von Aluminium und Titan über der Blockhöhe ist sehr gleichmäßig. Sauerstoff aus der Luftatmosphäre stört dauernd die Gleichgewichtsherstellung zwischen dem Metall und der Schlacke.

Bei höherem Titan und Aluminiumgehalt im Stahl und bei der Anwesenheit von  $(\text{Al}_2\text{O}_3)$  und  $(\text{TiO}_2)$  in der Schlacke verläuft die Herstellung der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen der Schlacke und dem Metall sehr schnell. Bei der Anwendung der Schutzatmosphäre ist der Abbrand der beiden Elemente sehr klein, während beim Schmelzen an der Luftatmosphäre, der Aluminiumabbrand etwas grösser ist, als der Abbrand von Titan.

Ein hoher Korrelationsgrad zwischen den theoretischen und experimentellen Ergebnissen, hat die Richtigkeit des angewendeten Modelles von Kožurov, und der ausgeführten Gleichungen für die Ausrechnung der Aktivitätskoeffizienten von  $(\text{FeO})$ ,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)$  und  $(\text{SiO}_2)$  in den ESU Schlacken bestätigt.

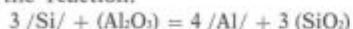
## SUMMARY

Application of thermodynamic laws on the redox reactions in the ESR process showed that enough accurate informations on the oxygen content in the remelted steel can be obtained in such a way.

The obtained results confirm the findings of previous investigations<sup>23, 26</sup> that the reaction between silicon and oxygen completely controls the oxygen content in remelting structural steel in air.

Thus it can be concluded that the behaviour of oxygen content during the ESR can be described with sufficient accuracy by the thermodynamical analysis of the  $/Si/ + 2/O/ = (SiO_2)$  reaction in the steel/slag system.

Analysis of the aluminium behaviour in remelting structural steel is based on the thermodynamical analysis of the reaction:



From theoretical and experimental results the following conclusions can be derived being important for the ESR practice:

Aluminium content in electro-slag remelted steel under  $CaF_2-Al_2O_3-CaO$  slags is reduced with the increased  $(SiO_2)$  content in slag (reduced slag basicity). These relations are influenced by the  $(Al_2O_3)$  content in slag, silicon content in the electrode,  $\% /Si/_{in}$ , temperature, and general chemical composition of steel (by the product  $f_{Si}^{0.75} \times f_{Al}^{-1}$ ).

Aluminium additions into slag for steel deoxidation influence the final aluminium content in steel. About 15 % of the aluminium into slag penetrates into steel, and thus it must be added to the aluminium which results the chemical reaction between the slag and the metal.

Titanium content in remelted steel depends on more parameters:

a. titanium and aluminium contents in the consuming electrode,

b.  $(Al_2O_3)$  and  $(TiO_2)$  contents in slag,

c. oxygen potential in the gaseous phase above the slag.

If aluminium content in the electrode is low and titanium high (up to 2 %)  $(TiO_2)$  must be added to the slag that  $/Ti/:(TiO_2)$  ratio approaches to the equilibrium value and thus the loss of titanium from steel is prevented. If slag does not contain  $(TiO_2)$  titanium reacts with the oxygen from the slag and thus equilibrium  $/Ti/:(TiO_2)$  ratio is established. Controlled atmosphere hinders the establishment of the equilibrium due to the lack of oxygen for the titanium oxidation. High aluminium content in the electrode and low titanium cause reversed situation. Aluminium reduces  $(TiO_2)$  in the slag and thus the  $/Ti/:(TiO_2)$  ratio is controlled. In this case the  $(TiO_2)$  content in slag is reduced and the  $(Al_2O_3)$  one increased. In controlled atmosphere nearly equilibrium conditions are achieved, and also aluminium and titanium distribution along the ingot height is very uniform. Oxygen from air constantly interferes in the establishment of the equilibrium between the metal and the slag.

High titanium and aluminium contents in steel and presence of  $(Al_2O_3)$  and  $(TiO_2)$  in the slag enable fast establishment of nearly equilibrium relations between the slag and the metal. In controlled atmosphere the loss of both elements is minimal while in remelting in air the aluminium loss is somewhat higher than that of titanium.

High degree of correlation between the theoretical and the experimental results confirms the validity of the applied model of Kozheurov and deduced equations for calculation of the activity coefficients of  $FeO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , and  $SiO_2$  in the ESR slags.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение термодинамических закономерностей к окислительно-восстановительным реакциям при ЭШП-способе показало, что этим образом есть возможность получить довольно точные данные о содержании кислорода в переплавленной стали.

Полученные результаты подтверждают определения прежних исследований<sup>23, 26</sup>, что реакция между кремнием и кислородом полностью улавливает содержание кислорода при переплаве конструкционных сталей в атмосфере воздуха.

На основании этого можно утверждать, что в системе сталь-шлак поведение кислорода в процессе ЭШП с большой точностью подлежит описанию на основании реакции термодинамического анализа  $/Si/ + 2/O/ = (SiO_2)$

Изучение поведения алюминия при переплаве конструктивных сталей базируется на термодинамическом анализе реакции:



На основании теоретических и экспериментальных результатов можно вывести следующие для процесса ЭШП значительные заключения:

В стали, переплавленной под шлаком типа  $CaF_2-Al_2O_3-CaO$  содержание алюминия уменьшается с увеличением содержания  $(SiO_2)$  в шлаке (понижающая основность шлака). На эти отношения влияет содержание  $(Al_2O_3)$  в шлаке, содержание кремния в электроде, температура и в общем химический состав стали (через продукт  $f_{Si}^{0.75} \cdot f_{Al}^{-1}$ ).

Добавка алюминия в шлак с целью раскисления оказывает влияние на конечное содержание алюминия в стали. Прибл. 15 % добавленного в шлак алюминия переходит в сталь и это количество надо причислить к алюминию что представляет итог химической реакции между шлаком и металлом.

Содержание титана в переплавленной стали зависит от целого ряда факторов:

— от содержания титана и алюминия в примененном электроде,

— от содержания  $(Al_2O_3)$  и  $(TiO_2)$  в шлаке,

— от кислородного потенциала в газовой фазе поверх шлака.

При низком содержании алюминия и высоком содержании титана (до 2 %) в электроде, следует в шлак добавить  $(TiO_2)$ . Это требуется для того, чтобы отношение  $\% /Ti/:(TiO_2)$  приближалось значению состояния равновесия и, таким образом предотвратила угар титана в стали. Если в стали недостаточно  $(TiO_2)$ , то титан вступает в реакцию с кислородом из шлака и таким способом сам урегулирует отношение  $\% /Ti/:(TiO_2)$ . Применение защитной атмосферы «осложняет» восстановление равновесных значений из-за того, что для окисления титана недостаточно кислорода.

При высоком содержании алюминия и низком содержании титана в электроде ситуация противоположная: алюминий восстанавливает  $(TiO_2)$  в шлаке и, таким образом урегулирует отношение  $/Ti/:(TiO_2)$ . В этом случае содержание  $(TiO_2)$  в шлаке уменьшается, а содержание  $(Al_2O_3)$  увеличивается. При применении защитной атмосферы можно считать, что равновесные отношения устанавливаются. Кислород, же, из атмосферы воздуха постоянно «мешает» восстановлению равновесия между шлаком и металлом.

При более высоком содержании титана и алюминия в стали и присутствия  $(Al_2O_3)$  и  $(TiO_2)$  в шлаке равновесные отношения между шлаком и металлом восстанавливаются очень быстро. С применением защитной атмосферы угар обоих элементов незначителен. При переплаве же в атмосфере воздуха угар алюминия немного превышает угар титана.

Высокая степень корреляции между теоретическими и экспериментальными результатами подтвердила правильность примененного модели Кожеевурова и выведенных уравнений для вычисления коэффициентов активности ( $FeO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ ) компонентов в шлаках ЭШП.