

# Raziskave električne prevodnosti žlinder pri postopku EPŽ

## Electrical Conductivity of Slags in the Electro-Slag-Remelting Process

J. Medved, A. Rosina, *Odsek za metalurgijo in materiale, FNT, Univerza v Ljubljani.*

J. Ilievski, *SŽ Metal Ravne*

*Raziskava obravnava uporabnost žlinder, ki ne vsebujejo  $\text{CaF}_2$  oziroma ga vsebujejo malo, pri EPŽ postopku. Določili smo temperaturo tališča izbranih žlinder in izmerili električno prevodnost v laboratorijskem in industrijskem merilu. Rezultati kažejo, da lahko žlindre brez oziroma z majhnim deležem  $\text{CaF}_2$ , uspešno uporabimo pri EPŽ postopku.*

*Ključne besede: EPŽ, žlindre brez  $\text{CaF}_2$ , električna prevodnost, struktura, (NBO/T)*

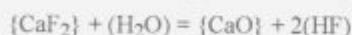
*This study represents  $\text{CaF}_2$ -free slags, and slags with a low content of fluoride which are applicable in the ESR-process. Melting point and electrical conductivity of tested slags were determined in the laboratory and in the industrial conditions. Results show that tested slags can be satisfactorily applied in the ESR-process.*

*Key words: ESR,  $\text{CaF}_2$ -free slags, electrical conductivity, structure, (NBO/T)*

### 1 Uvod

Električno pretaljevanje pod žlindro (EPŽ) je postopek sekundarne metalurgije, ki omogoča izdelavo kakovostnih jekel. Žlindra ima pri tem postopku pomembno vlogo, ker se zaradi prevajanja električnega toka segreva in omogoča taljenje pretaljevanega materiala (elektrode). Električne lastnosti so najpomembnejše lastnosti zaradi vpliva na proces pretaljevanja in ekonomičnost postopka.

Žlindre, ki jih uporabljajo pri postopku EPŽ, običajno temeljijo na trikomponentnem sistemu  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ . Te žlindre imajo zelo dobre metalurške lastnosti, vendar vsebujejo precejšen delež  $\text{CaF}_2$  (od 20-75%), ki je okolju škodljiv. Pri visokih temperaturah reagira  $\text{CaF}_2$  z vodo, ki je raztopljena v žlindri ali z vodo iz atmosfere, pri čemer nastaja HF:



Za zaščito ljudi in okolja moramo zato namestiti drage čistilne naprave ali uporabiti žlindre, ki  $\text{CaF}_2$  ne vsebujejo.

Namen te raziskave je bil preiskati žlindre, ki ne vsebujejo  $\text{CaF}_2$  oziroma ga vsebujejo zelo malo (do 5%), v laboratorijskih in industrijskih pogojih. Kot pretaljevalni material smo izbrali orodno jeklo UTOP MO 6. Pri pretaljevanju tega jekla uporabljajo žlindro S 2015 (Wacker Chemie), ki vsebuje ~30 %  $\text{CaF}_2$ .

### 2 Pregled literature

V literarnih virih<sup>1-6</sup> so navedene sestave nekaterih žlinder, ki se uporabljajo za EPŽ in ne vsebujejo  $\text{CaF}_2$ . Vse žlindre, ki ne vsebujejo  $\text{CaF}_2$  in se uporabljajo pri postopku EPŽ, temeljijo na dvokomponentnem sistemu  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ . Te žlindre imajo relativno visoko tališče. Zato so primerne za EPŽ samo žlindre

s približno sestavo  $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3 = 1:1$ , ki imajo tališče ~1673K. Zaradi zahteve, da ima žlindra 100K nižje tališče kot pretaljevani material, teh žlinder pogosto ne moremo uporabiti. Pateisky<sup>2</sup> navaja, da žlindre s 50%  $\text{CaO}$  in 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uspešno uporabljajo pri pretaljevanju jekel. Električna upornost žlinder  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  je 4-10 krat večja kot pri žlindrah, ki vsebujejo  $\text{CaF}_2$ <sup>2-4,7</sup>. Prav tako imajo te žlindre večjo gostoto in viskoznost.<sup>8</sup> Za znižanje tališča dodajajo tem žlindram  $\text{MgO}$  in  $\text{SiO}_2$ , pri pretaljevanju jekel legiranih s  $\text{TiO}_2$  pa  $\text{TiO}_2$ .

### 3 Raziskave meritve električne upornosti

Pri merjenju električne upornosti žlinder smo uporabili aparaturo, ki jo opisuje literaturni vir<sup>9</sup>. Pri tej metodi merimo dve različni napetosti ter iz njiju pri upoštevanju standardnega upora izračunamo odgovarjajočo upornost žlindre. Električno upornost smo merili z molibdenskima elektrodama pri frekvenci 1kHz zaradi večje natančnosti. Celico za merjenje električne upornosti smo umerili pri 298K z 0,1n KCl.

Laboratorijske meritve smo izvajali v Tammanovi peči. Preiskovali smo vzorce, vzete na napravi za EPŽ. Železarne Ravne med industrijskimi meritvami. Kot primerjavo smo preiskovali žlindro S 3002 (Wacker Chemie). Meritve električne upornosti smo pri vseh vzorcih ponovili.

Industrijske meritve smo izvajali na napravi EPŽ Železarne Ravne. Pretaljevali smo orodno jeklo UTOP MO 6 v ingot premera 500mm in dolžine 2800mm. Preiskovano žlindro smo sestavili iz treh sintetičnih žlinder: 15kg S 2063, 20kg S 3002 in 15kg S 3019. Med obratovanjem smo vzeli vzorce za kemično analizo in laboratorijsko preizkušanje, izmerili električno upornost ter temperaturo s potopnim termoelementom Pt-PtRh.

**Tabela 1:** Kemične sestave vzorcev žlinder (mas %)

**Table 1:** Slag compositions (mass %)

Vzorec Sample	04872/0	/1	/2	/3	/4	/5	S 3002
SiO <sub>2</sub>	15,5	17,8	18,7	20,0	20,0	20,0	0,44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,0	35,2	34,7	35,0	36,0	35,0	46,43
CaO	42,5	40,0	39,9	39,4	38,0	37,2	47,50
MgO	3,1	3,0	2,9	2,9	2,8	2,6	4,41
CaF <sub>2</sub>	4,7	4,4	3,9	3,6	3,3	3,0	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,09	0,10	-	0,13	0,13	0,13	0,09
FeO	1,09	0,73	0,75	0,79	0,99	1,03	0,33

**Tabela 2:** Optična bazičnost ( $\Lambda$ ) in razmerje NBO/T za preiskane žlindre

**Table 2:** Optical basicity ( $\Lambda$ ) and NBO/T ratio for tested slags

Vzorec Sample	04872/0	/1	/2	/3	/4	/5	S 3002
$\Lambda$	0.6790	0.6666	0.6650	0.6604	0.6573	0.6565	0.7527
NBO/T	0.9470	0.9119	0.8927	0.8373	0.7525	0.7423	1.1005

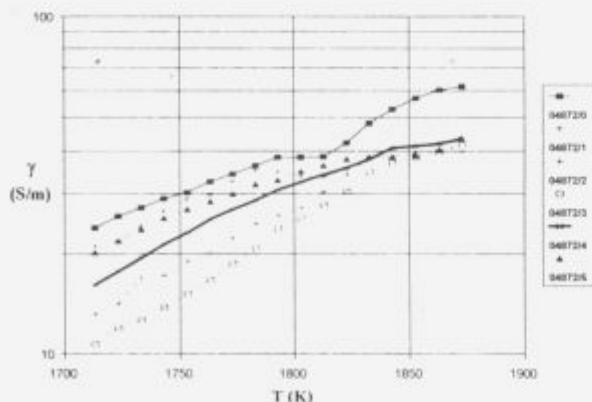
#### 4 Rezultati opravljenih raziskav

Vzorci, vzete med industrijskimi meritvami, smo kemično analizirali. Rezultati so zbrani v tabeli 1. Vidimo, da se med pretaljevanjem v žlindri povečuje delež SiO<sub>2</sub> in zmanjšuje delež CaO in CaF<sub>2</sub>.

Iz kemičnih sestav vzorcev izračunane optične bazičnosti  $\Lambda^{10}$  in razmerje NBO/T (NBO-nepovezovalni kisik (non-bridging oxygens), T-tetraedrično orientirani kationi)<sup>11,12</sup> so zbrane v tabeli 2. Vidimo, da se optična bazičnost in razmerje NBO/T zmanjšujeta. Če privzamemo razmerje NBO/T kot merilo strukture staljenih žlinder, lahko sklepamo, da so žlindre slabo depolimerizirane (majhne vrednosti NBO/T). Nekoliko večjo vrednost NBO/T ima žlindra S 3002. Na podlagi tega lahko sklepamo, da imajo preiskane žlindre dokaj veliko specifično električno upornost. Analize vzorcev ingota, vzetih pri nogi in glavi, so pokazali, da jeklo odgovarja predpisani sestavi.

Rezultate meritev specifične električne prevodnosti vzorcev preiskanih v laboratoriju glede na temperaturo v logaritemski skali prikazuje slika 1. Specifična električna prevodnost je največja pri prvem vzocu (04872/0), nato se pri vzorcih 04872/1, /2, /3 manjša, ter zopet narašča pri vzorcih 04872/4 in /5. Zmanjšanje specifične električne prevodnosti lahko pojasnimo s padanjem optične bazičnosti in razmerja NBO/T; le-to je največje med prvima dvema vzorcema. Naraščanja specifične električne prevodnosti pri zadnjih dveh vzorcih s pomočjo dobljenih rezultatov ne moremo pojasniti, vendar so razlike specifične električne prevodnosti pri višjih temperaturah (1823-1873K), razen pri prvem vzorcu, majhne.

Ker se oblike krivulj specifične električne prevodnosti v odvisnosti od temperature na sliki 1 približujejo premici, smo s pomočjo matematične regresije izračunali odvisnosti specifičnih električnih prevodnosti od temperature. Odvisnosti so zbrane v tabeli 3.



**Slika 1:** Odvisnost specifične električne prevodnosti ( $\gamma$ ) od temperature (T)

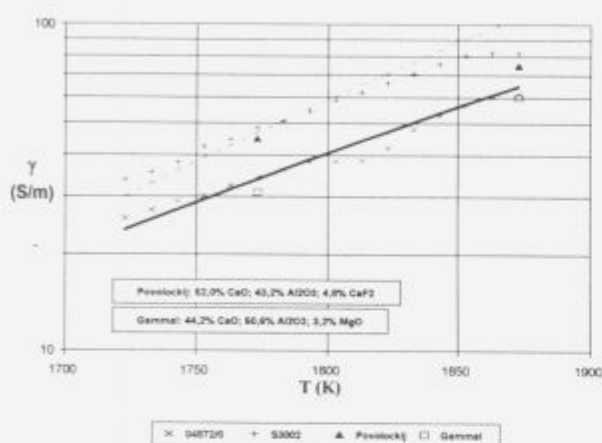
**Figure 1:** Specific electrical conductivity ( $\gamma$ ) vs. temperature (T)

**Tabela 3:** Odvisnost log  $\gamma$  od temperature

**Table 3:** Log  $\gamma$  as a function of temperature

04872/0	$\log \gamma = -\frac{9375.27}{T} + 6.8165$
04872/1	$\log \gamma = -\frac{9701.34}{T} + 6.9301$
04872/2	$\log \gamma = -\frac{13416.52}{T} + 8.9050$
04872/3	$\log \gamma = -\frac{15846.08}{T} + 10.2027$
04872/4	$\log \gamma = -\frac{15786.73}{T} + 10.2847$
04872/5	$\log \gamma = -\frac{12218.13}{T} + 8.3391$
S 3002	$\log \gamma = -\frac{11693.97}{T} + 8.2661$

Slika 2 prikazuje primerjavo vrednosti specifične električne prevodnosti glede na temperaturo v logaritemski skali za vzorca 04872/0 in S 3002 ter njihni regresijski premici. Vnešeni so tudi literaturni podatki po Gammalu<sup>1</sup> in Povolockem<sup>13</sup>. Iz slike vidimo, da ima največjo specifično električno prevodnost žlindra S 3002, ki ne vsebuje SiO<sub>2</sub> in CaF<sub>2</sub>, medtem ko je Povolockij dobil večje, Gammal pa nekoliko manjše vrednosti specifične električne prevodnosti glede na žlindro 04872/0.



Slika 2: Primerjava specifične električne prevodnosti ( $\gamma$ ) žlinder 04872/0 in S 3002 ter podatki po Gammalu<sup>1</sup> in Povolockem<sup>13</sup>

Figure 2: Comparison specific electrical conductivity ( $\gamma$ ) of slags 04872/0 and S 3002 with data by Gammal<sup>1</sup> and Povolockij<sup>13</sup>

Izmerjene vrednosti električnih količin in temperature pri industrijskih meritvah so zbrane v tabeli 4.

Vidimo lahko, da so vrednosti specifične električne prevodnosti večje kot pri laboratorijskih meritvah pri enaki temperaturi. Težave nastopajo pri merjenju temperature s potopnim termoelementom. Žlindra se po dvigu elektrode (prekinitvi obratovanja) hitro ohlaja. Ker smo najprej izmerili električno upornost in nato temperaturo, je le-ta prav gotovo nižja kot je bila ob meritvi električne upornosti. Prav tako pa

zaradi tehničnih vzrokov mesti merjenja električne upornosti in temperature nista bili enaki. Če s pomočjo izrazov iz tabele 3 izračunamo temperature, pri katerih so potekale industrijske meritve električne upornosti, dobimo vrednosti med 1892 in 1952K. Podobne temperature žlinder sta izmerila Rosina in Ilievski<sup>14</sup> na isti napravi pri pretaljevanju Cr-Ni jekla.

Hitrost pretaljevanja je znašala 425kg/h tako pri preiskovani žlindri kot pri žlindri S 2015, ki se običajno uporablja pri pretaljevanju. Pri tem je znašala poraba energije 761,5 kWh/t, kar je praktično enako kot pri žlindri S 2015, kjer je poraba znašala 770,5kWh/t (povprečje za 12 pretaljenih ingotov). Za natančno določitev specifične porabe energije bi morali s preiskano žlindro pretaliti več ingotov.

## 5 Sklepi

Na osnovi dobljenih rezultatov lahko zaključimo, da je preiskana žlindra s sestavo 42,5% CaO, 35,0% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 15,5% SiO<sub>2</sub>, 3,1% MgO in 4,7% CaF<sub>2</sub> uspešno nadomestila žlindro S 2015, ki se običajno uporablja pri pretaljevanju jekla UTOP MO 6 in vsebuje pribl. 30% CaF<sub>2</sub>. Pretaljeni ingot ima zahtevano kemično sestavo in lastnosti. Preiskano žlindro bi lahko uporabili tudi pri drugih jeklih s podobno sestavo. Specifična poraba energije je ostala enaka kot pri pretaljevanju z žlindro S 2015. Na podlagi primerjave preiskanih žlinder z žlindro S 3002 ter literaturnimi podatki smemo sklepati, da bi v preiskani žlindri lahko zmanjšali delež SiO<sub>2</sub> in tako povečali specifično električno prevodnost in tekočnost žlindre. Lahko bi izdelali tudi žlindro brez CaF<sub>2</sub>, ki bistveno ne prispeva k povečanju specifične električne prevodnosti žlindre.

## 6 Literatura

- Gammal T.El., Hajduk M. (1978): Die elektrische Leitfähigkeit von CaF<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Schlacken, Arch. Eisenhütten-wesen, 49:235-239, (Düsseldorf)
- Pateisky G. (1976): Proceedings of fifth International Symposium on Vacuum Metallurgy and Electroslag Remelting Processes, str.145-147, (Munich)
- Brückman G., Schwerdtfeger K. (1983): Änderungen in der Betriebsweise des ESU-Verfahrens, Stahl und Eisen 103, str 387-393, (Düsseldorf)

Tabela 4: Vrednosti električnih količin in temperature za industrijski preiskus

Table 4: Values of electrical parameters and of temperatures for industrial test

Vzorec Sample	$L_{ing}$ (m)	T (K)	$U_1$ (V)	$U_2$ (V)	G (m)	Z (1/m)	$\gamma$ (S/m)	$\rho$ ( $\Omega_m$ )
04782/0	0.57	1531	0.26	14.88	0.082	10.5312	103.1156	0.0097
04872/1	1.26	1504	0.32	14.86	0.067	12.8916	90.3408	0.0111
04872/3	1.57	1449	0.34	14.84	0.063	13.5238	86.4142	0.0116
04872/4	2.00	1574	0.34	14.84	0.066	12.7924	81.7409	0.0122
04872/5	2.44	1489	0.33	14.83	0.065	13.1352	87.6262	0.0114
S 3002	2.83	1580	0.24	14.97	0.105	8.1883	91.2854	0.0110

$L_{ing}$  - dolžina ingota (ingot length), T - temperatura (temperature),

G - globina potopitve (depth of immersion), Z - konstanta celice (cell constant)

$\gamma$  - specifična električna prevodnost (specific electrical conductivity)

$\rho$  - specifična električna upornost (specific electrical resistance)

- <sup>4</sup> Gammal T.El., Hajduk M. (1976): Proceedings of fifth International Symposium on Vacuum Metallurgy and Electroslag Remelting Processes, str.141-144, (Munich)
- <sup>5</sup> Wacker Chemie (1985): Wacker S 3002, Vorgeschmolzene Calcium-Aluminat-Schlacke, (München) - prospekt
- <sup>6</sup> Wacker Chemie (1984): Wacker Steelworks Slag S 3002, (München) -prospekt
- <sup>7</sup> Schlackenatlas (1981): Verlag Sthaleisen, (Düsseldorf)
- <sup>8</sup> Kozakevitch P. (1981): Viscosité et éléments structuraux des alumosilicates fondus, Revue de Metalurgie 57, str.149-160, (Paris)
- <sup>9</sup> Rosina A., Ilievski J. (1989): Določanje električne prevodnosti in specifične električne upornosti rafinacijskih žlinder s povečanim deležem  $TiO_2$  za električno pretaljevanje posebnih vrst jekel pod žlindro, Poročilo Železarne Ravne, (Ljubljana)
- <sup>10</sup> Duffy J.A. (1990) Optical basicity of fluoride containing slag, Ironmaking and Steelmaking, 17, No.6, str.410-413, (London)
- <sup>11</sup> Mills K.C. (1993): The Influence of Structure on the Physicochemical Properties of Slag, ISIJ International, 33, No.1, str. 148-155, (Tokyo)
- <sup>12</sup> Mysen B.O. (1990): Relationship between silicate melts structure and petrologic processes, Earth-Science Reviews, 27, str.281-365, (Amsterdam)
- <sup>13</sup> Povolockij D.Ja., Miščenko V.Ja., Vjatkin G.P., Puzirev A.V. (1970): Izvestija viših učebnih zavedej Černaja metalurgija, No.12, str.8-12, (Moskva)
- <sup>14</sup> Rosina A., Ilievski J. (1990): Določanje električne prevodnosti rafinacijske žlindre med procesom EPŽ - II del, Poročilo Železarne Ravne, (Ljubljana)