

»Metalurške reakcije pri pretaljevanju kvalitetnih jekel pod žlindro (EPŽ)«

1. UVOD

Pretaljevanje treh orodnih jekel na polindustrijski EPŽ-napravi pod različnimi obratovalnimi pogoji. Analiza metalurških reakcij, ki uravnavajo kemično sestavo jekla in vsebnost kisika in žvepla.

Iskanje korelacijskih odnosov med kemično sestavo žlindre (bazičnostjo) in vsebnostjo kisika, odnosom $Si \cdot O^2$ in konstanto $K_{Mn, Si}$. Ocena vpliva hitrosti talenja jekla na vsebnost žvepla v pretaljenih ingotih.

Mehanske lastnosti plemenitih jekel in njihovo obnašanje v dejanskih, obratovalnih pogojih so odvisne predvsem od kemične sestave, čistoče in strukturnih lastnosti ingota pred njegovo predelavo do končnega proizvoda.

Današnja tehnologija izdelave jekel v elektroobložni jeklarski peči omogoča dokaj zanesljivo kontrolo osnovnih legirnih elementov, zahvaljujoč globljemu poznavanju fizikalno-kemičnih procesov med kovino in žlindro in razvitejši analitski tehniki. Tudi doseg čistoče jekla pri masovni produkciji jekel ne predstavlja več tako perečega problema. Razvoj številnih postopkov, kot so vakuumiranje, preprihovanje z inertnimi (argon, dušik) plini, obdelava tekočega jekla s trdnimi in tekočimi žlindrami, kakor tudi učinkovitejša dezoksidacija z aluminijem in kompleksnimi dezoksidanti omogočajo danes izbiro optimalne tehnologije, ki zagotavlja visoko čistočo tekočega jekla.

Popolnoma drugačna slika pa je glede vprašanja strukture in heterogenosti ingotov, izdelanih po konvencionalnih načinih. Pri klasičnem načinu litja jekel v kokile (kar velja predvsem za plemenita jekla) potekajo med kristalizacijo kovine številni procesi, ki vodijo do znanih pojavov razmešanja in defektov v makro in mikrostrukturi. Pri nadaljnji predelavi ingotov se tem defektom praktično ni mogoče več izogniti. Segregacije v primarni strukturi se v deformiranem materialu, kot je znano manifestirajo v anizotropiji mehanskih lastnosti, (lastnosti v vzdolžni in prečni smeri), kar je posebej pomembno pri nekaterih orodnih in konstrukcijskih jeklih.

Aplikacija tki. »sekundarnih postopkov«, med katerimi zavzema elektropretaljevanje

pod žlindro (EPŽ) posebno vidno mesto omogoča zaradi specifičnih pogojev rafinacije in kristalizacije v znatni meri izboljšati strukturo in čistočo litega jekla.

Praktične izkušnje v številnih jeklarnah so pokazale, da je kvaliteta plemenitih jekel, izdelanih po EPŽ veliko boljša kot pri klasičnem načinu izdelave jekla predvsem zaradi večje žilavosti jekla pri manjši stopnji predelave, večji homogenosti jekla ter enakomernejši porazdelitvi vključkov.

Železarna Ravne je kot proizvajalec plemenitih jekel skupaj z Metalurškim inštitutom v Ljubljani že pred tremi leti začela z obsežnimi raziskavami na področju pretaljevanja visokolegiranih orodnih in konstrukcijskih jekel po EPŽ-postopku.

V poročilu, ki ga podajamo, bomo diskutirali o metalurških reakcijah in obnašanju nekaterih kemičnih elementov med pretaljevanjem treh orodnih jekel, pretaljenih po EPŽ-postopku.

2. Praktični poskusi

Izbrali smo tri tipične predstavnike orodnih jekel iz proizvodnega programa Železarne Ravne in sicer:

A. Jeklo za delo v hladnem — OCR-12 ex. (165 CrMoV12)

B. Jeklo za delo v vročem — Utop Mo 2 (X40CrMoV51)

C. Brzorezno jeklo — BRM-2 (S 6-5-2)

Poskuse talenja smo vršili na polindustrijski EPŽ-napravi maksimalne teže ingotov do 60 kg in premera kristalizatorja 118 mm.

Elektrode, kvadratnega preseka 60 mm in dolžine 2,3—3,0 m smo pred začetkom talenja mehansko čistili in zaščitili s posebnim premazom. Delali smo s tki. »mrzlim štartom«, pri čemer je količina žlindre znašala 50—60 kg/t jekla.

Poskuse smo vršili s tremi tipi žlinder: $CaF_2-Al_2O_3$ (M-1) $CaF_2-Al_2O_3-CaO$ (M-6) in $CaF_2-Al_2O_3-CaO-MgO$ (M-7). Žlindre so bile pripravljene s talenjem v grafitni peči in pred uporabo naknadno žarjene.

Hitrost talenja, pri enaki moči transformatorja in količini žlindre je bila različna za različne vrste jekla, kar je posledica razlike v fizikalnih

laštnostih jekel (toplotna prevodnost, toplota taljenja, gostota in dr.):

OCR — 12 ex. $Q_2 = 26\text{--}40$ kg/h

Utop Mo 2 $Q_2 = 21\text{--}27$ kg/h

BRM — 2 $Q_2 = 27\text{--}42$ kg/h

3. Rezultati

Kemična analiza pretaljenih ingotov je pokazala, da je vsebnost legirnih in spremljajočih elementov glede na izhodno elektrodo ostala praktično nespremenjena. Na sliki 1 je pokazana variabilnost štirih elementov: C, Si, Mn in S v pretaljenih ingotih, kvalitete BRM-2. Iz slike je razvidno, da ostane vsebnost ogljika med pretaljevanjem praktično nespremenjena.

Vsebnost silicija, mangana, žvepla in kisika se med talenjem spremeni, kar je posledica kemičnih reakcij, ki potekajo v sistemu kovina-žlindraplinska faza. Vsebnost legirnih in oligo elementov ostane praktično enaka kot v izhodnem materialu.

Iz dobljenih rezultatov sklepamo, da pri pretaljevanju orodnih jekel po EPZ-postopku kontrola kemične sestave ne predstavlja nobenega problema.

Veliko večji pomen ima poleg kontrole porazdelitve in velikosti karbidov kontrola nekovinskih

vključkov in plinov (predvsem oksidov in sulfidov, pri večjih ingotih tudi nitridov in vodika), ker je njihova vsebnost določena s termodinamičnimi in kinetičnimi pogoji poteka metalurških reakcij med žlindro, kovino in plinsko fazo.

4. Analiza rezultatov in diskusija

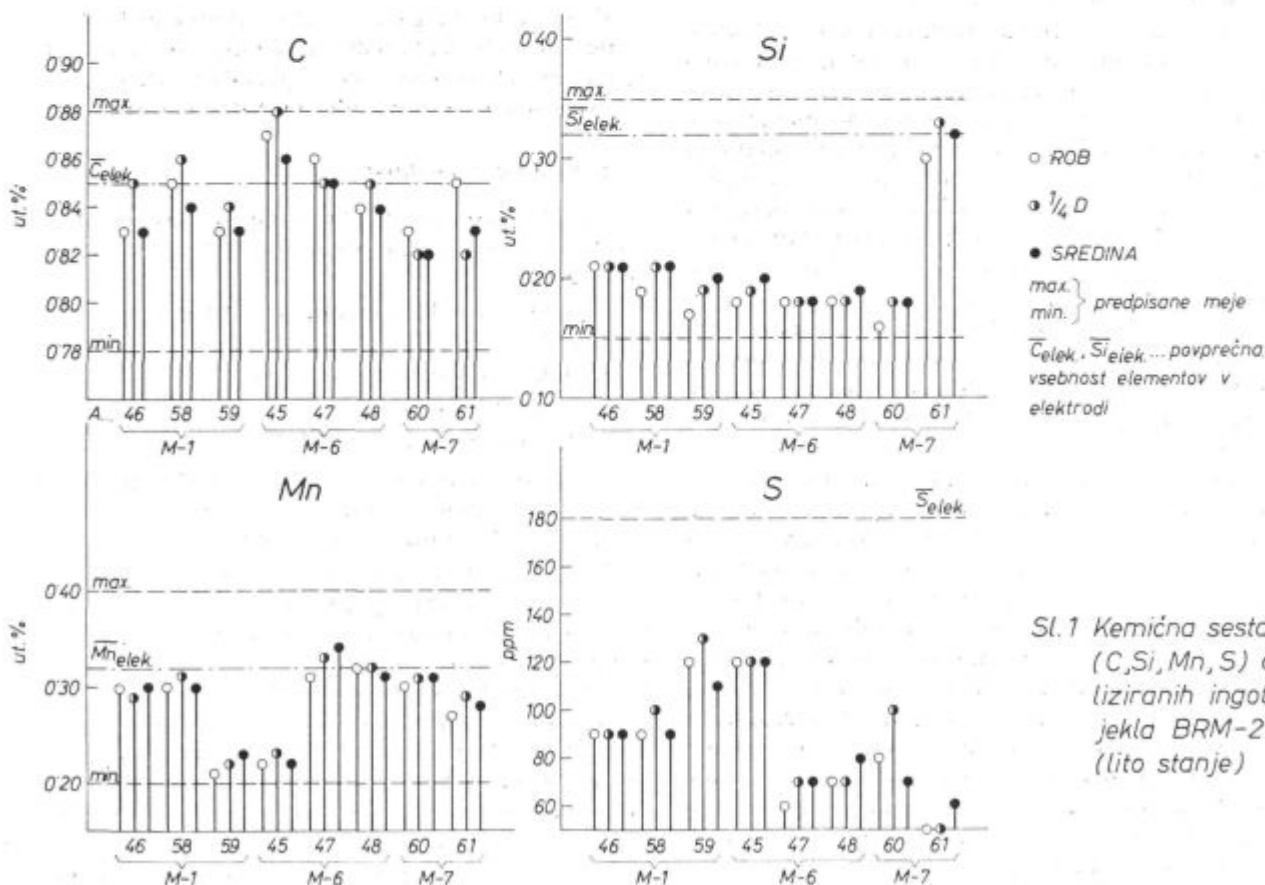
Kisik in žveplo (poleg dušika) sta osnovna elementa, ki tvorita nekovinske vključke s prisotnimi elementi v jeklu. Čeprav je vpliv nekovinskih vključkov na mehanske lastnosti orodnih jekel dokaj neraziskan, so pokazale številne raziskave, da obstaja visoka korelacija med vsebnostjo nekovinskih vključkov v visoko-legiranih jeklih in plastičnostjo jekla.

Zato vprašanje tvorbe nekovinskih vključkov in mehanizma metalurških reakcij med kovino in žlindro pri orodnih jeklih ni mogoče zanemariti.

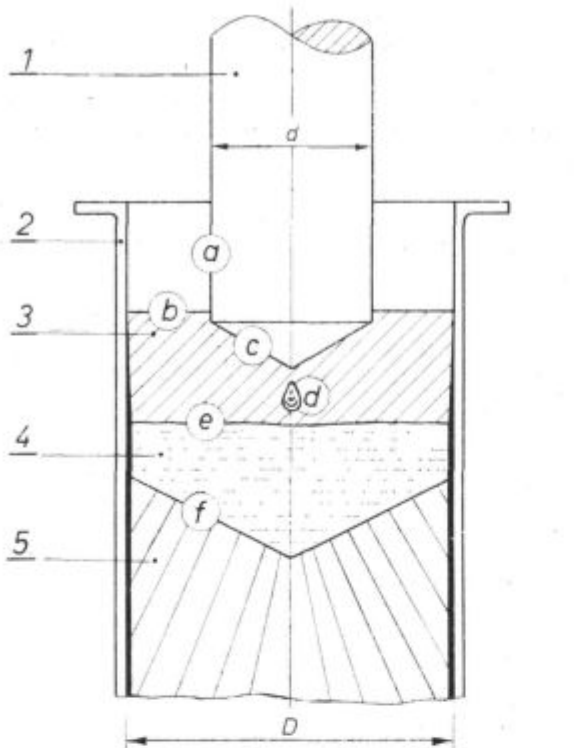
4.1 Kisik

Pri EPZ-postopku obstaja več virov kisika (glej sliko 2):

- Prenos kisika iz atmosfere preko žlindre (fazne meje: b in e)
- Kisik v elektrodi,
- Oksidacija površine elektrode v procesu talenja (fazna meja: d),



Slika 1
Kemična sestava (C, Si, Mn, S) analiziranih ingotov jekla BRM-2 (lito stanje)



- 1 elektroda
2 kristalizator
3 žilindrina kapel
4 jeklena kapel
5 ingot
- a) plinska faza / elektroda
b) plinska faza / žilindra
c) elektroda / žilindra
d) kaplja / žilindra
e) jeklena kapelj / žilindra
f) trdna/tekoča faza kovine

Slika 2
Reakcijska mesta pri EPZ-postopku

— Kisik v žilindri (v glavnem kot FeO, MnO in SiO₂).

Prenos kisika iz atmosfere v žilindro se vrši preko polivalentnih ionov kot so: Fe^{Z+}, Mn^{Z+} itd. Zato ima veliki pomen začetna koncentracija teh oksidov v žilindri in intenziteta oksidacije elektrodne površine med procesom talenja.

Prvi približek pri oceni vsebnosti kisika v jeklu je torej mogoče poiskati v odvisnosti med FeO v žilindri in kisikom v pretaljenem ingotu:



Tabela 1 — Termodinamične vrednosti silicija, ogljika in kisika v treh orodnih jeklih (izračunano na osnovi povprečne kemične analize jekla in parametrov interakcije za 1600° C²)

JEKLO	Silicij		Ogljik		Kisik	
	f _i	a _i	f _i	a _i	f _i	a _i *
OCR — 12 ex.	6.622	1.32	1.16	1.96	0.057	0.00045
BRM — 2	73.3	18.4	1.035	0.86	0.328	0.0042
Utop Mo 2	7.4	7.4	1.178	0.47	0.34	0.0272

*pri x₀ = 80 ppm f_i — koeficient aktivnosti a_i — aktivnost

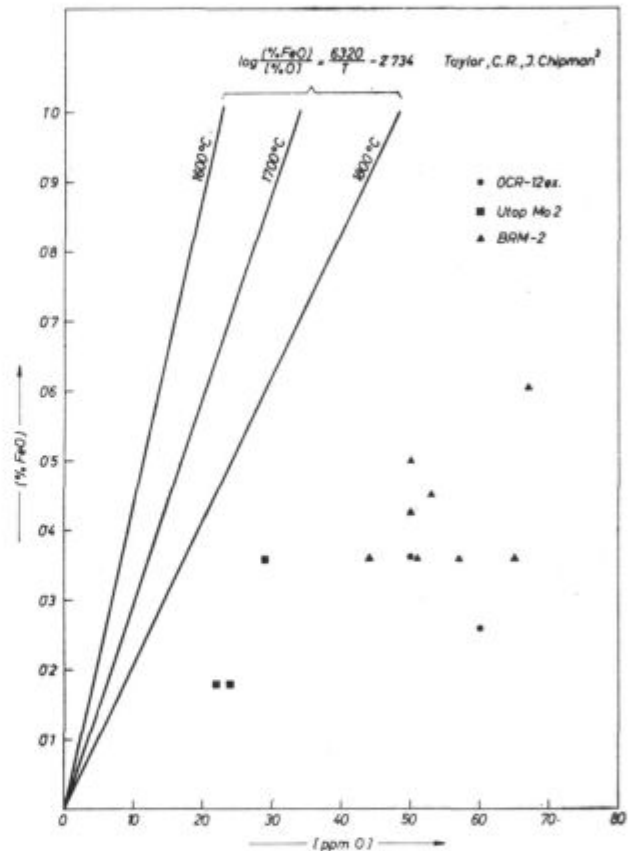
$$K_{\text{Fe}} = \frac{a_{\text{FeO}}}{a_{\text{Fe}} \cdot a_{\text{O}}} \approx \frac{(\% \text{ FeO})}{\% \text{ O}} \quad (2)$$

Na sliki 3 je pokazana ta odvisnost, ki jasno govori, da je aproksimacija $a_{\text{FeO}} \approx \% \text{ FeO}$ neizvedljiva, ker ima FeO v žilindrih CaF₂-Al₂O₃-CaO pozitivni odklon od Raoulovega zakona.

Drugi približek, za oceno vsebnosti kisika v jeklu je termodinamična analiza reakcij med aktivnimi elementi in kisikom.

Pri orodnih jeklih ima v večini primerov največjo aktivnost do kisika silicij (glej tabelo 1).

Osnovna reakcija, ki določa razmerje med Si in O je:



Slika 3
Odvisnost med vsebnostjo FeO v žilindri in kisikom v treh orodnih jeklih pretaljenih pod tremi različnimi žilindrami iz sistema CaF₂-Al₂O₃-CaO-MgO

oz. konstanta ravnotežja:

$$K_{Si} \frac{a_{Si} \cdot a_{O^2}}{a_{SiO_2}} = \frac{\% Si \cdot \% O^2}{N_{SiO_2}} \cdot \frac{f_{Si} \cdot f_{O^2}}{\gamma_{SiO_2}} \quad (4)$$

Iz enačbe (3) je razvidno, da je produkt $\% Si \cdot \% O^2$ pri konstantni temperaturi odvisen od kemične sestave žlindre (γ_{SiO_2}) in kemične sestave jekla, ki se manifestira v vrednostih koeficientov aktivnosti silicija in kisika.

Koeficient aktivnosti γ_{SiO_2} v žlindri v sistemu $CaF_2-CaO-SiO_2$ je odvisen izključno od bazičnosti žlindre.

Na osnovi podatkov Halzgruberja in Plöckingerja smo izpeljali analitični izraz za to odvisnost, ki ima obliko:

$$\begin{aligned} \log K'_{Si} = \log K_{Si} \cdot a_{SiO_2} = \\ = A + B \log \frac{\% CaO}{\% SiO_2} \end{aligned} \quad (5)$$

Z upoštevanjem koeficientov aktivnosti f_C , f_{Si} in f_O (glej tabelo 1) in povprečno vsebnostjo silicija v jeklu, smo za vse tri vrste jekla izračunali teoretsko odvisnost vsebnosti kisika kot funkcije bazičnosti žlindre.

Rezultati so razvidni iz slike 4, v katero so vrisani tudi eksperimentalno dobljeni rezultati za omenjene tri tipe jekel. Iz prikazanih rezultatov sledi zaključek, da vsebnost kisika (v območju bazičnosti 0,6—2,0) leži v območju izračunanih vrednosti.

Dobljena odvisnost opozarja na prisotnost tudi drugih vplivnih faktorjev (vpliv hitrosti talenja, kinetika odstranjevanja nekovinskih vključkov in dr.).

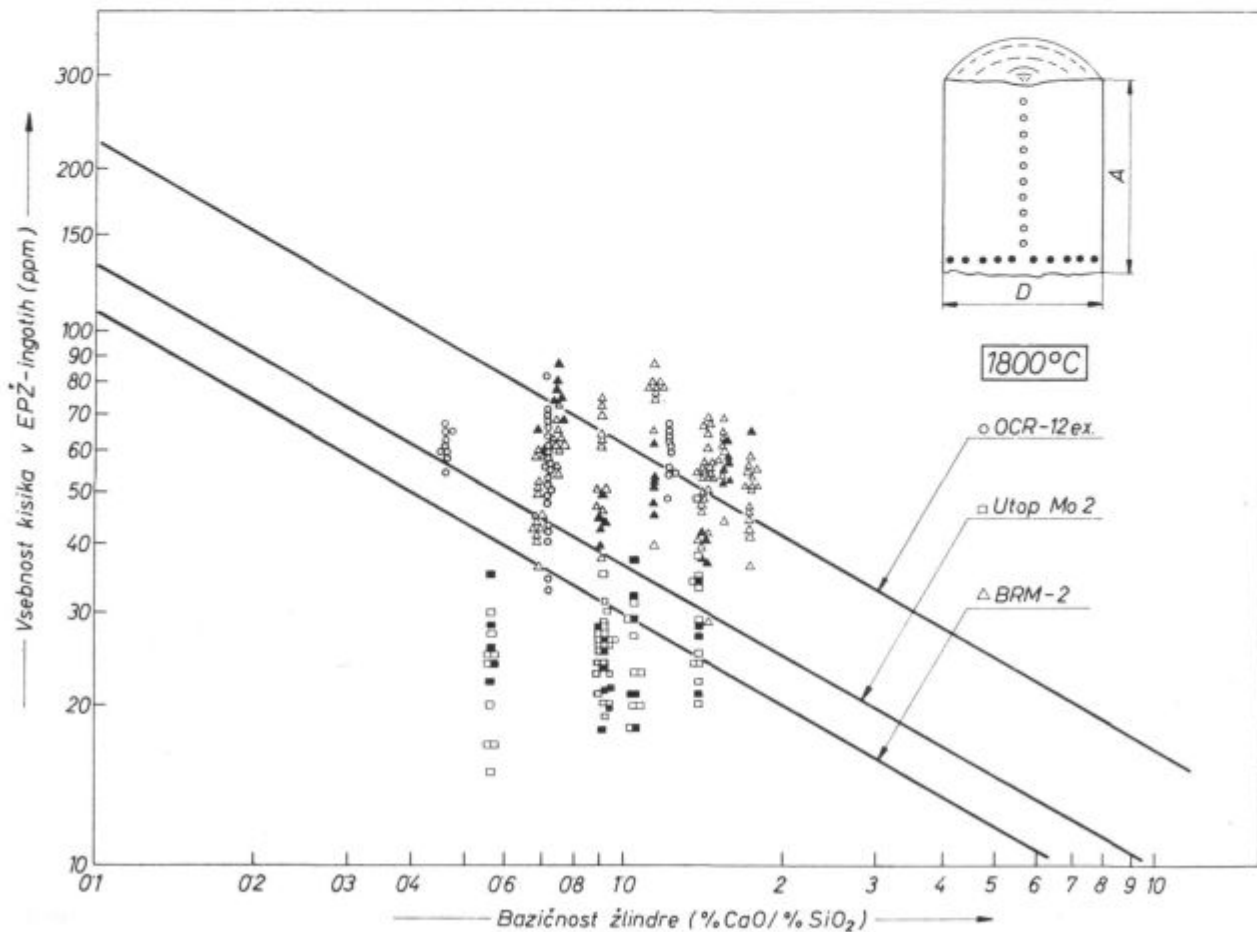
Pri tem je treba poudariti naslednja dejstva:

1. Pri majhnih EPZ-napravah se bazičnost žlindre spreminja s časom, ker količina SiO_2 v žlindri nenehno narašča. Najnižja bazičnost je proti koncu talenja, zato se naša analiza tudi nanaša le na pogoje v glavi ingota.

2. Natančnost koeficientov aktivnosti je dokaj nesigurna, ker se koeficienti interakcije, preko katerih se vršijo izračunavanja, nanašajo na temperature okrog $1600^{\circ}C$, medtem ko max. temperatura pri EPZ-procesu znaša okrog $1800^{\circ}C$.

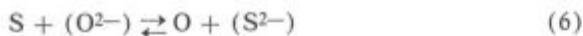
4.2 Zveplo

Odstranjevanje žvepla pri pretaljevanju jekel po EPZ-postopku se vrši v več etap:

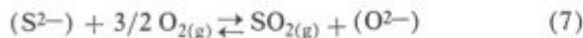


Slika 4
Odvisnost med vsebnostjo kisika v EPZ-ingotih in bazičnostjo žlindre pri treh orodnih jeklih OCR-12 ex., Utop Mo 2 in BRM-2

1. Prenos kisika iz elektrode v žlindro preko fazne meje C (glej sliko 2) po enačbi:



2. Kemična reakcija med ioni žvepla v žlindri in molekularnim kisikom v plinski fazi (fazna meja b) po enačbi:

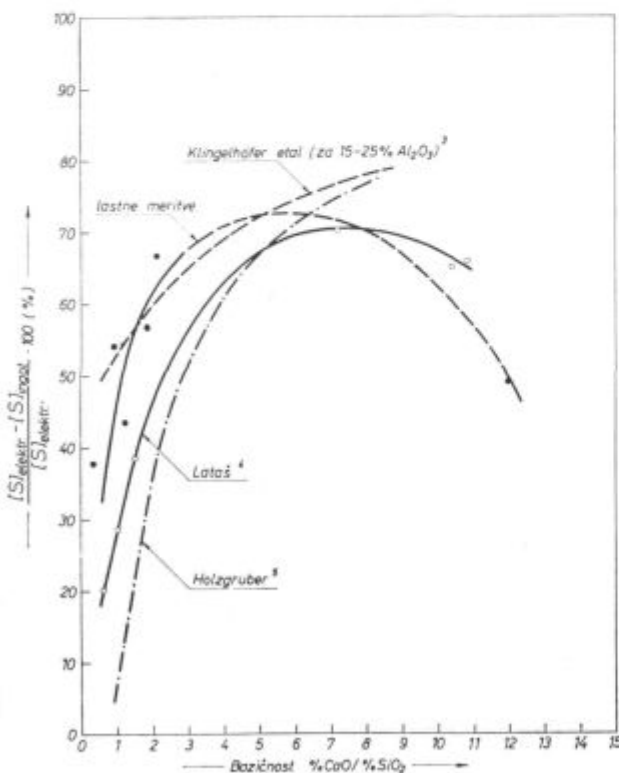


Termodinamična analiza obeh teh reakcij pove, da so pogoji za odžveplanje jekla ozko povezani s koncentracijo O^{2-} -ionov v žlindri, parcialnim pritiskom kisika v plinski fazi in kemično sestavo jekla.

Pri orodnih jeklih, pri katerih proces taljenja poteka pri zračni atmosferi (brez zaščitne atmosfere v kristalizatorju) je parcialni pritisk kisika v plinski fazi konstanten in je na termodinamične pogoje odžveplanja mogoče vplivati le preko bazičnosti žlindre.

Na sliki 5 je pokazana odvisnost med stopnjo odžveplanja jekla OCR-12 ex. in bazičnostjo žlindre skupaj s podatki iz literature³⁻⁵.

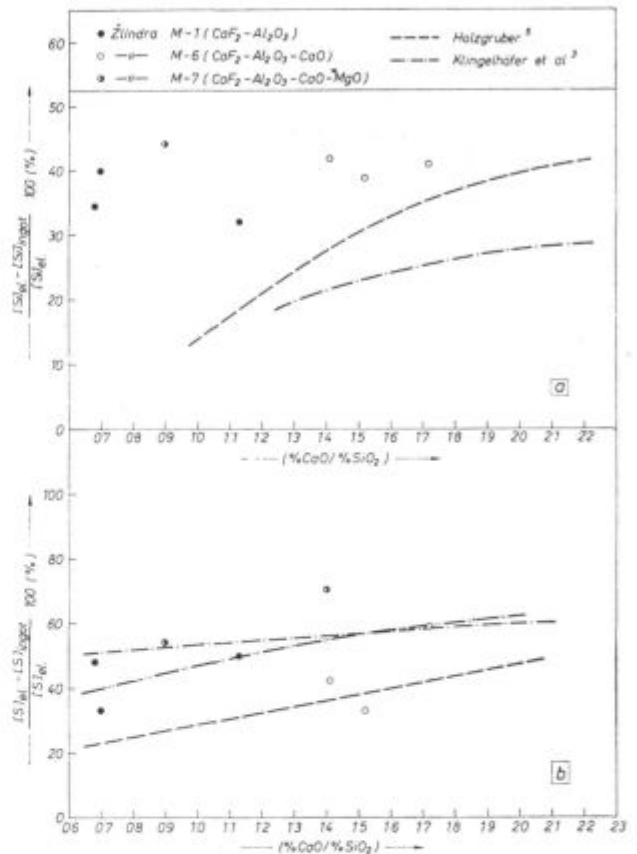
Pri majhnih EPŽ-napravah je zelo težko delati z žlindrami, ki imajo visoko bazičnost žlindre, ker z bazičnostjo žlindre narašča tudi intenziteta oksidacije Si. Posledica tega je naraščanje vsebnosti SiO_2 v žlindri in zmanjšanje bazičnosti žlindre s časom taljenja.



Slika 5

Vpliv bazičnosti na stopnjo razžveplanja med taljenjem jekla po EPŽ-postopku. (Rezultati Lataša izračunani na osnovi podatkov o sestavi žlindre po taljenju jekla in vsebnosti žvepla v elektrodah in ingotih).

Pri orodnih jeklih je mogoče doseči visoko stopnjo odžveplanja tudi pri nižjih vrednostih bazičnosti zaradi zelo visoke aktivnosti žvepla v jeklu (vpliv legirnih elementov, zlasti Si in C). Na sliki 6b je pokazana odvisnost stopnje odžveplanja od bazičnosti ($\%CaO/\%SiO_2 = 0,6 - 2,3$) pri pretaljevanju jekla BRM-2.



Slika 6

Vpliv bazičnosti žlindre na »odgor« silicija in stopnjo odžveplanja pri pretaljevanju jekla BRM-2

4.3 Silicij in mangan

Od vseh legirnih elementov sta silicij in mangan edina dva elementa, ki se glede na svojo termodinamično aktivnost lahko oksidirata s kisikom, prisotnim v jeklu in žlindri.

Oksidacija silicija poteka po enačbi (3). Ker je aktivnost silicija od vseh elementov največja, je tudi njegov »odgor« največji. Na sliki 6a je pokazana odvisnost med »odgorom« silicija in bazičnostjo žlindre.

Pri tem je treba poudariti, da »odgor« silicija pri enaki bazičnosti narašča s specifično površino plašča elektrode (cm^2/kg), ki s presekom elektrode pada. To je tudi edina razlaga, zakaj je pri naših poskusih »odgor« veliko večji, kot pri drugih avtorjih, ki so delali z večjimi preseki elektrod.

Mangan se oksidira po enačbi:



Paralelno z oksidacijo mangana poteka tudi reakcija med manganom in silicijem:



tako, da obstaja določena odvisnost med konstanto ravnotežja za to reakcijo in bazičnostjo žlindre, ki kot smo že omenili določa aktivnost SiO_2 v žlindri.

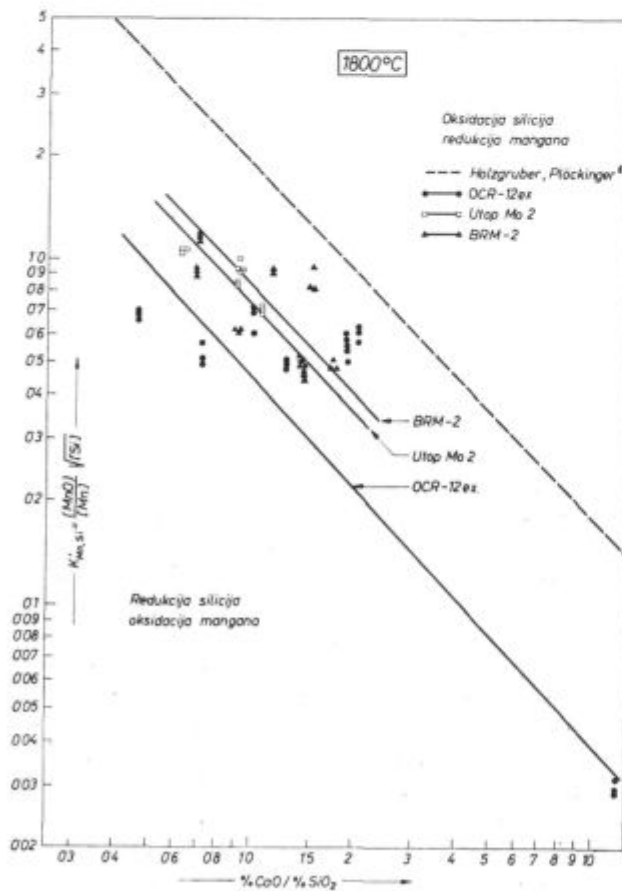
Na sliki 7 je pokazana ta odvisnost za analizirana tri jekla skupaj z rezultati Halzgruberja in Plöckingerja⁶.

5. Vpliv kinetičnih parametrov na potek kemičnih reakcij

Termodinamična analiza fizikalno-kemičnih procesov, ki se vršijo med talenjem jekla v žlindri ne daje nikakršnih informacij o kinetiki ali mehanizmu reakcij.

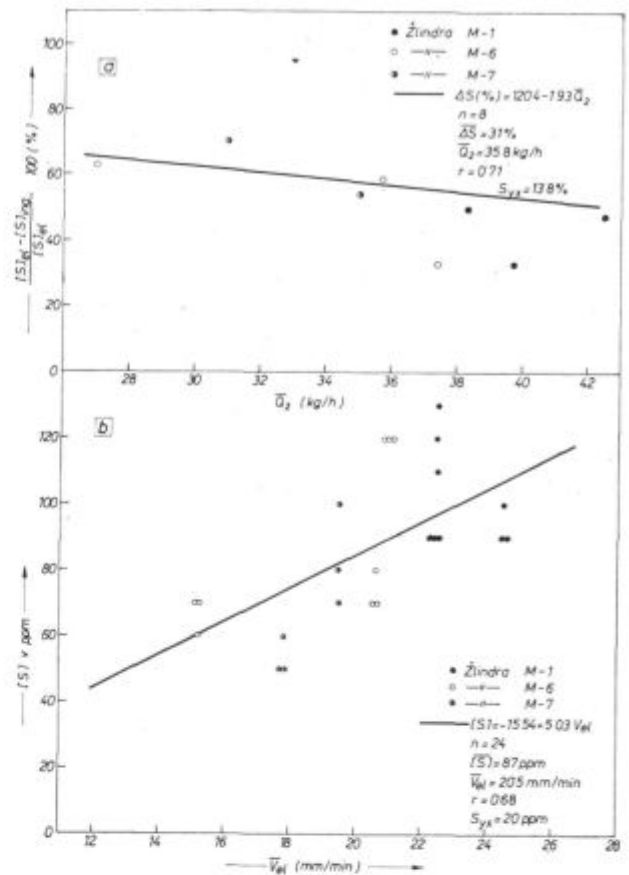
Tako smo videli na primeru kisika, da na splošno obstaja določeno soglasje med termodinamično izračunanimi in eksperimentalno ugotovljenimi vrednostmi, kljub določeni disperziji rezultatov.

V tej analizi smo skušali oceniti vpliv hitrosti talenja, kot najvplivnejšega faktorja na kinetične pogoje odžveplanja (glej sliko 8). Pri interpreta-



Slika 7

Odvisnosti konstante $K'_{\text{Mn, Si}}$ od bazičnosti žlindre pri pretaljevanju orodnih jekel: OCR-12 ex., BRM-2 in Utop Mo 2 po EPŽ-postopku



Slika 8

- a) Regresija stopnje odžveplanja in hitrosti talenja Q_2
 b) Regresija vsebnosti žvepla v EPŽ-ingotu in hitrosti odtaljevanja elektrode V_{el}

ciji teh rezultatov je treba pripomniti, da je hitrost talenja korelacijsko povezano z vrsto uporabljene žlindre oziroma njeno bazičnostjo, tako da se efekti med seboj prekrivajo.

Toda kljub temu ugotavljamo, da hitrost talenja definira čas reakcije med žlindro in kovino in s tem direktno vpliva na uspešnost rafinacije.

6. ZAKLJUČKI

1. Pretaljevanje orodnih jekel po EPŽ-postopku prinaša vrsto izboljšav, med katerimi ima največji pomen izboljšanje žilavosti v prečni smeri obdelave, povečanje gostote in čistoče jekla.

2. Kemična sestava pretaljenega jekla se med pretaljevanjem pod žlindro praktično ne spremeni. Edino silicij in deloma mangan se znižata zaradi visoke aktivnosti do kisika.

»Odgor« silicija in mangana je odvisen od njune izhodne koncentracije in bazičnosti žlindre.

3. Vsebnost žvepla in kisika v pretaljenih ingotih ustreza termodinamičnemu ravnotežju v sistemu kovina-žlindra. Koncentracija kisika se giblje med 15–90 ppm, medtem ko je vsebnost žvepla nekoliko višja in leži med 50–120 ppm.

Literatura

1. Taylor, C. R., J. Chipman: Equilibria of Liquid Iron and Simple Basic and Acid Slags in a Rotation Induction Furnace, Trans. AIME 154 (1943) 228—247.
2. Schenck, H., E. Steinmetz: Wirkungsparameter von Belegtelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen, 2. Aufl. (1968), Verlag Stahl u. Eisen, Düsseldorf.
3. Klingelhöfer, H. J., P. Mathis, A. Choudhury: Archiv f. Eisenhüttenwes. 42, 5 (1971) 299—306.
4. Lataš, Ju. V.: Automatičeskaja svarka-9 (1965) 25—29
5. Halzgruber, W.: Dr.-Diss. Mont. Hochschule, Leoben 1967.
6. Halzgruber, W. E., Plöckinger: Stahl u. Eisen 88, Nr 12 (1968) 638—648.

ZUSAMMENFASSUNG

Elektroschlacke Umschmelzen der hochlegierten Stähle ist durch manche Vorteile wie bessere Kerbschlagzähigkeit in der Querrichtung, bessere Homogenität und Dichte des Stahles und eine gleichmäßigere Verteilung der Karbide und nichtmetallischer Einschlüsse gekennzeichnet. Der Verlauf der metallurgischen Reaktionen und Interaktionen zwischen dem Metall und der Schlacke ist von dem System Metall-schlacke und den technologischen Schmelzparametern abhängig.

Für die Untersuchungen haben wir drei typische Werkzeugstähle aus dem Erzeugungsprogramm des Hüttenwerkes Ravne gewählt.

- a) Stahl für die Kaltverformung OCR 12 ex. (165 Cr Mo V 12)
- b) Stahl für die Warmverformung UTOP MO₂ (X 40 Cr Mo V 51)
- c) Schnelldrehstahl BRM-2 (S 6-5-2)

Die Schmelzversuche sind an einer Halbindustriellen Anlage mit einem Blockgewicht von höchstens 60 kg und

118 mm Kristallisdurchmesser durchgeführt werden. Für Elektroden diente Halbzeug 60 × 60 mm² und 2,3 bis 3 m Länge.

Bei der Umschmelzung der genannten Stähle ist die grösste Aufmerksamkeit folgenden Parametern gewidmet worden:

1. Dem Verhalten des Sauerstoffes und der Analyse der Einflussfaktoren — FeO Gehalt in der Schlacke und Basizität der Schlacke.
2. Dem Verhalten des Sauerstoffes und der Reaktion mit dem Sauerstoff im Stahl und aus der Atmosphäre.
3. Der Abhängigkeit zwischen dem Silizium und Mangan.

Die Bearbeitung der Ergebnisse mit mathematisch statistischen Methoden zeigte, dass neben der Thermodynamischen Bedingungen, welche den grössten Einfluss auf die analysierten Werte ausüben, diese auch von anderen Einflussfaktoren, wie kinetische Bedingungen während des Schmelzens beeinflusst werden.

SUMMARY

Electroslag remelting (ESR) of high alloyed steels gives numerous advantages in improvement of transversal toughness, greater homogeneity and steel density, and in more uniform distribution of carbides and non-metallic inclusions. Metallurgical reaction and interactions between slag and metal depend on the system metal-slag and on technological parameters of melting.

Three typical tool steels (Ironworks Ravne) were chosen for the analysis:

- a) cold working tool steel — OCR 12 ex. (165 Cr Mo V 12)
- b) hot working die steel — Utop Mo 2 (X 40 Cr Mo V 51)
- c) high-speed tool steel — BRM-2 (S 6-5-2)

Melting was made on pilot plant with maximal ingot

weight 60 kg and crystallizer diameter 118 mm. Square rods 60 × 60 mm and 2.3 to 3.0 m long were used for electrodes.

Basic attention during remelting of previously mentioned steels was given to:

1. The behaviour of oxygen and analysis of influential parameters — FeO content in slag and slag ratio
2. The behaviour of sulphur and its reaction with oxygen in steel and external atmosphere
3. The relationship between silicon and manganese.

Treatment of results by method of statistical mathematics showed that especially kinetic conditions of melting (dependance of desulphuration degree on melting rate) have essential influence beside the thermodynamic conditions which have the greatest influence.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переплавка высоколегированных сталей под шлаком (т. н. электрошлаковый переплав) приносит целый ряд преимуществ что касается улучшения вязкости стали в поперечном направлении относительно направления прокатки. Установлена лучшая однородность и плотность стали, более равномерное распределение карбидов и неметаллических включений. Ход металлургических реакций, также тех которые происходят между металлом и шлаком, зависит от системы металл-шлак и от технологических параметров плавления.

Для анализа выбраны три типовых представителя инструментальной стали, производ металлурга завода Равне:

- a) сталь марки OCR 12 ex. (165 CrMoV12), для переработки в холодном состоянии.
- b) Утор Мо 2 (X40CrMoV51), для тепловой переработки;
- в) BRM-2 (S-6-5-2), быстрорежущая сталь.

Опытные плавления велись на полупромышленной установке, при чём макс. вес слитка был 60 кг, а диаметр кристаллизатора 118 мм. В качестве электрода употребляли прутки квадратного сечения 60 × 60 мм², длины 2,3—3,0 м.

Главное внимание при переплаве упомянутых сортов стали уделено: 1) поведению кислорода и изучению вязкательных параметров т. е. содержанию FeO в шлаке и основности шлака; 2) поведению серы и её реакции с кислородом в стали и в атмосфере воздуха; 3) зависимость между кремнием и марганцем.

Обработка полученных результатов методом статистической математики показала, что кроме термодинамических условий, которые имеют основное влияние на анализируемые величины, значительное влияние оказывают также другие условия нпр.: зависимость степени десульфурации от быстроты плавления и пр.