ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1971

Seria: HUTNICTWO z. 1 Nr kol. 312

ZDZISŁAW LIPIARZ

WPŁYW ELEKTROŻUŻLOWEGO PRZETAPIANIA (EŻP) NA ZAWARTOŚĆ SIARKI W STALI H25J5
(Komunikat)

Streszczenie. W artykule przedstawiono w zarysie występowanie siarki w stalach i stopach oraz wpływ składników stopowych stali i stopów na zachowanie się siarki. Ponadto przedstawiono przebieg reakcji odsiarczania w procesach metalurgicznych oraz w świetle tego ocenę wyników uzyskanych w trakcie prowadzenia własnych badań nad wpływem EŻP stopów Fe-Cr-Al pod żużlem typu CaF_2-Al_2O_3-CaO na zachowanie się siarki.

Siarka występująca w stalach i stopach tworzy roztwory stałe (graniczna rozpuszczalność w czystym żelazie w stanie stałym wynosi około 0,015--0,020%) oraz występuje w postaci wtrąceń związków na granicach ziarn stali.

Wtrącenia niemetaliczne wyraźnie negatywnie wpływają na własności stali i stopów. Jednakże poza łączną ilością wtrąceń duże znaczenie ma także ich kształt i rozmieszczenie. Ustalono, że kształt wtrąceń, w tym wypadku siarczków, zależy w dużym stopniu od temperatury ich topnienia, inaczej mówiąc od tego czy dany siarczek krzepnie przed czy po skrzepnięciu stali. Gdy związek jest trudnotopliwy, to wówczas krzepnie w postaci ziarenek jeszcze w płynnej stali i nie tworzy otoczek dookoła ziarn stali, a często nawet może być zarodkiem krystalizacji. Gdy natomiast związek jest łatwo topliwy lub tworzy łatwo topliwą eutektykę - to może układać się w postaci otoczek. Dotyczy to w szczególności siarczku żelaza (FeS), którego temperatura,krzepnięcia wynosi 1193°, tworzącego ponadto z Fe eutektykę o temperaturze topnienia 985°C, której obecność jest przyczyną tzw. kruchości na gorąco.

Składniki stopowe stali można podzielić na następujące grupy:

1) metale, których siarczki są mniej trwałe niż FeS i które nie wywierają wpływu na rozpuszczalność siarki w żelazie w stanie stałym - są to Cu, Ni, Co i W.
2) składniki, które obniżają rozpuszczalność siarki w żelazie w stanie stałym w wyniku tworzenia związków z Fe - C, Si, P.
3) składniki, których siarczki są bardziej trwałe niż FeS i przy sprzyjających warunkach mogą sprzyjać odsiarczaniu - dotyczy to szczególnie siarczków Mn i Ca oraz w mniejszym stopniu siarczków Na, Al, Cr, Ti,Zr

Działanie tych składników stopowych i ich związków na ciekłe stopy żelaza polega m.in. na przejściu siarki z FeS, który jest rozpuszczalny, w siarczki, które nie są rozpuszczalne w metalu i przejściu tych siarczków do żużla.

Wg teorii jonowej żużli, przechodzenie siarki z metalu do żużla przebiega w wyniku odwracalnych reakcji:

$$[Fe] + [S] = (Fe^{2+}) + (S^{2-}) \tag{1}$$

$$(Fe^{2+}) + (O^{2-}) + [Fe] + [O] \tag{2}$$

$$[S] + (O^{2-}) + (S^{2-}) + [O] \tag{3}$$

czyli przebieg tych reakcji uwarunkowany procesami dyfuzji składników reakcji jest funkcją temperatury, lepkości i wielkością powierzchni podziału metal-żużel.

W oparciu o analizę układu oraz zasady termodynamiki przyjmuje się, że przenoszenie siarki między żużlem i atmosferę przebiega wg reakcji:

$$(S^{2-}) + \frac{1}{2} O_2 = (O^{2-}) + \frac{1}{2} S_2 . \tag{4}$$

Z równań (3) i (4) wynika równanie sumaryczne

$$[S] + \frac{1}{2} O_2 = [O] + \frac{1}{2} S_2 . \tag{5}$$

Badania układu podwójnego CaO - CaF_2 wykazały, że aktywność jonów tlenu jest proporcjonalna do zawartości CaO, a ponadto zawartość tlenu w metalu jest funkcją aktywności FeO w żużlu:

$$(FeO) = [Fe] + [O] . \tag{6}$$

Sumując równanie (5) i (6) otrzymujemy w wyniku:

$$[S] + \frac{1}{2} O_2 + [Fe] = (FeO) + \frac{1}{2} S_2 \tag{7}$$

dla której stała równowagi wynosi:

$$K = \frac{a_{(FeO)}}{a_{[Fe]} \cdot a_{[S]}} \cdot \left(\frac{p_{S_2}}{p_{O_2}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{8}$$

przy założeniu, że

$$a_{[Fe]} = 1$$

oraz

$$a_{[S]} = [S] \cdot f_S ,$$

gdzie f_S = współczynnik aktywności siarki - to dla małych zawartości S w metalu można przyjąć

$$K' = \frac{a_{(FeO)}}{[S]} \cdot \left(\frac{P_{S_2}}{P_{O_2}}\right)^{\frac{1}{2}} . \qquad (9)$$

W oparciu o znaną wartość K' oraz pomiary [%S] jako funkcji $\frac{P_{S_2}}{P_{O_2}}$ obliczono wartość $L = \frac{(\%S)}{[\%S]}$ dla różnych wartości $a_{(FeO)}$ w temperaturze 1600° (M.W. Davies, R.J. Hawkins - Steel Times 1969 r.) i w wyniku obliczeń uzyskano wartość L w granicach od L = 6,5 dla $a_{(FeO)} = 10^{-1}$ i 10%-owej zawartości CaO w żużlu początkowym do L = 11,200 dla $a_{(FeO)} = 10^{-4}$ przy 18%-owej zawartości (CaO) i odpowiednio $\frac{[S]'}{[S]}$ od 55.62% do 0,00%.

Na podstawie porównań wyników doświadczalnych i obliczeniowych wysnuto wniosek o konieczności poznania wartości $a_{(FeO)}$ w czasie trwania procesu oraz określono wpływ zmian zawartości CaO w żużlu typu CaO - CaF_2 i ilości żużla na przebieg odsiarczania, zaznaczając równocześnie, że celowym jest również obniżenie zawartości FeO w żużlu. Zdaniem autorów, dochowanie ostatniego z wymienionych warunków nie jest rzeczą łatwą i wymaga zabezpieczenia powierzchni elektrod przed utlenianiem oraz kontrolowanej atmosfery, co z kolei może być niekorzystne dla przebiegu reakcji (4). Z drugiej jednak strony duża aktywność FeO prowadzi do utleniania dodatków stopowych w procesie EŻP co jest z reguły zjawiskiem ujemnym.

W świetle powyższej analizy przebiegu odsiarczania dotyczącego EŻP stali pod żużlem typu CaO-CaF_2 przebadano efekty odsiarczania w odmiennych warunkach.

Na urządzeniu laboratoryjnym do EŻP, które zasilano prądem stałym przetapiano m.in. stal typu Fe-Cr-Al pod żużlem o składzie CaF_2 - Al_2O_3 - CaO bez stosowania atmosfer ochronnych uzyskując wyniki zestawione w tablicy 1

Tablica 1

Wpływ EŻP na zmiany składu chemicznego stali i żużla

Nr wyt	Przed EŻP / po EŻP	% składników stali				$\frac{[S]-[S]'}{[S]}$x100%	% zawart. skład. żużla				$\frac{F_{Kr}}{F_{el}}$
		Mn	Si	Al	S		SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	
1	Przed EŻP	0,44	0,60	5,36	0,020	60,0	dom.	30,0	20,0	-	13,1
	Po EŻP	0,48	0,85	5,03	0,008		1,03	29,3	14,81	0,08	
2		0,44	0,60	5,36	0,020	40,0	dom.	30,0	20,0	-	13,1
		0,50	0,78	5,08	0,012		0,43	22,6	6,72	0,08	
3		0,42	2,49	-	0,024	62,5	dom.	dom.	30,0	-	20,0
		0,45	1,39	-	0,009		8,23	1,86	31,0	2,33	
4		0,56	0,48	4,84	0,016	62,5	dom.	30,0	20,0	-	12,0
		0,47	0,62	4,12	0,006		0,51	31,0	3,90	0,40	
5		0,27	0,98	5,85	0,009	0,00	dom.	30,0	20,0	-	4,9
		0,32	1,06	5,20	0,009		1,07	31,8	21,8	0,16	
6		0,56	0,48	4,84	0,016	62,5	dom.	30,0	20,0	-	12,0
		0,47	0,60	4,05	0,006		0,58	44,8	20,3	0,12	
7		0,56	0,48	4,84	0,016	37,5	dom.	30,0	20,0	-	12,0
		0,51	0,56	4,24	0,010		2,21	25,8	27,1	0,16	
8		0,80	1,70	-	0,060	50,0	dom.	40,0	30,0	-	5,4
		0,80	1,45	-	0,030		6,11	40,8	11,0	0,88	
9		0,40	1,02	6,54	0,010	40					4,7
		0,43	1,10	5,45	0,006						
10		0,27	0,98	5,85	0,009	0,00					4,9
		0,30	1,02	5,28	0,009						

Uwaga:

1) żużle o stosunkowo dużej zawartości FeO dotyczą przetopów, do których wsadem był stop o małej zawartości Al - wytop nr 3 i 8,

2) wytop nr 5 prowadzony był z osłoną częściowo zabezpieczającą przed oddziaływaniem atmosfery.

Z uwagi na znaczną zawartość Al w stali powinna mieć miejsce redukcja mniej trwałych tlenków wg reakcji:

$$4\ Al + 3\ SiO_2 = 2\ Al_2O_3 + 3\ Si \tag{10}$$

$$2\ Al + 3\ MnO = Al_2O_3 + 3\ Mn \tag{11}$$

oraz

$$2\ Al + 3\ FeO = Al_2O_3 + 3\ Fe\ . \tag{12}$$

Przebieg reakcji (10) i (11) w prawo wywołuje zatem wzrost zawartości [Mn] i [Si] co potwierdziły analizy składu chemicznego stali przed i po EŻP w odniesieniu do wytopów prowadzonych przy małym stosunku ϕ krystalizatora/ ϕ elektrody. Natomiast przebieg reakcji (12) powinien w myśl równań (8) i (9) wywrzeć wyraźny wpływ na przebieg odsiarczania z uwagi na znaczne zmniejszenie zawartości (FeO) oraz wartości $a_{(FeO)}$ w stosunku do przetopów stali, np. bez Al, Ti itp., kiedy to zawartości (FeO) są znacznie większe.
Dla reakcji (12) stałą równowagi

$$K_{Al} = \frac{[Al_2O_3]\ [Fe]^3}{[FeO]^3\ [Al]^2} \tag{13}$$

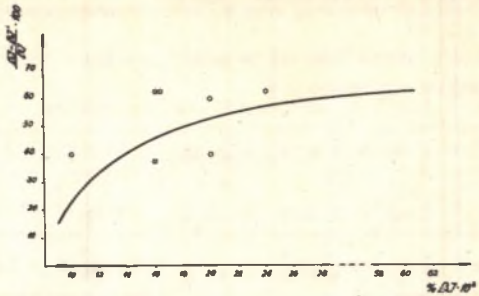
lub w postaci uproszczonej

$$K_{Al} = \frac{[Al_2O_3]}{[FeO]^3\ [Al]^2}\ . \tag{14}$$

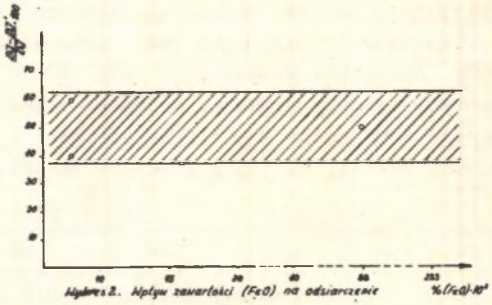
Wg Chipmana, rozpuszczalność [FeO] przy temperaturze 1700°C i zawartości 0,10% Al wynosi $<$ 0,002%, a zatem i zawartość (FeO) będąca w równowadze zgodnie z prawem podziału, powinna być bardzo mała. Przy znacznych koncentracjach [Al] można założyć, że zarówno zawartość (FeO) jak i wartość $a_{(FeO)}$ jest stała. Otrzymamy wówczas stałą równowagi dla reakcji (7) w postaci:

$$K'' = \frac{1}{[S]} \cdot \left(\frac{P_{S_2}}{P_{O_2}}\right)^{\frac{1}{2}}\ . \tag{15}$$

Wpływ różnych zawartości [S] na przebieg odsiarczania przedstawia (rys. 1), który wykonano w oparciu o wyniki uzyskane w warunkach laboratoryjnych na wspomnianym urządzeniu. Wykres ten potwierdza fakt, że szybkość odsiarczania zależy m.in. i od stężenia siarki w metalu.



Rys. 1. Wpływ zawartości siarki w elektrodzie na odsiarczenie stali w procesie EŻP



Rys. 2. Wpływ zawartości (FeO) na odsiarczenie stali w procesie EŻP

Natomiast wykres 2 (rys. 2) odsiarczanie stali jako funkcja zawartości (FeO), nie wykazuje zależności mimo znacznych zmian zawartości (FeO) dla badanych gatunków stali. Zwiększone zawartości (FeO) występowały przy przetopie stali o małej zawartości Al, ale o stosunkowo dużej (~1,5%) zawartości Si.

Reasumując, wzrost szybkości odsiarczania stali uwarunkowany jest przede wszystkim:

1) stężeniem siarki w metalu,
2) wysoką temperaturą,
3) rzadkopłynnością żużla,
4) dużą powierzchnią podziału metal - żużel,
5) intensywnym mieszaniem metalu i żużla,
6) składem chemicznym żużla,
7) dużą powierzchnią styku żużel - atmosfera,
8) składem chemicznym atmosfery.

Spełnienie warunków ujętych punktami 2÷5 i pozostałych przy odpowiedniej technologii gwarantuje, i to w wysokim stopniu, proces elektro-żużlowy, który ponadto posiada jeszcze szereg innych zalet.

W procesie odsiarczania istotną rolę odgrywają również inne, niewymienione czynniki, np. wpływ ilości żużla, wpływ składników stopowych itd., które w określonych warunkach należy uwzględnić.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА (ЭШП)
НА СОДЕРЖАНИЕ СЕРЫ В СТАЛИ Х25Ю5

Р е з ю м е

В статье в кратких словах представлено появление серы в стали и сплавах, а также влияние элементов сплавов на состояние серы. В работе показан ход реакции десульфурации в металлургических процессах, а также оценка результатов полученных в токе собственных испытании над влиянием ЭШП сплавов Fe-Cr-Al под шлаками типа CaF_2-Al_2O_3-CaO, на состояние серы.

THE INFLUENCE OF ELEKTROSLAG REMELTING (ESR) ON SULPHUR
CONCENTRATION IN H25J5 - STEEL

S u m m a r y

This paper shorthy discusses about the existance of sulphur in steel and alloys, and also the influence of alloys elements on the sulphur behavior. Moreover in the article presented the run of desulfurization in metallurgical processes.

The author gave the calculation of results obtained from the own experiments which have been carried on the influence of CSR of Fe-Cr-Al alloys under CaF_2-Al_2O_3-CaO type of slag on the behaviour of sulphur.