

Zygmunt KLISIEWICZ, Nguyen duc-KHIEN
Andrzej MENCEL

ZMIANA ZAWARTOŚCI GLINU W STOPACH Fe-Cr-Al W CZASIE ELEKTROŻUŁOWEGO PRZETAPIANIA

Streszczenie. Badano wpływ początkowego składu chemicznego żużła w czasie przetapienia elektrożułowego (EŻP) na zmianę zawartości glinu w stopach Fe-Cr-Al. Stwierdzono, że w celu uzyskania metodą EŻP stopów oporowych Fe-Cr-Al z możliwie małym zgarem aluminium należy:

- prowadzić przetop z możliwą małą zawartością w żużlu nietrwałych termodynamicznie tlenków,
- stosować żużle o małej zawartości CaO, SiO₂ oraz MgO i możliwie dużej zawartości CaF₂ i Al₂O₃,
- stosować do przetopu elektrody o powierzchni dokładnie oczyszczonej z tlenków.

1. Wstęp

Jednym z gatunków stopów przeznaczonych do produkcji oporowych elementów grzejnych w postaci taśm i drutów jest stop w gatunku H25J5. Jego własności, oporność właściwa i żaroodporność pozwalają na eksploatację elementów grzejnych w temperaturach do około 1300°C.

Wyroby z tego stopu wykazują jednak duże wahania własności użytkowych, co zmusza do podjęcia nowych badań nad ich ujednoczeniem i poprawą. Możliwie długi czas pracy elementów grzejnych w warunkach okresowych zmian temperatury jest jednym z podstawowych kryteriów oceny przydatności tych stopów.

Warunkiem uzyskania dobrej trwałości tych stopów jest między innymi właściwy skład chemiczny, przyczepność zgorzeliны itp. W przypadku stopów oporowych typu Fe-Cr-Al jednym ze składników, który w głównej mierze decyduje o trwałości stopu jest glin [1].

Poprawę własności użytkowych stopów oporowych można osiągnąć między innymi również poprzez zmniejszenie ilości wtrąceń niemetalicznych oraz zapewnienie możliwie równomiernego składu chemicznego stopu na całej długości elementu oporowego.

Stopy oporowe wytapia się w naszym kraju w dalszym ciągu metodami tradycyjnymi, a jakość ich mimo znacznej poprawy nie osiągnęła optymalnych własności [2].

Do badań zastosowano elektrożuźłowe przetapianie (EŻP) metodę, która gwarantuje uzyskanie stali z małą ilością wtrąceń niemetalicznych i z równomiernym ich rozmieszczeniem oraz poprawę własności użytkowych stali [3].

W niniejszym artykule opisano wpływ składu chemicznego żużła na zmianę zawartości Al w czasie EŻP.

2. Metodyka badań

Stop oporowy Fe-Cr-Al przetapiano na urządzeniu laboratoryjnym wyposażonym w chłodzony wodą krystalizator miedziany o średnicy 100 mm.

Do przetapiania stosowano elektrody o średnicy 45 mm i długości 1300 mm. Skład chemiczny elektrod do EŻP:

C = 0,06%, Mn = 0,43%, Si = 0,65%, P = 0,035%, S = 0,007%,
Cr = 22,39%, Al = 5,12%, Ni = 0,5%, Cu = 0,11%.

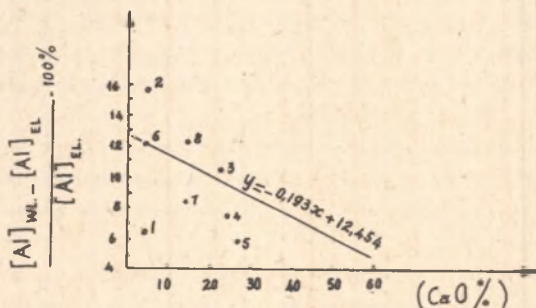
Dla określenia wpływu początkowego składu chemicznego żużła na zmianę zawartości aluminium stopu Fe-Cr-Al wykonano przetopy próbne z zastosowaniem różnych żużli, których składy chemiczne podano w tabeli 1.

Ilość żużła stosowanego do przetopu wynosiła 1600 g/przetop. Jako od-tleniacz dodawano do żużła sproszkowane aluminium w ilości 40 g/przetop i wzdłuż elektrody drut Al 85 g/przetop.

Wszystkie wlewki o przekroju 100 mm z procesu EŻP przekuto w temperaturach 1100-1250°C na pręty o średnicy 40 mm. Z prętów tych toczono próbki do wykonania analizy składu chemicznego stopu.

3. Wyniki badań

Wyniki zmian zawartości glinu podano w tabeli 1. Z danych tych wynika, że ze wzrostem zawartości CaO w żużlu zawartość glinu w metalu maleje przy takich samych warunkach przetapiania, rys. 1.



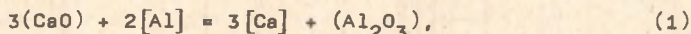
Rys. 1. Wpływ zawartości (CaO %) w żużlu na zmianę zawartości aluminium w stopie Fe-Cr-Al

Tabela 1

Skład chemiczny żużli wyjściowych i zmian zawartości aluminium w wyniku EŻP stopów Fe-Cr-Al

Nr próbki	Średnia zawartość Al %		$\frac{[Al]_{WL} - [Al]_{EL}}{[Al]_{EL}} \cdot 100\%$	Początkowy skład chemiczny żużla [%]				
	przed EŻP	po EŻP		CaF ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂
2-1,2-2,2-3	5,12	5,92	15,62	61	33	4,0	0,5	1,5
1-1,1-2,1-3	5,12	5,45	6,44	61	33	4,0	0,5	1,5
6-1,6-2	5,12	5,74	12,10	61	33	4,0	0,5	1,5
8-1,8-2	5,12	5,74	12,10	50	30	15,0	4,5	0,5
3-1,3-2	5,12	5,64	10,15	60	20	20	-	-
7-1,7-2	5,12	5,54	8,20	50	30	15,0	4,5	0,5
5-1	5,12	5,15	0,57	18	40	25,0	17	-

Efekt ten jest między innymi wynikiem przebiegu reakcji:



dla której:

$$\Delta F^0 = 17600 - 70,7 T$$

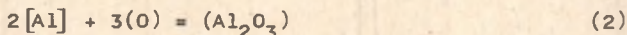
$$\Delta F^0 = 48575 \text{ cal [4].}$$

Według danych [4, 5] przebieg ww. reakcji jest możliwy głównie dlatego, że aktywność produktów reakcji jest bardzo mała na skutek tworzenia się związków $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; CaAl_3 oraz CaAl_2 .

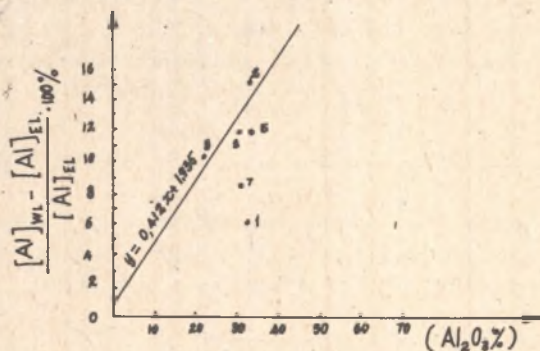
Należy również podkreślić, że wynikiem wzrostu zawartości CaO w żużlu jest zwiększenie stężenia jonów (O^{2-}) powodujących zwiększenie zgaru aluminium.

Wyniki badań obcych [6] pokazały, że całkowita ilość tlenu przechodzącego do kąpielii zależy od zasadowości żużla i rośnie nieznacznie ze wzrostem zasadowości.

Stąd wiemy, że przy dużej zasadowości reakcja



może łatwo przebiegać.



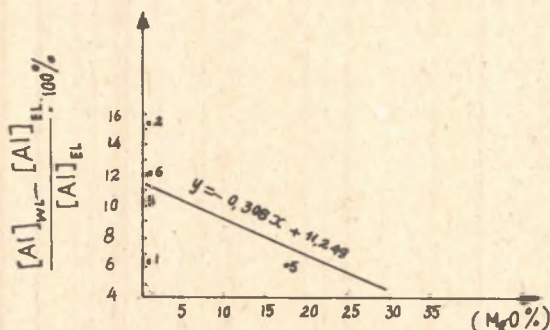
Rys. 2. Wpływ zawartości (Al_2O_3 %) w żużlu na zmianę zawartości aluminium w stopie Fe-Cr-Al (dot. żużli o zawartości MgO do 8%)

Inaczej mówiąc, ze wzrostem zawartości CaO w żużlu, zawartość aluminium w metalu zmniejsza się.

Również z tabeli 1 i rys.2 widać, że zawartość glinu w metalu rośnie ze wzrostem zawartości Al_2O_3 w żużlu.

Wpływ Al_2O_3 na zmianę zawartości glinu tłumaczy się ilością tlenu przechodzącego do kąpielii metalowej. Badania cytowanych autorów [6] wykazują, że przy tej samej zasadowości wzrost zawartości Al_2O_3 w żużlu powoduje wyraźnie zmniejszenie ilości tlenu przechodzącego do kąpielii.

W badaniach własnych stwierdzono, że zawartość aluminium zmniejsza się zarówno ze wzrostem zawartości MgO jak CaO w żużlu, rys. 3.



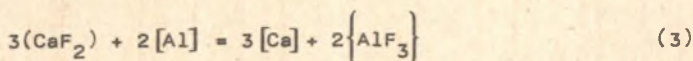
Rys. 3. Wpływ zawartości (MgO%) w żużlu na zmianę zawartości aluminium w stopie Fe-Cr-Al

Przy dużej zawartości MgO w żużlu zasadowość można wyrazić:

$$\text{zasadowość} = \frac{(\text{CaO}\%) + (\text{MgO}\%)}{(\text{SiO}_2\%)}$$

a więc gdy zwiększa się MgO w żużlu, to ilość tlenu w kąpeli metalowej też zwiększa się, co powoduje zwiększenie zgaru aluminium. Ponieważ przy dużych zawartościach MgO w żużlu zwiększa się lepkość żużla, co pogarsza warunki przebiegu procesu EŻP, dlatego też zawartość MgO w żużlu nie powinna przekraczać 15% [7].

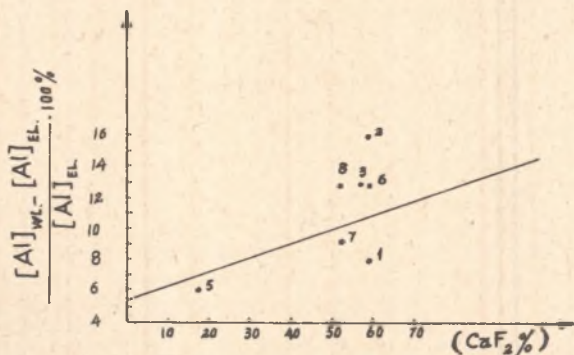
Następnie rozpatrujemy wpływ zawartości CaF_2 na zmianę zawartości glinu w stopie. W omawianym układzie żużla $\text{CaO-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ i stopu Fe-Cr-Al możliwy jest przebieg reakcji [4]:



jednak stwierdzono w wyniku badań, że zawartość aluminium rośnie ze wzrostem zawartości CaF_2 w żużlu, rys. 4. Tłumaczy się to tym, że im większa zawartość CaF_2 , tym mniejsza jest ilość tlenków w żużlu. Jak wiemy, zachowanie stałości składu chemicznego żużla w czasie EŻP wymaga ograniczenia do minimum zawartości łatwo redukujących się tlenków w żużlu.

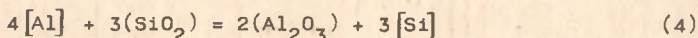
W przypadku przetapiania stopów zawierających składniki takie jak glin i krzem następowałoby redukowanie tych tlenków. Zmiana składu chemicznego żużla w poszczególnych stadiach procesu prowadziłyby do niejednorodności otrzymanego wlewka. Dla spełnienia żądania stałości składu chemicznego nadają się najlepiej żużle zawierające bardzo mało tlenków. Dlatego jako podstawowy składnik żużli stosowany jest fluorek wapnia [8].

Stwierdzono wielokrotnie, że wzrost zawartości SiO_2 w żużlu zwiększa zgar glinu w przetapianym metalu. Jako przykład służy przetapianie elektrożuźlowe stali zawierającej glin pod żużłami zawierającymi niewielkie ilości SiO_2 [3, 4, 7, 8].



Rys. 4. Wpływ zawartości ($\text{CaF}_2\%$) w żużlu na zmianę zawartości aluminium w stopie Fe-Cr-Al

Wyjaśnić to można tym, że w normalnych warunkach krzem jest o wiele słabszym odtleniaczem niż glin i reakcja przebiega w prawo 8 :



4. Wnioski

W oparciu o przedstawione w zarysie wyniki badań opracowano następujące wnioski.

Mając na celu uzyskanie metodą EŻP stopów oporowych Fe-Cr-Al z możliwie małym zgarem aluminium należy:

1. Prowadzić przetop przy możliwie małej zawartości w żużlu nietrwałych termodynamicznie tlenków.
2. Stosować żużle o małej zawartości CaO i SiO_2 oraz MgO i możliwie dużej zawartości CaF_2 i Al_2O_3 .
3. Stosować do przetopu elektrody o powierzchni dokładnie oczyszczonej z tlenków.

LITERATURA

- [1] Mrowec S., Wober T.: Nowoczesne tworzywa żaroodporne.
- [2] Tochowicz St., Lipiarz Z.: Wpływ elektrożużlowego przetapiania na korozję tlenową stopów oporowych chromowo-glinowych, Hutnik 1972, Nr 6.
- [3] Łatasz J.W., Miedowar B.I.: Elektroszłakowyj pierieplaw. Mietałłurgija 1970.
- [4] Klujew M.M., Kabłukowckij A.: Mietałłurgija elektroszłakowowo pierieplawa, 1969.
- [5] Kljutin W.P. i inni: Proizvodstvo ferrosplawow. Mietałłurgija 1957, s. 90.

- [6] Klingelhofer H.I., Mathis P., Chounhury A.: Auchir fur das Eisenhuttenwesen, 1971, Nr 5, str. 299-306.
- [7] Hoyle G.: Electroslag Refining, London 1969.
- [8] Mazanek T., Tochowicz St.: Elektrometalurgia stali, Wydawnictwo Śląsk.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ В СПЛАВАХ Fe-Cr-Al
ВО ВРЕМЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

Р е з ю м е

Исследовано влияние начального химического состава шлака во время электрошлакового переплава на изменение содержания алюминия в сплаве Fe-Cr-Al.

Выводы исследований следующие: Имея целью получение методом ЭШП опорных сплавов Fe-Cr-Al с возможно малым угаром алюминия необходимо:

1. Проводить переплав при возможно малом содержании неустойчивых термодинамических окисей в шлаке.
2. Применять шлаки с малым содержанием CaO и SiO₂ а также MgO и возможно большим содержанием CaF₂ и Al₂O₃.
3. Перед применением электродов необходимо очистить их от окисей.

THE CHANGE OF CONTENTS OF ALUMINIUM ALLOYS Fe-Cr-Al
DURING MELTING BY ESR

S u m m a r y

The effect of primary composition of slag on change contents of aluminium alloys Fe-Cr-Al during melting by ESR has been investigated.

The results of the investigation are summarized as follows:

In order to obtain resistant alloys Fe-Cr-Al, which have small melting loss of aluminium:

1. It must melt in slag, which has small content of undurable thermodynamic oxides.
2. The slag must have small content of CaO, SiO₂ and MgO and possibly great content of CaF₂ and Al₂O₃.
3. The electrodes for melting must have very clean surface without oxide.