



УДК 669.187.56.002.2

© В. Л. Бутуханов, Е. В. Хромцова, 2006

МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШЕЕЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА И ГРАФИТА В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА СИНТЕТИЧЕСКОГО ФЛЮСА

Бутуханов В. Л. – завкафедрой естественно-научных дисциплин ХГАЭП д-р хим. наук, проф. кафедры «Химия»; *Хромцова Е. В.* – ст. преп. кафедры «Химия» (ТОГУ)

Для легирования стали Св08Г2С вольфрамом проводился процесс электрошлакового переплава и наплавки, где в качестве компонентов флюса использовались шеелитовый концентрат, содержащий около 43 % вольфрама, и графит, необходимый для восстановления вольфрамата кальция. Основные характеристики переплава и шлака изучались физико-химическими методами анализа: рентгенофазовым, термогравиметрическим и спектральным. Была оценена кажущаяся энергия активации при диффузии углерода в карбидной фазе на основании данных высокотемпературного РФА и химического анализа для некоторых вольфраматных систем.

For Cb 08G2C steel alloying with tungstate electroslog remelting and weld deposition were used. To reduct tungstate calcium we used a scheelite concentrate containig approximately 43 % of tungstate and carbon. The basic characteristics of remelting and slag were investigated by a number of the physicochemical methods: DTA, X-ray analysis, spectral analysis. For some tungstate systems apparent activation energy under carbide diffusion in carbide phase based on DTA and chemical analyses data was estimated .

Математическое моделирование физико-химических процессов при электрошлаковом переплаве (ЭШП) позволяет прогнозировать состав слитка металла, сократить трудовые и материальные затраты, связанные с подбором оптимальных технологических параметров, состава флюса, способов снижения содержания примесей, окисления легирующих элементов, повышения качества и выхода годного металла [1].

Наиболее полная модель взаимодействия фаз при ЭШП включает следующие стадии:

- 1) одновременное протекание изучаемых ионных реакций на границах металл-шлак-газ и их взаимное влияние;
- 2) наличие диффузионных торможений для всех реагентов каждой реакции в металле, шлаке и газе;
- 3) взаимодействие жидких металла и шлака на двух последовательных стадиях – на электроде (стадия 1) и на поверхности металлической ванны (стадия 2);
- 4) взаимодействие атмосферы воздуха с расплавленным шлаком;
- 5) растворение оксидной пленки с поверхности электрода;
- 6) образование шлакового гарнисажа;
- 7) электролиз при наличии постоянной составляющей силы тока;
- 8) введение в шлаковую ванну добавок флюса и раскислителей;
- 9) изменение профиля фронта кристаллизации и массы металлической ванны;
- 10) ликвацию при кристаллизации слитка металла и образовании гарнисажа.

Схема, иллюстрирующая направление переноса вещества и взаимодействие фаз, представлена на рис. 1.

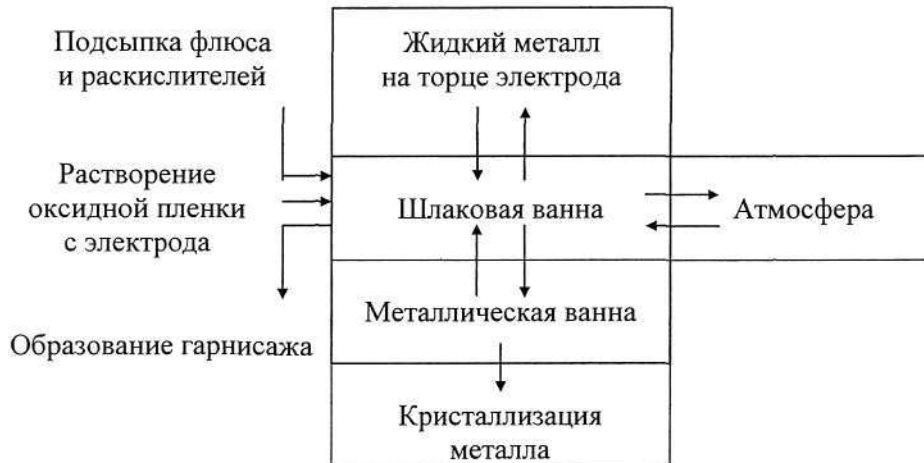


Рис. 1. Схема взаимодействия фаз при ЭСП

Изменение содержания элемента в металлической ванне определяется поступлением его в ванну с металлом электрода, металлическими добавками, а также убылью в результате химических реакций и кристаллизации.

Как известно, жидкие флюсы представляют собой полимеризованный ионный расплав. Полное описание ионного строения таких оксидно-фторидных систем чрезвычайно затруднено, так как необходимо учитывать не только образование сложных анионных структур, содер-



жащих ионы фтора и кислорода, но и тот факт, что каждый анион окружен различными катионами, причем катионная решетка частично состоит также из полимеризованных катионов.

Сегодня практически отсутствуют надежные данные о равновесии в системе металл – оксидно-фторидный шлак ввиду больших технических трудностей их получения. Определенные успехи достигнуты в описании распределения отдельных элементов между шлаком и металлом в процессе ЭШП на основании термодинамического подхода с использованием модели коллективизированных электронов (МКЭ).

МКЭ рассматривает шлаковый расплав как ядерную матрицу с коллективизированной системой электронов.

В качестве компонента шлака рассматриваются элементы периодической системы. Химический потенциал элемента i в шлаковой фазе при этом описывается выражением

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i' + \nu_i \mu, \quad (1)$$

где a_i' – рассчитываемая по составу шлака активность элемента i ; ν_i – его валентность; μ_i^0 – химический потенциал фазы; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Распределение элементов между шлаком и металлом можно описать уравнением

$$K_{i/j} = \left(\frac{a_i'}{a_j'} \right)^{1/\nu_i} \left(\frac{a_j'}{a_i'} \right)^{1/\nu_j}. \quad (2)$$

Расчет активности элементов проводится по формуле

$$a_i' = x_i \gamma_i = x_i \left[\left(\frac{\Pi}{e \chi_i} \right)^{\Pi/RT} \sum_{i=1}^k x_i \exp \left(-\frac{\varepsilon_{ij}}{RT} \right) \right]^{-1}, \quad (3)$$

где x_i, x_j – атомные доли элементов i, j ; $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (c_i^{1/2} - c_j^{1/2})^2$ – энергия смешения; χ_i, χ_j – атомные параметры элементов i, j ; $\Pi = \prod_{i=1}^k \chi_i^{x_i}$; γ_i – коэффициент активности элементов шлака.

Поскольку процесс ЭШП характеризуется большой поверхностью межфазной границы шлак-металл, обеспечивающей приближение к равновесию, к оценке распределения элементов может быть применен термодинамический подход.

Вследствие эффективной обработки стали синтетическими шлаками происходят интенсивное рафинирование стали, измельчение и раскисление неметаллических включений при ЭШП благодаря высо-

кому развитию поверхности взаимодействия металла и шлака в условиях высоких температур.

Если шлак не обладает достаточной химической активностью, то требуемой чистоты достичь не удается.

Целенаправленно воздействуя на шлак, можно влиять не только на химический состав, но, что немаловажно, также и на структуру слитка.

В настоящее время новым перспективным направлением, получившим развитие, стало комплексное использование концентратов с целью вовлечения их в технологический процесс непосредственно без предварительного выделения чистых компонентов. При этом достигается существенно снижение стоимости производства и потерь ценного компонента руды за счет исключения гидрометаллургических процессов.

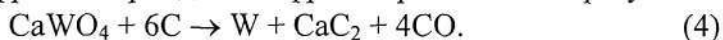
Химический анализ шеелитового концентрата показывает, что он может быть использован в качестве компонента флюса в процессе электрошлакового переплава и электрошлаковой наплавки (ЭШН), так как содержит большинство необходимых составляющих компонентов: шлакообразующих – CaO (26,5 %), MgO (1,65 %), FeO (0,6 %), Fe_2O_3 (3,79 %); легирующих – WO_3 (59,5 %); ионизирующих – Na_2O (0,24 %), K_2O (0,15 %) [2].

Таким образом, представляет практический интерес использование в качестве компонента флюса для ЭШН не только соединений вольфрама, а также непосредственно и самого концентрата для получения материалов с заданными физико-химическими свойствами.

В качестве восстанавливающего, карбидообразующего и раскисляющего компонента использовали углерод (в виде графита).

Для оптимизации технологии ЭШН, возможности ее регулирования, а также рационального использования флюсов была осуществлена термодинамическая оценка распределения элементов между шлаком и переплавом и определение наиболее вероятного направления реакций, протекающих в зоне плавления.

Результаты термогравиметрических исследований процесса карботермического восстановления флюса, содержащего в качестве компонентов шеелит и углерод, а также рентгенофазовый анализ шлака показали, что при ЭШН восстановление вольфрамата кальция (основного компонента шеелитового концентрата) протекает с образованием металлического вольфрама. Карбиды вольфрама при этом не образуются:



Для реакции карботермического восстановления вольфрамата кальция определение кинетических параметров реакции восстановления выполнено с использованием интегрального метода Коутса Ред-



ферна и метода Ерофеева-Колмогорова [4]. Ниже приведено соответствующее дифференциальное уравнение:

$$d\alpha/d\tau = 2,41 \cdot 10^4 \exp(-165/RT)[1 - (1 - \alpha)^{1/3}], \quad (5)$$

где α – степень полноты восстановления вольфрама из CaWO_4 .

Исследованные зависимости степени полноты восстановления вольфрама из вольфрамата кальция CaWO_4 от соотношения исходных реагентов в смесях, включающих CaWO_4 и углерод в избытке от 10 до 40% (мас.) по отношению к стехиометрическому, показали, что наибольшая полнота восстановления вольфрама достигается в шихте, содержащей не более 10 % углерода от теоретически необходимого количества.

На втором этапе происходит карбидизация восстановленного вольфрама. Была оценена кажущаяся энергия активации E_A при диффузии углерода в карбидной фазе на основании данных высокотемпературного РФА и химического анализа для некоторых вольфраматных систем (табл. 1).

Таблица 1

Энергия активации для некоторых вольфраматных систем

Система	Энергия активации E_A , кДж/моль
$\text{WO}_3 - \text{C}$	266
$\text{CaWO}_4 - \text{C}$	340
$\text{FeWO}_4 - \text{C}$	356
$\text{MnWO}_4 - \text{C}$	368

Необходимо отметить, что E_A несколько увеличивается в последовательности $\text{WO}_3 - \text{CaWO}_4 - \text{FeWO}_4 - \text{MnWO}_4$, что можно объяснить образованием интерметаллидов, твердых растворов и тройных промежуточных фаз. Диффузия углерода через такую смешанную карбидную фазу затруднена.

Процесс восстановления окислов металлов ускоряется в присутствии небольших количеств некоторых веществ. Это влияние обусловлено следующими факторами [5]:

- 1) химическим взаимодействием между оксидом и восстанавливаемым соединением с образованием нового соединения;
- 2) изменением концентрации свободных электронов и дырок на поверхности и в объеме восстанавливаемого соединения в результате контактных явлений на границе раздела добавка-окисел;
- 3) изменением количества типов дефектов, генерируемых добавкой в решетке восстанавливаемого соединения, при этом добавка играет роль зародышей кристаллизации новой фазы.

Все кинетические кривые восстановления углеродом CaWO_4 в присутствии различных окислов имеют вид, соответствующий процессам, начинающимся с максимальной скоростью (рис. 2). Процессы восстановления хорошо описываются кинетическим уравнением «сжимающейся сферы»

$$1 - (1 - \alpha)^{1/n} = K\tau. \quad (6)$$

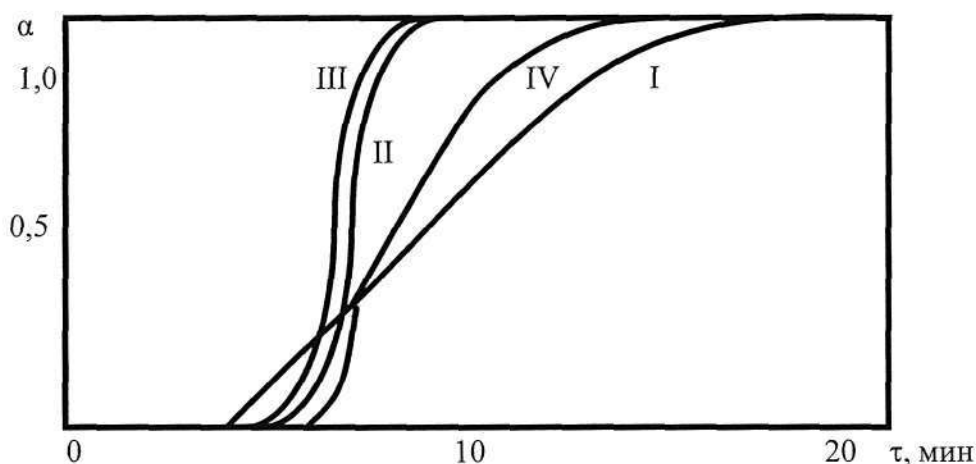


Рис. 2. Кинетические зависимости степени восстановления CaWO_4 в присутствии минеральных добавок: I – $\text{CaWO}_4\text{--C}$; II – $\text{CaWO}_4\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--C}$; III – $\text{CaWO}_4\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$; IV – шеелитовый концентрат– $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--C}$

Кинетические параметры реакции восстановления CaWO_4 углеродом и смеси шеелитовый концентрат – Fe_2O_3 – C определялись по термogravиметрическим кривым методом Ерофеева-Колмогорова. Зависимость $\ln(-\ln\alpha) = f((T - T_m)/T \cdot T_m)$ во всех случаях является прямой, имеющей излом, что свидетельствует о переходе реакции восстановления из критической области в диффузионную (рис. 3).

Энергия активации данных реакций и температуры начала восстановления вольфрама представляется в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные значения кинетических параметров восстановления CaWO_4 в присутствии различных окислов

Система	Температура начала восстановления, К	Энергия активации E_A , кДж/моль
$\text{CaWO}_4\text{--C}$	1173	266
$\text{CaWO}_4\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--C}$	1198	418
$\text{CaWO}_4\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--C}$	1240	320
Шеелитовый концентрат – $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--C}$	1275	350

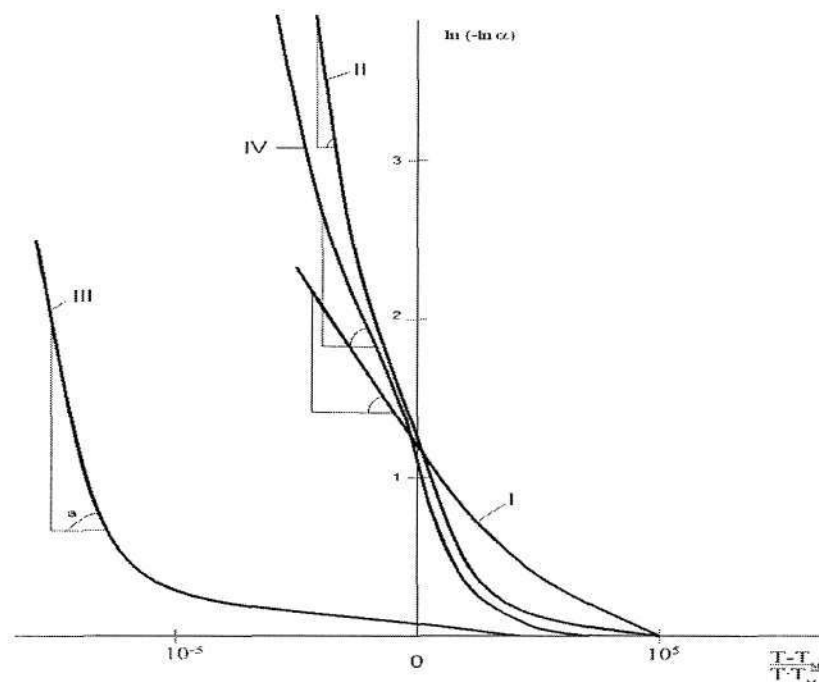


Рис. 3. Зависимость $\ln(-\ln \alpha) = f((T - T_m)/T \cdot T_m)$ для расчета энергии активации по методу Ерофеева-Колмогорова для систем:
I – $\text{CaWO}_4\text{-C}$; II – $\text{CaWO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$; III – $\text{CaWO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-C}$;
IV – шеелитовый концентрат- $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-C}$

Одним из факторов, влияющих на твердость переплава, является содержание в нем карбидов. При низком содержании вольфрама (до 1 %) происходит интенсивное выделение карбида железа. В расплаве карбиды железа обладают достаточной термодинамической прочностью (устойчивостью). С учетом перехода Fe_3C в раствор для реакции



свободная энергия Гиббса принимает значения:

при $T = 1184 \dots 1665 \text{ K}$	$\Delta G^0 = 34220,4 - 53,6T,$
при $T = 1665 \dots 1812 \text{ K}$	$\Delta G^0 = 30200,0 - 51,04T,$
при $T > 1812 \text{ K}$	$\Delta G^0 = -17222,9 - 24,83T.$

Анализ приведенных данных показывает, что с повышением температуры устойчивость карбидов в среде образующихся CO_2 и CO понижается.

При дальнейшем увеличении содержания вольфрама происходит насыщение цементита Fe_3C вольфрамом как легирующим элементом, наблюдается кристаллизация специального карбида I рода $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$



Прочность смешанного карбида выше, чем карбидов вольфрама, что подтверждается температурной зависимостью свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = 349\,73,7 - 44,8T.$$

Было показано, что образующийся смешанный карбид вольфрама $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ повышает твердость переплава до 65 HRC.

Вольфрам относится к группе элементов, повышающих растворимость углерода в жидком железе, что подтверждено экспериментально. Так, спектральным анализом установлено увеличение содержания углерода в переплаве. Следовательно, углерод, содержащийся во флюсе, принимает участие не только в восстановлении шеелита, но и в процессе карбидообразования в переплаве. По расчетам весь углерод в переплаве входит в состав карбидной фазы. Свободный углерод в переплаве отсутствует.

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено, что увеличение во флюсе содержания графита приводит к увеличению степени восстановления вольфрама в шлаковой ванне и переходу его в наплавляемый металл, а вольфрам, в свою очередь, увеличивает содержание углерода в наплавляемом металле. Результаты эксперимента показали, что введение графита более 4...6 % нецелесообразно, так как, во-первых, этого количества достаточно для перехода вольфрама в переплав в количестве 8...9 % и, во-вторых, ухудшает технологические свойства флюса (ухудшается электропроводность шлаковой ванны).

Библиографические ссылки

1. Бутуханов В. Л., Ри Хосен, Хромцова Е. В. Физико-химические процессы электрошлакового переплава при использовании минерального сырья вольфрама // *Литейщик России*. 2002. № 2.
2. Рациональное использование минерального сырья Дальнего Востока/ В. Л. Бутуханов, Т. Б. Ершова, А. Д. Савченко, Е. В. Хромцова. Владивосток, 1998.
3. Бутуханов В. Л., Верхотуров А. Д., Ершова Т. Б. Физико-химические основы углетермического восстановления природных материалов вольфрама // *Химическая технология*. 2001. № 6.
4. Розовский А. Я. Кинетика химических реакций. М., 1974.
5. Состояние теории восстановления окислов металлов/ Г. И. Чуфаров, М. Г. Журавлева, В. Ф. Балакирев, А. Н. Мень // *Механизм и кинетика восстановления металлов*, М., 1970.