



The experimental and literature data on characteristics and functions of fluxing agents and slags, applied for running of stable melting processes in different electroslag technologies, are generalized. The energy connections of cations and anions in slag systems are examined. The formulas of calculation of the slag melts basic capacity depending on chemical composition of fluxing agents are offered. The densities are investigated and melting temperatures of different fluxing agents are given.

С. Н. ЖЕРЕБЦОВ, ЗАО «Омский завод специальных изделий»,
М. В. РОМАНОВСКИЙ, Омский государственный технический университет

УДК 621.745.58:621.791.72.92

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЛЮСОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ТЕХНОЛОГИЯХ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

Одной из основных задач металлургии является получение чистых металлов в виде однородного по химическому составу слитка с минимальным содержанием таких вредных примесей, как сера, фосфор, кислород, водород и азот и т.д.

Проблема получения качественного металла по-прежнему одна из главных задач в современном мировом литейном производстве, от которой зависит прогресс во многих отраслях народного хозяйства. Существует ряд технологических процессов получения качественного литого металла, которые обладают своими достоинствами и недостатками и в силу своих специфических способов производства имеют определенные технические ограничения и не решают проблему в целом.

Потребление флюсов CaF_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , MnO , SiO , NaF и т.д. в металлургическом производстве быстро растет. Это обусловлено созданием и внедрением в производство новых методов выплавки качественных сталей и сплавов, которые предъявляют особые требования к физико-химическим свойствам металлургических флюсов. За счет рафинирования металла во фторсодержащих расплавах они играют главную роль в процессах электрошлакового переплава и литья [1].

Шлак является неотъемлемой составляющей каждого процесса электрошлаковых технологий (ЭШТ), т.е. переплава, литья. Эффективность процессов зависит от его свойств, которые определяются главным образом химическим составом применяемых ингредиентов флюсов.

В результате исследования физико-химических и электрохимических свойств оксидно-фторидных расплавов $\text{CaF}_2\text{-Me}_a\text{O}_b$ ($\text{Me}=\text{Ca}$, Mg , Al , B , Si , Ti , V , Nb и т.д.) можно сделать некоторые выводы. Характер полтерм удельной электропроводимости двойных и тройных систем флюсов указывает преимущественно на их ионную проводимость. Замена ионов F^- на ионы O^{2-} сопровождается уменьшением электропроводимости. Теоретические оценки эквивалентной электропроводности в предложении чисто ионной проводимости показывают, что расхождение с экспериментом обусловлено либо процессами ассоциации в расплавах, содержащих V_2O_5 и SiO_2 , либо электронной составляющей проводимости оксидов d -элементов (V_2O_5 , Nb_2O_5 и т.д.). Эксперименты по изучению испарения компонентов из расплавов показали, что количество возгонов при введении в $\text{CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , Nb_2O_5 , V_2O_5 , TiO_2 и т.п. соответственно увеличивается, что коррелирует с расчетами свободной энергии Гиббса для реакций образования фторидов этих элементов и с температурой их кипения. На основе теории свободного объема Коэна-Тарнбалла рассчитаны плотность, вязкость, поверхностное натяжение и расширяемость некоторых расплавов.

При электрохимических исследованиях оксидно-фторидных расплавов в качестве «электрода сравнения» был выбран кислородный электрод. Термодинамические расчеты стандартных электродных потенциалов дают следующие ряды напряжений относительно нулевого кислородного потенциала при 1800 К:

оксиды – Ca , Al , Li , Ti , B , Si , Mn , Nb , Cr , Fe , W , Ni , O

фториды – Ca , Li , Mg , B , Al , Si , Ti , Mn , Cr , Nb , Fe , Ni , W , F .

После анализа процессов электролиза при электрошлаковом переплаве даны рекомендации о возможности электрохимического модифицирования и легирования переплавляемого металла элементами, восстанавливаемыми из шлака. Разработаны специальные составы модифицирующих флюсов.

Есть несколько общих функций, которые шлак выполняет в электрошлаковых процессах. Это прежде всего энергопреобразующая функция. Шлак является участком электрической цепи с высоким сопротивлением, на котором происходит преобразование электрической энергии в тепловую. Кроме того, он выполняет теплопередающую функцию, от которой зависит энергетическая эффективность процесса. Эта эффективность тем выше, чем полнее и интенсивнее шлак передает теплоту металлу.

Шлаковая ванна – источник тепла при ЭШП. При прохождении электрического тока через шлаковую ванну (электропроводный шлаковый расплав) в ней выделяется тепло, достаточное для осуществления ЭШП. Количество его определяется по формуле:

$$Q = 0,24I^2R_m t, \text{ кал/с,}$$

где I – сила тока; R_m – сопротивление шлаковой ванны; t – время процесса.

Удельный расход электроэнергии зависит от величины электрического сопротивления шлака. Высокое сопротивление шлаковой ванны способствует повышению скорости переплава электродов и увеличению производительности процесса. Однако не все выделяющееся в шлаковой ванне тепло расходуется на расплавление электрода, поддержание в жидком состоянии шлаковой и металлической ванн. Часть тепла (около 40%) отводится водой, охлаждающей кристаллизатор, и около 10% излучается зеркалом шлаковой ванны и только около 50% затрачивается на расплавление расходуемого электрода.

Характер распространения тепла в процессе ЭШП зависит от различных электрических и технологических факторов, в том числе от типа электрической схемы процесса переплава; принятого электрического режима; количества и химического состава флюса; соотношения размеров электрода и литейной формы; свойств переплавляемого металла и др. Поэтому реальные энергозатраты при ЭШП существенно выше (1250–1800 кВт·ч на 1 т отливки), чем теоретически требуемые для расплавления 1 т стали (примерно 400–600 кВт·ч). Другими словами, только на расплавление расходуемых электродов тратится около 40–55% подводимой активной мощности. Такая, на первый взгляд, неэффективная трата электроэнергии в сфере производства окупается надежной и долговременной работой изделий ЭШП в сфере промышленного применения.

Вторая функция – рафинирующая. Расплавленный флюс должен обладать максимальным межфазным натяжением на границе с жидким металлом и минимальным с неметаллическими включениями. Реакционная способность флюса должна обеспечивать удаление вредных примесей и в то же время не вызывать взаимодействия его компонентов с легирующими компонентами переплавляемого электрода. Флюс должен содержать минимально возможное количество нестойких соединений для обеспечения постоянства химического состава металла (слитка, сварного шва и т.п.) по ходу всего процесса. Кроме того, он должен обеспечивать легкое возбуждение электрической дуги и высокую стабильность электрошлакового процесса. Шлак имеет температуру плавления ниже и плотность меньше, чем у свариваемого, наплавляемого, переплавляемого или рафинируемого металла.

Важна и защитная функция флюса – шлак должен изолировать металл от вредного воздействия окружающей атмосферы (среды). Применение флюса должно быть экономически целесообразно и не оказывать вредного влияния на здоровье человека.

Наряду с общими требованиями, предъявляемыми к флюсам ЭШП, существует и ряд индивидуальных, характерных для каждого из процессов.

Специфичны для электрошлаковой сварки (ЭШС) следующие требования: расплавленный флюс должен обеспечивать достаточное проплавление кромок основного металла и удовлетворительное формирование поверхности сварного шва без образования подрезов и наплывов; он не должен вытекать между кромками изделия и формирующими шов устройствами и не отжимать ползуны от свариваемых заготовок, шлак должен способствовать предотвращению образования пор и горячих трещин, а шлаковая корка должна легко удаляться с поверхности шва. Последнее требование важно и для процесса электрошлаковой наплавки (ЭШН), при которой в связи с низкой скоростью охлаждения существует опасность образования окисленного слоя на границе затвердевшего металла со шлаком, препятствующего удалению шлаковой корки с наплавленного металла.

При ЭШП резко возрастает длительность процесса, а следовательно, к флюсам предъявляются более жесткие требования по стабильности химического состава, достаточной рафинировочной емкости, физическим свойствам.

К флюсам для электрошлакового кокильного литья (ЭКЛ) и центробежного электрошлакового литья (ЦЭШЛ) дополнительно предъявляется требование по максимальной индифферентности по отношению к материалу футеровки тигля.

В случаях электрошлаковой разливки (ЭШР) длительность заполнения кристаллизатора (изложницы) невелика, поэтому скорость образования гарнисажа должна быть высокой. Кроме того, гарнисаж должен быть достаточно прочным, так как длительный период выдерживает значительное ферростатическое давление жидкого металла. Во всех процессах, предусматривающих использование расходуемых электродов, повышается требование к рафинирующей, в основном десульфорирующей, способности флюса.

Шлаки для термообработки должны предупреждать коррозию поверхности деталей в расплавах, ее обезуглероживание, образование микротрещин и исключать выбросы, вызываемые наличием влаги на поверхности изделий и т.д.

Шлаковые системы представляют собой солевые, оксидные или оксидно-солевые расплавы и эффективность процессов ЭШТ в конечном счете будет определяться числом и соотношением компонентов флюса, варьируя которыми можно изменять температуру его плавления, электрическую проводимость, вязкость, поверхностное натяжение и другие свойства.

Требование гомогенности шлаковой ванны при рабочих температурах процессов делает необходимым использование флюса с температурой плавления ниже температуры ликвидуса металла или сплава. Причем для ЭШС и ЭШН применяют флюсы, у которых эта разница температур достигает 280–460 °С, для ЭШП в стационарный кристаллизатор – 200–350, в подвижный – до 400 °С. В случае ЭШР температура затвердевания флюса должна быть близка к температуре кристаллизации стали. Эти различия для каждого из процессов требования диктуются тем, что при ЭШС более тугоплавкий флюс может вызвать отжимание ползунов. При ЭШР конечным продуктом является жидкий металл и снижение температуры плавления шлака позволяет избежать его перегрев, но существует опасность образования заливки при низкой температуре плавления флюса.

При ЭШП различные механические свойства флюсов делают невозможным их применение одновременно при проведении процесса в стационарном и подвижном кристаллизаторах. При переплаве в стационарный кристаллизатор необходима стабильность толщины гарнисажного слоя по всей высоте слитка, а при переплаве в подвижный кристаллизатор – еще и устойчивость гарнисажа против растягивающих усилий.

Приведем примеры необходимых температур плавления флюсов: для ЭШР меди и бронз температура плавления 920–1050 °С (температура выпуска металла – 1150–1240 °С; латуни – 950–1100; алюминия – не более 800; чугуна – 1350–1480; стали – 1640–1870 °С). При переплаве тяжелых металлов необходимы следующие соотношения температур плавления:

	Cu	Mn	Ni	Fe	Ti	Zr	Cr
Металл	1084	1244	1455	1539	1665	1852	1903
Флюс	980	1150	1350	1420	1340	1630	1800

Такие соотношения обусловлены тем, что использование легкоплавкого флюса может явиться причиной его испарения. Применение более тугоплавких флюсов увеличивает объем и глубину металлической ванны, что незамедлительно сказывается на кристаллической структуре слитка.

При ЭШП никеля и кобальта применяются флюсы, используемые для сталей, при переплаве меди и марганца – более легкоплавкие и при переплаве хрома – более тугоплавкие.

Самую низкую температуру плавления имеют солевые флюсы, самую высокую – оксидные. Промежуточное положение между ними занимают оксидно-солевые флюсы. Температуры плавления некоторых компонентов флюсов следующие, °С: CaF_2 – 1400; CaCl_2 – 772; CaO – 2580; NaF – 992; NaCl – 801; Na_3AlF_6 – 1035; Al_2O_3 – 2050; MgF_2 – 1263; MgCl_2 – 707; MgO – 2800; BaF_2 – 1280; BaCl_2 – 960; BaO – 1920; LiF – 890; LaF_3 – 1430; La_2O_3 – 2320; CeO_2 – 2700; Y_2O_3 – 2415; SiO_2 – 1610; TiO_2 – 1870; V_2O_5 – 680; V_2O_3 – 290; ZrO_2 – 2700; MnO – 1842; LiCl – 614; CsF – 692; LiF – 870.

Плотность жидкого шлака также является его определяющим свойством [2]. Наименьшую плотность имеют солевые флюсы. Например, у флюса АНФ-1П при 1450 °С плотность 2,52 г/см³ и снижается при вводе других солей (например, плотность NaF – 1,95 г/см³; NaCl – 1,55; Na_3AlF_6 – 2,09 г/см³).

Добавка 50% MgF_2 уже при 1150 °С приводит к понижению плотности шлака до 2,5 г/см³. В оксидно-солевых флюсах ввод оксидов увеличивает плотность, что объясняется повышением плотности упаковки частиц в расплаве. Так, при добавлении CaO происходит замена анионов F^- ($r_{\text{F}^-}=0,33$ нм) на O^{2-} ($r_{\text{O}^{2-}}=0,132$ нм), хотя их радиусы близки, но различны заряды, а это сказывается на энергии их связей с катионами Ca^{2+} . Плотность флюса АНФ-7 при 1450 °С составляет 2,63 г/см³.

Еще в большей степени повышает плотность шлаковых расплавов ввод глинозема Al_2O_3 . Энергия связи катионов Al^{3+} с анионами O^{2-} больше, чем Ca^{2+} с F^- в силу различия эффективных ионных радиусов ($r_{\text{Al}^{3+}}=0,057$ нм; $r_{\text{Ca}^{2+}}=0,106$ нм) и зарядов. Плотность флюса АНФ-6 при 1450 °С составляет 2,88 г/см³.

Рост плотности наблюдается и при одновременном вводе в расплав CaO и Al_2O_3 . Так, плотность флюса АНФ-8 при 1450 °С составляет 2,90 г/см³. Вероятно, это объясняется образованием комплексов $\text{Al}_x\text{O}_y\text{Z}^{z-}$. Также влияет и ввод MgO . Катионы Mg^{2+} ($r_{\text{Mg}^{2+}}=0,078$ нм) хотя и имеют одинаковый заряд с Ca^{2+} , но благодаря меньшему радиусу достигается повышенная плотность упаковки частиц в расплаве из-за появления новых связей $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$.

Наибольшую плотность имеют расплавы оксидных шлаков, плотность которых растет с вводом CaO, Al₂O₃, MgO и падает с вводом SiO₂, приводящим к образованию анионных комплексов SiO₄⁴⁻, ослабляющих межионные связи. Наибольшее влияние на плотность расплавов на основе CaF₂ оказывают добавки ZrO₂ и Al₂O₃, затем TiO₂, MgO, CaO. Зачастую плотность применяемых при процессах ЭШТ шлаковых систем в диапазоне рабочих температур не превышает 3 г/см³, что существенно не влияет на разделение шлаковой и металлической фаз. Более строго к определению плотности шлаков необходимо относиться при переплаве цветных металлов.

С ростом температуры плотность шлаковых расплавов понижается.

Предложена формула расчета плотности шлаковых расплавов при температуре 1400 °С в зависимости от их химического состава:

$$\frac{1}{\gamma} = 0,416\text{SiO}_2 + 0,303\text{CaO} + 0,372\text{MgO} + 0,328\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,389\text{CaF}_2.$$

О прочности связи различных катионов с анионами в шлаковых расплавах судят, сопоставляя значения как ионных радиусов, так и ионных потенциалов. Наиболее высокое значение отношения заряда иона к его радиусу имеют ионы Si⁴⁺, Ti⁴⁺, Al³⁺, Mn³⁺, Fe³⁺, Zr⁴⁺, которые характеризуются большими зарядами и малыми ионными радиусами. Связь этих катионов с анионом кислорода O²⁻ должна быть гораздо прочнее связи других катионов. Комплексные анионы при большом радиусе имеют заметно меньший заряд и соответственно более низкие значения отношения заряда к радиусу, чем катионы металлов, кроме катионов K⁺ и Na⁺, что является показателем слабой связи сложных анионов с катионами.

В расплавленных шлаках катионы и анионы с сильными силовыми полями притягиваются друг к другу с большей силой, а слабые ионы вытесняются и адсорбируются на поверхности расплава, понижая его поверхностное натяжение.

Это ионы типа Me_xO₂^{z-} (SiO₄⁴⁻, Si₂O₇⁶⁻, Si₃O₉⁶⁻, MnO₄⁴⁻, FeO₃³⁻, TiO₃²⁻, CrO₃³⁻, ZrO₃²⁻ и др.). Наиболее поверхностно-активным веществом является NaF с повышением его концентрации, например в системе CaF₂-NaF, поверхностное натяжение расплава резко снижается. SiO₂ и TiO₂ также являются поверхностно-активными веществами, хотя и более слабыми. ZrO₂ практически не влияет на поверхностное натяжение, а с повышением концентрации MgO в системе Ca₂-Mg и Al₂O₃ в системе CaF₂-Al₂O₃ поверхностное напряжение возрастает [3]. CaO оказывает на расплав CaF₂-CaO меньшее влияние, чем предыдущие два оксида. В этом случае слабые ионы Ca²⁺ и F⁻ заменяются более сильными и их концентрация в поверхностном слое растет, способствуя повышению связи поверхностных ионов с основной массой расплава [4].

Плавленый шпат (флюорит) CaF₂ в настоящее время применяется для автоматической сварки, а также для электрошлакового переплава и наплавки высоколегированных нержавеющей хромоникелевых аустенитных сталей и сплавов, титана и других активных металлов. Флюорит CaF₂ представляет собой минерал класса галоидных соединений. Флюорит содержит 51,33% Ca и 48,67% F, а также примеси в ничтожном количестве (хлор, газы, редкоземельные элементы, уран, марганец и др.). Плотность плавленого шпата в твердом состоянии составляет примерно 3,18 г/см³, температура плавления – 1365 °С. Плотность жидкого флюорита при температуре 1400 °С равна 2,40 г/см³. Структура кристаллической решетки – кубическая: ионы Ca²⁺ располагаются по вершинам и в центре граней большого куба, а ионы F⁻ – в центре восьми малых кубов, из которых как бы состоит большой куб. Каждый ион Ca²⁺ окружен восемью ионами F⁻, а каждый ион F⁻ – четырьмя ионами Ca²⁺. Структура подобного рода носит название флюоритовой.

Шлаки на основе CaF₂ имеют невысокие значения поверхностного натяжения, а повышение межфазного натяжения на границе шлак-металл благодаря вводу добавок Al₂O₃, CaO и MgO предопределило применение шлаковых систем на их основе. Это флюсы, нашедшие широкое применение в промышленности: АНФ-6, АНФ-8, АН-291, АН-295 и др. Фтористые шлаки обладают и повышенной адгезией к неметаллическим включениям – оксидам и нитридам.

Вязкость и электрическая проводимость являются наиболее важными технологическими свойствами флюсов. Они определяют интенсивность прохождения физико-химических процессов и технико-экономические показатели ЭШТ. В области рабочих температур вязкость косвенно характеризует рафинировочную способность шлака и его электрическую проводимость, а при температурах кристаллизации металла – его формирующую способность. Технологические и электрические параметры могут быть предварительно рассчитаны по результатам замеров электрической проводимости шлака.

Из флюсов для ЭШП интерес вызывают флюсы АНФ-28, АНФ-29 и АНФ-32. Вязкость флюсов при охлаждении повышается медленно в связи со склонностью к образованию кристаллических стеклообразных структур из-за относительно высокого содержания SiO₂. Среди них флюс АНФ-28 имеет наименьшую температуру плавления (1170 °С) и большой температурный интервал затверде-

вания. Кроме того, ниже температуры выпадения эвтектики флюсы АНФ-28 и АНФ-29 обладают заметной текучестью, а при достаточно высокой скорости охлаждения (30–40 °С/мин) они еще достаточно текучи (около 1,0 Па·с) и при температуре 1100 °С.

Из сварочных флюсов [5] наибольший интервал затвердевания имеет флюс АН-8, наименьший – АНФ-1П, который к тому же является наиболее тугоплавким. Флюсы АН-22, АН-348А, ФЦ-7 занимают промежуточное положение.

Вязкость флюсов для термообработки при рабочих температурах 860–1150 °С (для АН-ШТ1) и 780–880 °С (для АН-ШТ2) не превышает 0,8 Па·с.

Из сварочных флюсов наименьшая электрическая проводимость у ФЦ-7, наибольшая – у АН-25. Среди флюсов для переплава наибольшей электрической проводимостью обладают флюсы АНФ-Ш и АНФ-7, наименьшей – бесфторидный АН-29. Флюс АНФ-6 занимает промежуточное положение. У флюсов АНФ-28, АНФ-29 и АНФ-82 наблюдается резкое увеличение электрической проводимости при температурах 1720–1840 °С.

Устойчивость процессов ЭШТ хотя и возрастает с повышением электрической проводимости шлаковых расплавов, но в то же время требует ввода более значительной электрической мощности для выделения достаточного количества теплоты в шлаковой ванне.

Все флюсы разделяются на кислые, в которых преобладают такие оксиды, как SiO₂, TiO₂, ZrO₂, основные с преобладающим количеством CaO, MgO, MnO, FeO и нейтральные. Амфотерные оксиды, такие, как Al₂O₃, в кислых шлаках ведут себя как основные, а в основных – как кислые. Хлористые и фтористые соединения нейтральны.

Для определения основности можно использовать выражение

$$B = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{BaO} + \text{SrO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaF}_2 + 1/2(\text{MnO} + \text{FeO})}{\text{SiO}_2 + 1/2(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2)},$$

где B – степень основности флюса; SiO₂, K₂O, CaF₂ и др. – содержание химических соединений в флюсе, %.

При $B > 1$ флюс считается основным, при $B < 1$ – кислым, при $B = 1$ – нейтральным. Классификация шлаков по степени кислотности или основности является условной. Для сварки и наплавки применяемые флюсы и шлаки имеют кислотность $K = 1,2–1,5$. При большей величине K шлаки для сварки непригодны, так как повышение кислотности за счет повышения содержания SiO₂ ухудшает стабильность дугового процесса, шлаки становятся слишком вязкие, вследствие чего химическая активность падает, что приводит к образованию пор и шлаковых включений в металле шва.

Таким образом, для электрошлакового переплава сталей наиболее приемлемыми являются флюсы на основе фторсодержащих соединений CaF₂ с введением в них Al₂O₃, CaO, MgO и т.д., что обеспечивает при ЭШП необходимую производительность и получение высококачественного литого электрошлакового металла.

Литература

1. Лютый И.В., Латаш Ю.В. Электрошлаковая выплавка и рафинирование металлов. Киев: Наукова думка, 1982.
2. Степанов В.В., Лопачев Б.Е. Плотность расплавленных флюсов для электрошлакового переплава и подогрева // Автомат. сварка. 1967. №2. С. 39–41.
3. Якобашвили С.Б. Поверхностные свойства сварочных флюсов и шлаков. Киев: Техніка, 1970.
4. Якобашвили С.Б., Фрумин И.И. Поверхностное и межфазное натяжение бинарных расплавов на основе CaF₂ // Автомат. сварка. 1962. №10. С. 41–45.
5. Подгаецкий В.В., Люберец И.И. Сварочные флюсы. Киев: Техніка, 1984.