

УДК 669.788:621.7

ХАРАКТЕРИСТИКИ ШЛАКІВ ДЛЯ ЕШП З ВИТЯГУВАННЯМ ЗЛИВКА¹

Бредун Л.О.

НТУУ „Київський політехнічний інститут”

Наведено основні вимоги і хімічний склад шлаків ЕШП. Розглянуті особливості шлаків у процесах ЕШТ з витягуванням зливка.

Приведены основные требования и химический состав шлаков ЭШП. Рассмотрены особенности шлаков в процессах ЭШТ с вытягиванием слитка.

It was given general requirements and chemical composition of the ESR slag. It was examined slag features in the processes of EST with electrode extraction.

Вступ

Слова метал і шлак в нашій уяві асоціюються з поняттями «хороше» і «погане». І в медичинській, і в біологічній літературі термін «шлак» означає відходи. Із самого початку появи металургії для отримання високоякісного кричного металу потрібно було із криці видалити шлак. На протязі віків людина мала справу із шлаком, який самочинно утворювався про виробництві сталі. Але із розвитком металургії змінилося і ставлення до шлаку. В ньому, нарешті, побачили не ворога, а союзника як спосіб захисту металу від повітря та активного впливу на якість готового продукту. Його позитивна роль признавалася усіма, однаку явлення про шлак, як про важливий учасник складного процесу перетворення шихти в сталь потрібних складу та властивостей залишалось обмеженим. Вважається азбучною істиною, що перед заливкою у виливницю, кристалізатор, ливарну форму метал обов'язково потрібно відділити від шлаку. І лише з відкриттям електрошлакового процесу цей постулат утратив силу – виявилось, що шлак не тільки може, але і повинен брати участь в процесі розливки сталі.

На сьогоднішній день використовуються різноманітні види електрошлакової технології (ЕШТ): зварювання (ЕШЗ), наплавка (ЕШН), переплав (ЕШП), рафінування (ЕШР), обігрів (ЕШоб), підживлення (ЕШЖ), лиття (ЕШЛ) та ін..

Отже, розглянемо особливості електрошлакового процесу з витягуванням зливка та розливки сталі на МБЛЗ, а також роль шлаків.

¹Робота виконана під керівництвом:
доктора технічних наук, професора Богушевського В.С., НТУУ „КПІ”

Флюси для електрошлакового процесу

Основою ЕШТ являється джоулеве тепло, яке виділяється у шлаковій ванні при проходженні струму: $Q = I^2 R$ (Дж) (де, I – сила струму, А; R – опір шлакової ванни, Ом). Саме рідкий шлак являється теплогенератором процесу.

До флюсів (шлаків) ЕШП пред'являються такі вимоги:

1. Вони повинні забезпечувати легкий старт та високу стабільність процесу.
2. Температура плавлення шлаку повинна бути нижчою, ніж металу.
3. Висока електропровідність у розплавленому стані.
4. Компоненти шлаку повинні забезпечувати протікання бажаних хімічних реакцій.
5. При температурах переплаву мати достатню в'язкість.
6. Забезпечувати помірні швидкості плавлення з метою отримання спрямованої кристалізації.
7. Забезпечувати мінімальні питомі витрати електроенергії.
8. Забезпечувати формування якісної поверхні зливка і відокремлення шлакової кірки від неї.
9. Не змінювати свій склад при зберіганні та в процесі ЕШП.
10. Мати високу рафінуючі здатність і мінімальну окиснювальну здатність.
11. Мати високий електроопір.
12. Захищати метал від взаємодії з атмосферою.
13. Бути екологічно нешкідливими.

На практиці ці вимоги часто суперечать одна одній і створити шлак, який би повністю відповідав усім вимогам неможливо. Тому, для визначеного процесу та сплаву підбирають найбільш підходящий флюс, який відрізняється вмістом компонентів.

До компонентів, що складають шлакову систему пред'являються такі вимоги:

1. Вони не повинні взаємодіяти один з одним.
2. Не утворювати тугоплавкі і леткі сполуки, які призводять до швидкої зміни складу шлаку та його властивостей.
3. Не повинні давати токсичних виділень.
4. Повинні мати високу пружність пари в робочому інтервалі температур.
5. По можливості бути не дефіцитними і не дорогими.

Таким вимогам відповідають шлаки на основі міцних оксидів і галогенідів.

Функції, які виконує шлак, досить різноманітні [1]. Шлак при ЕШП, передусім, тепловиділяюче середовище, джерело теплоти, що потрібна для

розплавлення витратної заготовки або шихти (у випадку невитратного електрода). Це ефективний засіб рафінування – в результаті електрошлакової обробки металу він очищається від сірки, кисню, неметалевих включень.

Шлак – це постійно діюча в процесі переплаву теплова надставка, що дозволяє проводити безперервне живлення металеві ванни новим рідким металом. Таким чином, це дозволяє керувати твердіння вилівка. Крім цього, шлак – це джерело утворення тонкої шлакової плівки – гарнісажу між внутрішньою поверхнею кристалізатора та зовнішньою поверхнею вилівка. Наявність цього гарнісажу – необхідний засіб забезпечення гладкої рівної поверхні вилівка. Саме наявність гарнісажу дозволяє піддавати вилівки гарячій переробці (прокатці, куванню, пресуванню, осадженню, прошивці, крученню) без зачистки поверхні.

Основою флюсів являються кислі оксиди SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 та основні – CaO , MgO , MnO , FeO та ін. Крім цих двох груп можуть бути присутні і амфотерні оксиди (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_6 та ін.), які поводять себе із сильними кислотами, як основні, а із основами, як кислі.

Хімічні властивості шлаку в значній мірі визначаються основністю. Коефіцієнт основності шлаку визначається як відношення масових відсотків основних і кислих оксидів.

$$n = \sum M\%_{\text{осн.}} / \sum M\%_{\text{кис.}}$$

Якщо $n < 1$, шлаки вважаються кислі, якщо $n > 1$ – основні, $n = 1$ – нейтральні.

У відповідності з іонною теорією будови шлакових розплавів мірою основності служить концентрація вільних іонів кисню в рідкому шлаці. В оксидному розплаві іони кисню можуть бути зв'язані із двома іонами кремнію (Si-O-Si), з одним іоном кремнію та одним іоном металу (Si-O-Me) або з двома іонами металу (Me-O-Me). Вільними, тобто тими, що окиснюють метал, в більшій мірі являються лише іони кисню, зв'язаного з іонами металу. Тому, мірою основності компонентів шлаку може бути прийнята їх властивість збільшувати кількість кисневих іонів в шлаці шляхом руйнування кремнієкисневих комплексних з'єднань.

Фізичні властивості шлаків характеризуються:

- Тепловими константами – температурою плавлення та розм'яккання, теплоємністю, прихованою теплотою плавлення та тепловмістом шлаку.
- В'язкістю в рідкому стані та її зміною з температурою.
- Газопроникненістю.
- Густиною в рідкому стані.
- Властивостями, що характеризують відділення шлаку від вилівка.

Для шлаків характерна наявність деякого інтервалу затвердіння, який лежить між температурами початку розм'яккання та переходом його в рідкий

стан, що відповідає повному розплавленню. Інтервал плавлення у кислих шлаків зазвичай більший, ніж у основних.

Активність рідких шлаків при взаємодії з металом сильно залежить від їх в'язкості (Рис.1) та характеру її зміни з температурою.

По кривим рисунка 1 можна судити про особливості поведінки шлаків при переході із рідкого стану в твердий. Крива 1, що відповідає «коротким» (основним) шлакам, показує, що їх в'язкість майже постійна в межах температур 1200 – 1400 °С. При температурі близькій до 1100 °С в'язкість «коротких» шлаків різко підвищується і вони твердіють. Таким чином, короткий шлак швидко твердіє на поверхні і залишається рідким біля металу, що кристалізується. Таким чином забезпечується вільний вихід газів із металу та формування гладкої поверхні.

Крива 2 відповідає «довгим» (кислим) шлакам, більш густим, в'язкість яких повільно знижується в інтервалі температур 1000 – 1400 °С. Такі шлаки поступово переходять спочатку із рідкого стану в густий, потім – в тістоподібний, а потім – в твердий. Тому важко чітко встановити температуру їх твердіння. Перехід із тістоподібного стану в твердий у «довгих» шлаків супроводжується підвищенням в'язкості, при якому перегрупування частинок, необхідних для отримання кристалічної ґратки, утруднюється. Саме тому кислі шлаки не кристалізуються, а переходять в склоподібний аморфний стан. «Довгі», густі шлаки менш активні по відношенню до металу та формують погану поверхню зливка.

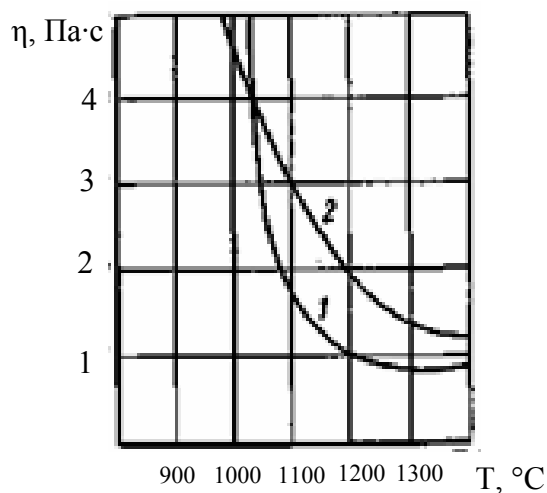


Рис.1. Залежність в'язкості шлаків від температури: 1 – основні шлаки; 2 – кислі шлаки.

Аморфний стан характеризується відсутністю дальнього порядку в розміщенні атомів, що притаманно також рідинам, ізотропністю (однакові властивості в усіх напрямках) та відсутністю визначеної точки плавлення. Цікаво, що в'язкість аморфних матеріалів знижується при підвищенні температури. Мабуть саме ця властивість кислих шлаків призвела до широкого використання їх у процесах ЕШП з витягуванням зливка.

Тому докладніше розглянемо кислі шлаки. Для них характерний великий вміст кремнезему. Середнє значення SiO_2 в кінцевих шлаках складає 50 – 60 %. Це приблизно відповідає межі розчинності кремнезему в шлаковому розплаві, тобто кислі шлаки по вмісту SiO_2 , як правило, являються насиченими розчинами. На початку процесу вміст кремнезему значно менший, але не нижче 40 %. Основними джерелами потрапляння SiO_2 в шлак є реакція окиснення кремнію витратного електроду.

Обов'язковими компонентами кислих шлаків являються FeO та MnO . Зазвичай вміст FeO на початку процесу вище 20 – 30 %, до кінця знижується до 10 – 15 %, але може знову збільшитися, якщо в металі вміст вуглецю нижче 0,1 %. Присутність оксидів заліза в шлаці являється результатом взаємодії металевої, шлакової та газової фаз.

Концентрація MnO звичайно підтримується відповідно вмісту FeO шляхом регулювання вмісту мангану у витратному електроді, так як MnO потрапляє в шлак в результаті окиснення мангану в металі. Характерно, що більшому вмісту MnO в кислому шлаці відповідає менший вміст FeO .

Основним недоліком кислих шлаків є їх неспроможність поглинати сірку та фосфор в значних кількостях, так як для успішного їх видалення потрібно, щоб основність була не менше ніж 2,5. Тому задача шлакового режиму при ЕШП з витягуванням вилівка в більший мірі зводиться до забезпечення гарнісажу відповідної якості.

В розплавленому стані флюси представляють собою іонні розчини з ближнім порядком. Для підтримання процесу ЕШП у шлаковій ванні повинні бути катіони, що перешкоджають виникненню дугового розряду. При цьому температура плавлення компонентів повинна бути високою (табл.1). Найбільшому числу вимог відповідає CaF_2 (табл.2).

Таблиця 1. Температури плавлення компонентів шлаку [1]

Компонент шлака	Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$	Компонент шлака	Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$
CaF_2	1400	CaO	2580
NaF	992	Al_2O_3	2050
NaCl	801	TiO_2	1870
Na_3AlF_6	990	MgO	2800
LiF	890	CeO_2	2700
MgF_2	1263	SiO_2	1610
B_2O_3	290	MnO	1842

Флюси, що мають у своєму складі підвищений рівень CaF_2 мають підвищене значення електричної провідності, але в'язкість та густина зменшується. Евтектика розплаву, яка контролює кристалізацію флюсу та вилівка, знаходиться під контролем концентрації CaF_2 . Точки плавлення знижуються із збільшенням концентрації CaF_2 , тому додають елементи із

більш високою температурою плавлення. Таким чином, концентрація CaF_2 є однією із вирішальних властивостей шлаків, по якій іноді ведеться контроль їх хімічного складу [2].

Для зменшення електропровідності флюсу в його склад вводять компоненти, які здатні утворювати у шлаковому розплаві малорухомі комплексні аніони. Це можна забезпечити введенням в склад шлаку кислих (SiO_2) або амфотерних (Al_2O_3) оксидів. Але оксид кремнію буде підвищувати адгезію шлаку до металу і зменшувати десульфуруючу здатність шлаку, знижуючи активність CaO . Тому перевагу віддають Al_2O_3 , який збільшує електропровідність, і таким чином знижується питома витрата електроенергії. Проте висока електропровідність може привести до малої кількості теплоти, яка виділяється і її може не вистачити для досягнення необхідних температур шлакової і металеві ванни. Небажаний і високий електроопір шлакового розплаву, так як при цьому міжелектродний проміжок електрод – металева ванна буде малим, а це може призвести до дугових розрядів, які негативно впливатимуть на якість виливка. Тому потрібно знаходити оптимальні відношення електричного опору і провідності для найбільш ефективного ведення процесу.

Таблиця 2. Флюси електрошлакової технології [1]

Марка шлака	Хімічний склад %						Температура плавлення, °C
	CaF_2	Al_2O_3	CaO	SiO_2	MgO	Інші компоненти	
АНФ-1П	90	3	≤5	≤2,5	-		1390 - 1410
ЛНФ-5	75 - 78					17 - 25 NaF	1160 - 1180
АНФ-6	осн.	23 - 31	8	≤2,5	-	-	1320 - 1340
АНФ-7	70 - 80	-	18 - 25	≤2,0	-	-	1200 - 1220
АНФ-8	50 - 60	24 - 30	15 - 20	≤2,0	-	-	1240 - 1260
АНФ-9	65 - 75	-	-	-	18 - 25	-	1340 - 1360
АНФ-21	45 - 55	20 - 30	-	-	-	21 - 28 TiO_2	1220 - 1240
АНФ-24	67 - 88	-	2 - 5	≤5,0	2 - 6	8 - 17 MgF_2	1180 - 1200
АНФ-25	50 - 60	12 - 20	10 - 15	2 - 7	10-15	-	1250 - 1270
АНФ-26	45 - 55	10 - 15	35 - 45	-	-	-	1280 - 1300
АНФ-28	40 - 55	-	25 - 35	20 - 25	-	-	1180 - 1200
АНФ-29	30 - 40	12 - 18	35 - 42	12 - 18	-	-	1230 - 1250
АНФ-30	45 - 55	25 - 35	10 - 15	≤2,0	5 - 10	-	1320 - 1340
АНФ-32	37 - 45	20 - 25	24 - 30	5 - 9	2 - 6	-	1300 - 1320
АН-292	-	58 - 61	33 - 37	≤2,0	4,7	-	1430 - 1450
АН-295	11 - 17	49 - 56	20 - 31	≤2,5	≤6,0	-	1400 - 1420

При переплаві вибір шлаку проводять в залежності від технології процесу. Так, при рухомому кристалізаторі (витягування виливка) необхідно

враховувати стійкість шлаку проти розтягуючих зусиль. Рекомендується АНФ-28, АНФ-29, АНФ-32 (Табл. 2).

Після твердіння шлаки повинні легко відділятися від поверхні виливка. Зчеплення шлаку в основному відбувається хімічним шляхом [1]. Необхідною умовою зчеплення є наявність на поверхні металу окисненого шару. В процесі твердіння виливка на межі шлак – метал відбуваються окисно-відновні реакції, в результаті яких на поверхні виливка утворюється окиснений шар металу. Оскільки метал при ЕШП, як і на МБЛЗ покритий шаром рідкого шлаку, джерелом кисню слід вважати сам шлак. Таким чином, чим більша окисна спроможність шлаку, тим в більшій ступені при останніх рівних умовах він повинен сприяти зчепленню шлакового гарнісажу з поверхнею виливка.

Оксидна плівка на залізі та його сплавах при високих температурах в основному складається із вюститу (FeO) та магнетиту (Fe_3O_4), що кристалізуються в кубічні ґратки. Кристалічна ґратка вюститу добудовує кубічну ґратку α -заліза, тому оксидна плівка достатньо міцно утримується на поверхні заліза та його сплавів [3]. Ґратка магнетиту добудовує ґратку вюститу. Невелика невідповідність параметрів кристалічних ґраток α -заліза та вюститу не є перешкодою для їх взаємодії.

Якщо компоненти флюсу кристалізуються в кубічній системі подібно магнетиту, то вони можуть добудовувати ґратку оксиду заліза на поверхні металу, утворюючи проміжний шар, що спричиняє міцне з'єднання шлаку з виливком. В кубічній системі кристалізуються з'єднання типу шпінелі, що представляють собою складні оксиди двох- та трьохвалентних металів Al, Mg, Fe та ін. Наприклад, залізна шпінель $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, наявність якої і пояснює складне відділення шлакового гарнісажу від виливка, навіть якщо використовувати шлак із високим вмістом оксиду алюмінію і невеликою кількістю оксиду заліза. Якщо поверхня металу окиснена, а в складі шлаку, що дотикається до неї, містяться оксиди елементів, що утворюють шпінелі, то можна очікувати міцного з'єднання шлакового гарнісажу з поверхнею виливка.

Слід зазначити, що на процес прилипання шлакового гарнісажу значно впливає склад металу виливка, тобто наявність в ньому хрому, ванадію, ніобію та інших елементів, оксиди яких беруть участь в утворенні шпінелей. Ступінь окиснення поверхні виливка залежить від часу окисної взаємодії рідкого шлаку з поверхнею затверділого виливка. Саме цьому міцність зчеплення шлакового гарнісажу з виливком багато в чому залежить від швидкості кристалізації не тільки виливка, але й шлаку.

Таким чином, для легкого відділення шлакового гарнісажу від поверхні виливка необхідними умовами є:

- використання неокиснюючих або слабкоокиснюючих шлаків;
- мінімальний вміст на поверхні виливка оксидів елементів, що сприяють утворенню шпінелей;

- застосування режимів процесу, що сприяють швидкому затвердінню металевого та шлакового розплаву.

Висновки

1. Для найбільш ефективного ведення процесу ЕШП потрібно застосовувати шлак з оптимальним відношення електричного опору і провідності .

2. Задача шлакового режиму при ЕШП з витягуванням виливка в більшій мірі зводиться до забезпечення гарнісажу відповідної якості.

3. Для легкого відділення шлакового гарнісажу від поверхні виливка необхідно застосування неокиснюючих або слабкоокиснюючих шлаків, мінімальний вміст оксидів, що сприяють утворенню шпінелей.

Література

1. Электрошлаковая тигельная плавка и разливка металла/ Медовар Б.И., Шевцов В.Л., Мартын В.М. и др.; Под ред. Патона Б.Е., Медовара Б.И.. - К.: Наук. думка, 1988. – 216 с
2. Quick determination of total fluoride in electroslag refining fluxes / Krzysztof Wroblewski, Jerry Fields, Jim Fraley, Rod Werner, Stuart Rudoler// TMS(The Minerals, Metals & Materials Society), 2009, pp. 303 – 307.
3. Сцепление шлаковой корки с поверхностью металла шва при сварке под флюсом/ Д.М. Рабкин, Ю.Н. Готальский, Е.С. Куделя, В.В. Подгаецкий// Автоген. дело. – 1951. - №6. – С. 10 – 14.