



ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЛЕВЫХ ФЛЮСОВ ДЛЯ ЭШП ТИТАНА

И.В. Протоковиллов, В.Б. Порохонько,

И.А. Гончаров, Д.Д. Мищенко

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Получены экспериментальные данные о температурных зависимостях вязкости и электропроводности, а также температурном интервале затвердевания двойных и тройных солевых систем на основе CaF_2 с добавлением MgF_2 , SrCl_2 и Na_3AlF_6 . Показано, что введение в состав флюса на основе CaF_2 указанных компонентов позволяет снизить удельную электропроводность шлакового расплава и расширить температурный интервал его затвердевания (сделать флюс более «длинным»). В исследуемых солевых системах определены концентрационные минимумы электропроводности, на основе которых были составлены композиции опытных флюсов для ЭШП титана. Технологические свойства флюсов на основе систем $\text{CaF}_2\text{--MgF}_2$; $\text{CaF}_2\text{--SrCl}_2$; $\text{CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$; $\text{CaF}_2\text{--MgF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$; $\text{CaF}_2\text{--SrCl}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ изучали в условиях электрошлакового переплава технического титана ВТ1. Установлено, что использование при ЭШП титановых слитков флюсов системы $\text{CaF}_2\text{--}10\% \text{ SrCl}_2\text{--}4\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{--}10\% \text{ MgF}_2\text{--}4\% \text{ Na}_3\text{AlF}_6$ обеспечило снижение удельного расхода электроэнергии, по сравнению с плавкой под флюсом на основе $100\% \text{ CaF}_2$, на 14,7 и 18,3 % соответственно. На основании полученных экспериментальных данных предложен солевой флюс для ЭШП титановых сплавов, обеспечивающий стабильное протекание электрошлакового процесса и качественное формирование поверхности слитка при уменьшении расхода технологической электроэнергии. Библиогр. 7, табл. 1, ил. 4.

Ключевые слова: электрошлаковый переплав; титан; солевой флюс; фториды; хлориды; вязкость; электропроводность

Высокая химическая активность титана в расплавленном состоянии исключает возможность использования при электрошлаковом переплаве (ЭШП) титановых сплавов флюсов, содержащих оксиды. Поэтому при ЭШП титана и сплавов на его основе нашли применение бескислородные солевые флюсы. Основу таких флюсов составляет чистый CaF_2 (квалификации Ч, ХЧ, ЧДА). В качестве добавок используют ряд фторидов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов, а также металлический кальций [1–6].

Характерной особенностью солевых флюсов является их высокая электропроводность в расплавленном состоянии. К примеру, удельная электропроводность большинства оксидных флюсов при температуре $1500\text{ }^\circ\text{C}$ не превышает $100\text{...}150 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, а удельная электропроводность солевых флюсов при той же температуре достигает $400\text{...}600 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ [1, 2]. Такие высокие показатели электропроводности солевых флюсов снижают предельно допустимые значения напряжения на шлаковой ванне и обуславливают высокий расход электроэнергии при ЭШП с их использованием.

Солевые флюсы также характеризуются узким температурным интервалом затвердевания и высокой жидкотекучестью в расплавленном состоянии, что вызывает проблемы при ЭШП титана с вытяжкой слитка.

Строение жидких флюсов солевого типа может быть описано моделью совершенного ионного раствора [1, 7]. Согласно этой модели вещества, входящие в состав солевого расплава, полностью электролитически диссоциированы на катионы и анионы. Для галогенидных флюсов это преимущественно простые однопольные ионы: катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и т.д., и анионы F^- , Cl^- . Кроме того, в них могут быть комплексные анионы типа MgF_4^{2-} , AlF_6^{3-} . Электропроводность солевых флюсов характеризуется движением ионов и зависит от радиуса катиона и его подвижности. Для фторидов щелочноземельных металлов наблюдается закономерное уменьшение удельной электропроводности при увеличении радиуса катиона. Аналогичные закономерности имеют место и для вязкости солевых композиций.

В работе [2] отмечено, что наличие в расплаве разновалентных ионов снижает его электропроводность (системы $\text{Me}_I^+, \text{Me}_{II}^{2+}/\text{F}^-, \text{Cl}^-$ в сравнении с $\text{Me}_I^{2+}, \text{Me}_{II}^{2+}/\text{F}^-, \text{Cl}^-$). Смешанные фторидно-хлоридные композиции имеют более низкую электропроводность в расплавленном состоянии, нежели смешанные фторидно-фторидные.

Цель настоящей работы заключалась в получении экспериментальных данных о высокотемпературных характеристиках вязкости и электропроводности солевых систем на основе CaF_2 и оптимизации



состава флюса для повышения технико-экономических показателей процесса ЭШП титана.

Объектом исследований были двойные и тройные солевые системы на основе CaF_2 , с добавлением MgF_2 , SrCl_2 и Na_3AlF_6 .

Методика проведения экспериментов. Исследования вязкости расплавленных флюсов выполняли с помощью ротационного вискозиметра. Измерения проводили в молибденовом тигле с внутренним диаметром 40 мм в печи сопротивления с полым графитовым нагревателем в атмосфере аргона. Температуру расплава изменяли от 1600 °С до температуры затвердевания флюса. Рабочее тело вискозиметра представляло собой вольфрамовый стержень цилиндрической формы диаметром и высотой 20 мм. Температуру контролировали вольфрам-рениевой термопарой ВР 5/20. Вискозиметр предварительно градуировали при комнатной температуре с использованием эталонных жидкостей с известной температурной зависимостью вязкости. Предельная относительная погрешность измерения вязкости по данной методике не превышает 10 %.

Сущность метода определения электропроводности заключалась в измерении активной компоненты падения напряжения на вольфрамовых электродах, включенных в мостовую схему. Глубина погружения электродов в расплав составляла 10 мм. Питание установки осуществляли переменным током от генератора звуковой частоты. Измерения проводили на частоте 10 кГц. Тарирование прибора осуществляли по расплаву KCl с известной электропроводностью.

Температурный интервал затвердевания определяли путем визуального наблюдения (при помощи оптической системы) за гранулами флюса, находящимися на поверхности стальной пластины, разогреваемой под действием проходящего электрического тока.

Натурные исследования опытных флюсов проводили в условиях камерного ЭШП расходоуемых электродов диаметром 32, 40, 65 мм из технического титана ВТ1. Электроды переплавляли в атмосфере аргона в кристаллизаторах диаметром 65, 85 и 105 мм.

Флюсовые композиции составляли путем смешивания порошков исходных компонентов (квалификации «Ч»), которые предварительно прокаливали в муфельной печи при 450 °С в течение 2-х часов. Непосредственно перед исследованиями флюс еще раз прокаливали при 450 °С в течение 1,5 ч.

Результаты экспериментов и обсуждение. На рис. 1 приведены результаты измерений температурного интервала затвердевания, а на рис. 2 вязкости солевых систем $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$, $\text{CaF}_2\text{-SrCl}_2$ и $\text{CaF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$.

Анализ полученных температурных зависимостей свидетельствует, что во всех случаях при увеличении концентрации добавленных к CaF_2 компонентов, температура плавления флюса уменьшается, а температурный интервал затвердевания увеличивается (флюс становится более «длинным»). Наиболее тугоплавкой и «короткой» является система на основе чистого CaF_2 , наиболее легкоплавкой — система $\text{CaF}_2\text{-30...50 % MgF}_2$. Самый большой температурный интервал затвердевания (140 °С) из исследуемых композиций наблюдался у системы $\text{CaF}_2\text{-25 % SrCl}_2$.

Анализ результатов измерений вязкости показывает, что при температурах выше 1350 °С, то есть при рабочих температурах флюса, вязкость исследуемых композиций очень мала и слабо зависит от концентрации добавленных к CaF_2 компонентов (рис. 2). Наиболее «длинными» были системы $\text{CaF}_2\text{-20 % Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{-20...25 % SrCl}_2$.

Результаты измерений электропроводности солевых систем на основе CaF_2 приведены на рис. 3. Анализ полученных температурных зависимостей свидетельствует о сложном характере влияния добавленных к CaF_2 компонентов на электропроводность системы.

В двойных системах в интервале температур 1100...1300 °С дополнительные компоненты преимущественно приводили к увеличению проводимости системы на основе CaF_2 . Однако при температурах выше 1400 °С эта закономерность менялась и при 1600 °С, во всех случаях, однокомпонентный флюс на основе чистого CaF_2 имел самую высокую удельную электропроводность порядка $650 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ (рис. 3). Самую низкую элек-

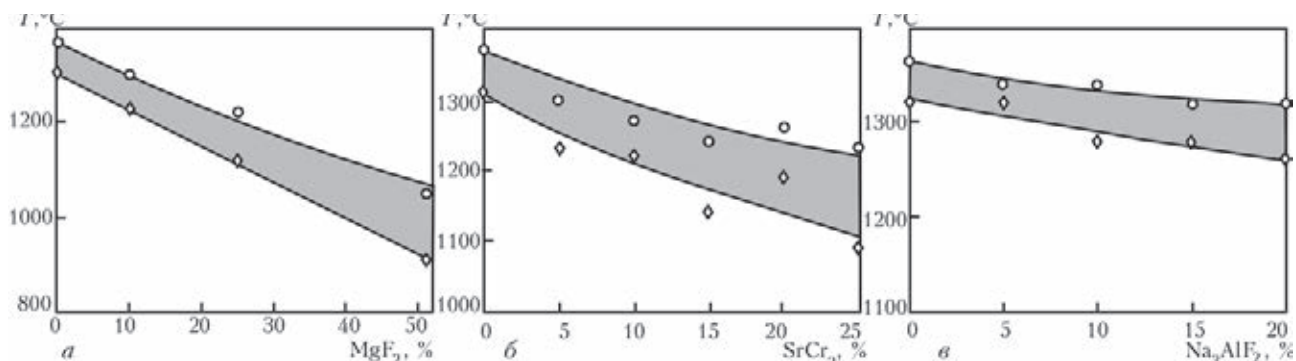


Рис. 1. Температурный интервал затвердевания солевых систем: а — $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$; б — $\text{CaF}_2\text{-SrCl}_2$; в — $\text{CaF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$

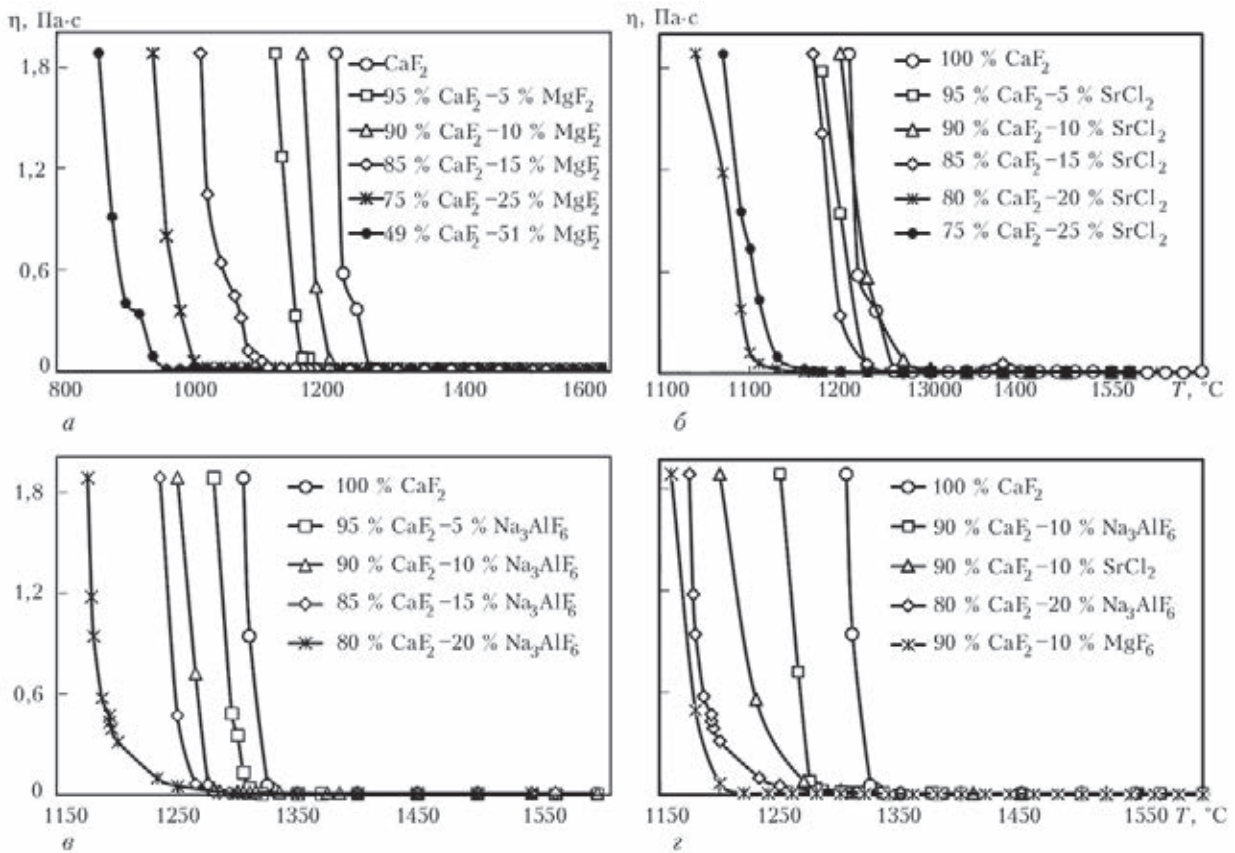


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости солевых систем $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$; $\text{CaF}_2\text{-SrCl}_2$; $\text{CaF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ при различных концентрациях компонентов (а-б) и составах (в-г)

тропроводность на уровне $380 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ при данной температуре имела система $\text{CaF}_2\text{-5 \% Na}_3\text{AlF}_6$.

В каждой из исследуемых двойных систем зафиксированы концентрационные минимумы электропроводности: для системы $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ при концентрации $\text{MgF}_2\text{-10...15\%}$, для систем $\text{CaF}_2\text{-SrCl}_2$ и $\text{CaF}_2\text{-Na}_3\text{AlF}_6$ – при 5 % SrCl_2 и 5 % Na_3AlF_6 соответственно.

Среди тройных композиций самую низкую электропроводность во всем температурном интервале имела система $\text{CaF}_2\text{-10 \% SrCl}_2\text{-12 \% Na}_3\text{AlF}_6$.

В целом, самое существенное влияние на электропроводность солевого расплава оказывало введение в его состав Na_3AlF_6 . Вероятно, это связано с образованием в расплаве комплексных анионов типа AlF_6^{3-} , которые имеют большой ионный радиус и малую подвижность.

Следующий этап работы заключался в оценке технологических свойств опытных флюсовых композиций в условиях реального электрошлакового процесса. Исследовали двойные системы $\text{CaF}_2\text{-5...15 \% MgF}_2$, $\text{CaF}_2\text{-5...10 \% Na}_3\text{AlF}_6$, а также тройные системы $\text{CaF}_2\text{-8...10 \% MgF}_2\text{-4 \% Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{-8...10 \% SrCl}_2\text{-2...4 \% Na}_3\text{AlF}_6$.

Проведенные эксперименты показали, что содержание MgF_2 и Na_3AlF_6 во флюсе для ЭШП титана не должно превышать 12...14 и 4...6 % соответственно. При превышении содержания данных компонентов выше указанных значений флюс не

обеспечивает необходимые температурные параметры процесса и выплавленные слитки имеют неудовлетворительное качество формирования боковой поверхности.

Флюсы системы $\text{CaF}_2\text{-8...10 \% SrCl}_2\text{-2...4 \% Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{-8...10 \% MgF}_2\text{-4 \% Na}_3\text{AlF}_6$ обеспечивали надежный «холодный» старт электрошлакового процесса и стабильные режимы на протяжении всей плавки, а слитки, выплавленные с их использованием, характеризовались хорошим качеством боковой поверхности (рис. 4).

В таблице приведены основные параметры плавки, проведенных с применением указанных флюсов и однокомпонентного флюса на основе 100 % CaF_2 . Использование программного пакета PowerGraph с функциями математической обработки полученных данных позволило рассчитать средние (интегральные) значения параметров процесса и определить удельный расход электроэнергии. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование флюсов систем $\text{CaF}_2\text{-8 \% SrCl}_2\text{-4 \% Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{CaF}_2\text{-8 \% MgF}_2\text{-4 \% Na}_3\text{AlF}_6$ позволило снизить удельный расход электроэнергии, в сравнении с плавкой под флюсом на основе чистого CaF_2 на 14,7 и 18,3 % соответственно (таблица). Указанный эффект достигается благодаря более высокому удельному электросопротивлению используемых многокомпонентных флюсов.

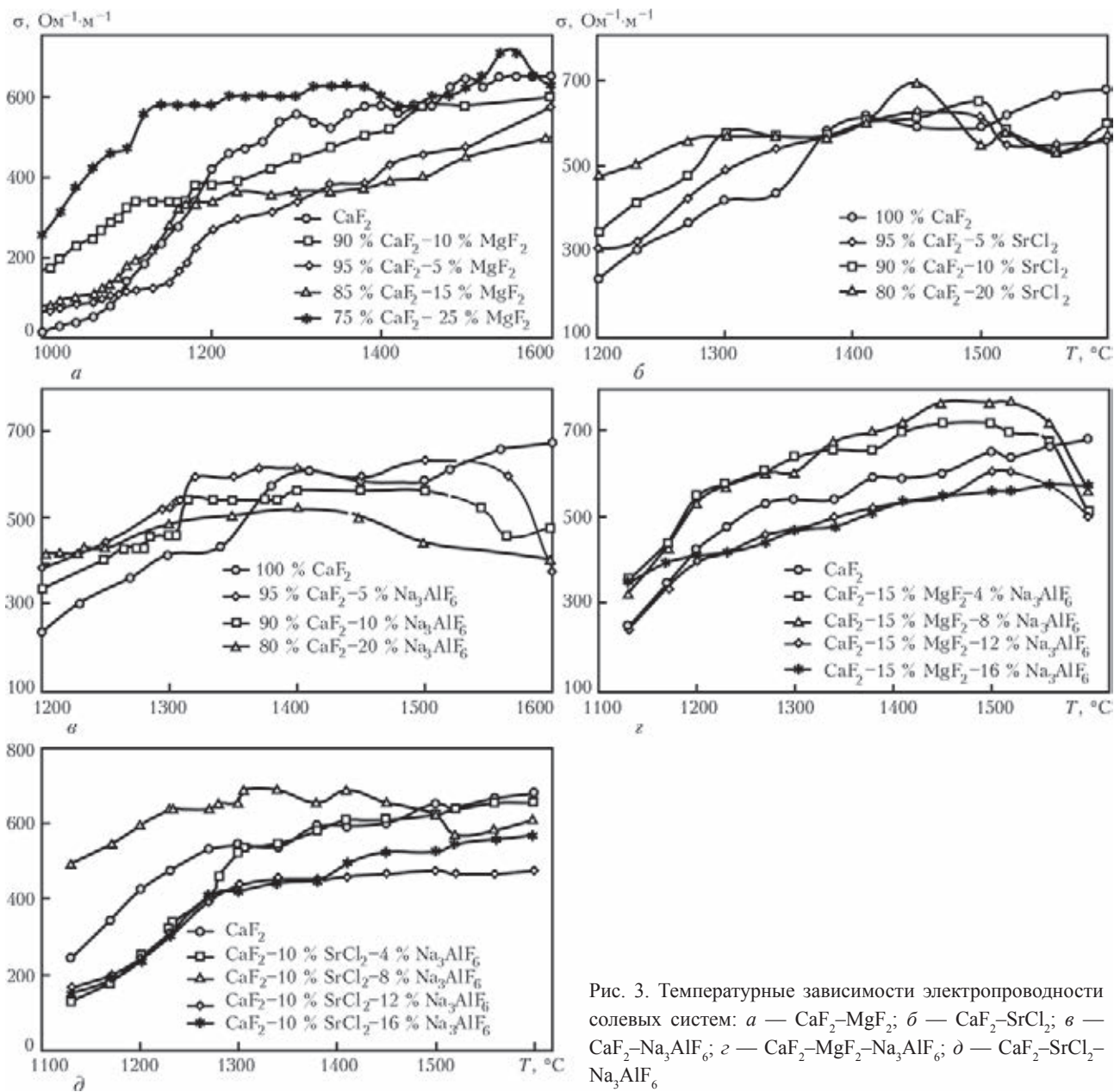


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности солевых систем: а — CaF_2 - MgF_2 ; б — CaF_2 - SrCl_2 ; в — CaF_2 - Na_3AlF_6 ; г — CaF_2 - MgF_2 - Na_3AlF_6 ; д — CaF_2 - SrCl_2 - Na_3AlF_6

Дальнейшие эксперименты при выплавке слитков технического титана диаметром 105 мм под флюсами CaF_2 - MgF_2 - Na_3AlF_6 и CaF_2 - SrCl_2 - Na_3AlF_6 показали, что последняя система отличается более стабильными режимами электрошлакового процесса и более качественным формированием поверхности слитка (рис. 4, з).

Таким образом, результаты проведенных экспериментальных работ позволили в качестве флюса для ЭШП титана и сплавов на его основе рекомендовать композицию CaF_2 -8...12 % SrCl_2 -2...5 % Na_3AlF_6 , которая обеспечивает стабильный электрошлаковый процесс с хорошим формированием поверхности слитка при снижении удельного расхода электроэнергии.

Выводы

1. Получены экспериментальные данные о температурных зависимостях вязкости и электропрово-

дности, и температурном интервале затвердевания двойных и тройных солевых систем на основе CaF_2 , с добавлением MgF_2 , SrCl_2 и Na_3AlF_6 .

2. Экспериментально установлено, что солевые флюсы систем CaF_2 -8...10 % MgF_2 -2...4 % Na_3AlF_6 и CaF_2 -8...10 % SrCl_2 -4 % Na_3AlF_6 обеспечивают стабильный электрошлаковый процесс и хорошее качество формирования поверхности выплавляемых титановых слитков.

3. Применение флюсов систем CaF_2 -10 % SrCl_2 -4 % Na_3AlF_6 и CaF_2 -10 % MgF_2 -4 % Na_3AlF_6 при выплавке титановых слитков диаметром 85 мм обеспечило снижение удельного расхода электроэнергии соответственно на 14,7 и 18,3 %, по отношению к выплавке аналогичных слитков под флюсом 100 % CaF_2 .

4. Предложен солевой флюс системы CaF_2 -8...12 % SrCl_2 -2...5 % Na_3AlF_6 для ЭШП титана, обеспечивающий стабильный электрошлаковый про-



Параметр	Состав флюса, мас. %		
	100 CaF ₂	CaF ₂ -8SrCl ₂ -4Na ₃ AlF ₆	CaF ₂ -8MgF ₂ -4Na ₃ AlF ₆
Средний ток, А	2683,3	2404,0	2519,6
Среднее напряжение, В	32,0	31,4	31,5
Средняя скорость подачи электрода, м/ч	63,8	65,7	72,2
Продолжительность плавки, с	610,0	422,8	484,6
Масса слитка, г	4985	3560	4480
Удельный расход эл. энергии, кВт·ч/т	2918,7	2490,3	2384,8
Относительный расход эл. энергии, %	100	85,3	81,7



Рис. 4. Внешний вид титановых слитков диаметром 85 мм (а-в) и 105 мм (г), выплавленных с использованием различных флюсов: а — 100 % CaF₂; б — CaF₂-8 % SrCl₂-4 % Na₃AlF₆; в — CaF₂-8 % MgF₂-4 % Na₃AlF₆; г — CaF₂-10 % SrCl₂-2 % Na₃AlF₆

цесс, хорошее формирование поверхности слитка при снижении удельного расхода электроэнергии.

1. Подгаецкий В.В., Кузьменко В.Г. Сварочные шлаки. — Киев: Наук. думка, 1988. — 256 с.
2. Компан Я.Ю., Шербинин Э.В. Электрошлаковая сварка и плавка с управляемыми МГД-процессами. — М.: Машиностроение, 1989. — 272 с.
3. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов / Под ред. В.Н. Замкова. — Киев: Наук. думка, 1986. — 240 с.

4. Медовар Л.Б., Саенко В.Я., Рябинин В.А. Выбор флюсов для ДШП при получении слитков титановых сплавов // Современ. электрометаллургия. — 2010. — № 1. — С. 8–11.
5. Протоковиллов И.В. Электрошлаковая выплавка галогенидных бескислородных флюсов // Там же. — 2008. — № 2. — С. 13–16.
6. Об электропроводности флюсов системы CaF₂-Ca / А.Д. Рябцев, А.А. Троянский, В.Ю. Мастепан и др. // Там же. — 2003. — № 1. — С. 3–4.
7. Темкин М.Н. Смеси расплавленных солей как ионные растворы // ЖФХ. — 1946. — Вып. 1. — С. 105–110.

Experimental data are obtained about the temperature dependencies of viscosity and electric conductivity, as well as temperature interval of solidification of binary and ternary salt systems on CaF₂ base with addition of MgF₂, SrCl₂ and Na₃AlF₆. It is shown that the adding of the mentioned components into composition of CaF₂-based flux allows decreasing the specific electric conductivity of slag melt and widening the temperature interval of its solidification (making flux «longer»). In the investigated salt systems the concentration minimums of electric conductivity are determined, on the basis of which the compositions of experimental fluxes for ESR of titanium were made. Technological properties of fluxes on the base of CaF₂-MgF₂; CaF₂-SrCl₂; CaF₂-Na₃AlF₆; CaF₂-MgF₂-Na₃AlF₆; CaF₂-SrCl₂-Na₃AlF₆ systems were studied under conditions of electroslag remelting of commercial titanium VT1. It was found that application of fluxes of CaF₂-10 % SrCl₂-4Na₃AlF₆ and CaF₂-10 % MgF₂-4 % Na₃AlF₆ systems in ESR of titanium ingots provided the decrease in specific consumption of electric power as compared with melting using fluxes on 100 % CaF₂ base by 14.7 and 18.3 % respectively. Basing on the obtained experimental data a salt flux was suggested for ESR of titanium alloys, providing a stable running of the electroslag process at decrease in consumption of technological electric power. 7 Ref., 1 Table, 4 Figures.

Key words: electroslag remelting; titanium; salt flux; fluorides; chlorides; viscosity; lectric conductivity

Поступила 18.06.2015