



УДК 669.117.56

ЭЛЕКТРОШЛАКОВАЯ ПЛАВКА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КИСЛЫХ ШЛАКОВ

Ф.К. Биктагиров, В. А. Шаповалов, А.В. Гнатушенко, А.П. Игнатов

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

Исследованы особенности взаимодействия шлака и металла при электрошлаковом нагреве и обработке роторной стали 25X2НМФА. Электрошлаковый процесс осуществлялся с применением графитированных электродов, температура шлака поддерживалась в пределах 1650...1700 °С. Использовали шлаки с массовой долей оксида кремния от 10 до 50 %. Выявлено, что состав шлаков по основным компонентам (CaF_2 , CaO и Al_2O_3) не претерпевает существенных изменений. Явно прослеживается тенденция снижения содержания в шлаковой фазе SiO_2 при использовании кислых шлаков (основность 0,42...0,66). Одновременно в этих шлаках существенно повышается содержание оксида марганца. В этом случае изменяется концентрация кремния и марганца в обрабатываемом металле. Введение в кислые шлаки 6...7 % MnO позволяет сохранить состав металла в пределах марочного. Показано, что при использовании кислых шлаков практически не происходит науглероживание стали 25X2НМФА, а содержание в металле водорода несколько ниже, по сравнению с экспериментами, где использовались шлаки основностью 2,35 (шлак АНФ-29). Электрошлаковый процесс при правильном подборе электрических режимов в случае использования кислых шлаков протекает устойчиво. Для целей электрошлакового нагрева металла кислые шлаки, за исключением рафинирующей способности по сере, ни в чем не уступают основным. Они менее гигроскопичны и токсичны, для их приготовления используются более дешевые компоненты, в том числе возможно применение различных шлаковых отходов, в частности доменного шлака. Библиогр. 12, табл. 3, ил. 2.

Ключевые слова: электрошлаковый нагрев; кислые шлаки; состав шлака и металла; рафинирование; содержание газов; поведение углерода

Традиционно в электрошлаковых технологиях используют основные шлаки. Связано это во многом с тем, что в период создания ЭШП повышения качества получаемого металла достигали и за счет его рафинирования шлаком в процессе плавки. Основные шлаки отличаются высокой рафинирующей способностью.

Современное сталеплавильное производство предусматривает обработку жидкого металла в агрегатах типа печь-ковш, в которых достигают высокой степени его очистки от нежелательных примесей, в частности серы и неметаллических включений. Поэтому в настоящее время при отсутствии в переплавляемом металле элементов, активно вступающих во взаимодействие с оксидом кремния (алюминий, титан), расширяются возможности использования в электрошлаковых технологиях более дешевых и менее гигроскопичных кислых шлаков.

Следует учитывать, что эти шлаки должны подходить и по другим важным свойствам — электропроводности, вязкости, поверхностному натяжению. Данные использования при ЭШП кислых

шлаков свидетельствуют о том, что при соответствующем подборе состава электрошлаковый процесс протекает устойчиво, качество поверхности слитков хорошее, а содержание водорода в металле при плавке на открытом воздухе в 2,0...2,5 раза ниже, по сравнению с плавками на таких шлаках, как АНФ-6, АНФ-29, АНФ-35 [1–3]. Рафинирование металла от серы при этом ниже, а использование шлаков с высоким содержанием SiO_2 позволяет, как следует из работы [3], управлять составом неметаллических включений и расширять потенциальные возможности электрошлакового переплава различных сталей и сплавов.

При классическом ЭШП, когда в водоохлаждаемом кристаллизаторе в шлаковом расплаве переплавляется металлическая заготовка, требования к физическим свойствам шлаков более жесткие, по сравнению с таковыми для электрошлаковых процессов, где в качестве токоподводящих элементов используют нерасходуемые электроды. Поэтому возможности применения кислых шлаков в технологиях на основе электрошлаковой плавки с нерасходуемыми электродами значительно шире. Более того, в ряде случаев, например при электрошлаковом обогреве и подпитке прибыли крупных сталь-



Таблица 1. Средний состав шлаков до и после экспериментов

Номер шлака (эксперимента)	Массовая доля компонентов, %							Основность шлака
	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	
1	14,1	33,0	1,1	50,3	0,20	0,1	0,4	0,66
(1-1)	13,5	34,1	1,2	44,2	0,22	1,8	0,5	
(1-2)	13,8	34,4	1,1	44,8	0,25	1,7	0,5	
2	17,8	19,2	16,9	45,2	0,15	0,1	0,2	0,42
(2-1)	16,4	21,6	18,1	40,6	0,19	1,7	0,3	
(2-2)	18,1	18,7	18,7	41,0	0,16	1,6	0,3	
3	39,3	29,6	16,9	12,6	2,60	0,2	0,5	2,35
(3-1)	38,8	29,9	17,3	11,3	2,50	0,2	0,4	
(3-2)	39,0	29,8	17,4	11,2	2,50	0,15	0,5	
4	14,7	20,6	14,8	42,6	0,15	5,0	0,3	0,62
(4-1)	14,5	20,8	14,6	42,5	0,15	6,2	0,3	

ных и чугуновых слитков и отливок, просто необходимо использовать кислые шлаки. Связано это с тем, что в промышленных условиях теплоизоляцию указанных прибылей осуществляют преимущественно огнеупорными материалами с большим содержанием кремния (так называемая кислая футеровка), наиболее дешевыми и технологичными в эксплуатации. Поэтому использование основных шлаков, способствующих быстрому разрушению кислой футеровки, исключается.

Для оценки физико-химических процессов, протекающих при электрошлаковом нагреве металла с осуществлением электрошлакового процесса нерасходуемыми графитированными электродами, проведены эксперименты с синтетическими кислыми шлаками (1, 2) и стандартным шлаком АНФ-29 (3), исходный химический состав которых приведен в табл. 1.

Эксперименты проводили по методике, описанной в работе [4], т. е. в разрезном кристаллизаторе с помощью индукционного обогрева расплавляли металлическую заготовку из роторной стали 25Х2НМФА, на зеркале металлической ванны мас-

сой 14... 15 кг наводили с помощью подключенного к трансформатору графитированного электрода шлаковую ванну массой около 1,5 кг. Температуру металла поддерживали на уровне 1550, шлака — 1650... 1700 °С. Эксперименты проводили на воздухе (1-1; 2-1; 3-1) и с защитой плавильного пространства аргоном (1-2; 2-2; 3-2).

Согласно полученным результатам (табл. 1), состав шлаков в процессе электрошлаковой обработки металла по таким основным компонентам, как CaF₂, CaO и Al₂O₃, не претерпевает существенных изменений. Что касается оксида кремния, то прослеживается тенденция снижения содержания в шлаках SiO₂, наиболее заметная в экспериментах с кислыми шлаками. Одновременно существенно повышается содержание в шлаках 1 и 2 оксида марганца. Естественно, изменяется содержание кремния и марганца в обрабатываемом металле (табл. 2).

Все это является результатом протекания обменных процессов между контактирующими фазами. Теоретическую оценку распределения марганца и кремния в системе металл-шлак можно осуществить исходя из рассмотрения реакции

Таблица 2. Химический состав металла

Номер эксперимента	Массовая доля элементов, %								
	C	Cr	Ni	Mo	V	Si	Mn	S	P
Исходный	0,27	1,80	1,6	0,52	0,06	0,36	0,44	0,010	0,012
1-1	0,31	1,76	1,6	0,53	0,06	0,72	0,14	0,008	0,011
1-2	0,30	1,73	1,6	0,55	0,06	0,75	0,15	0,009	0,012
2-1	0,28	1,72	1,6	0,53	0,06	0,61	0,15	0,009	0,011
2-2	0,29	1,74	1,6	0,53	0,06	0,62	0,16	0,009	0,012
3-1	0,45	1,82	1,6	0,53	0,06	0,42	0,41	0,003	0,012
3-2	0,50	1,80	1,6	0,52	0,06	0,43	0,40	0,004	0,013
4-1	0,28	1,75	1,6	0,56	0,06	0,38	0,36	0,008	0,012

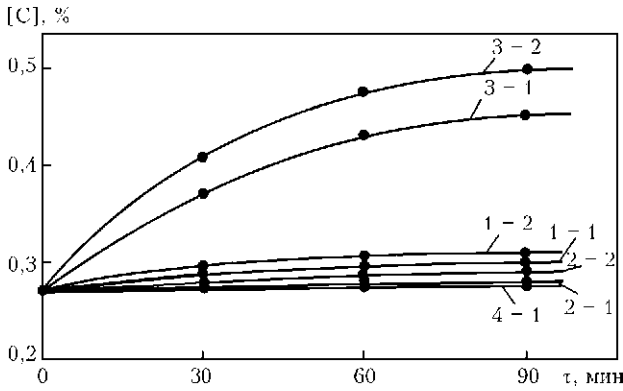


Рис. 1. Содержание углерода в металле: здесь и на рис. 2 цифры обозначают номера экспериментов (табл. 1-3)

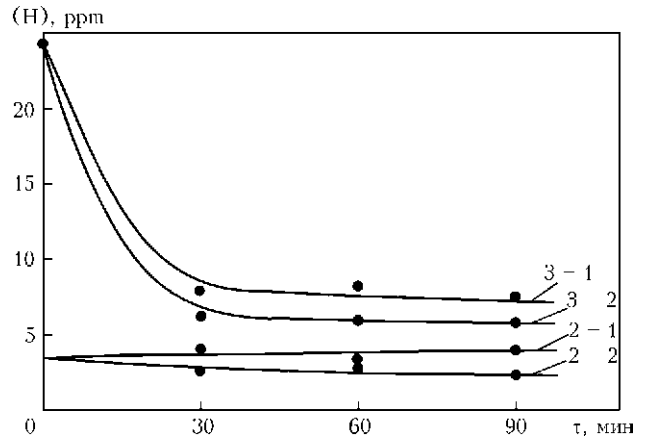


Рис. 2. Содержание водорода в шлаках



Константа ее равновесия следующая:

$$K_{Mn/Si} = \frac{a_{(MnO)}^2 a_{[Si]}}{a_{[Mn]}^2 a_{(SiO_2)}}. \quad (2)$$

Поскольку в проводимых экспериментах между шлаком и металлом достигается равновесное состояние или близкое к нему, можно, подставляя в выражение (2) соответствующие значения, определить значение $K_{Mn/Si}$. При этом активность оксидов в шлаке по его фактическому конечному составу рассчитывали по методике, приведенной в работе [5], а активность марганца и кремния в металле с учетом их концентрации и коэффициента активности в стали 25Х2НМФА – принимая за стандартное состояние 1%-й разбавленный раствор [6].

Например, для эксперимента 2-1 $a_{(MnO)} = 0,0196$, $a_{(SiO_2)} = 0,3596$, $a_{[Mn]} = f_{Mn} C_{Mn} = 0,946 \cdot 0,15 = 0,1419$, $a_{[Si]} = f_{Si} C_{Si} = 1,38 \cdot 0,61 = 0,8418$. В этом случае

$$K_{Mn/Si} = \frac{a_{(MnO)}^2 a_{[Si]}}{a_{(Mn)}^2 a_{(SiO_2)}} = \frac{0,0196^2 \cdot 0,8418}{0,1419^2 \cdot 0,3596} = 0,0446.$$

Зная для конкретного шлака и металла константу равновесия реакции (1), можно рассчитать требуемую активность оксида марганца в нем, обеспечивающую сохранение исходной концентрации марганца в стали. Так, для шлака 2

$$a_{(MnO)} = \sqrt{\frac{K_{Mn/Si} a_{[Mn]}^2 a_{(SiO_2)}}{a_{[Si]}}} = \sqrt{\frac{0,0446 \cdot 0,946^2 \cdot 0,44^2 \cdot 0,445}{1,38 \cdot 0,36}} = 0,0832.$$

Такое значение активности MnO в шлаке 2 достигается при его концентрации примерно 6 %. С учетом этого проведены дополнительные эксперименты со шлаком 2, в который добавляли марганца

не содержащий концентрат. Составы исходного шлака с повышенной концентрацией оксида марганца и конечного по окончании электрошлаковой обработки металла приведены в табл. 1, а состав металла – в табл. 2 (эксперимент 4-1). При введении 5,9 % MnO в шлак концентрация марганца в металле снизилась незначительно. Для полного исключения потерь марганца содержание его оксида следует поддерживать несколько выше теоретически рассчитанного, ориентировочно на уровне 6,5... 7,0 %.

Поскольку электрошлаковый процесс осуществлялся с помощью графитированных электродов, особое внимание уделяли поведению углерода. Приведенные в табл. 2 и на рис. 1 данные показывают, что при использовании кислых шлаков науглероживание металла практически не происходит. В экспериментах же со шлаком АНФ-29 содержание углерода в металле увеличивается. Полученные данные подтверждают результаты исследования влияния состава и температуры шлака на поведение углерода при электрошлаковой обработке металлов [7, 8]. В частности, для исключения науглероживания металла при использовании шлака АНФ-29 необходимо снизить до значения 1600°С температуру шлакового расплава.

Согласно данным газового анализа, содержание в металле кислорода, азота и водорода во всех плавл-

Таблица 3. Газонасыщенность металла

Номер эксперимента	Массовая доля газов, ppm		
	[O]	[N]	[H]
1-1	38,0	84,0	4,1
1-2	34,0	80,0	2,5
2-1	39,0	85,0	4,0
2-2	35,0	77,0	2,7
3-1	42,0	87,0	5,8
3-2	32,0	65,0	2,8
4-1	40,0	78,0	4,2



ках в аргоне ниже, по сравнению с плавками на воздухе (табл. 3). При использовании шлака АНФ-29 содержание газов, особенно водорода, в экспериментах на воздухе выше, чем в экспериментах с кислыми шлаками. Связано это с меньшей газопроницаемостью и газонасыщенностью последних, что подтверждают данные анализа содержания водорода в шлаковых пробах, отобранных в процессе экспериментов (рис. 2).

Что касается рафинирования металла, то при электрошлаковой обработке кислыми шлаками содержание серы от исходных 0,010 % уменьшается незначительно — до 0,008... 0,009 %. В случае применения шлака АНФ-29 массовая доля этого элемента в металле уже через 30 мин обработки снижается до 0,003 %. Содержание фосфора остается на одном уровне, хотя в экспериментах с кислыми шлаками оно все-таки незначительно, на 0,001... 0,002 %, ниже. Скорее всего, это связано с более высокой концентрацией фосфора в исходном шлаке АНФ-29.

Электрошлаковый процесс при правильном подборе электрических режимов в случае использования кислых шлаков протекает устойчиво, температура шлакового расплава стабильно поддерживается на заданном уровне, отделение шлака от металла после завершения экспериментов и их затвердевание хорошие. Это подтвердили и дальнейшие исследования электрошлаковой обработки различных сталей с применением стандартного кислого шлака типа АН-348, содержащего до 45 % SiO_2 .

Исследования показали, что для целей электрошлакового нагрева металла кислые шлаки, за исключением рафинирующей способности по сере, ни в чем не уступают основным. Более того, они менее гигроскопичны и токсичны, для их приготовления используют более дешевые компоненты, возможно применение различных шлаковых отходов, в част-

ности доменного шлака, который в последнее время в различных вариантах, в том числе в сочетании с шлаками ферросплавных производств, используют при классическом ЭШП [9–12].

1. *Разработка* кислого шлака для ЭШП и исследование некоторых его свойств / Б.И. Медовар, В.С. Жаховский, В.М. Мартын и др. // Спец. электрометаллургия. — 1980. — Вып. 43. — С. 38–43.
2. *Электрошлаковый* переплав с использованием кислых шлаков / Л.В. Ребров, Б.И. Разинкин, П.А. Прохоров и др. // Там же. — 1984. — Вып. 57. — С. 34–38.
3. *Аллибер М., Вады Ж. Ф., Митчелл А.* Применение шлаков, содержащих SiO_2 , для ЭШП // Электрошлаковый переплав. — 1983. — Вып. 7. — С. 243–248.
4. *Исследование* науглероживания металла при электрошлаковом процессе с графитированным электродом / А.Е. Воронин, Ю.В. Латаш, В.А. Николаев и др. // Спец. электрометаллургия. — 1976. — Вып. 32. — С. 22–27.
5. *Пономаренко А.Г.* Вопросы термодинамики фаз переменного состава, имеющих коллективную электронную систему // ЖФХ. — 1974. — 48, № 7. — С. 1668–1671.
6. *Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я.* Теоретические основы сталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1987. — 272 с.
7. *Биктагиров Ф.К.* Поведение углерода при электрошлаковой обработке металлов // Пробл. сварки, металлургии и родственных технологий: Сб. тр. VIII междунар. науч.-техн. конф. (Тбилиси, окт. 2003). — Тбилиси: Ассоциация сварщиков Грузии, 2003. — С. 255–265.
8. *Кузьменко О.Г.* Влияние состава флюса на теплофизические и физико-химические процессы при электрошлаковой наплавке жидким металлом // Автомат. сварка. — 2012. — № 9. — С. 57–60.
9. *Роцин В.Е., Мальков Н.В., Швыркунов В.В.* Использование шлака типа доменного в качестве флюсов для электрошлакового переплава // Спец. электрометаллургия. — 1988. — Вып. 66. — С. 38–41.
10. *Электрошлаковый* переплав низколегированных сталей под флюсом с добавкой доменного шлака / А.А. Галушка, И.В. Капустин, Е.А. Казачков и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1999. — № 4. — С. 3–6.
11. *Вдовин К.Н., Колокольцев В.М., Подосян А.А.* Динамика поведения серы при ЭШП на доменном шлаке // Уральская металлургия на рубеже тысячелетий: Тез. докл. междунар. науч.-техн. конф. (Челябинск, окт. 1999). — Челябинск: ЮУрГУ, 1999. — С. 135–136.
12. *Гасик М.И.* Исследование возможности расширения сырьевой базы для выплавки флюсов ЭШП // Спец. электрометаллургия. — М.: Черметинформация, 1985. — Ч. 2. — С. 29–32.

Peculiarities of interaction of slag and metal in electroslag heating and treatment of rotor steel 25Kh2NMFA are investigated. The electroslag process was performed using graphite electrodes, the slag temperature was maintained within 1650...1700 °C. The slags were used with a mass fraction of silicon oxide from 10 up to 50 %. It was revealed that the composition of slags by main components (CaF_2 , CaO and Al_2O_3) does not undergo the significant changes. The tendency of reducing the SiO_2 content in slag phase in applying acid slags (basicity 0.42...0.66) is clearly expressed. Simultaneously, the content of manganese content is greatly increased in these slags. In this case the concentration of silicon and manganese in metal being treated is changed. Adding of 6...7 % MnO into acid slags allows preserving the metal composition within the ranges of the grade one. It was shown that when the acid slags are used the steel 25Kh2NMFA carburization is not almost occurred, and hydrogen content in metal is somewhat lower as compared with experiments where the slags of 2.35 basicity (slag ANF-29) were used. The electroslag process at a proper selection of electrical conditions in case of applying the acid slags has a stable running. For the purpose of electroslag heating of metal the acid slags, except the refining ability as to sulfur, are not inferior to basic ones. They are less hygroscopic and toxic, the less expensive components are used for their preparation, including probably the application of different slag wastes, in particular the blast-furnace slag. Ref. 12, Tables 3, Figs.2.

Key words: *electroslag heating; acid slags; composition of slag and metal; refining; content of gases; behavior of carbon*

Поступила 11.01.2013