



УДК 669.117.56

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ ПЛАВКЕ ОТХОДОВ БРОНЗЫ КН 1-3

А. В. Гнатушенко

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

Показано, что при электрошлаковой плавке некомпактных отходов бронзы марки КН1-3 возможно изменение химического состава сплава вследствие протекания окислительно-восстановительных реакций с участием легирующих элементов (никеля, кремния и марганца) и перераспределения их между металлической и шлаковой фазами. Для детального изучения поведения легирующих элементов и принятия мер с целью сохранения их концентрации в нормируемых пределах проведены соответствующие эксперименты. На первом этапе исследовали изменение содержания никеля, кремния и марганца в зависимости от применяемых шлаков (стандартные шлаки АНФ-5, АНФ-7, АНФ-24, АНФ-28). Установлено, что значительное снижение концентрации марганца происходит независимо от вида применяемого шлака. В металле, выплавленном с использованием шлаков АНФ-5, АНФ-7 и АНФ-24, также уменьшается содержание кремния. Концентрация никеля во всех случаях была в пределах нормы. Таким образом, при электрошлаковой плавке бронзы КН1-3 для сохранения кремния в нормируемых пределах необходимо использовать шлаки, содержащие оксид кремния, а для предотвращения угара марганца — вводить в шлак марганецсодержащие компоненты. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили на шлаке АНФ-28, а в качестве марганецсодержащей добавки использовали флюс АН-348-А примерно с 35 мас. % MnO. Экспериментально установлено, что содержание марганца в бронзе КН1-3 электрошлаковой плавки находится в пределах нормы при концентрации оксида марганца в шлаке на уровне 2,8...5,0 %. Библиогр. 9, табл. 2, ил. 2.

Ключевые слова: электрошлаковая плавка; некомпактные отходы; бронза; легирующие элементы; химический состав; кремний; марганец; шлаки; перераспределение элементов; активность элементов

В Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины разработана и реализована технология электрошлаковой плавки некомпактных отходов (преимущественно в виде стружки) кремниево-никелевой бронзы марки КН1-3 с получением литых заготовок прямоугольного и круглого сечений, предназначенных в основном для дальнейшего изготовления из них ответственных деталей различных аппаратов контактно-стыковой сварки [1, 2].

В процессе эксплуатации такие изделия подвергаются значительным механическим и электротермическим нагрузкам, поэтому к материалу, из которого они изготавливаются, предъявляются особые требования по твердости, прочности и электропроводности [3, 4]. Значения этих параметров напрямую зависят от химического состава сплава.

В этой связи при электрошлаковой переработке отходов бронзы КН1-3 с целью получения заготовок надлежащего качества основной задачей является исключение или минимизация безвозвратных потерь легирующих элементов. Ее решение во многом зависит от правильности выбора состава шлака, температурных условий плавки и других параметров, определяемых металлургическими и технологическими

закономерностями, а также особенностями электрошлаковой переработки данной бронзы.

Легирующими элементами бронзы КН1-3 являются никель, кремний и марганец. Содержание этих элементов в сплаве согласно ГОСТ 18175-78 следующее, %: 2,4...3,4 Ni; 0,6...1,1 Si; 0,1...0,4 Mn. Последние два элемента являются наиболее химически активными, поэтому при электрошлаковой плавке отходов их содержание может изменяться, что в свою очередь негативно влияет на механические и физические свойства материала. Угар кремния и марганца происходит вследствие взаимодействия с кислородом, содержащимся в шлаковой ванне и вносимым влажной шихтой. Также эти элементы могут участвовать в восстановлении меди из оксидов, зачастую содержащихся на поверхности стружки. Причем чем мельче и влажнее стружка, тем больше оксидов содержится на ее поверхности.

Взаимодействие их с оксидами меди происходит по следующим реакциям:

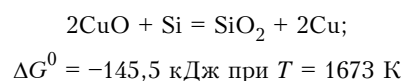
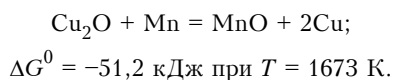
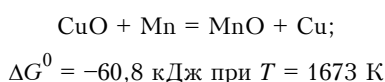
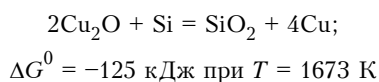




Таблица 1. Химический состав шлаков, применяемых при плавке отходов бронзы КН1-3, мас. %

Марка шлака	CaF ₂	CaO	SiO ₂
АНФ-5	75...78	–	–
АНФ-7	70...80	18...25	≤2,0
АНФ-24	67...88	2...5	≤5,0
АНФ-28	40...55	25...35	20...25

Примечание. В шлак марки АНФ-24, кроме того, входят 2...6 MgO и 8...17 мас. % MgF₂, а в шлак марки АНФ-5 – 17... 25 мас. % NaF₂.



Изменения энергий Гиббса данных реакций при температурных условиях электрошлаковой плавки отходов бронзы КН1-3 (температура шлаковой ванны 1673...1723 К) имеют отрицательные значения (данные для расчета взяты из работы [5]), что подтверждает возможность их протекания. Кроме того, снижение содержания кремния может происходить вследствие перераспределения элементов между контактирующими фазами, в данном случае – между металлом и шлаком [6, 7].

Для изучения характера поведения легирующих элементов при электрошлаковой плавке отходов бронзы КН1-3 и принятия мер с целью сохранения их концентрации в нормируемых пределах проведены соответствующие эксперименты. На первом этапе исследовали изменение содержания никеля, кремния и марганца в зависимости от применяемых шлаков. В качестве последних выбрали стандартные шлаки АНФ-5, АНФ-7, АНФ-24, АНФ-28 (табл. 1) [8], которые ввиду относительно невысокой температуры плавления обычно применяются при электрошлаковом переплаве меди и ее сплавов. Использовали бронзовую стружку одной партии (образованную в результате механической обра-

ботки одной конкретной заготовки), предварительно очищенную от смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ), механических примесей других металлов (железа, алюминия, латуни) и органики. Ее химический состав ее приведен в табл. 2.

Опытные плавки проводили в переносном тигельковше с графитированной футеровкой. Объем такой плавильной емкости составлял около 2 дм³. Бронзовую стружку (2 кг на каждую плавку) расплавляли в шлаковой ванне, наведенной из представленных в табл. 1 шлаков. После полного расплавления металл выдерживали в течение 10 мин, поддерживая при этом постоянную температуру шлаковой ванны. Затем расплав сливали в изложницу.

Результаты химического анализа, характеризующие изменение концентрации легирующих элементов и примесей в полученном металле в сравнении с исходным, представлены на рис. 1, из которого следует, что при электрошлаковой плавке стружки бронзы КН1-3 резко снижается концентрация марганца (более чем в 3,5 раза) – меньше нижнего допустимого предела (табл. 2). Это подтверждает предположение об участии его в окислительно-восстановительных реакциях и перераспределении между металлической и шлаковой фазами, о чем свидетельствует состав конечных шлаков, в которых в отличие от исходных содержится до 0,7 % оксида марганца.

При плавке стружки бронзы КН1-3, кроме марганца, снижается содержание кремния до нижнего предельного значения (под шлаком АНФ-7) и несколько меньше под шлаками АНФ-5 и АНФ-24 из-за участия кремния как высокоактивного металла в окислительно-восстановительных реакциях и его перераспределении между контактирующими фазами. Об этом свидетельствует повышенное на 30...35 % содержание SiO₂ в конечных шлаках по сравнению с исходными.

Что касается третьего легирующего элемента, то угар никеля здесь незначителен, во всех случаях массовая доля этого элемента остается в пределах нормы.

Обращает на себя внимание то, что в выплавленной бронзе содержание железа, являющегося вредной примесью, несколько больше, чем в исходном металле, хотя и не превышает допустимого предела (рис. 1). Основной причиной его увеличения являются визуально невидимые железная пыль или очень мелкая стружка, которые могут попадать в бронзовые отходы при сборе. Поэтому требуется тщательная под-

Таблица 2. Химический состав бронзовой стружки, мас. %

Материал	Легирующие элементы			Примеси				
	Ni	Si	Mn	Al	Zn	Pb	Sn	Fe
Стружка КН1-3	2,9	1,0	0,35	0,01	0,07	0,1	0,1	0,05
КН1-3 ГОСТ 18175-78	2,4...3,4	0,6...1,1	0,1...0,4	≤0,02	≤0,1	≤0,15	≤0,1	≤0,1

Примечание. Здесь медь – основа.

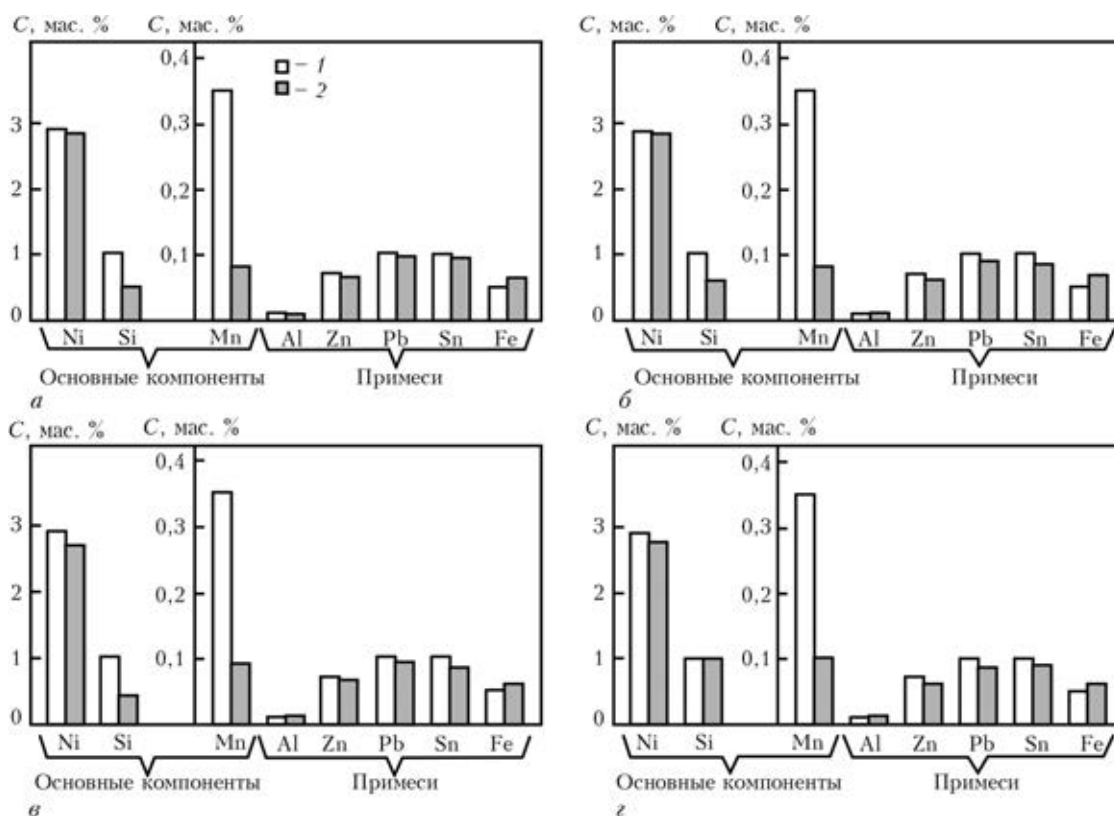


Рис. 1. Содержание легирующих элементов и примесей в бронзе КН1-3, выплавленной под разными шлаками: а – АНФ-5; б – АНФ-7; в – АНФ-24; г – АНФ-28; 1 – исходная бронза; 2 – бронза, выплавленная из стружки под указанными шлаками

готовка стружки перед плавкой. Содержание всех остальных вредных примесей (алюминий, цинк, олово и свинец) изменяется незначительно и не превышает регламентированных пределов.

Таким образом, из полученных результатов следует, что для электрошлаковой плавки стружки бронзы КН1-3 наиболее приемлемым является оксидно-солевой шлак, содержащий оксид кремния, в данном случае стандартный шлак АНФ-28. Однако при его использовании в процессе плавки отходов бронзы происходит значительный угар марганца, что в свою очередь может негативно сказываться на механических, антифрикционных свойствах и коррозионной стойкости получаемого металла. Поэтому необходимым условием была разработка технологических приемов, обеспечивающих сохранность данного элемента при электрошлаковой плавке.

При взаимодействии шлакового и металлического расплава происходит перераспределение элементов до установления термодинамического равновесия. Наиболее часто оно выражается коэффициентом распределения, представляющим отношение активностей (в более простом варианте концентраций) элементов в шлаке и металле [3, 4]. Значения данного коэффициента зависят от ряда факторов, главным образом от состава шлака и металла, а также температуры, которые и определяют активность элемента в контактирующих фазах. Ввиду отсутствия достоверных данных об активности компонентов оксидно-фторидных шлаков затруднительно расчетным путем оценить коэффициент распределения марганца. Поэтому следующим этапом было экспериментальное исследование влияния повыше-

ния активности марганца в исходном шлаке в результате ввода в него марганецсодержащих добавок на степень угара марганца в бронзе КН1-3.

Самым простым вариантом такой добавки является оксид марганца MnO. Однако это соединение в чистом виде встречается крайне редко и является довольно дорогим. Поэтому подбирали материал, в котором оксид марганца являлся бы одним из составляющих, не содержал вредных примесей (например, оксидов железа) и был менее дефицитным и дорогим. В этой связи наиболее подходящим выбран флюс АН-348-А, химический состав которого следующий, мас. % [9]:

MnO	SiO ₂	CaF ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
34...38	41...44	4,0...5,5	6,5	5,0...7,5	4,5	2,0
34,8	42,8	4,47	6,3	5,36	4,4	1,87

Примечание. В числителе приведено допустимое содержание компонента в шлаке; в знаменателе – используемое в опытном шлаке.

Количество флюса АН-348-А на разных плавках составляло 5, 8, 10, 15 и 18 мас. %.

В ходе определения вязкости и электропроводности шлака АНФ-28 с добавками флюса АН-348-А в диапазоне 5...18 мас. % установлено незначительное повышение вязкости и снижение электропроводности исследуемых шлаков по сравнению с исходным (АНФ-28). Как показали последующие эксперименты, это не влияет на протекание электрошлакового процесса.

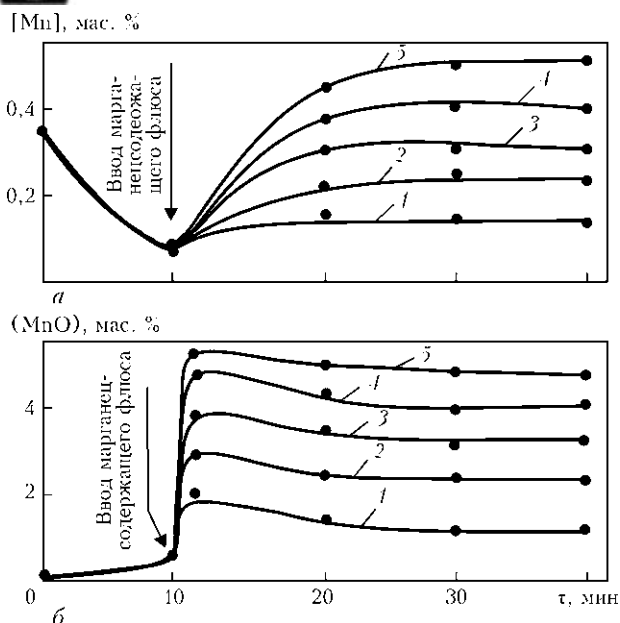


Рис. 2. Изменение содержания марганца в бронзе (а) и MnO в шлаке (б) при добавках флюса АН-348-А в исходный шлак, мас. %: 1 – 5; 2 – 8; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 18

Эксперименты проводили в плавильной емкости по следующей схеме. Вначале разводили шлаковую ванну. Использовали шлак АНФ-28 как наиболее хорошо зарекомендовавший себя в предыдущих плавках. Количество шлака составляло 1,2 кг. Затем подавали стружку общей массой 2 кг. По окончанию засыпки расплав выдерживали в течение 10 мин. Далее отбирали пробу металла и шлака и добавляли в расплавленный шлак 5 % флюса АН-348-А (на первой плавке) от первоначальной массы шлака (в пересчете на MnO это составляет примерно 1,7 %). Затем продолжали выдерживать расплав с отбором проб металла и шлака через каждые 10 мин от момента ввода марганецсодержащего флюса. Следующие плавки проводили по той же схеме, только количество флюса АН-348-А увеличивали до 8, 10, 15 и 18 % (содержание оксида марганца в этих случаях составляло соответственно 2,8, 3,48, 5,2 и 6,26 %). В процессе экспериментов температуру шлаковой ванны поддерживали примерно на одном уровне (1623...1673 К). Полученные результаты представлены на рис. 2.

Как следует из графиков, в начальный период выдержки металла под шлаком АНФ-28 (первые 10 мин) происходит резкое снижение содержания марганца в бронзе КН1-3 до отметки примерно 0,08 % (рис. 2, а). А это ниже минимально допустимого предела для этого сплава. При введении в шлаковый расплав флюса АН-348-А увеличивается содержание марганца в металле, причем чем больше концентрация марганецсодержащего компонента в исходном шлаке, тем интенсивнее марганец переходит в металл.

В шлаке в первые 10 мин появляется оксид марганца и происходит постепенное повышение его содержания (рис. 2, б). При введении марганецсодержащего флюса резко увеличивается количество

MnO в шлаке, а затем (по завершению времени выдержки) происходит его плавное снижение. Это является подтверждением происходящего массообмена в системе шлак–металл. При этом отношение концентраций оксида марганца в шлаке к концентрации марганца в металле составляло 8,8...9,2. Небольшое колебание значений коэффициента распределения марганца $(MnO)/[Mn]$ в различных экспериментах объясняется погрешностями химического анализа и измерения температуры.

При добавлении флюса АН-348-А свыше 15 % содержание марганца в бронзе превышает регламентируемое значение (0,4 %), а при введении 5 % этого флюса концентрация марганца составляет примерно 0,1 % (рис. 2).

Что касается кремния, то массовая доля этого довольно химически активного элемента в бронзе оставалась в пределах нормы, что объясняется высокой активностью оксида кремния в шлаке в результате его сравнительно большого содержания (около 20 %). Практически неизменной оставалась концентрация и другого легирующего элемента – никеля. Причина этого заключается в более низком средстве никеля к кислороду, по сравнению с другими легирующими элементами бронзы КН1-3, и легком восстановлении его из оксидов, если таковые имеются или образуются, марганцем и кремнием, а также углеродом графитированного электрода.

Таким образом, экспериментально установлено, что плавку отходов бронзы КН1-3 следует проводить под шлаками системы $CaF_2-CaO-SiO_2$, например АНФ-28. При этом для сохранения марганца на уровне, регламентируемом ГОСТ 18175–78, можно рекомендовать для введения в шлак в качестве компонента, содержащего марганец, 10...15 % сварочного флюса АН-348-А. Концентрация оксида марганца в шлаке сохранится на уровне 2,8...5,0 %.

1. *Электрошлаковый* переплав стружки бронзы Бр.КН1-3 / В. А. Шаповалов, Ф. К. Биктагиров, А. В. Гнатушенко, А. П. Игнатов // Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні: Тематичний збірник наукових праць. – Краматорськ, 2005. – С. 524–526.
2. *Качество* кремниво-никелевой бронзы КН1-3 электрошлаковой выплавки из некомпактных отходов / А. В. Гнатушенко, Ф. К. Биктагиров, А. П. Игнатов, Т. И. Грищенко // Современ. электрометаллургия. – 2009. – № 4. – С. 13–16.
3. *Николаев А. К., Розенберг В. М.* Сплавы для электродов контактной сварки. – М.: Metallurgia, 1978. – 96 с.
4. *Смирягин А. П., Смирягина Н. А., Белова А. В.* Промышленные цветные металлы и сплавы. 3-е изд. – М.: Metallurgia, 1974. – 488 с.
5. *Уикс К. Е., Блок Ф. Е.* Термодинамические свойства 65 элементов и их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов. – М.: Metallurgia, 1965. – 240 с.
6. *Шварцман В. А., Жуковицкий А. А.* Начала физической химии для металлургов. – М.: Metallurgia, 1974. – 352 с.
7. *Григорян В. А., Беляничков Л. Н., Стомахин А. Я.* Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – М.: Metallurgia, 1979. – 256 с.
8. *Электрошлаковая* тигельная плавка и разливка металла / Под ред. Б. Е. Патона, Б. И. Медовара. – Киев: Наук. думка, 1988. – 216 с.
9. *Подгаецкий В. В., Кузьменко В. Г.* Сварочные шлаки. – Киев: Наук. думка, 1988. – 256 с.



It was shown, that in electroslag melting of non-compact wastes of bronze of the KN1-3 grade the change in chemical composition of alloy due to proceeding of redox reactions with participation of alloying elements (nickel, silicon and manganese) and their redistribution between the metal and slag phases is possible. The proper experiments were carried out to study in detail the behavior of alloying elements and taking the measures to retain their concentrations within the standardized limits. At the first stage the change in content of nickel, silicon and manganese was investigated depending on applied slags (standard slags ANF-5, ANF-7, ANF-24, ANF-28). It was found that the significant reduction in concentration of manganese is occurred independently of the slag type. In metal, melted with use of slags ANF-5, ANF-7 and ANF-24, the silicon content is also decreased. The nickel concentration in all the cases was within the standard. Thus, in electroslag melting of bronze KN1-3 it is necessary to apply slags, containing the silicon oxide, to retain silicon within the standards, and it is necessary to add the manganese-containing components into slag to prevent the manganese fumes. Therefore, the further experiments were carried out on slag ANF-28 and as a manganese-containing addition the flux AN-348-A was used, approximately with 35 % MnO. It was established experimentally, that manganese content in bronze KN1-3 of electroslag melting is within the limits of standard at manganese oxide concentration in slag at the level of 2.8...5.0 %. 9 Ref, 2 Tables, 2 Figures.

Key words: *electroslag melting; non-compact wastes; bronze; alloying elements; chemical composition; silicon, manganese; slags; redistribution of elements, activity of elements*

Поступила 11.12.2014

КРУПНЕЙШИЕ МИРОВЫЕ ПРОИЗВОДИТЕЛИ СТАЛИ В 2014 году



Согласно последним статистическим данным, опубликованным Всемирной ассоциацией производителей стали, выход мировой сталелитейной промышленности 65 стран, представивших данные ассоциации, составил 1,636960 млрд. т в течение всего 2014 года. На долю этих 65 стран приходится приблизительно 98 % общего объема мирового производства сырой стали.

Рейтинговый список 15 стран, лидирующих в мире по общему объему производства нерафинированной стали в течение 2014 года, тыс. т:

1. Китай – 822700	2. Япония – 110665	3. США – 88347
4. Индия – 83208	5. Южная Корея – 71036	6. Россия – 70651
7. Германия – 42946	8. Турция – 34035	9. Бразилия – 33912
10. Украина – 27170	11. Италия – 23735	12. Тайвань – 23250
13. Мексика – 18977	14. Иран – 16331	15. Франция – 16143

<http://www.azovpromstal.com/news>