

ФІЗИЧНА ХІМІЯ ТА ТЕОРІЯ

УДК 66.046:532.137

doi: 10.31498/2225-6733.38.2019.181247

© Макуров С.Л.¹, Тарасюк Л.И.², Голуб К.Д.³**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ШЛАКОВ,
ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПРОЦЕССАХ СПЕЦИАЛЬНОЙ
ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ**

Представлены результаты экспериментальных исследований интервалов температур кристаллизации промышленных шлаков, применяемых в процессах специальной электрометаллургии, и даны рекомендации по их использованию.

Ключевые слова: шлак, плавление, затвердевание, химический состав, температура, микроскоп, тигель.

Макуров С.Л., Тарасюк Л.И., Голуб К.Д. Дослідження температури плавлення шлаків, що використовуються у процесах спеціальної електрометалургії. Розвиток металургійної промисловості України в значній мірі залежить від експорту сталі високої якості, яку виплавляють способами спеціальної електрометалургії. Якість металу, що одержують в електрошлакових процесах, визначається технологічними властивостями шлаків, що використовуються. В електрошлакових процесах шлак, що являється джерелом теплоти, виконує низку інших важливих функцій: рафінує метал від неметалевих включень, газів та шкідливих домішок, захищає рідкий метал від взаємодії з атмосферою, забезпечує якісну поверхню злитка. З метою застосування шлаків раціонального хімічного складу виконали експериментальні дослідження інтервалів плавлення шлаків оптичним та контактним способами. Оптичні дослідження виконували на високотемпературному нагрівальному мікроскопі МНО-2, що вироблено фірмою «Carl Zeiss». Мікроскоп був модернізований: внутрішній гальванометр, що давав похибки вимірювань, замінили зовнішнім гальванометром, який був з'єднаний з платиновий-платиновою термопарою. Процес плавлення шлаків фіксували цифровою фотокамерою. При застосуванні контактної методи шлак, який було подрібнено, засипали у тигель з нітриду бора і підігрівали у печі опору з невеликою швидкістю (0,15-0,30 °C/c). Стан шлаку у тиглі оцінювали шляхом зондування прутком з вольфраму. Результати експерименту показали, що температура плавлення шлаків (флюсів) у процесі нагріву великої маси шлаку у печі є завищеною. Більш надійними являються результати вимірювань оптичним методом з використанням мікроскопу МНО-2. Одержані експериментальні результати добре відповідають літературним даним щодо флюсів із хімічним складом, близьким к дослідженню. Результати виконаних досліджень дозволяють рекомендувати для промислового використання флюси АН-14, АН-15, АН-15М, які, крім усього, вміщують невелику кількість шкідливого плавикового шпату.

Ключові слова: шлак, плавлення, твердіння, хімічний склад, температура, мікроскоп, тигель.

S.L. Makurov, L.I. Tarasyuk, K.D. Golub. Investigation of the melting point of the slags used in the processes of special electrometallurgy. The development of the metal-

¹ д-р техн. наук, професор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь, makurov@ukr.net

² канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

³ студент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

lurgical industry of Ukraine to a large extent depends on the export of high quality steel, which is smelted by means of special electrometallurgy. The quality of the metal produced in process of electroslag remelting is determined by the technological properties of the slags used. In electroslag processes, the slag, which is a source of heat, performs a number of other important functions: refines metal from non-metallic inclusions, gases and harmful impurities, protects the liquid metal from interaction with the atmosphere, provides a good quality surface of the ingot. In order to use the slags of rational chemical composition, experimental studies of melting intervals were performed by optical and contact methods. Optical studies were performed at the high-temperature heating microscope MNO-2, manufactured by Carl Zeiss. The microscope was upgraded: the internal galvanometer, which introduced errors into measurement, was replaced by an external galvanometer, which was connected with platinum-platinum thermocouple. The process of slags melting was shot with a digital camera. When applying the contact method, crushed slag was put into a crucible of boron nitride and slowly heated in the furnace (0,15-0,30 °C/c). The state of the slag in the crucible was evaluated by probing with a tungsten rod. The results of the experiment showed that the melting point of the slags (fluxes) during the heating of a large mass of slag in the furnace is more than the real temperature. The results of optical measurements using the microscope MNO-2 are more reliable. The experimental results obtained are in line with the literature data for fluxes with chemical composition close to the studied ones. The results of the performed research make it possible for us to recommend for industrial use the fluxes AN-14, AN-15, AN-15M, which, in addition, contain a small amount of harmful fluoride.

Keywords: slag, melting, hardening, chemical composition, temperature, microscope, crucible.

Постановка проблеми. Развитие металлургической промышленности Украины в значительной степени определяется экспортом дорогостоящих сталей высокого качества, которые получают способами специальной электрометаллургии. Качество металла в электрошлаковых процессах во многом зависит от технологических свойств используемых шлаков (флюсов).

В электрошлаковых процессах шлак, являясь источником тепла, выполняет также ряд других важных функций: рафинирование металла от неметаллических включений, газов и вредных примесей, защита жидкого металла от воздействия атмосферы, обеспечение качественной поверхности слитков и др.

В связи с этим к указанным шлакам предъявляется целый ряд требований. Помимо низкой вязкости и минимальной окислительной способности эти шлаки должны быть легкоплавкими. Поэтому весьма актуальным является проведение исследований температуры плавления шлаков, применяемых в специальной электрометаллургии.

Анализ последних исследований и публикаций. Согласно литературным данным [1-7] в процессах специальной электрометаллургии используют многокомпонентные оксидно-фторидные шлаки (флюсы), которые характеризуются низкой температурой плавления. В качестве таких шлаков могут применяться разработанные в ИЭС им. Е.О. Патона шлаки (флюсы) для ЭШП, а также низкремнистые флюсы, которые используют для сварки и наплавки легированных сталей: АНФ-6, АНФ-25, АН-14, АН-15, АН-22 и др.

Для оценки температуры плавления шлаков широко используют визуально-политермический метод [2] или оптический метод [3]. Суть первого метода состоит в том, что при погружении в шлак холодного молибденового или вольфрамового стержня диаметром 1 мм и быстром его вытягивании, на торце стержня при температуре плавления флюса образуется капля шлака правильной сферической формы. Второй метод состоит в том, что за навеской шлака, помещенной в микроречь, непрерывно наблюдают в микроскоп и фиксируют температуру, при которой образуется капля жидкого шлака.

Цель статьи – экспериментальное определение интервалов температур плавления промышленных флюсов, применяемых в процессах специальной электрометаллургии.

Изложение основного материала. Температуру начала и конца затвердевания шлаков определяли на высокотемпературном нагревательном микроскопе МНО-2 фирмы «Carl Zeiss»,

который был существенно модернизирован.

С целью увеличения точности измерений температуры микропечи вместо встроенного гальванометра применили настольный прибор. Предусмотрена также возможность подключения платинородий-платиновой термопары к электронному потенциометру с автоматической записью показаний (максимальная температура нагрева микропечи составляет 1600°C).

Для регистрации формы образцов в процессе плавления использовали фотосъемку цифровой камерой. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

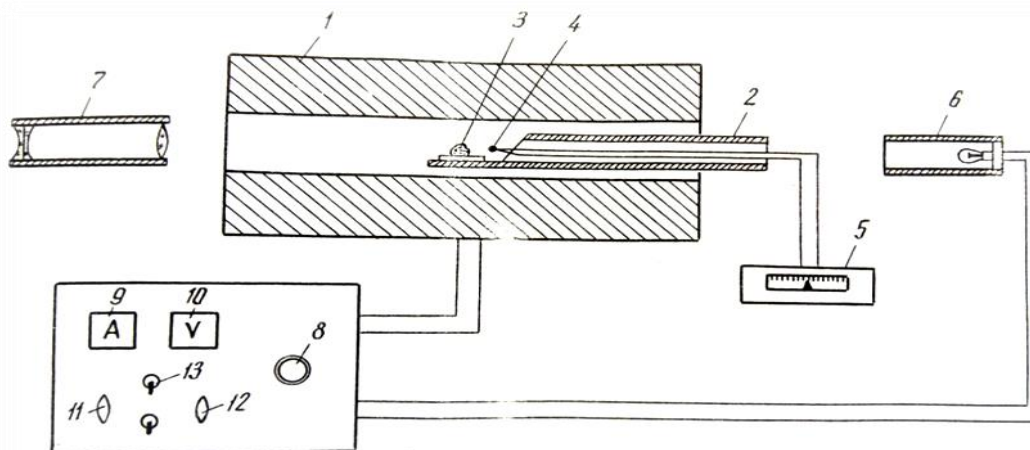


Рис. 1 – Схема установки высокотемпературного микроскопа МНО-2: 1 – микропечь; 2 – алундовая трубка; 3 – подложка с образцом; 4 – термопара; 5 – гальванометр; 6 – осветлитель; 7 – тубус; 8 – автотрансформатор; 9 – амперметр; 10 – вольтметр; 11 – сетевой выключатель; 12 – выключатель печи; 13 – выключатель осветителя

Установка включает в себя микропечь 1 с платиновым нагревателем, алундовую трубку 2, на срезе которой помещена подложка с образцом 3. Температура печи контролируется платинородий-платиновой термопарой 4, подключенной к гальванометру 5. Для наблюдений за состоянием образца и фотографирования в процессе его нагрева и плавления служит осветлитель 6 и тубус 7. Питание установки осуществляется от отдельного блока, в который встроен автотрансформатор с ручкой управления 8 для изменения режима нагрева печи, амперметр 9 и вольтметр 10 для контроля за режимом нагрева печи, сетевой выключатель 11, выключатель лампы осветителя 13.

Образцы для исследования готовили следующим образом. Компоненты шлака взвешивали на технических весах, исходя из требуемого состава, и перетирали в фарфоровой ступке. Затем методом прессования изготавливали образцы диаметром 4 мм. Готовый образец помещали на подложку из нитрида бора и вводили в печь. При этом исследуемый препарат располагался в непосредственной близости к спаяу термопары, не касаясь его.

Для устранения погрешностей измерений производили градуировку экспериментальной установки. С этой целью определяли температуру плавления образцов химически чистых металлов и солей и вводили поправки к измеряемой температуре. Градуировочный график установки приведен на рис. 2. Как следует из этого графика, фактическая температура образца выше измеряемой.

Оценку погрешности измеряемой температуры производили на основании известной погрешности термопар и класса точности вторичного прибора. Величина погрешности возрастает с температурой, однако даже при температуре 1200-1400°C ее значение не превышает 2%.

При нагревании образцов учитывали низкую термостойкость алундовой керамики (скорость изменения температуры микропечи не превышала 0,3°C/c).

Химический состав исследованных флюсов приведен в табл. 1.

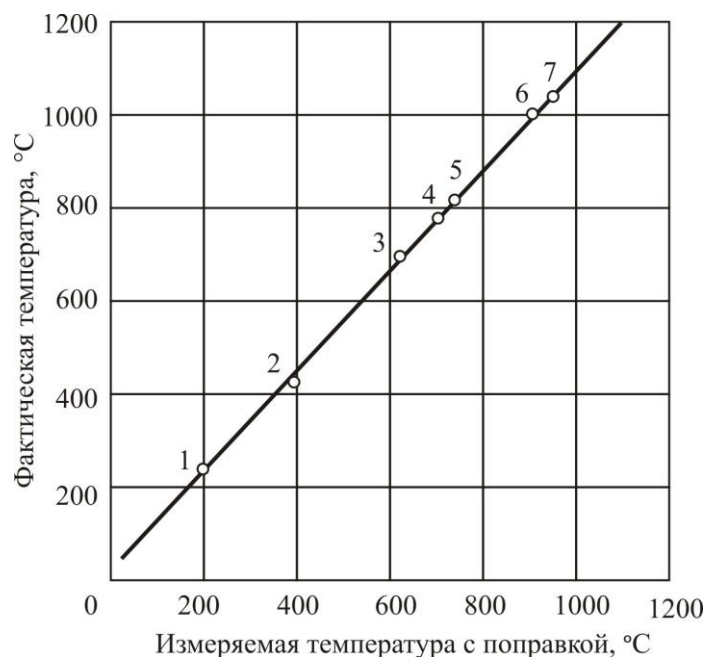


Рис. 2 – Градуировочный график высокотемпературного микроскопа: 1 – олово; 2 – цинк; 3 – йодид калия; 4 – хлорид калия; 5 – хлорид натрия; 6 – фторид натрия; 7 – фторид алюминия

Таблица 1

Химический состав исследованных флюсов

Марка флюса	Содержание компонентов, %					
	CaF ₂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO
АН-14	23,3	10,1	17,8	20,6	18,0	6,1
АН-15	22,9	14,3	25,9	22,3	11,5	2,7
АН-15М	24,3	32,4	7,0	34,4	1,0	-
АНФ-25	54,0	6,7	5,7	19,4	14,6	-
АНФ-6	62,0	-	2,3	35,1	-	-

Примечание: флюсы содержат также, %: Fe₂O₃ (0,4-0,6); С (0,03-0,04); Р (0,02-0,04); S (0,02-0,04)

В области предполагаемой температуры плавления нагрев печи производили со скоростью не более 0,05°C/с.

Во время нагревания печи непрерывно вели наблюдение за изменением формы образца и периодически фотографировали его. При нагревании образца выше температуры 800°C он начинал достаточно интенсивно светиться за счёт собственного излучения, поэтому наблюдение и регистрацию плавления препарата осуществляли без подсветки.

Температурой начала плавления считали температуру, при которой начиналось оплавление краев. Температурой конца плавления считали такое значение температуры, при котором образец принимал форму капли.

В качестве примера на рис. 3 показана динамика плавления образца флюса АН-15. Полученные экспериментальные данные по температурам плавления флюсов приведены в табл. 2.

Определение температур начала и конца плавления флюсов АН-14 и АН-15 осуществляли экспериментально двумя методами: визуально-политермическим и оптическим.

По первому методу измельченный флюс помещали в тигель из нитрида бора и нагревали в печи сопротивления с небольшой скоростью (0,15-0,30°C/с). Состояние шлака в тигле оценивали путем зондирования вольфрамовым прутком диаметром 1 мм. Температурой начала плавления шлака считали момент налипания шлака на пруток, температурой конца плавления – об-

разование однородной вязкой массы. В табл. 3 приведены результаты определений температуры плавления флюсов двумя вышеизложенными методами.

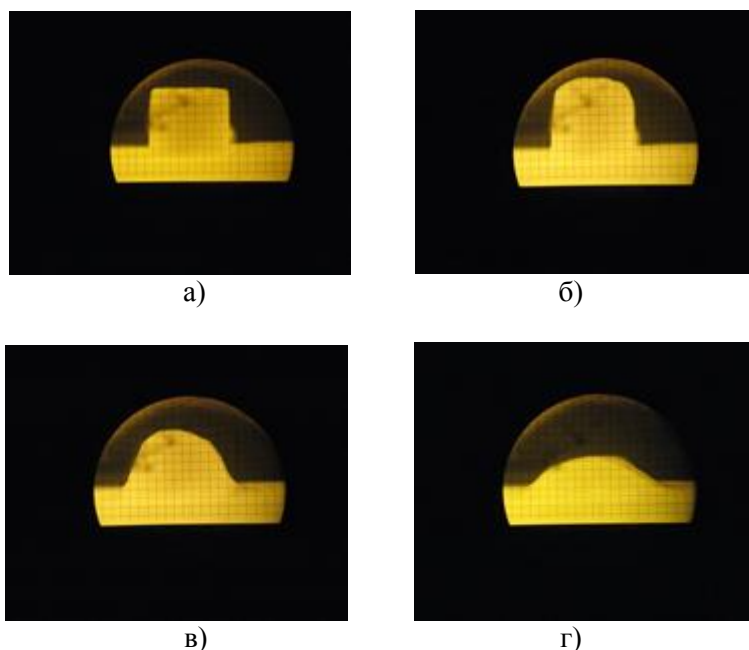


Рис. 3 – Динамика плавления образца флюса АН-15 при температуре: а – 800°С; б – 874°С (начало оседания); в – 945°С (начало плавления); г – 1134°С (конец плавления)

Таблица 2

Экспериментальные значения температуры плавления флюсов, полученные на установке МНО-2

Марка флюса	Температура плавления, °С		
	начало	конец	интервал
АН-14	1040	1160	120
АН-15	945	1135	190
АН-15М	1015	1240	225
АНФ-25	1000	1145	145
АНФ-6	955	1115	160

Таблица 3

Температура плавления флюсов, полученная контактным и оптическим методами

Марка флюса	Температура плавления, °С					
	Контактный метод			Оптический метод		
	начало	конец	интервал	начало	конец	интервал
АН-14	1080	1205	125	1040	1160	120
АН-15	1200	1280	80	945	1135	190

Полученные данные указывают на то, что температура плавления флюсов, определенная при нагреве большой массы шлака в печи, оказывается завышенной. Более надежными следует считать результаты определения температуры плавления флюсов оптическим методом с использованием микроскопа МНО-2.

Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с данными работы [3], где приводятся результаты определения температуры плавления флюсов с химическим составом близким к исследуемому. В то же время эти данные показывают расхождения с результатами работы [2], что, по-видимому, является следствием применения различных методик исследования.

Результаты выполненных исследований позволяют считать, что наиболее благоприятными с точки зрения химсостава, температуры и температурного интервала плавления являются флюсы АН-14, АН-15, АН-15М (эти флюсы содержат CaF_2 в умеренном количестве).

Выводы

1. По сравнению с визуально-политермическим методом оптический метод определения интервалов температур плавления шлаков в случае проведения градуировки установки является более надежным и может быть рекомендован для широкого использования в лабораторной и производственной практике.
2. Оптическим методом с применением высокотемпературного микроскопа МНО-2 установлены температурные интервалы плавления флюсов, применяемых в специальной электрометаллургии, что позволило рекомендовать к использованию в производстве малофтористые флюсы АН-14, АН-15 и АН-15М.

Список использованных источников:

1. Латаш Ю.В. Электрошлаковый переплав / Ю.В. Латаш, Б.И. Медовар. – М. : Metallurgia, 1970. – 240 с.
2. Новые флюсы АНФ-28, АНФ-32 и АНФ-32 для ЭШП в подвижных кристаллизаторах / В.Л. Артамонов [и др.] // Специальная электрометаллургия : Сб. науч. тр. / ИЭС им. Е.О. Патона. – К.-М., 1976. – Вып. 30. – С. 33-38.
3. Исследование физико-химических свойств флюсов системы $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, применяемых при ЭШО и ЭШР / Ю.В. Латаш [и др.] // Специальная электрометаллургия : Сб. науч. тр. / ИЭС им. Е.О. Патона. – К.-М., 1977. – Вып. 34 – С. 51-55.
4. Тепловые процессы при электрошлаковом обогреве твердой заготовки / В.Ф. Тарасевич [и др.] // Специальная электрометаллургия : Сб. науч. тр. / ИЭС им. Е.О. Патона. – К., 1981. – Вып. 46 – С. 25-32.
5. Латаш Ю.В. Современные способы производства слитков особо высокого качества / Ю.В. Латаш, В.Н. Матях. – К. : Наукова думка, 1987. – 336 с.
6. Подгаецкий В.В. Современное состояние разработки и исследования сварочных флюсов / В.В. Подгаецкий // Автоматическая сварка. – 1970. – № 5 – С. 13-17.
7. Макуров С.Л. Особенности кристаллизации и качество двухслойного горизонтального слитка для производства биметаллического листа / С.Л. Макуров, Е.А. Казачков, Т.Г. Логутова // Вісник Приазовського державного технічного університету: Зб. наук. пр. / ПДТУ. – Маріуполь, 2001. – Вип. 11. – С. 62-66.

References:

1. Latash Yu.V., Medovar B.I. *Elektroshlakovyi pereplav* [Electroslag remelting]. Moscow, Metallurgy Publ., 1970. 240 p. (Rus.)
2. Artamonov V.L., Medovar B.I., Likhacheva T.N., Zhdanovskii A.A. *Novye fliusy ANF-28, ANF-32 i ANF-32 dlia EShP v podvizhnykh kristallizatorakh* [New fluxes of ANF-28, ANF-32 and ANF-32 for EShP in mobile crystallizers]. *Spetsial'naia elektrometallurgiiia – Special electrometallurgy*, 1976, no. 30, pp. 33-38. (Rus.)
3. Latash Yu.V., Zhdanovskii A.A., Fetisov T.Ya. *Issledovanie fiziko-khimicheskikh svoistv fliusov sistemy $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, primeniaemykh pri EShO i EShR* [Investigation of the physico-chemical properties of fluxes of the $\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system used in EShO and EShR]. *Spetsial'naia elektrometallurgiiia – Special electrometallurgy*, 1977, no. 34, pp. 51-55. (Rus.)
4. Tarasevich V.F., Mosendz N.A. *Teplovyie protsessy pri elektroshlakovom obogreve tverdoi zagotovki* [Thermal processes in electroslag heating of a solid billet]. *Spetsial'naia elektrometallurgiiia – Special electrometallurgy*, 1981, no. 46, pp. 25-32. (Rus.)
5. Latash Yu.V., Matyah V.N. *Sovremennye sposoby proizvodstva slitkov osobo vysokogo kachestva* [Modern methods of producing very high quality ingots]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1987. 336 p. (Rus.)
6. Podgaecyki V.V. *Sovremennoe sostoianie razrabotki i issledovaniia svarochnykh fliusov* [Current state of development and research of welding fluxes]. *Avtomaticheskaiia svarka – Automatic Weld-*

- ing*, 1970, no. 5, pp. 13-17. (Rus.)
7. Makurov S.L., Kazachkov E.A., Logutova T.G. Osobennosti kristallizatsii i kachestvo dvukhsloinogo gorizontal'nogo slitka dlia proizvodstva bimetallicheskogo lista [Features of crystallization and quality of double-layer horizontal ingot for bimetallic sheet production]. *Visnik Priazovs'kogo derzhavnogo tehnicnogo universitetu – Reporter of the Priazovskyi State Technical University*, vol. 11, 2001, pp. 62-66. (Rus.)

Рецензент: В.А. Маслов
д-р техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 11.04.2019