



Electric schemes of replacement of slag bath at electroslag process with application of solid and ring electrodes are viewed. Flux for production of bimetal castings out of cast-iron – tin bronze has been developed.

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. А. ЗЕМЦОВ, Д. А. МЕШКОВ, И. О. САЗОНЕНКО,
ИТМ НАН Беларуси

УДК 621.74.047

ФЛЮС ДЛЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОЙ НАПЛАВКИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧЕРВЯЧНЫХ КОЛЕС

Электрошлаковый переплав принадлежит к числу активных металлургических процессов. Его эффективность наряду с более благоприятными условиями формирования и структурообразования слитка обусловлена рафинированием переплавляемого металла благодаря его химическому взаимодействию со шлаковым расплавом. При электрошлаковом переплаве флюс служит не только основным средством рафинирования переплавляемого металла от газов, неметаллических включений и вредных примесей, но и средой, в которой выделяется необходимое для осуществления переплава тепло. Кроме того, он выполняет ряд вспомогательных функций. Эти функции рафинировочного флюса определяют и предъявляемые к нему требования [1].

- Флюс должен обеспечивать легкое возбуждение процесса переплава и высокую стабильность энергетических режимов при его проведении.

- Температура плавления рафинировочного флюса должна быть на 50–100 °С ниже температуры плавления переплавляемого металла.

- Флюс должен обладать достаточно большим электросопротивлением, чтобы обеспечить высокую скорость наплавки слитков и экономичность процесса ЭШП. Оптимальной электропроводностью электрошлаковых флюсов в интервале рабочих температур является $3,0 \pm 0,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$.

- Расплавленный флюс должен обладать гомогенным строением.

- Компоненты флюса должны иметь высокую термодинамическую стабильность в интервале рабочих температур электрошлакового процесса.

На практике все эти требования зачастую вступают в противоречие и создание флюсов, полностью им удовлетворяющих, практически невозможно. В каждом конкретном случае необходимо идти на компромисс, выбирая какое-то

оптимальное решение, в наибольшей степени удовлетворяющее всему комплексу требований. Изменяя число и соотношение компонентов флюсов, можно в широких пределах изменять температуру их плавления, стабильность энергетического режима, электропроводность, вязкость, поверхностное натяжение, рафинирующую способность и другие параметры, определяющие эффективность процесса электрошлакового переплава.

По своему составу применяемые при ЭШП рафинировочные флюсы можно подразделить на солевые, т.е. состоящие только из фтористых либо хлористых соединений, оксидно-солевые и оксидные. Наименьшую температуру плавления имеют солевые флюсы. Наибольшую – оксидные. Оксидно-солевые флюсы занимают промежуточное положение.

При электрошлаковом переплаве меди и медных сплавов и их наплавке на стальную основу (по схеме с не расходуемым электродом) используются соляные и оксидно-солевые флюсы [2]. В ИТМ НАН Беларуси проводили работы по разработке процесса получения биметаллических червячных колес методом электрошлакового переплава по схеме с расходуемым трубчатым электродом из оловянной бронзы [3]. Попытка применения рекомендованного в литературе флюса АНМ-10 для осуществления процесса электрошлаковой наплавки плавящимся бронзовым электродом не обеспечила получения удовлетворительных результатов. Применение флюса АНМ-10 и других флюсов (АНМ-12, АНМ-1, АНМ-3, АНФ-5) приводит к нестабильности протекания процесса электрошлаковой наплавки по схеме с кольцевым расходуемым электродом, вызванной как использованием данной схемы, так и высокой электропроводностью флюсов.

Упрощенно эквивалентную электрическую схему шлаковой ванны можно представить в виде двух электрических сопротивлений [4]. На рис. 1

показана электрическая схема замещения шлаковой ванны, условно разделенной на два сопротивления:

вертикальное

$$R_1 = \frac{\rho l}{A} \quad (1)$$

и горизонтальное

$$R_2 = \frac{\rho l}{\left(\frac{C_1 + C_2}{2}\right) J}, \quad (2)$$

где R_1 – сопротивление системы по вертикали, Ом; R_2 – сопротивление системы по горизонтали, Ом; ρ – удельное сопротивление шлака, Ом/см; l – промежуток между отливкой и электродом, см; A – площадь поперечного сечения слитка, см²; C_1 и C_2 – соответственно длина окружности электрода и кристаллизатора, см; J – глубина погружения электрода в шлак, см.

Приведенная схема замещения характерна для электрошлакового переплава сплошных слитков.

Рассмотрим теперь значение сопротивления, которое будет иметь шлаковая ванна в случае наплавки кольцевого слитка при параметрах площади сечения кольцевого слитка и площади сечения трубчатого сплавляемого электрода, соответственно равных площадям сечения сплошного слитка и сплошного расходуемого электрода. На рис. 2 показана эквивалентная электрическая схема, характерная для случая электрошлаковой наплавки бронзового обода червячного колеса.

В этом случае вертикальное сопротивление запишем в виде

$$R_{1к} = \frac{\rho l_k}{A}, \quad (3)$$

а горизонтальное

$$R_{2к} = \frac{\rho l_k}{\left(\frac{C_{1к} + C_{2к}}{2}\right) J_k}, \quad (4)$$

где $R_{1к}$ и $R_{2к}$ – соответственно сопротивление системы по вертикали и горизонтали, Ом; ρ – удельное сопротивление шлака, Ом/см; l_k – промежуток между отливкой и электродом, см; A_k – площадь поперечного сечения слитка, см²; $C_{1к}$ – суммарная длина внутренней и наружной окружностей кольцевого электрода, см; $C_{2к}$ – суммарная длина окружностей основы и кристаллизатора, см; J_k – глубина погружения электрода в шлак, см.

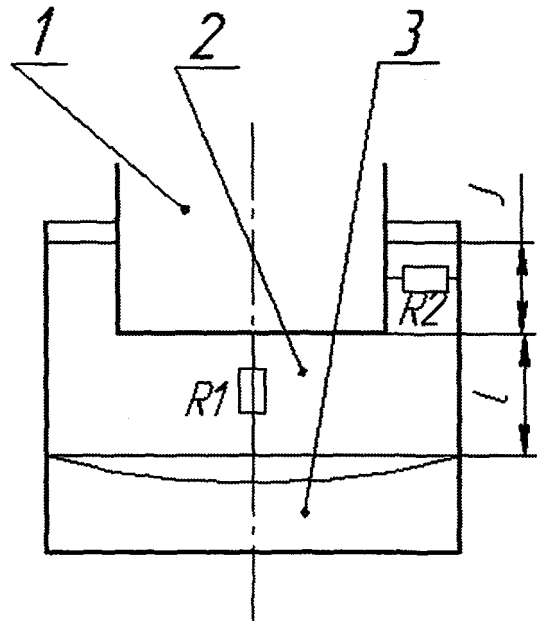


Рис. 1. Электрическая схема замещения шлаковой ванны: 1 – электрод; 2 – шлак; 3 – слиток

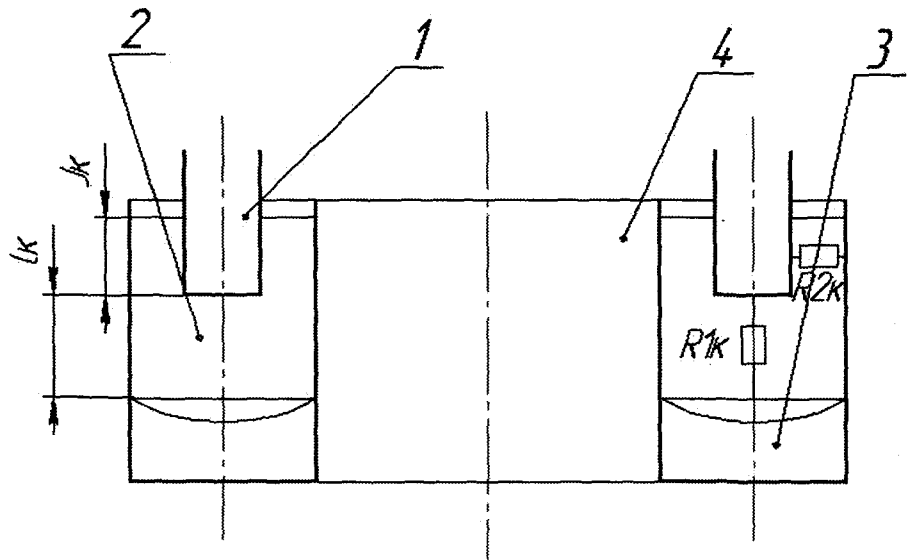


Рис. 2. Электрическая схема замещения кольцевой шлаковой ванны: 1 – электрод; 2 – шлак; 3 – слиток; 4 – чугунная основа

При условии равенства площадей поперечного сечения сплошного и кольцевого слитка и одинаковой глубине погружения расходуемого электрода в обоих случаях их вертикальные сопротивления будут равны между собой: $R_1 = R_2$ при $l = l_k$ и $A = A_k$, а горизонтальные сопротивления не равны $R_2 > R_{2к}$, так как $C_{1к} > C_1$ и $C_{2к} > C_2$.

При этом разница в значениях горизонтальных сопротивлений для приведенных схем наплавки слитков может быть значительна. Приведем пример: производилась наплавка бронзового венца на чугунную основу. Наружный диаметр чугунной основы составлял 220 мм, внутренний диаметр кристаллизатора – 274 мм, наружный диаметр расходуемого электрода – 260 мм, внут-

ренный его диаметр – 230 мм, площадь поперечного сечения бронзового венца – 209,4 см², площадь поперечного сечения расходоуемого электрода – 115,4 см², высота шлаковой ванны – 55 мм, глубина погружения электрода в шлак – 15 мм, удельное сопротивление шлака – $3,0 \pm 0,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$. Вертикальное сопротивление в данном случае составит величину $R_{1к} = 0,057 \text{ Ом}$, горизонтальное $R_{2к} = 0,052 \text{ Ом}$, суммарное сопротивление шлаковой ванны $R_{\Sigma к} = 0,027 \text{ Ом}$.

Для наплавки сплошного круглого слитка с таким же значением площади поперечного сечения слитка и расходоуемого электрода имеем: внутренний диаметр кристаллизатора – 163 мм, наружный диаметр расходоуемого электрода – 121 мм, высота шлаковой ванны – 50 мм, глубина погружения электрода в шлак – 15 мм, удельное сопротивление шлака – $3,0 \pm 0,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$. Вертикальное сопротивление в данном случае составит величину $R_1 = 0,057 \text{ Ом}$, горизонтальное $R_2 = 0,179 \text{ Ом}$, суммарное сопротивление шлаковой ванны $R_{\Sigma} = 0,043 \text{ Ом}$.

В процессах электрошлакового переплава на небольших установках величину мощности регулируют за счет изменения значения тока при неизменном напряжении источника питания. Значения тока в таком процессе определяются глубиной погружения электрода в жидкий шлак. По многим причинам невозможно точно поддерживать строго заданную глубину погружения электрода. Ее можно удержать только в некотором диапазоне величин погружения ΔJ . В случае приведенного выше примера для кольцевого слитка при диапазоне ΔJ , равном 15 мм (от касания поверхности шлака электродом и до его погружения в шлак на 15 мм), значения мощности, соответствующие этим крайним положениям электрода, будут различаться в 2 раза. В случае наплавки сплошного слитка значения мощности будут различаться в 1,3 раза при том же диапазоне ΔJ , равном 15 мм. Таким образом, в процессе наплавки кольцевого слитка поддерживать заданное значение мощности значительно сложнее, чем в случае наплавки сплошного слитка.

На стабильность протекания процесса электрошлакового переплава существенное влияние оказывает и удельное сопротивление флюса. При низких значениях удельного сопротивления глубина погружения электрода для достижения необходимого режима мощности незначительна. В некоторый момент может происходить отрыв электрода от поверхности шлаковой ванны. Значение тока в момент отрыва резко падает, а последующее увеличение глубины погружения электрода обычно приводит к резкому возрастанию тока. В результате этого процесс переходит в автоколебательный режим с большой амплитудой по току и практически не поддается регулировке. Существенно более низкое удельное сопро-

тивление соляных флюсов в сумме с более низким суммарным сопротивлением шлаковой ванны при наплавке трубчатым электродом привело к тому, что флюсы, успешно применяющиеся при электрошлаковом переплаве меди и медных сплавов в сплошные слитки, оказались не пригодны для наплавки кольцевых. Учитывая то, что схему наплавки бронзового обода трубчатым электродом невозможно приемлемым образом изменить для снижения суммарного сопротивления шлаковой ванны, единственным решением, обеспечивающим стабильное протекание процесса, является увеличение удельного сопротивления шлака.

Обзор литературных источников показал, что основой для шлаков с повышенным удельным сопротивлением может стать система силикат натрия–фторид или хлорид натрия. Несмотря на то что удельная электропроводность расплавов NaCl и NaF выше, чем силикатных расплавов, добавление первых порций солевого компонента приводит к ее резкому снижению [5]. Характерно, что снижение электропроводности тем существеннее, чем больше содержание Na₂O в составе силиката. Одновременное падение электропроводности и энергии активации однозначно свидетельствует о том, что при добавлении к силикатному расплаву первых порций (5–10 мол.%) галогенида натрия происходит уменьшение числа носителей заряда в единице объема расплава.

В расплаве Na₂O–SiO₂–NaCl концентрация катионов Na⁺ при добавлении NaCl падает в связи с увеличением удельного объема расплава. В расплавах Na₂O–SiO₂–NaF удельный объем с ростом содержания NaF возрастает значительно меньше, чем в случае с NaCl. Кроме того, в качестве носителей заряда в расплавах могут выступать анионы Cl⁻ и F⁻, следовательно, несмотря на изменение удельного объема, формальное число носителей тока при замене силиката на NaCl или NaF должно возрастать. Добавление к силикатному расплаву NaCl приводит к снижению концентрации катионов Na⁺. Однако этого недостаточно для того, чтобы обеспечить наблюдаемое уменьшение электропроводности. При содержании NaCl порядка 1 мол.% электропроводность расплава $0,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,5\text{SiO}_2$ падает на 13%, а в расплаве $0,6\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,4\text{SiO}_2$ – на 25–30%. Такое снижение электропроводности может быть обеспечено только при условии, что весь хлорид натрия исключен из процесса переноса тока.

Существует несколько причин уменьшения числа носителей заряда в исследованных расплавах:

- образование устойчивых микронеоднородностей;
- снижение степени диссоциации силикатных полимерных комплексов вследствие относительного увеличения концентрации катионов натрия при добавлении к силикату галогенида натрия;

• повышение степени комплексообразования ионов по сравнению с чистым галогенидом.

Устойчивость микрообластей может определяться энергией межфазного взаимодействия, препятствующей полному диспергированию солевого компонента в силикатном расплаве. По такому механизму происходит снижение электропроводности в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$.

Снижение электропроводности силикатно-фторидных расплавов имеет иную природу. Эти расплавы менее склонны к расслаиванию и по крайней мере в интервале 0–20 мол.% неоднородного строения не имеют. Снижение электропроводности расплавов с NaF обусловлено образованием устойчивых комплексов Na_2F^+ [6] и связанным с этим уменьшением числа носителей заряда. Расчеты показывают, что снижение электропроводности при добавлении к силикатному расплаву фторида натрия (0–10 мол.%) согласуется с предположением о переносе заряда в них только катионами Na^+ , входящими в состав силикатного компонента.

Различие в механизмах снижения электропроводности в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ и существенные различия в физических свойствах между NaCl и NaF предопределили выбор в пользу силикатного расплава с NaF . Во-первых, NaF с силикатом натрия в расплавленном состоянии не расслаивается, расплав имеет гомогенную структуру. Во-вторых, NaF имеет более высокую температуру кипения и соответственно меньшую упругость паров, т.е. он термодинамически более стабилен, чем NaCl .

Один из недостатков флюсов, содержащих фториды, – выделение летучих соединений фтора в атмосферу [7]. Компромиссным решением данной проблемы является снижение содержания фторидов во флюсах за счет его разбавления другими компонентами, входящими в состав флюса. По нашему опыту таким компонентом может служить хлористый барий, который широко применяется в соляных ваннах для термической обработки сталей [8]. Другим не менее важным компонентом флюса является борный ангидрид, который в расплавленном состоянии практически не проводит тока. Имея температуру плавления, примерно равную 577 °С, он совместно с силикатом натрия образует боратные стекла, которые

остаются жидкими при невысоких температурах, обеспечивая тем самым отсутствие прослоек флюса между чугуновой основой и бронзовым наплавленным слоем.

Выводы

1. При электрошлаковой наплавке кольцевого слитка поддерживать электрический режим на постоянном уровне сложнее, чем для случая наплавки сплошного слитка с соизмеримыми площадями сечения отливок и расходуемых электродов.

2. Наиболее приемлемыми флюсами для электрошлаковой наплавки оловянной бронзы являются оксидно-солевые флюсы на основе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$, обладающие более низкими значениями электропроводности и не расслаивающиеся в широком интервале концентраций компонентов.

3. Для снижения вредных выбросов, связанных с использованием фторидных соединений, предпочтительно использовать в составе флюса хлористый барий, добавка которого снижает общую концентрацию фтористых соединений в шлаке.

4. Существенное снижение температуры плавления шлака обеспечивается применением в составе флюса борного ангидрида, образующего с силикатом натрия легкоплавкие боратные стекла.

Литература

1. Анфилогов В.Н., Быков В.Н., Осипов А.А. Силикатные расплавы. М.: Наука, 2005. С. 265–270.
2. Смольников Е.А. Термическая и химико-термическая обработка инструментов в соляных ваннах. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1989. С. 47–52.
3. Электрошлаковая сварка и наплавка / Под ред. Б.Е. Патона. М.: Машиностроение, 1980. С. 384–394.
4. Молдавский О.Д. Электрошлаковый переплав тяжелых цветных металлов. М.: Metallurgy, 1980. С. 50–79.
5. Электрошлаковый переплав: материалы Междунар. конф. по технологии электрошлакового переплава / Под ред. Б.И. Медоварова. Киев: Наукова думка, 1974. Вып. 2. С. 19–47.
6. Исследования и разработки в области машиностроения, энергетики и управления: материалы VI Междунар. межвуз. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов. Гомель 4–5 мая 2006 г. Гомель: ГГТУ им. П.О.Сухого, 2006. С. 81–83.
7. Антипин Л.Н. Комплексообразование в бинарных расплавленных соединениях // Успехи химии. 1956. Т. 25. № 5. С. 632–642.
8. Кукуй Д.М., Клещенак Г.И., Тарновская О.Г., Клещенак Е.Г. Пути повышения экологической безопасности электрошлаковых технологий при изготовлении отливок из черных и цветных металлов // Литье и металлургия. 2005. № 2. С. 104–106.