

02.00.04  
А 674

ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
имени ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

На правах рукописи

АНИСИМОВ ВАЛЕРИЙ ИВАНОВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
БЕСФТОРИДНЫХ И МАЛОФТОРИДНЫХ ФЛЮСОВ  
ДЛЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

Специальность 02.00.04 - физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Челябинск 1990



Работа выполнена на кафедре общей химии Владимирского политехнического института.

Научный руководитель - доктор химических наук, профессор  
А.И.Манаков

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
И.А.Новохатский,  
кандидат технических наук, доцент  
Ю.Г.Измайлов

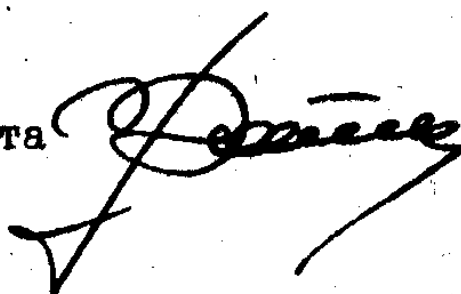
Ведущая организация - Институт металлургии УрО АН СССР  
(г.Свердловск).

Защита диссертации состоится "21" ноября 1990 г.  
в 15 ч на заседании специализированного совета Д 053.13.03  
при Челябинском политехническом институте имени Ленинского  
комсомола по адресу: 454080 г.Челябинск, пр. им. Ленина, 76.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЧПИ.

Автореферат разослан "20" октября 1990 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета  
доктор технических наук



В.С.Зотов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Применение методов специальной электрометаллургии позволяет получать металлы и сплавы высокого качества. В настоящее время одним из наиболее распространенных способов получения качественного металла является электрошлаковый переплав. При этом технологические параметры процесса, изменение химического состава и физико-механические свойства переплавляемого металла зависят от состава и свойств флюса. Исследования физико-химических свойств флюсов для ЭШП проводились многими учеными нашей страны и за рубежом. Большой вклад в изучение структуры и свойств шлаков внесла уральская школа физикохимиков-металлургов (О.А.Есин, Н.А.Ватолин, Б.М.Лепинских, Г.П.Вяткин и другие).

Однако до сих пор существует ряд проблем при выборе оптимальных составов флюсов для ЭШП. Одна из важнейших задач — создание малофторидных и бесфторидных флюсов, что будет способствовать оздоровлению экологической обстановки в мире, улучшению условий труда, сокращению потребления дефицитного плавикового шпата, закупаемого за рубежом.

Эффективность флюсов определяется не только его рафинирующими свойствами, но и возможностью осуществлять модифицирование и легирование металла во время переплава, способствовать достижению однородности отливки по активным легирующим компонентам (титан, хром, бор, алюминий). Решение этой задачи связано с синтезом многокомпонентных флюсов, включающих оксиды перечисленных элементов.

Изучение физико-химических свойств многокомпонентных оксидных и оксидно-фторидных систем позволяет расширить область практического применения флюсов при ЭШП высоколегированных сталей и сплавов. Отсутствие законченной общей теории жидкого состояния вместе с отмеченными выше проблемами обуславливает актуальность и важность экспериментальных исследований.

Цель и задачи работы. Целью данной работы является разработка малофторидных и бесфторидных флюсов для электрошлаковых процессов, изучение их физико-химических свойств и применение их в промышленных условиях. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- исследованы физико-химические свойства и структура оксидных и оксидно-фторидных флюсов на основе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавками  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  и бурь;

- применены математические методы обработки экспериментальных данных включая расчеты на ЭВМ оптимальных составов с заранее заданными свойствами;

- проведено промышленное испытание флюсов и их внедрение.

Научная новизна состоит в следующем:

- впервые получены экспериментальные данные по физико-химическим свойствам свыше 50 составов многокомпонентных оксидных и оксидно-фторидных флюсов;

- впервые получены участки диаграмм состояния систем  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ;

- на основе матриц планирования составлены уравнения регрессии для температур плавления, электропроводности, вязкости и плотности в зависимости от состава флюса;

- при заданных значениях температур начала кристаллизации, электропроводности и вязкости для данной рабочей температуры с помощью ЭВМ СМ-1420 впервые решены системы нелинейных уравнений и определены оптимальные составы флюсов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Влияние оксидов магния, титана, натрия, бора и фторида кальция на физико-химические свойства и структуру систем на основе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

2. Возможность получения составов флюсов с заранее заданными физико-химическими свойствами.

3. Применение ЭВМ для поиска оптимальных составов при заданных технологических параметрах флюсов.

4. Получение качественных сталей и сплавов при ЭШП под изученными шлаками.

Практическая значимость работы.

На заводе "Энергомаш" (г. Чехов) разработана технология получения слитков из жаропрочных сплавов и сталей методом ЭШП под исследованными составами флюсов. Химический состав полученного металла и его физико-механические свойства после переплава соответствуют техническим условиям и ГОСТам. При этом газовыделение фторидов значительно меньше, чем при ЭШП под стандартными флюсами, что способствует улучшению условий труда. Внедрение рекомендованных составов дало экономический эффект 30 тыс. руб.

Апробация работы. Результаты докладывались автором на Всесоюзном научно-техническом семинаре (Пенза, 1985 г.); на IV Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии (Пермь, 1985 г.); на VI Всесоюзной научной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали (Челябинск, 1987 г.); на IX Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (Свердловск, 1987 г.); на V Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии (Свердловск, 1989); на XX Всесоюзном семинаре (Ижевск, 1989 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 9 печатных работах.

Объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и приложения общим объемом 180 страниц, содержит в том числе 39 иллюстраций, 34 таблиц и список литературы из 133 наименований.

#### Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, ее связь с проблемами, представляющими научный и практический интерес, сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Представлены цель исследования и вытекающие из нее задачи.

#### ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В анализе литературы по теме диссертации приводится краткая история проблемы, рассматривается влияние отдельных компонентов на физико-химические свойства и структуру оксидно-фторидных и оксидных флюсов, ставятся задачи исследований. Обобщены литературные данные по флюсам, используемым в СССР и за рубежом для электрошлакового переплава различных сталей и сплавов. Дан анализ компонентов, выбранных в качестве основы флюса и наполнителей, а также их влияния на рафинирующую и модифицирующую способность при переплаве. Приведен обзор литературных данных по экспериментальным исследованиям влияния оксидов магния, натрия, бора, титана на температуру плавления, летучесть, электропроводность, вязкость, плотность и молярный объем, а также структуру флюсов на основе оксидов кальция и алюминия, фторида кальция. На основании исследований, выполненных многими экспериментаторами, определены наиболее эффективные концентрационные пределы указанных оксидов при составлении многокомпонентных систем. Сделан вы-

вод о том, что в настоящее время незначительное число работ посвящено исследованию сложных 5-6-компонентных оксидных и оксидно-фторидных систем. Поставленные задачи должны решаться с применением метода математического планирования эксперимента и расчетов на ЭВМ.

### МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для приготовления шихты использовали сырьевые материалы марок "ч" и "чда". Оксид кальция и буру прокаливали при температуре 1273 К для удаления влаги. Синтез флюсов проводили в корундовых тиглях в печи сопротивления с карбидкремниевыми нагревателями при температуре 1753-1773 К. Химический анализ полученных флюсов проводился спектральным методом. Некоторые составы изученных систем в виде матрицы планирования приведены в табл. I.

Т а б л и ц а I

Матрица планирования оксидно-фторидных и оксидных систем

Факторы	Содержание компонентов, масс.%					
	Оксидно-фторидная система (флюсы 0-16)					
Основной уровень	20	20	5	5	10	40
Интервалы варьирования	отношение 0,8+1,2		2	2	4	10
Максимальная концентрация компонентов	29,45	32,22	7	7	14	50
Минимальная концентрация компонентов	9,78	11,82	3	3	6	30
	Оксидная система (флюсы 00,17-32)					
Основной уровень	38	38	8	6	10	-
Интервалы варьирования	отношение 0,8+1,2		2	2	4	-
Максимальная концентрация компонентов	45,82	46,67	10	8	14	-
Минимальная концентрация компонентов	30,22	30,91	6	4	6	-

Температуру начала кристаллизации определяли методом дифференциально-термического анализа. Регистрацию термических эффектов осуществляли на установке, в состав которой входили: фотокомпенсационный усилитель Ф-II6/I, магазин сопротивлений Р-33, автоматический потенциометр КСП-4, высокотемпературная печь. Установка была отградуирована по реперным точкам с использованием  $NaCl$ ,  $K_2SO_4$ , серебра и никеля.

Легучесть оксидно-фторидной системы в процессе нагрева и возникающие при этом термические эффекты изучались на дериватографе системы F. PAULIK, J. PAULIK, L. EROEY. Нагрев производился с постоянной скоростью  $7,5^{\circ} C/мин$ .

Изменения высокотемпературной электропроводности и вязкости выполняли по стандартным методикам. При изменении вязкости использовался автогенератор, разработанный в институте металлургии УрО АН СССР.

Плотность синтезированных шлаков определяли пикнометрическим методом. В качестве рабочей жидкости использовали толуол марки "чда" ГОСТ 5789-68.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН-3,0 с использованием  $K\alpha$  излучения медного анода.  $K\beta$  излучение поглощалось никелевым фильтром.

Инфракрасные спектры пропускания сняты на спектрометрах ИКС-22 в области  $5000 - 650 \text{ см}^{-1}$  и на UR-20 в области  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ .

Для обработки экспериментальных данных применялись электронно-вычислительные машины "Искра-1256", "ДВК", "СМ-1420". В качестве рабочего языка в программах использовался бейсик. Обработка результатов для построения зависимостей в полупологарифмических координатах велась методом наименьших квадратов по стандартной программе. Расчет коэффициентов уравнений регрессии по матрицам планирования выполнялся по специально разработанной программе. При решении системы уравнений применялась программа для нахождения оптимальных значений методом случайного поиска, одним из методов линейного программирования.

Электрошлаковый переплав сталей и сплавов проводился на установках Р-951 и У-552К. Применялся жидкий и твердый старт. Наплавление флюса производили на флюсоплавильном агрегате У-560. Рабочие режимы переплава изменялись в зависимости от состава флюса. Для формирования отливки использовали медные водоохлаждаемые кристаллизаторы диаметром 100 и 250 мм.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ФЛЮСОВ

Методом ДТА определены температуры начала кристаллизации и тепловых эффектов кальциево-алюминатных флюсов с добавками как отдельных оксидов, так и при совместном их введении в шлак (от трех- до шестикомпонентных систем). Поскольку диаграммы состояния систем  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{Tl}_2\text{O}_3$  не изучены, представлялось целесообразным построить участки этих диаграмм в интервале исследованных составов (рис. I).

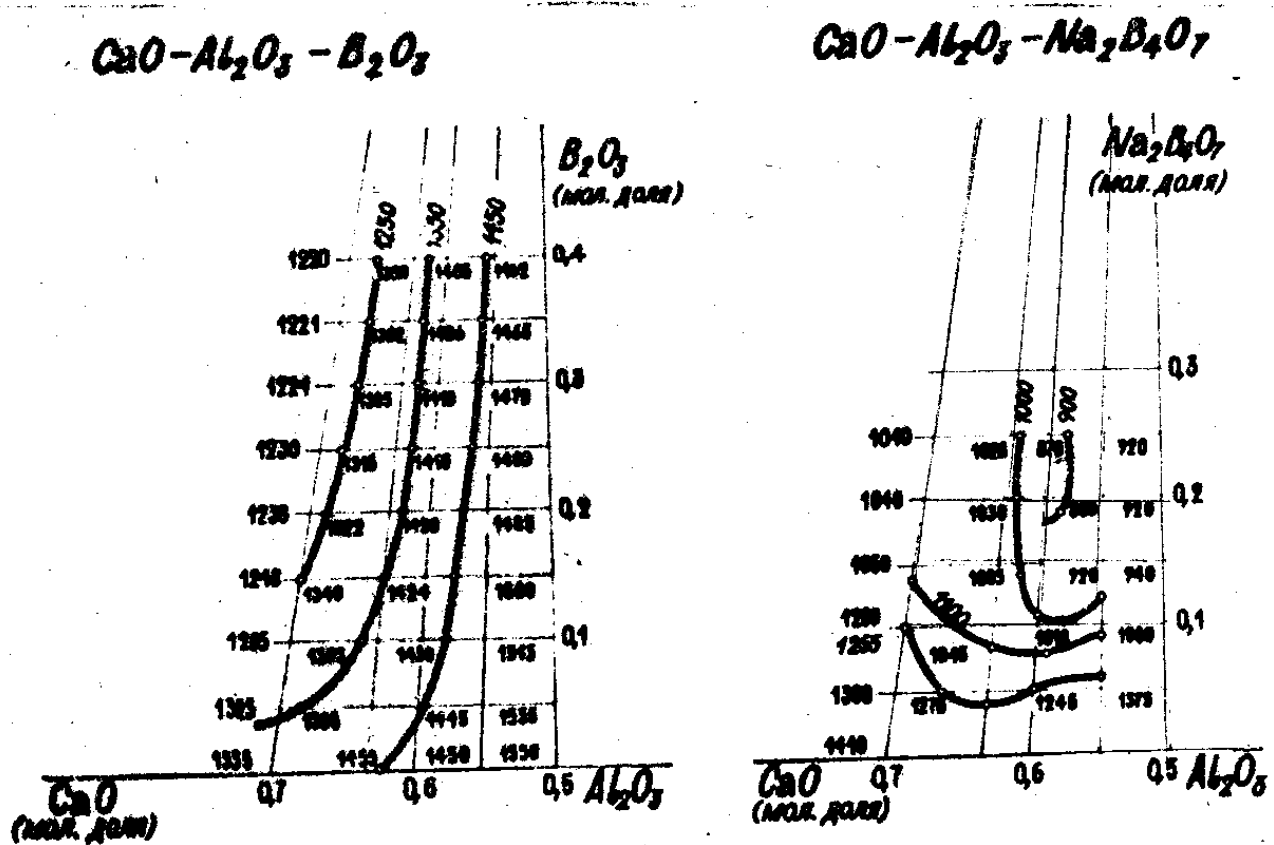


Рис. I. Участки диаграмм плавкости

На рис. 2 представлены данные температур начала кристаллизации систем на основе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ , а также температуры, соответствующие излому прямых на графиках зависимости логарифмов электропроводности и вязкости от обратной температуры (составы соответствуют табл. I: 0 - 16 - оксидно-фторидные, 00, 17-32 - оксидные системы). Температуры ликвидуса для оксидных систем выше, чем для оксидно-фторидных. Увеличение концентрации оксида титана, как правило, приводит к повышению температуры плавления флюсов, а добавки буры и фторида кальция снижают эти температуры. Отмечено, что температуры ликвидуса, определенные разными методами (в том числе по летучести  $\Delta T$ ), совпадают (разброс 5%) для оксидно-фторидной системы, а для оксидной сис-



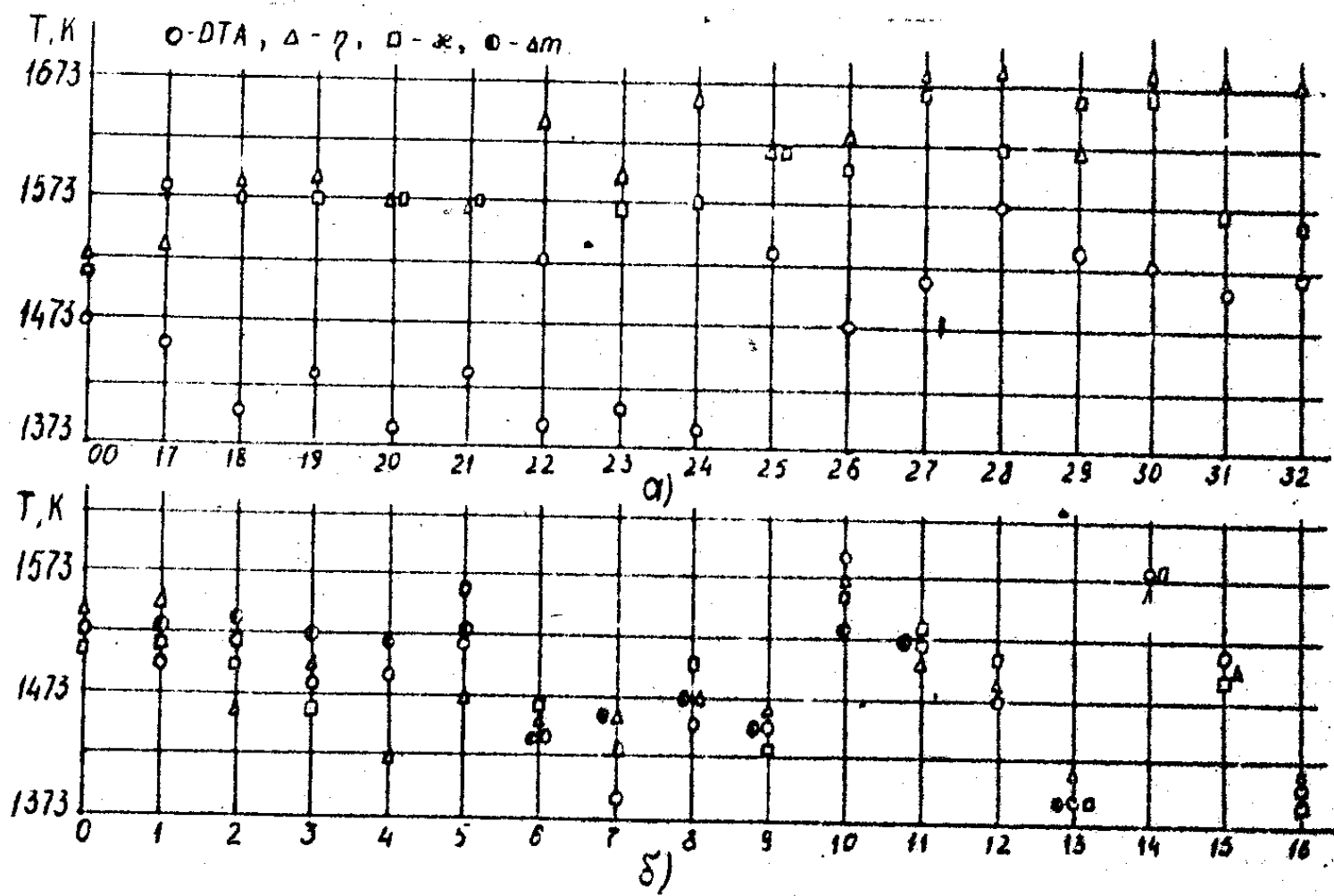


Рис. 2. Температуры плавления оксидных (а) и оксидно-фторидных (б) флюсов

температуры по  $\mathcal{X}$  и  $\eta$  значительно выше, чем по методу ДТА. Можно предположить, что оксидно-фторидные расплавы ведут себя как совершенно ионные растворы, а в оксидных системах проводимость и вязкое течение осложняются наличием ассоциированных ионов и заметной долей электронной составляющей проводимости. В интервале кристаллизации исследованных систем обнаружены тепловые эффекты, которые соответствуют выпадению твердых фаз.

Изучено изменение веса фторидных композиций на дериватографе при нагреве. По полученным данным построены кривые изменения веса в зависимости от температуры. Характер кривых для исследованных составов имеет три ярко выраженных участка: первый - в интервале температур до 1273 К (удаление воды, разложение гидратов, плавление бурн), второй - в интервале 1273-1473 К (твёрдо-жидкая система, интервал плавления) и третий - 1473-1773 К (протекание обменных реакций с образованием соединений  $AlF_3$ ,  $TiF_4$ ,  $BF_3$ ). Наклон кривых на данных участках характеризует скорость протекания реакций в различных составах.

Результат измерений электрической проводимости расплавленных флюсов дает широкий интервал значений электропроводности, например, при 1873 К  $\kappa = 20 \pm 700 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  (рис.3,4). Такое большое отличие проводимости представляет практический интерес для электрошлаковых процессов разного назначения: сварки, переплава, литья. Четко просматривается более высокая электропроводность оксидно-фторидных шлаков в сравнении с оксидными. Трехкомпонентные флюсы характеризуются более низкими значениями электропроводности по отношению к многокомпонентным системам.

Экспериментальные значения вязкости в зависимости от состава изменяются при температуре 1823 К от 0,003 до 0,3 Па·с (рис.3,4). Переход к многокомпонентным флюсам сопровождается понижением вязкости так же, как и переход от оксидных к оксидно-фторидным системам.

Измеренные значения плотности оксидных и оксидно-фторидных систем лежат в пределах  $2,35-2,95 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . В среднем значения плотности оксидно-фторидных систем несколько меньше оксидных. Выявлено, что плотность повышается при увеличении общего количества добавляемых компонентов к основе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ . В оксидных системах плотность выше при соотношении  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , равном 0,8. В оксидно-фторидных системах добавки  $\text{CaF}_2$ , как правило, понижают плотность. Рассчитанные молярные объемы не всегда строго асимптотны значениям плотности. Сравнивая молярные объемы исследуемых шлаков и молярные объемы, рассчитанные по правилу аддитивности по литературным данным, можно отметить, что оксидные составы имеют отрицательные отклонения от аддитивности, а оксидно-фторидные - положительные.

Проведенные структурные исследования флюсов, включая и индивидуальные компоненты, входящие в составы, позволяют предположить цепочечное строение боратных, алюминатных, фторалюминатных группировок в шлаке. По данным рентгенофазового анализа установлено наличие в оксидно-фторидных и оксидных системах оксида магния и фторида кальция, а также кристаллических фаз сложного состава  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $7\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{OF}$ ,  $14\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ .

ИК-спектры поглощения подтверждают существование различных алюминатных структур в шлаках и возможные взаимодействия оксидов и фторида кальция. Кроме того, с помощью ИК-спектроскопии удалось установить наличие двух боратных структур, которые являются рентгеноаморфными.

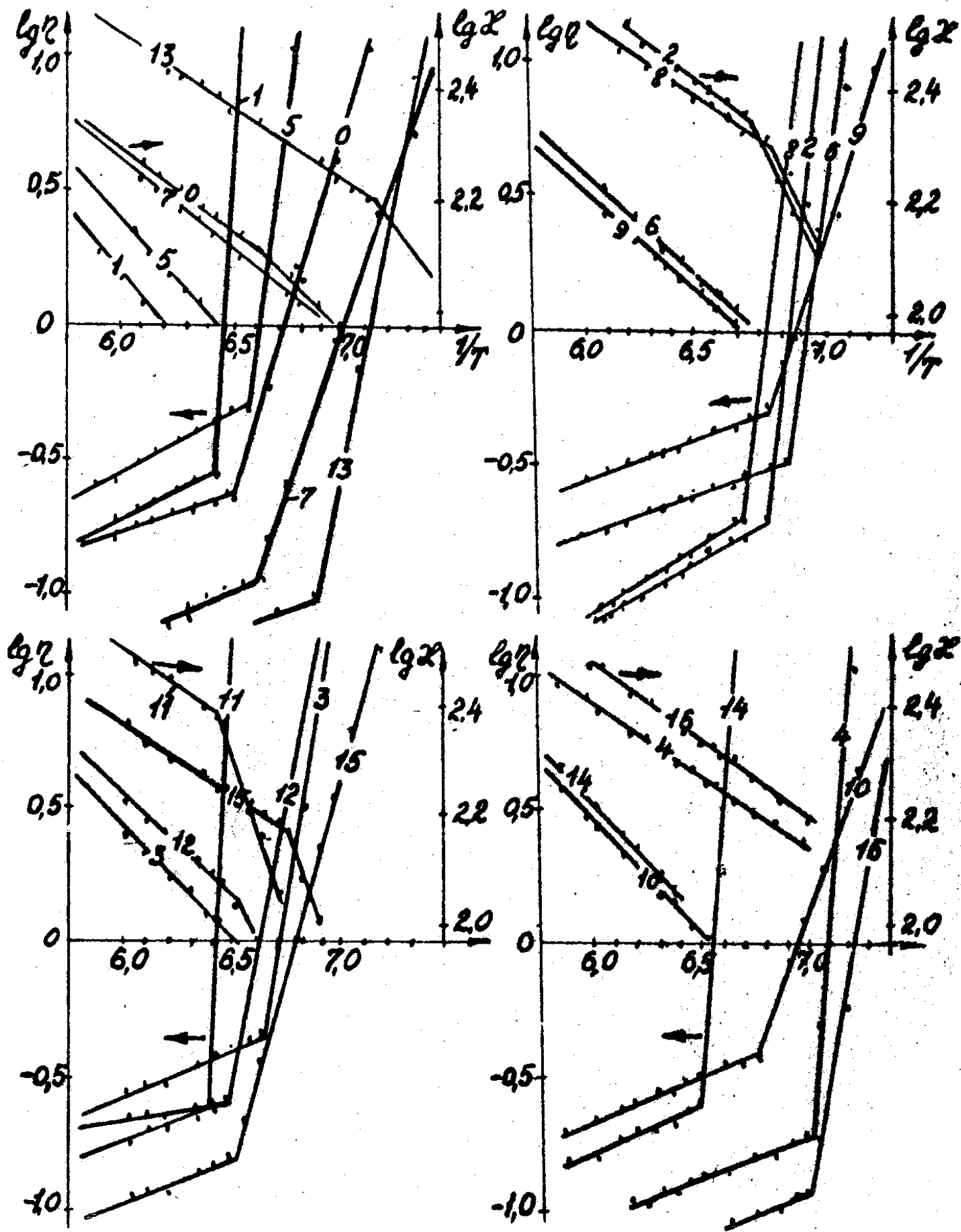


Рис.3. Политермы электропроводности и вязкости шестикомпонентных оксидно-титанидных расплавов.

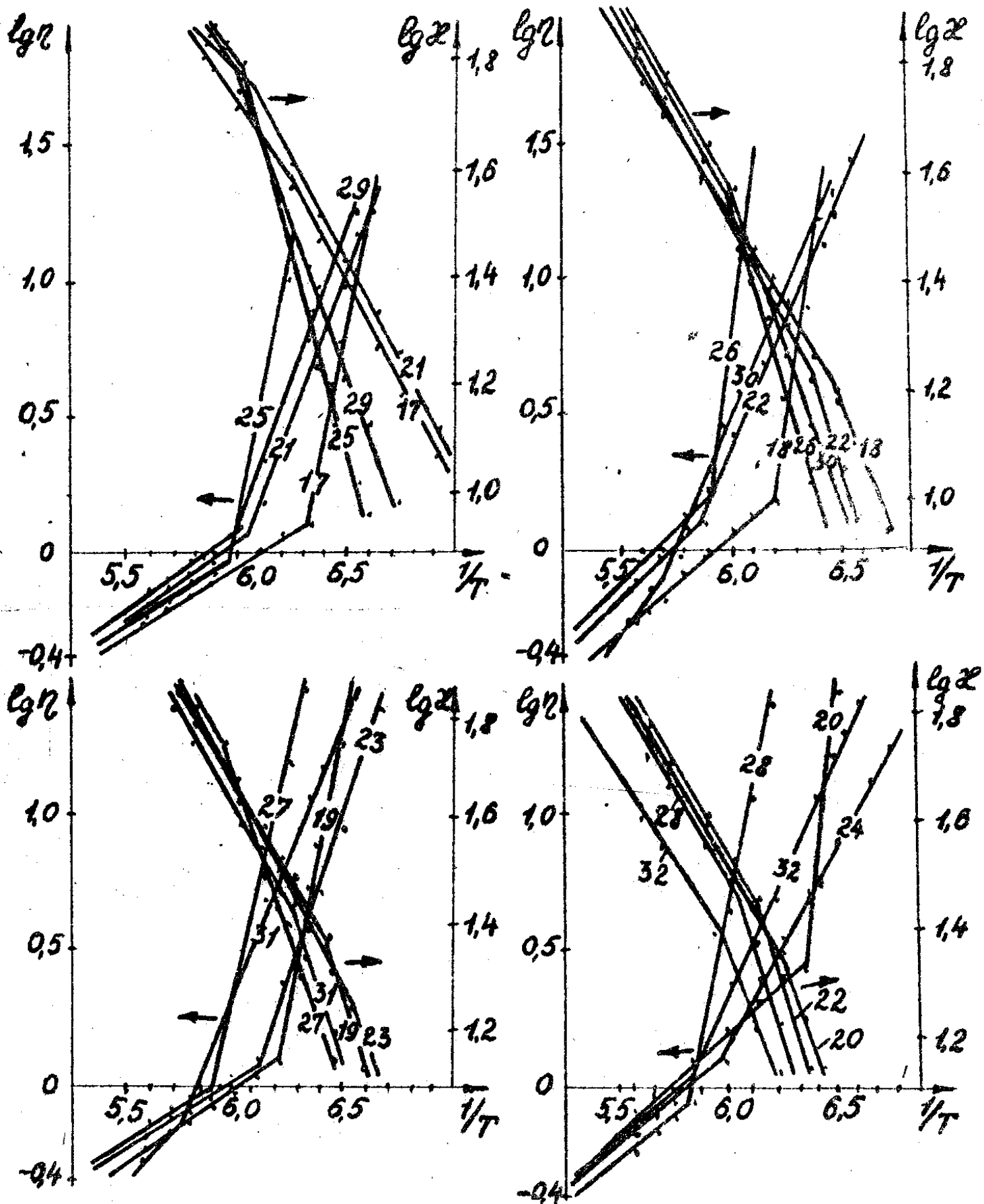


Рис. 4. Политермы электропроводности и вязкости пятикомпонентных оксидных расплавов

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

При выполнении расчетов на ЭВМ применялись стандартные программы и программа, разработанная на кафедре физики Владимирского политехнического института для решения системы нелинейных уравнений при поиске оптимальных свойств флюсов на оксидной и оксидно-фторидной основе. С помощью метода планирования эксперимента, позволяющего одновременное изменение всех параметров, влияющих на процесс, удалось установить степень взаимодействия параметров и значительно сократить общее число опытов. Для получения математической модели использовали полный факторный эксперимент для оксидной и дробный факторный эксперимент для оксидно-фторидной системы. Матрицы планирования приведены в табл. I. Расчет коэффициентов регрессии выполнялся по методу наименьших квадратов. Экспериментальные данные по физико-химическим свойствам используются для получения математической модели объекта исследования, которое представляет собой уравнение, связывающее параметр оптимизации и факторы. По экспериментальным данным получены уравнения регрессии для электропроводности, вязкости, плотности и мольного объема оксидных и оксидно-фторидных систем. Адекватность линейных систем, представляющих собой полиномы первой степени, проверена по критерию Фишера. Коэффициенты полинома являются частными производными функции отклика по соответствующим переменным. Большой по абсолютной величине коэффициент соответствует большому углу наклона и, следовательно, более существенному изменению параметра оптимизации при изменении данного фактора.

Анализируя уравнения регрессии, установили, что на функцию отклика влияют как отдельные факторы, так и их парные и тройные взаимодействия. По данным уравнениям были проведены расчеты физико-химических свойств систем и сопоставлены с экспериментальными данными (табл. 2). Отклонение от эксперимента не превышало трех процентов.

Т а б л и ц а 2

Температуры плавления оксидно-фторидной системы, К

$T_{пл}$ , эксп.	1373	1498	1555	1473	1493	1463
$T_{пл}$ , расч.	1368	1501	1555	1444	1500	1448

Для получения уравнений регрессии электропроводности и вязкости при температурах электрошлакового переплава 2073-2273 К экспериментальные данные были обработаны по стандартной программе на ЭВМ методом наименьших квадратов. Изучение уравнений регрессии для электропроводности и вязкости в интервале температур 1673-2273 К позволяет выяснить влияние факторов на параметр оптимизация. Отмечено, что наибольшее увеличение электропроводности связано с присутствием фторида кальция. Вязкость в наибольшей степени уменьшают фторид кальция и бора.

Разработана программа для решения системы уравнений с целью нахождения оптимального состава по заранее заданным физико-химическим свойствам. Например, при температуре расплава 1773 К система уравнений для оксидно-фторидных флюсов имеет вид:

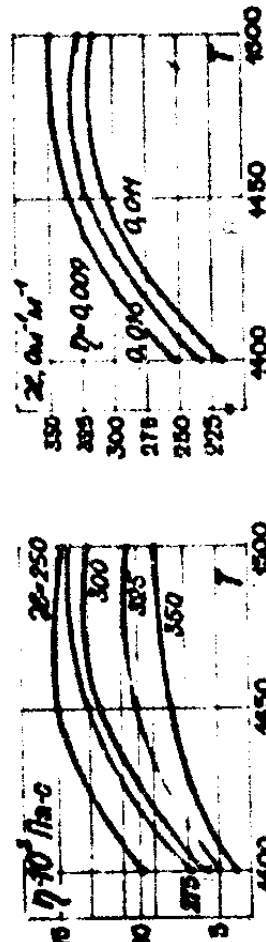
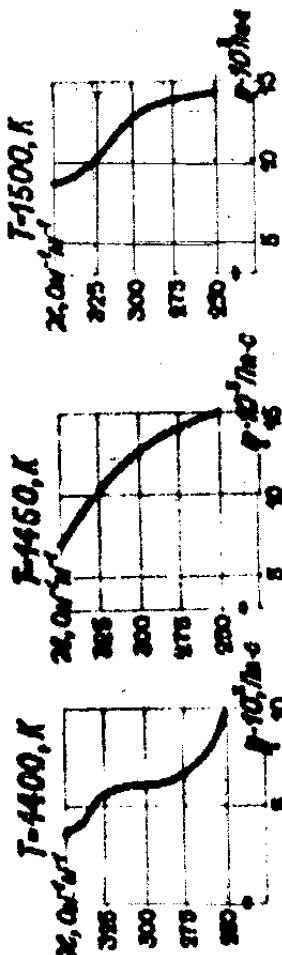
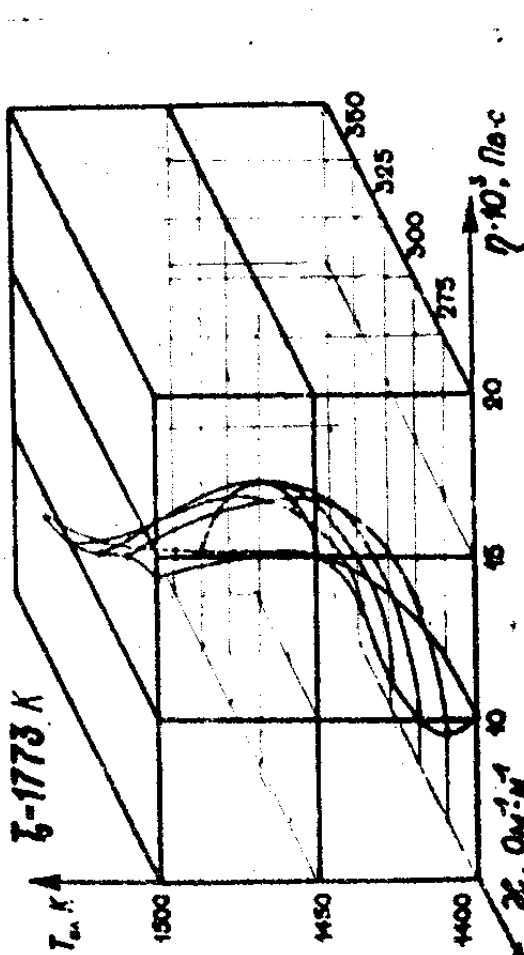
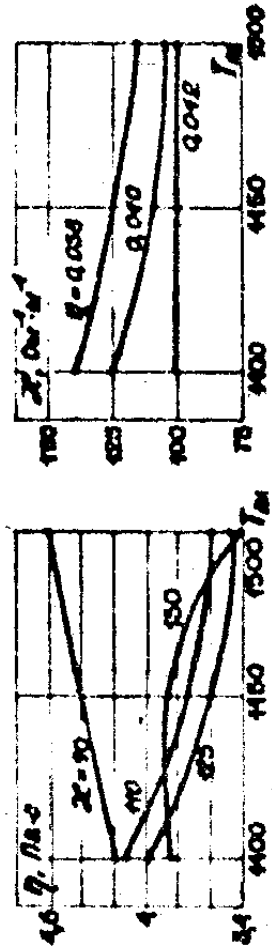
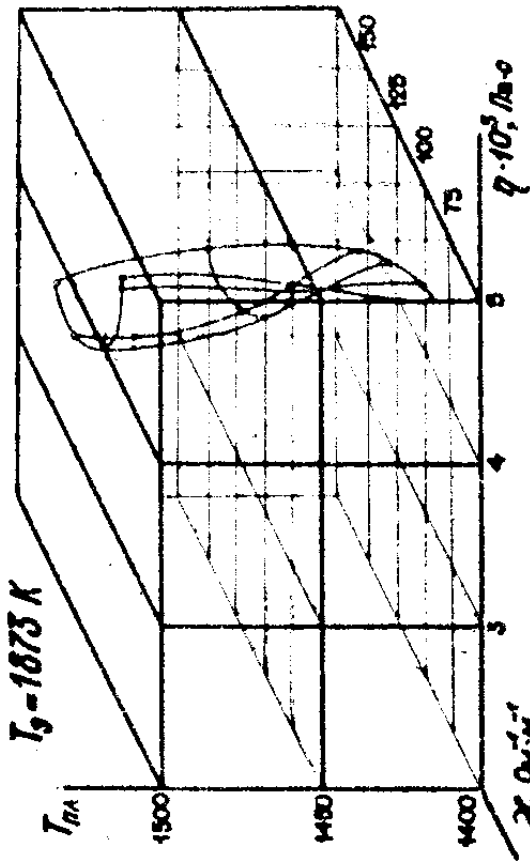
$$T_{пл.} = 1498 + 9x_1 - 16x_2 + 11x_3 - 47x_4 - 22x_5 - 8x_1x_2 - 14x_2x_5 - 21x_2x_3,$$

$$\eta_{1773} = 310,8 + 25,5x_1 - 10,44x_4 + 79,5x_5 + 9,49x_2x_3 + 12x_1x_5 - 28,78x_1x_3 - 14,3x_1x_4 + 24,29x_2x_4 - 20,70x_4x_5,$$

$$\rho_{1773} = 0,0108 - 0,0019x_1 - 0,0055x_5 + 0,0019x_3 + 0,0011x_1x_4 - 0,0012x_2x_5 - 0,0015x_3x_5 - 0,0019x_4x_5,$$

где  $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5$  - кодированные концентрации  $CaO/Al_2O_3, MgO, TiO_2, Na_2B_4O_7, CaF_2$  соответственно.

Решение такой сложной нелинейной системы уравнений осуществлялось с помощью ЭВМ СМ-1420. При заданном шаге и числе итераций происходит поиск оптимальных значений физико-химических свойств при одновременном изменении всех параметров. Для решения приведенной системы уравнений задавали значения температуры плавления в пределах 1400-1500 К, электропроводности в пределах 250-350 Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> и вязкости в пределах 0,005-0,015 Па·с. Для конкретных температур электрошлакового переплава при заданных значениях указанных параметров были определены поверхности сложной формы, которые соответствуют оптимальным значениям физико-химических свойств системы (примеры на рис.5). На этой поверхности можно выбрать точку с необходимым свойством и получить значения двух других свойств, а затем рассчитать несколько составов, соответствующих этим значениям свойств по программе. В объемах сделаны срезы при постоянной температуре ликвидуса и выявлена зависимость электропроводности от вязкости. Также построены зависимости электропроводности и вязкости при изменении температуры ликвидуса.



а)

б)

Рис. 5. Поверхности, соответствующие оптимальным значениям флзико-химических свойств оксидно-фторидной (а) и оксидной (б) систем

## ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫЙ ПЕРЕПЛАВ СТАЛЕЙ И СПЛАВОВ

Полупромышленные испытания оксидно-фторидных и оксидных флюсов были проведены на заводе "Энергомаш", г. Чехов, и на экспериментальном участке отделения ЦНИИТМАШ. Для переплава применяли углеродистые (Ст.20) и легированные (08X18H10T, IOГH2MΦA) стали, а также жаропрочные никелевые сплавы ЭП-74I и ВКНА-3.

При электрошлаковом переплаве контролировались температура шлаковой ванны, ее глубина, форма торца электрода, скорость плавления металла электрода. Процесс ЭШП можно характеризовать отношением  $G/P$ , где  $G$  - весовая скорость наплавления металла;  $P$  - вводимая мощность. Был проведен переплав под оксидно-фторидным флюсом основного уровня (табл. I) и сравнен со стандартными флюсами (рис. 6,  $l$  - начальная длина переплавляемого электрода,  $\Delta l$  - величина сплавленной части за промежуток времени).

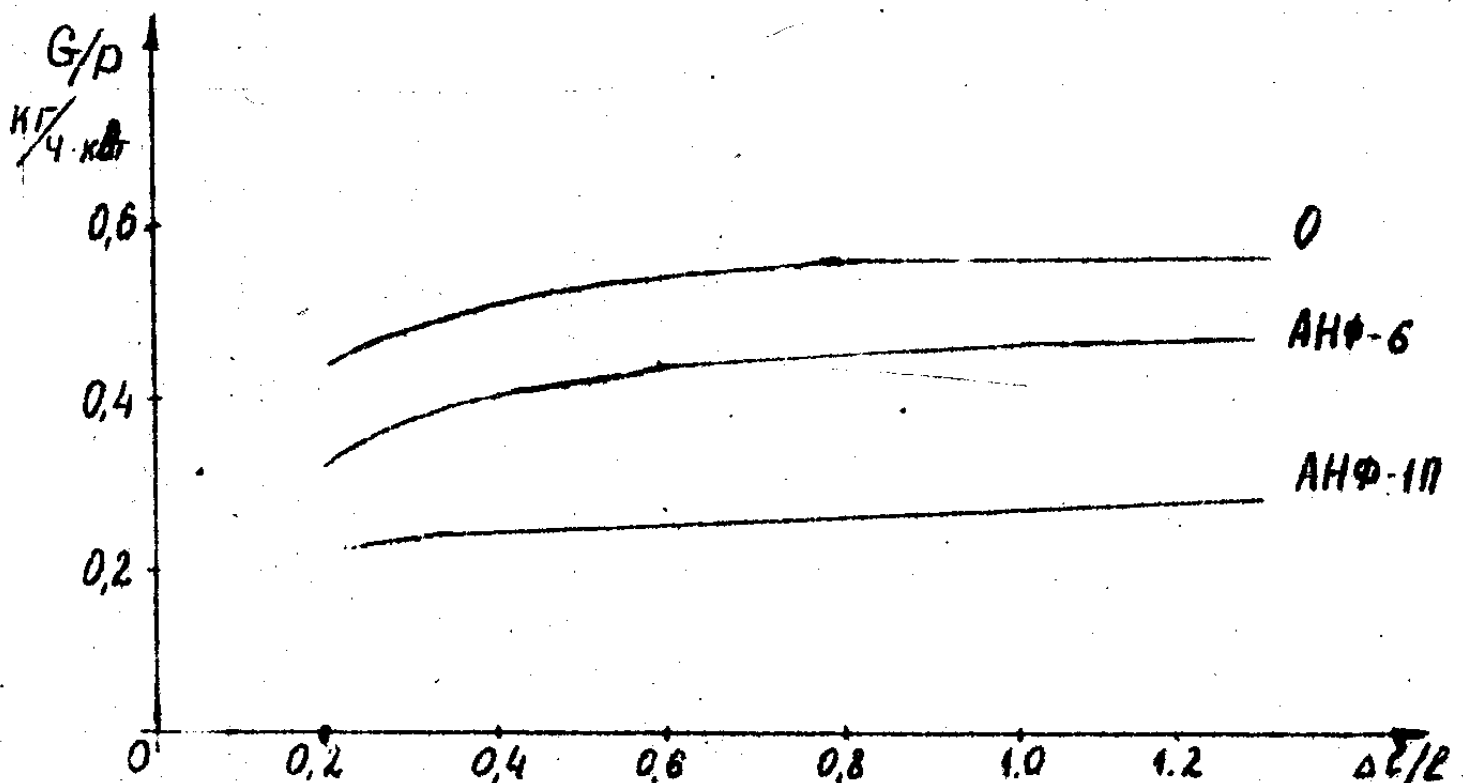


Рис. 6. Производительность ЭШП под оксидно-фторидным флюсом в сравнении с флюсами АНФ-1П и АНФ-6

Характер кривых свидетельствует о более технологичных свойствах предлагаемого нами флюса. Поверхность полученных отливок не имеет явных дефектов при визуальном осмотре по сравнению с отливками, полученными под стандартными флюсами. Для исследования структуры полученного металла из отливок были вырезаны темплеты и изучена макроструктура, проведен химический анализ шлака и металла, определено содержание газов в слитках.



Металл, полученный при ЭШП под многокомпонентными флюсами, характеризуется высокой степенью однородности по макроструктуре и химическому составу. Например, при переплаве стали IOГН2МФА концентрации всех легирующих элементов практически не изменяются по сравнению с исходным металлом. Однако ЭШП с исследованными флюсами показывает, что концентрация титана в 2 раза выше, чем после переплава под стандартными флюсами. Химический анализ флюсов до и после переплава однозначно свидетельствует о том, что при увеличении концентрации фторида кальция в исходном флюсе происходит увеличение испарения фторидов.

Анализ содержания газов в полученных отливках показывает, что концентрации азота и кислорода практически не изменяются после ЭШП (около 0,006%), а концентрация водорода снижается почти в четыре раза, в особенности при использовании оксидного флюса.

В результате проведенных промышленных испытаний многокомпонентных флюсов выявлено, что флюсы по своим технологическим и эксплуатационным качествам при переплаве легированных сталей и сплавов превосходят стандартные флюсы АНФ-III, АНФ-6.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Изучены физико-химические свойства (температура плавления, электропроводность, вязкость, плотность, летучесть) многокомпонентных флюсов на основе известково-глиноземистой системы с добавлением фторида кальция и оксидов магния, титана, бора и натрия. Выявлены основные закономерности изменения свойств в зависимости от состава. Показано, что свойства оксидных систем могут быть идентичными свойствам фторидно-оксидных флюсов.

2. Методом дифференциально-термического анализа построены участки диаграмм плавкости систем  $CaO-Al_2O_3-B_2O_3$  и  $CaO-Al_2O_3-Na_2B_4O_7$ , неизвестные ранее.

3. Рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопия показали наличие в шлаках полимеризованных алюмокислородных анионов, а также кристаллических фаз в виде моноалюмината кальция, метатитаната кальция, фторида кальция и более сложных оксидных и оксидно-фторидных соединений.

4. С помощью матриц планирования данные по физико-химическим свойствам сведены в уравнения регрессии для температур начала кристаллизации, электропроводности, вязкости и плотности в зависимости от состава.

5. Решение систем уравнений регрессии с помощью электронно-вычислительной машины при заданных значениях температуры плавления, электропроводности и вязкости позволяет получить ряд составов, соответствующих этим значениям. Определены поверхности сложной формы, которые соответствуют оптимальным значениям физико-химических свойств исследованных систем при рабочей температуре электрошлакового переплава.

6. Проведены промышленные испытания разработанных флюсов при электрошлаковом переплаве легированных сталей и жаропрочных сплавов. Показано, что технологические свойства предлагаемых флюсов не уступают таковым для стандартных флюсов, но имеют важное преимущество с точки зрения экологической безопасности и охраны труда. Химический состав переплавленного металла соответствует техническим условиям. Внедрение малофторидных флюсов на заводе "Энергомаш" дало экономический эффект в сумме 30 тыс.руб.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. В.И.Анисимов, А.И.Манаков, В.А.Рыбинцев и др. Электропроводность и вязкость шлаков для электрошлакового переплава никелевых сплавов// Тезисы семинара "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". Челябинск, 1985. С. 12.

2. В.И.Анисимов, А.И.Манаков, В.А.Рыбинцев. Изучение взаимодействия в системе керамическая форма - шлак// Тезисы докладов VI Всесоюзной научной конференции по современным проблемам электрометаллургии стали. Челябинск, 1987. С. 116.

3. В.И.Анисимов, Б.И.Лязгин. Температура начала кристаллизации многокомпонентных оксидных и оксидно-фторидных шлаков// Тезисы докладов на IX Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987. С. 87.

4. В.И.Анисимов, А.И.Манаков. Вязкость известково-глиноземистых расплавов. Там же. С. 89.

5. В.И.Анисимов, Г.И.Курнавина, А.И.Манаков. Плотность и молярные объемы системы на основе оксидов кальция и алюминия. Там же. С. 85.


6. В.И.Анисимов, А.И.Манаков, Б.И.Лязгин, Г.Н.Курнавина. Физико-химические свойства расплавов на основе оксидов кальция и алюминия // Расплавы. 1988. Т. 2. Вып. 6. С. 5.

7. В.И.Анисимов, А.И.Манаков, Н.А.Орлин. Структура и физико-химические свойства стекол на основе сложных алюминатов и боратов

// Тезисы докладов семинара "Строение и природа металлических и неметаллических стекол". Ижевск, 1989. С. 36 - 37;

8. В.И. Анисимов, А.И. Манаков, Н.А. Орлин. ИК-спектроскопическое изучение структуры сложных оксидов по мере наращивания их сложности. Там же. С. 47;

9. В.И. Анисимов, Н.А. Орлин, А.И. Манаков. ИК-спектроскопические исследования и физико-химические свойства оксидных и оксидно-фторидных систем // Тезисы докладов У Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии. Свердловск, 1989. Т. I. С. 27.



Подписано в печать 10.10.90 . Формат 60x84/16. Бумага для множит.  
техники. Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93. Усл. кр.-отт. 0,93.  
Уч.-изд. л. 1,02. Тираж 100 экз. Зак. 148 Бесплатно.

Челябинский политехнический институт  
имени Ленинского комсомола

454080 Челябинск, пр. им. Ленина, 76

Ротапринт Владимирского политехнического института

600026 Владимир, ул. Горького, 87