

РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА ВО ФЛЮСАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Г. М. Григоренко, Р. В. Козин

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.

03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Изучены поглощение азота из газовой фазы шлаками, которые используются в электрошлаковых технологиях, а также термодинамика и кинетика поглощения азота фтористым кальцием, который является составляющей всех шлаков. Установлена взаимосвязь между содержанием азота и углерода в расплаве фтористого кальция. Описана методика взвешенной капли применительно к исследованию растворимости азота во флюсах. Определено равновесное содержание азота. Приведены данные о содержании азота в некоторых флюсах после выплавки и электрошлакового переплава, а также углерода и азота во флюсе АНФ-7, выплавленном в дуговой флюсоплавильной печи при различных условиях плавки и продувки. Проведен анализ результатов исследований, который показал, что азот во флюсах для электрошлаковых технологий предположительно находится в виде соединения CaCN_2 . Показано, что флюсы содержащие значительное количество фтористого кальция, отличаются низкой концентрацией азота и не могут являться источником обогащения металла азотом при переплаве, и возможно могут способствовать удалению из него газа. Библиогр. 11, табл. 3, ил. 4.

Ключевые слова: азот; углерод; растворимость; металл; шлак; флюсоплавильная печь; электрошлаковая технология; электрошлаковый переплав

На содержание азота в металле при электрошлаковых процессах наряду с прочими факторами влияет абсорбционная способность шлака по отношению к азоту.

Известно, что количество азота в металле при его выплавке зависит от состава шлака. Оно обычно меньше при использовании кислых шлаков, чем основных [1]. В зависимости от способа выплавки изменяется содержание азота не только в металле, но и в шлаках [2]. Установлена взаимосвязь между концентрацией азота в шлаке и в металле [3, 4]. По данным работы [2], растворимость его в основных шлаках в два-три раза больше, чем в железе. В кислых шлаках с повышением температуры азот растворяется почти в три раза быстрее, чем в железе, а защитное действие шлака при этом ухудшается.

При изучении растворимости азота в известково-глиноземистых шлаках [5–9] установлено, что безжелезистые шлаки восстановительного периода электроплавки могут поглощать сравнительно большое количество азота, который находится в них в форме цианидов [5, 9, 10]. Исследуя кинетику растворения азота в расплавах системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, авторы [7] пришли к выводу, что скорость растворения азота пропорциональна квадратному корню из произведения активности оксида кальция на парциальное давление азота. В работах [3, 5–7] указывается, что растворимость азота в шлаках зависит от содержания в них углерода. В известной нам литературе нет данных о влиянии фтористого кальция на растворимость азота в шлаках. В то же время большинство флюсов, используемых для электрошлаковых технологий (ЭШТ), состоят из фтористого кальция (основа) с добавками глинозема, окиси кальция, магнезия и кремния.

Поэтому знание кинетики и термодинамики поглощения азота фтористым кальцием даст возможность оценить влияние последнего на растворимость азота в подавляющем большинстве флюсов для ЭШТ.

Исследования проводили по методике [5, 7]: плавил шлак в графитовом тигле с продувкой расплава азотом (рис. 1). Графитовый тигель нагревали в индукционной печи, при этом и тигель и индуктор помещали в асбоцементную камеру, продуваемую азотом. Благодаря этому повышалась стойкость графитового тигля. В нем расплавляли 50 г химически чистого фтористого кальция (температура расплава 1923 К).

Азот вдували в расплав через графитовую трубку. По ходу плавки в кварцевую трубку отбирали пробы для последующего определения содержания азота методом Кьельдаля [8].

На рис. 2 представлены кривые изменения концентрации азота и углерода во фтористом кальции в процессе плавки. Как видно, процессы обогащения шлакового расплава азотом и углеродом протекают одновременно. Обогащение углеродом происходит за счет растворения материала тигля, а азотом — из газовой фазы. При этом в первые 60 мин концентрация углерода почти не меняется, в то время как азота слабо возрастает. Затем содержание углерода начинает расти и достигает насыщения примерно через 2,5 ч после начала плавки. Количество азота при этом также возрастает, причем растет гораздо быстрее, но достигает насыщения также примерно через 2,5 ч. Одновременное увеличение концентраций углерода и азота, а также достижение насыщения, свидетельствует о том, что азот и углерод в шлаке связаны в одно

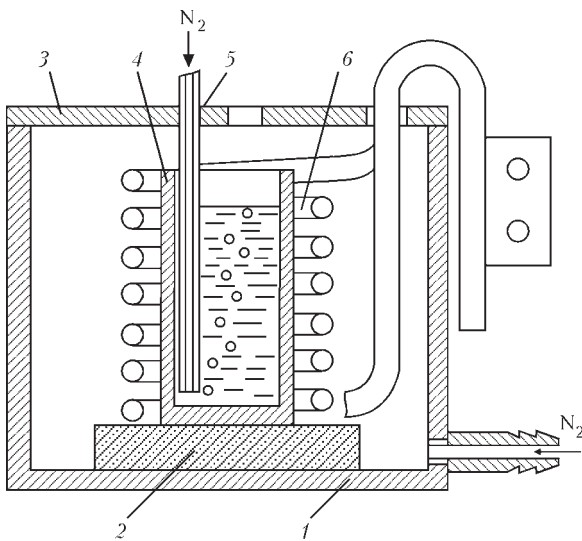


Рис. 1. Установка для проведения опытов: 1 — камера; 2 — огнеупорная подставка; 3 — крышка; 4 — графитовый тигель; 5 — графитовая трубка; 6 — индуктор

соединение, например, цианид или цианамид. Слабый рост содержания азота в первые 60 мин плавки объясняется тем, что углерод в исходном фтористом кальции находится в виде карбоната и азот не может образовывать с ним соединения.

По той же методике был выполнен ряд плавки фтористого кальция с различным содержанием углерода. Плавки продолжались 3,0...3,5 ч. Данные о количестве азота и углерода в шлаке после плавки приведены в табл. 1. Они свидетельствуют о том, что с увеличением содержания углерода повышается концентрация азота в шлаке.

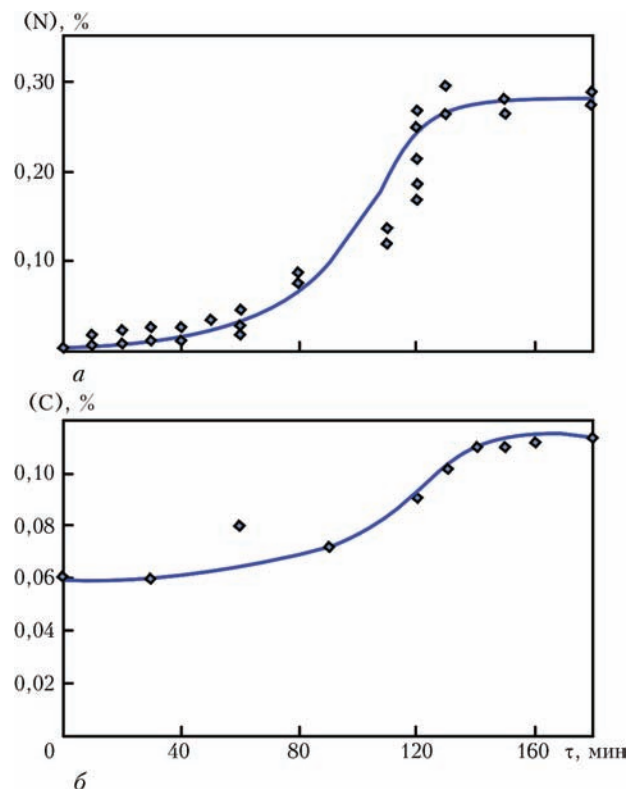


Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентрации азота (а) и углерода (б) во фтористом кальции

Таблица 1. Содержание азота и углерода во фтористом кальции с добавкой углерода после плавки при $T = 1923 \text{ K}$, мас. %

Номер плавки	(C)	(N)
1	0,11...0,12	0,265...0,285
2	0,23...0,27	0,540...0,675
3	0,70...0,78	1,100...1,120

Для определения равновесной концентрации азота во фтористом кальции с различным содержанием углерода использовали методику плавления металла во взвешенном состоянии [11]. В электромагнитном поле подвешивали цилиндрический образец диаметром 8 мм и высотой 8 мм из армко-железа с 0,005 % азота. В центральной части образца высверливали углубление 4 мм, в которое помещали навеску фтористого кальция с содержанием 0,06 % углерода. Расплавленный шлак покрывал тонким слоем нижнюю часть капли жидкого металла, висящей в индукторе (температура металла 1923 К). Камеру продували азотом. Плавка продолжалась 5...6 мин, после чего образцы сбрасывались в медную клиновую изложницу. Определяли содержание азота в металле и шлаке. В металле оно достигало равновесия уже через 1,5 мин. Полученные пробы металла содержали 0,08...0,15 % азота.

Зависимость концентрации азота в шлаке от содержания углерода представлена на рис. 3. Из рисунка видно, что опытные точки по результатам разных плавки достаточно хорошо укладываются на прямую линию, проходящую через начало координат. Эта прямая соответствует стехиометрическому соотношению азота и углерода в цианамиде. Образованием цианамид кальция объясняют возрастание содержания азота в шлаке авторы работы [3]. Выполненные опыты позволили установить количественную зависимость между равновесными концентрациями углерода и азота во фтористом кальции. Из результатов экспериментов также следует, что при отсутствии углерода азот во фтористом кальции не растворим, поэтому добавление его во флюсы, состоящие из окислов алюминия, кремния, кальция, снижает содержание азота в них.

Исследовано также содержание азота в исходных шлаках, выплавленных в 100-килограммовой дуговой электропечи с охлаждаемым металлическим кокилем (табл. 2).

Исследования показали, что содержание азота в исходных флюсах несколько повышается с уменьшением количества фтористого кальция, что совпадает с данными лабораторных исследований. Но при этом следует отметить, что содержание азота даже во флюсе УД-3 настолько низко, что он не переходит в металл при переплаве.

В той же флюсоплавильной печи проведен ряд плавки флюса АНФ-7 (система $\text{CaF}_2\text{-CaO}$). При этом изменяли содержание углерода во флюсе и продували расплав азотом через графитовую труб-

Таблица 2. Содержание азота в различных шлаках, выплавленных в 100-килограммовой дуговой печи и после электрошлакового переплава (ЭШП), мас. %

Флюс	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	(N) исходный	(N) после ЭШП
АНФ-1П	95	5	—	—	0,02	0,005 (0,003)
АНФ-7	80	20	—	—	0,11	0,007
АНФ-6	70	—	30	—	0,03	0,013
УД-3	10	40	20	30	0,03	0,031 (0,036)

Примечание. В скобках приведены результаты исследований, выполненных в Уральском политехническом институте проф. С. М. Чучмаревым [7].

Таблица 3. Влияние технологии выплавки на содержание углерода и азота в шлаке АНФ-7, мас. %

Условия отбора проб	(C)	(N)
Из флюса обычной выплавки, после выпуска из печи	0,11	0,007
Во время плавки флюса, через 30 мин после продувки азотом	0,14	0,005
Из флюса, продутого азотом, после выпуска из печи	0,11	0,007
Из флюса обычной выплавки с повышенным содержанием углерода, после выпуска из печи	0,25	0,016
Из флюса с повышенным содержанием углерода в момент плавки, через 30 мин после продувки	0,44	0,028
Из флюса с повышенным содержанием углерода, продутого азотом, после выпуска из печи	0,43	0,033

ку. Результаты анализа проб приведены в табл. 3, из которой следует, что с увеличением концентрации углерода количество азота во флюсе возросло. Продувка же расплава азотом на его содержание во флюсе не сказывается. Это говорит о весьма малой интенсивности поглощения азота жидким флюсом указанного состава.

На рис. 4 представлена зависимость между содержанием азота и углерода во флюсе АНФ-7. Пунктирная линия (1) соответствует стехиометрическому соотношению азота и углерода в цианамиде. Из рисунка видно, что концентрация азота в исходном флюсе (2) гораздо ниже равновесной и, следовательно, шлак не только не может явиться источником обогащения азотом металла, но даже может способствовать удалению из него этого газа.

Для более детальной оценки роли шлака в процессах адсорбции и десорбции азота из газовой фазы металлом в электрошлаковых технологиях необходима информация о его проницаемости и ее зависимости от состава шлака.

Выводы

1. Между равновесным содержанием азота и углерода в жидком фтористом кальции существует количественная зависимость. Предположительно азот и углерод связаны в цианомид кальция.

2. С увеличением содержания фтористого кальция во флюсах для ЭШП концентрация азота уменьшается.

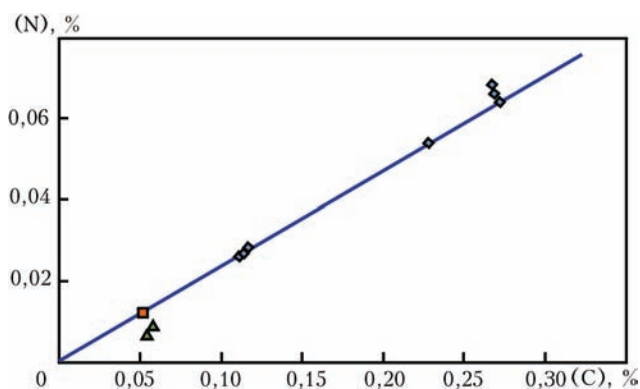


Рис. 3. Зависимость равновесной концентрации азота во фтористом кальции от содержания углерода (прямая соответствует соединению CaCN₂)

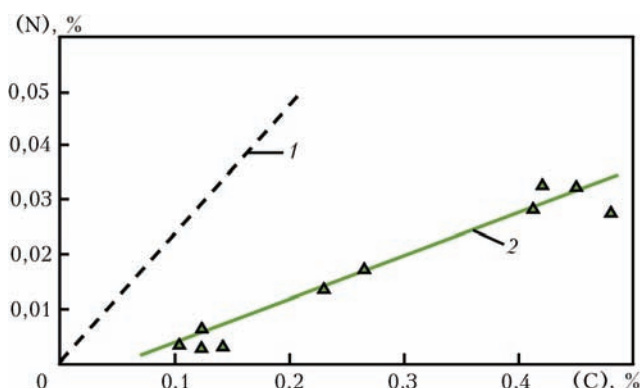


Рис. 4. Зависимость между концентрациями азота и углерода во флюсе АНФ-7, выплавленном в дуговой электропечи (описание 1, 2 см. в тексте)

3. Содержание азота во флюсах для ЭШП значительно ниже равновесного и повышается с увеличением количества углерода.

4. Необходимо исследовать азотопроницаемость шлаков, используемых в ЭШП.

Список литературы

- Еднерал Ф. П. (1956) Изменение содержания азота в ванне дуговой печи при шлаках различного состава. *Сталь*, **11**, 10–12.
- Явойский В. И. (1947) Передача газов металлу через переплавленные шлаки. *Там же*, **9**, 9–12.
- Ершов Г. С., Орлов Ю. Г. (1965) Поведение азота в шлаковой и металлических фазах при выплавке легированных сталей. *Изв. АН СССР. Металлы*, **6**.
- Ершов Г. С., Яковлев Н. Ф., Малиновский Е. И. (1968) Газы во флюсах и сталях при электрошлаковом переплаве.

- ве. *Производство и исследование сталей и сплавов*. Москва, Металлургия, сс. 18–21.
5. Камышев В. М., Есин О. А., Чучмарев С. К. (1964) Растворимость азота в безжелезистых шлаках. *Изв. вузов. Черная металлургия*, 7, 24–28.
 6. Орлов Ю. Г., Филиппов С. И. (1967) Абсорбция и десорбция азота известково-глиноземистым шлаком. *Там же*, 7, 11–15.
 7. Чучмарев С. К. и др. (1964) Кинетика растворения азота в расплавленных безжелезистых шлаках. *Там же*, 9, 21–23.
 8. Лев И. Е., Покидишев В. В., Лазарев Б. Г., Мицкевич Н. С. (1987) *Анализ азотосодержащих соединений в сплавах железа*. Москва, Металлургия.
 9. Новохатский И. А. (1975) *Газы в окисных расплавах*. Москва, Металлургия.
 10. (1985) *Атлас шлаков*. Справ. изд. Москва, Металлургия.
 11. Григоренко Г. М., Помарин Ю. М. (1989) *Водород и азот в металлах при плазменной плавке*. Киев, Наукова думка.
 3. Ershov, G.S., Orlov, Yu.G. (1965) Nitrogen behavior in slag and metal phases in melting of alloyed steels. *Izv. AN SSSR. Metallurgy*, 6 [in Russian].
 4. Ershov, G.S., Yakovlev, N.F., Malinovsky, E.I. (1968) Gases in fluxes and steel in electroslag remelting. In: *Production and examination of steels and alloys*. Moscow, Metallurgiya, 18–21 [in Russian].
 5. Kamyshev, V.M., Esin, O.A., Chuchmarev, S.K. (1964) Solubility of nitrogen in iron-free slags. *Izv. Vuzov. Chyorn. Metallurgiya*, 7, 24–28 [in Russian].
 6. Orlov, Yu.G., Filippov, S.I. (1967) Absorption and desorption of nitrogen by lime-aluminous slag. *Ibid.*, 7, 11–15 [in Russian].
 7. Chuchmachev, S.K. et al. (1964) Kinetics of dissolution of nitrogen in molten iron-free slags. *Ibid.*, 9, 21–23 [in Russian].
 8. Lev, I.E., Pokidishev, V.V., Lazarev, B.G., Mitskevich, N.S. (1987) *Analysis of nitrogen-containing compounds in iron alloys*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
 9. Novokhatsky, I.A. (1975) *Gases in oxide melts*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
 10. (1985) *Atlas of slags*: Refer. Book. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
 11. Grigorenko, G.M., Pomarin, Yu.M. (1989) *Hydrogen and nitrogen in metals in plasma melting*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].

References

РОЗЧИННІСТЬ АЗОТУ У ФЛЮСАХ ДЛЯ ЕЛЕКТРОШЛАКОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Г. М. Григоренко, Р. В. Козін

Інститут електрозварювання ім. С. О. Патона НАН України.

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Вивчено поглинання азоту з газової фази шлаками, які використовуються в електрошлакових технологіях, а також термодинаміку та кінетику поглинання азоту фтористим кальцієм, який є складовою всіх шлаків. Встановлено взаємозв'язок між вмістом азоту та вуглецю в розплаві фтористого кальцію. Описана методика завислої каплі, яка застосовувалась при дослідженні розчинності азоту у флюсах. Визначено рівноважний вміст азоту. Наведено дані щодо вмісту азоту в деяких флюсах після виплавки та електрошлакового перепау, а також вуглецю та азоту у флюсі АНФ-7, який був виплавлений в дуговій флюсоплавильній печі за різних умов плавки та продувки. Проаналізовано результати досліджень, які показали, що азот у флюсах для електрошлакових технологій ймовірно знаходиться у вигляді сполуки CaCN_2 . Показано, що флюси які містять значну кількість фтористого кальцію, відрізняються низькою концентрацією азоту та не можуть бути джерелом збагачення металу азотом, та можливо можуть сприяти видаленню з нього газу. Бібліогр. 11, табл. 3, іл. 4.

Ключові слова: азот; вуглець; розчинність; метал; шлак; флюсоплавильна піч; електрошлакова технологія; електрошлаковий перепад

NITROGEN SOLUBILITY IN FLUXES FOR ELECTROSLAG TECHNOLOGIES

G. M. Grigorenko, R. V. Kozin

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Absorption of nitrogen from a gas phase by slags, which are used in electroslag technologies, was studied. The thermodynamics and kinetics of nitrogen absorption by calcium fluoride, which is a component of all the slags for electroslag technologies, were also studied. The relation between the content of nitrogen and carbon in calcium fluoride melt was established. Method of a weighted drop as applied to study the nitrogen solubility in all the fluxes was described. The equilibrium content of nitrogen was determined. Data are given about the nitrogen content in some fluxes after melting and after electroslag remelting. Data are given about carbon and nitrogen content in flux ANF-7, melted in arc flux melting furnace at different conditions of melting and blowing. The analysis of results of investigations showed that the nitrogen in fluxes of electroslag technologies is supposed to be in the form of CaCN_2 compounds. It is shown that fluxes, containing the large amount of calcium fluoride, are characterized by a low concentration of nitrogen and cannot be a source of metal enrichment with nitrogen during remelting, and possibly, can promote the gas removal from it. Ref. 11, Tabl. 3, Fig. 4.

Key words: nitrogen; carbon; solubility; metal; slag; flux melting furnace; electroslag technology; electroslag remelting

Поступила 21.02.2018