



Жданов Л.А.¹, Дученко А.М.¹, Гончаров І.О.², Зворикін К.О.¹

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

²Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ У ФЛЮСОПЛАВИЛЬНОМУ ПРОСТОРИ ПРИБГОТОВЛЕННІ ФЛЮСІВ НА ОСНОВІ ОКСИДНИХ ШЛАКОВИХ СИСТЕМ

Анотація

На основі детального аналізу існуючих літературних даних проведено уточнення температурних зон взаємодії компонентів шлакового розплаву. Встановлено, що технологічний процес плавлення флюсів необхідно розділити на чотири етапи: реакції у твердому стані; флюсоутворення; формування королька, дегазація та гомогенізація шлакового розплаву. Проведені термодинамічні розрахунки реакцій на кожному етапі виплавки флюсів. Виявлено можливість об'єднання даних по аналізу окислювально-відновлювальних умов існування шлакового розплаву та термодинамічних розрахунків основних компонентів.

Abstract

The fused fluxes can be manufactured in combustion and arc furnaces. The technology of the fluxes' manufacture cardinally differs. The cost of flux, produced with the help of the combustion furnace is much lower.

The main problem, which occur while flux melting with the combustion furnaces, is chemical composition, according to the state standard and technical requirements, control. The theoretical base regarding processes, which take place while furnace feed melting, are not enough analyzed. There are a lot of empirical data, regarding the content of the components in the bead formed in the slag melt with melted flux, changing the chemical composition of the melt during the melting, the dependence of the final composition of the flux in the introduction to the slag bath of certain elements and the dependence of flux, formed from the melting temperature. However, there is no explanation of these processes.

Постановка проблеми, мета та задачі досліджень

Флюси для зварювання та наплавлення виготовляються за різними технологіями: шляхом спікання та плавлення. Для виготовлення плавлених флюсів використовуються полуменеві та електро-

дугові печі. Суттєвою проблемою являється зміна домішок у мінеральних матеріалах, які постачаються на заводи-виробники зварювальних плавлених флюсів. Деякі експериментальні дані, щодо впливу окремих компонентів мінеральних матеріалів на кінцевий склад шлакового розплаву при плавленні флюсів, не дозволяють прогнозувати процес виплавлення флюсу та, як результат, відповідність складу флюсу до вимог Держстандарту та існуючим технологічним умовам на окремі марки флюсу. Поясненням цьому є відсутність загальної теорії, яка пояснювала б процес виплавки флюсу на різних стадіях його виготовлення. Така теорія може бути створена на основі термодинамічного аналізу процесів.

Метою даної роботи було визначення термодинамічної ймовірності різних реакцій на певних стадіях виплавки флюсу для окисдно-шлакових систем.

Задачі роботи полягали у наступному:

- уточнення основних температурних зон взаємодії компонентів;
- проведення термодинамічних розрахунків хіміко-термічних реакцій у флюсоплавильному просторі;
- аналіз окислювально-відновлювальних умов існування шлакового розплаву та уточнення основних температурних зон взаємодії компонентів;
- визначення принципів регулювання шлакової ванни для отримання необхідного хімічного складу металу шва.

Існуючі уявлення про процеси у флюсоплавильному просторі

Спроба поділити процес виплавлення флюсів на етапи була зроблена у роботі [1], на основі температурних умов та фізичних процесів, що супроводжують нагрівання шихти у печі. Ці етапи також у деякій мірі характеризують металургійні особливості взаємодії сировинних компонентів, що знаходяться у об'ємі печі в процесі виготовлення флюсів для зварювання.

Тому традиційно технологічний процес плавки флюсу було поділено на три етапи:

- реакції у твердому стані;
- процес флюсоутворення;
- дегазація розплаву шлаку.

Ці етапи жорстко пов'язані з фіксованими температурними умовами існування шлакового розплаву, та певними інтервалами часу, що можуть змінюватися в залежності від компонентної бази шихти. Саме ці параметри визначають металургійні реакції та процеси у шихтових матеріалах. Необхідно відмітити, що процеси у різних зонах взаємопов'язані. Температурні умови визначається конструкцією печі та технологічним процесом плавки. Деякий вплив на процес виготовлення флюсу та реакцій у флюсоплавильному просторі має матеріал футеровки печі. В якості футеровки можуть бути застосовані вуглецевий або сталевий водоохолоджуваний кокіль та композити на основі магнезиту [2–4, 5–7]. Компоненти шихти та шлакового розплаву, що утворюється при виготовленні флюсу вступають у реакції з графітовим кокілем, або магнезитовим покриттям печі. Ці реакції можуть суттєво впливати на гідродинамічні умови існування шлакового розплаву та на видалення газоподібних компонентів.

Флюс виготовляють у дугових та газополумєневих печах. Вартість виготовлення флюсу при виплавці в газополумєневих печах значно нижче, ніж в електричних. Крім того, флюс, отриманий в газополумєневих печах, більш хімічно однорідний, ніж флюс, що виплавляється в електричних печах. Це пояснюється надійним усередненням розплаву у великому об'ємі печі. Разом з тим, в технологічному відношенні, електричні печі краще газополумєневих, оскільки в них можна виплавляти флюси практично будь-якого складу. У газополумєневих печах доцільно виплавляти лише високкремністі флюси з низьким змістом фтору. Із збільшенням його у флюсі різко зростає летючість цього елемента в процесі плавки, а також посилюється руйнування вогнетривкої футеровки [2, 4, 8, 5, 6, 9].

Аналіз температурних умов існування шлакового розплаву

Проведений нами детальний аналіз кожного етапу виплавки флюсів показав, що з точки зору, фізико-хімічних процесів, які відбуваються при виготовленні плавлених флюсів для зварювання та наплавлення, технологічний процес необхідно розділити на чотири етапи: реакції у твердому стані, флюсоутворення, формування королька, дегазація та гомогенізація шлакового розплаву. Необхідно відмітити, що традиційно процес виготовлення плавлених флюсів підрозділявся на три етапи.

Розглянемо більш детально дану схему більш детально:

Перший етап — реакції в твердому стані. Шихта, що в подальшому утворює шлаковий розплав спочатку, знаходиться у вигляді окремих компонен-

тів. У ході нагрівання відбувається розплавлення компонентів. Цей процес характеризують наявністю дисоціації окремих компонентів шихти з утворенням газоподібних сполук (скоріш за все CO_2), випаровуванням волоки з шихтових компонентів, та деякими реакціями у твердому стані. Необхідно відмітити, що утворення газоподібних сполук повинно впливати на кінетичні особливості взаємодії матеріалів шихти, та може впливати на деякі реакції взаємодії компонентів у твердому стані.

Основною характеристикою цього етапу є те, що по його закінченню ми повинні прагнути до отримання рівномірної суміші компонентів, які частково вступають у хімічні реакції. Повна рівномірність шихти на цьому етапі досягнута бути не може. При цьому відбулись деякі процеси низькотемпературної дисоціації, пройшли реакції у твердому стані між компонентами шихти та виділення вологи з сировинних компонентів. Гранична температура на якому закінчується даний етап це $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ (± 50).

Другий етап — має умовну назву флюсоутворення. Необхідно, відмітити, що на нашу думку більш логічним була би назва шлакоутворення. Цей етап характеризується тим, що маса шихти поступово набуває розплавленого стану, тобто в ній повинні пройти процеси, які супроводжують плавлення окремих компонентів шихти. Зрозуміло, що ці процеси, з фізичної та термодинамічної точки зору характеризуються так званою прихованою температурою плавлення компонентів. Але на теперішній час у літературі [10–12] відсутні дані по прихованій температурі плавлення з'єднань, що є складовими шихти для виплавки зварювальних флюсів. У оптимальному варіанті треба прагнути до того, щоб розплавлена шихта на даному етапі стала гомогенною, але при реальному процесі виплавки флюсів у електричних (дугових), а тим паче полумєневих печах, цього досягнути неможливо. Головною характеристикою цього етапу є те, що по закінченню шихта повинна перетворитися у шлаковий розплав, тобто в ній повинні бути відсутні нерозплавлені частинки шихти. Даний етап завершується на температурі $1200\text{--}1270^\circ\text{C}$ (± 30). Літературні дані та практичний досвід свідчать, що на цьому етапі маса шихти пронизана великою кількістю бульбашок і по структурі вона є неоднорідна.

Третій етап — утворення королька на основі окислювально-відновлювальних реакцій, з утворенням розплаву металів заліза, марганцю, фосфору, кремнію та інших компонентів, що є в складі шихтових матеріалів. Температурний інтервал утворення королька складає $1270\text{--}1450^\circ\text{C}$ (± 50).

Четвертий етап — супроводжується подальшим нагрівом шлакового розплаву, що утворюється на



другому етапі, його дегазацією та гомогенізацією. В результаті, в кінці цього етапу розплавлена шихта перетворюється у шлаковий розплав, що звільняються від видимих газових включень. Крім того, у отриманому шлаковому розплаві встановлюється рівновага між шлаком (рідка фаза) та газами, які залишаються в ньому (газова фаза). Зрозуміло також, що цей процес супроводжується протіканням хімічних реакцій вже у розплаві шлаку, які часто носять екзотермічний характер. Даний етап завершується при температурі 1450–1470 °C (± 10).

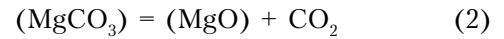
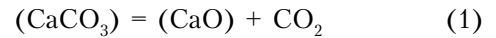
Процеси, що відбуваються на даному етапі є вирішальними для виготовлення флюсу заданого складу. У той же час, даних, що описують цю стадію у літературі явно недостатньо [1–2]. Так, вважається, що внаслідок малої в'язкості шлаку у об'ємі печі, яка дорівнює 4–5 Пуаз, дегазація флюсу проходить майже одночасно з флюсоутворенням (шлакоутворенням). Тому, не зовсім зрозуміло, чому дві стадії змішуються на основі такого показника як в'язкість розплаву, яка не може суттєво відрізнятись від в'язкості флюсу, що отриманий з цього шлакового розплаву. Так, загально відомо, що в'язкість флюсу при збільшенні температури від 1100 до 1400, в залежності від його хімічного складу зменшується від 10 до 1–3 Пуаз. У той же час основна зміна показників в'язкості для флюсів на пряму залежить від їх хімічного складу і звичайно знаходиться у області 1200 ± 500 °C та складає 8–4 Пуаза. Це свідчить про те, що для шихти, яка знаходиться у об'ємі печі і в подальшому при нагріванні утворює шлаковий розплав, таке об'єднання етапів на основі непідтверджених даних по в'язкості некоректне. Щодо дегазації розплаву, то вона відбувається як на першому, так і на другому етапі виплавляння флюсів.

У той же час, як відмічалось, поділення процесу плавки флюсу на окремі етапи є умовним, так як в дійсності один етап накладається на інший як в часі, так і в просторі. При плавці флюсу в печі одночасно знаходиться і зовсім нерозплавлена шихта, в якій тільки починаються реакції, і ванна повністю розплавленого і звільненого від газів флюсу.

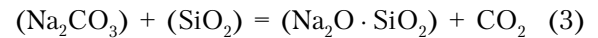
Термодинамічний аналіз основних реакцій, що протікають у флюсоплавильному просторі

На першому етапі відбуваються реакції розкладу карбонатів, вищих оксидів марганцю та заліза, утворення комплексних з'єднань, відновлення оксидів шихти вуглецем. Розглянемо ці реакції більш детально.

Дисоціація карбонатів (кальцію, магнію, натрію, калію), що входять до складу шихтових матеріалів зазвичай у вигляді крейди та доломіту, тобто вуглекислого кальцію та магнію за рівняннями:

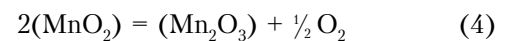


Іншою типовою реакцією може бути утворення комплексного з'єднання на основі оксидів кремнію та лужних металів за схемою:

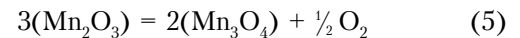


Відновлювання вищих оксидів марганцю та часткове утворення силікатів починається вже при температурах близько 400 °C (673 K).

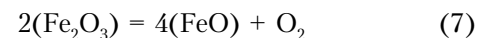
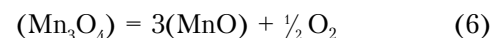
Вищий оксид марганцю (MnO_2) при температурі 425 °C (700 K) переходить в оксид марганцю (III):



Оксид марганцю (III) дисоціює при 950 °C (1200 K) до Mn_3O_4 :

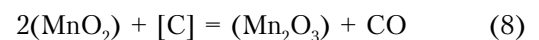


При температурі розплавлення шихти Mn_3O_4 поступово переходить в оксид марганцю (II), за реакцією 6. Приблизно при температурах, що відповідають процесу розплавлення шихти, починає розкладатися вищий оксид заліза (Fe_2O_3) за реакцією 7. Вважають, що розклад починається нижче 500 °C (773 K) і закінчується при температурах 750–800 °C (1000–1100 K).



При наявності вуглецю у шлаковому розплаві, що, зазвичай, при виплавленні флюсу у газополуменевих печах додається у вигляді кускового природного вугілля, найчастіше антрациту, одночасно відбувається і виділення летючих речовин у вигляді вуглецевого газу або діоксиду вуглецю. Утворена при цьому вуглекислота виводиться із шлакового розплаву, сприяючи його перемішуванню.

Відновлення вищих оксидів марганцю у нижчі, також може відбуватися за участю вуглецю за рівняннями (рис. 2):



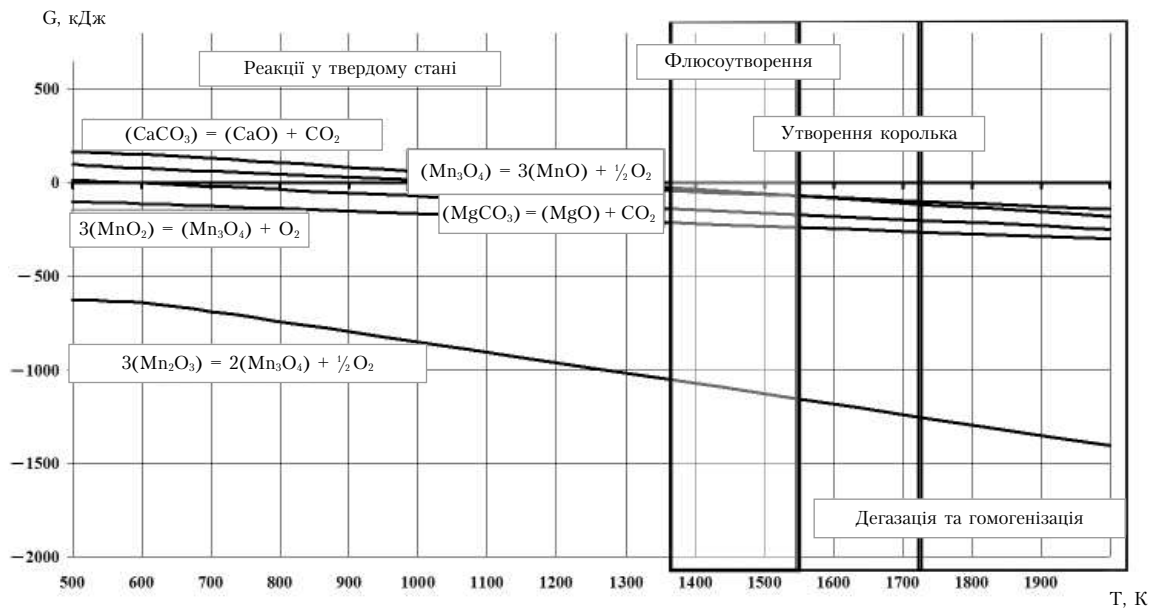


Рис. 1. Зміна енергії Гіббса для реакцій розкладу карбонатів та оксидів марганцю

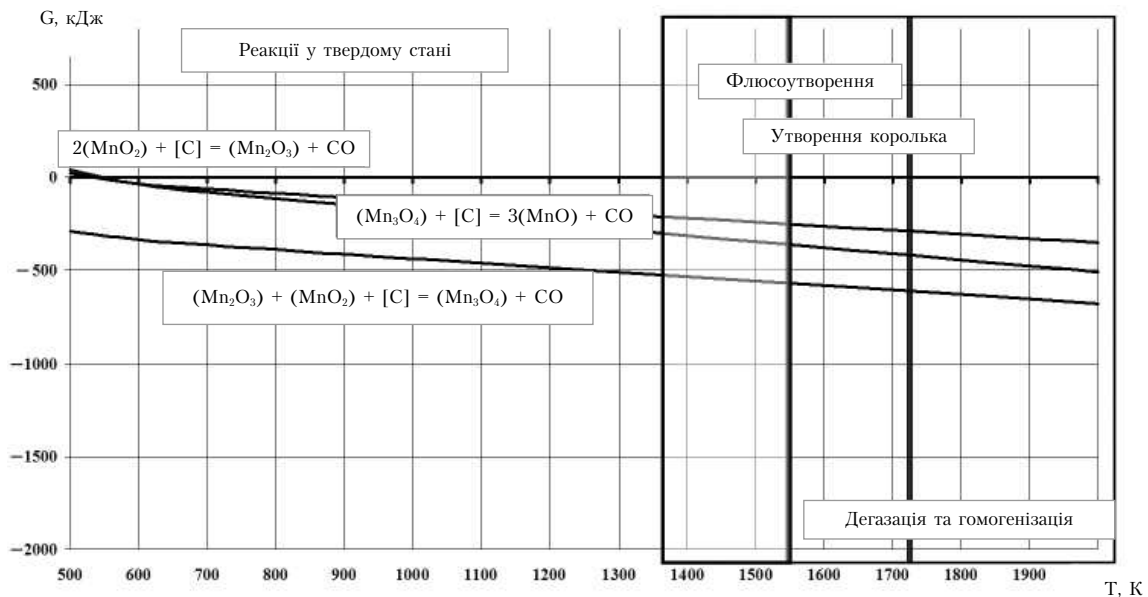
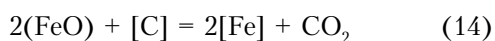
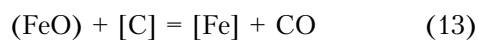
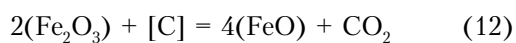


Рис. 2. Зміна енергії Гіббса реакцій розкладу оксидів марганцю за участю вуглецю

Відновлення оксидів заліза вуглецем може відбуватися при температурах від 700 до 1000 (рис. 3):



Реакції з утворенням CO менш вірогідні, ніж з утворенням CO_2 .

В твердому стані частково відбувається утворення силікатів кальцію, магнію та марганцю за типовою реакцією 11. Так, з'єднання SiO_2 і CaO відбувається при температурах близьких до 1000°C (1273K).



Проте швидкість реакції силікаутворення (15) в твердому стані невелика. Так, за одну годину при температурі 1100°C (1373K) лише 5,8% суміші $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2$ перетворюється в $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$, а при температурі 1200°C (1473K) — відповідно 14,4%. Це свідчить про те, що за літературними даними реакції си-

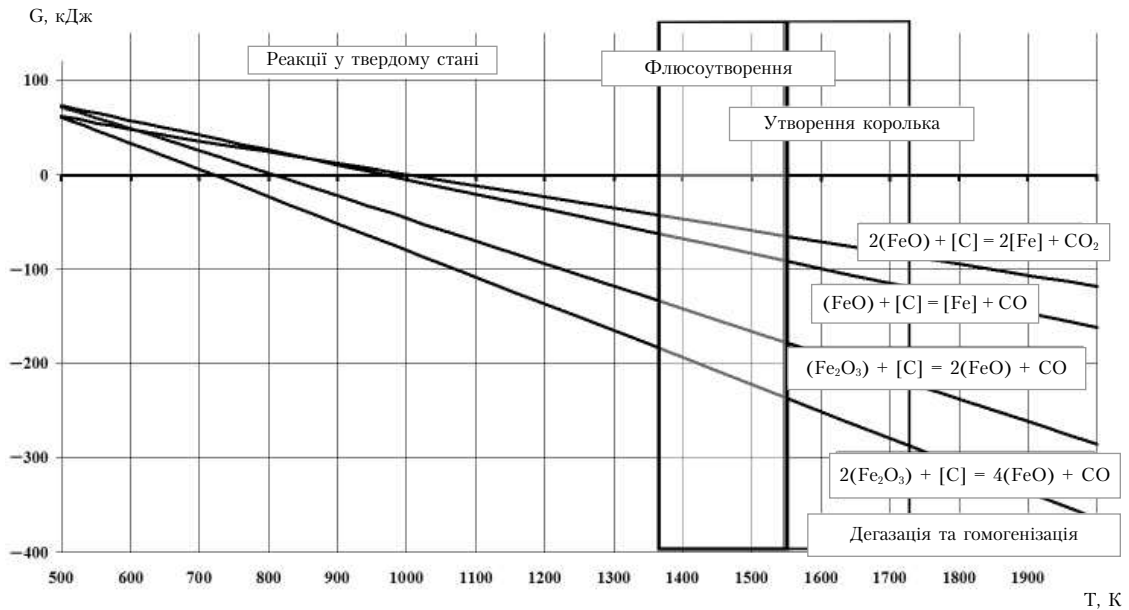
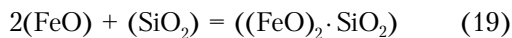
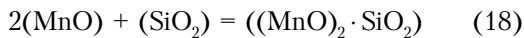
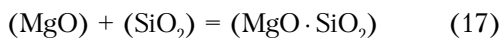
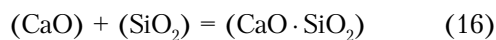


Рис. 3. Термодинамічний аналіз реакцій відновлення оксидів заліза вуглецем

лікатоутворення не є інтенсивними та домінуючими [7, 8].

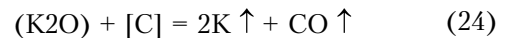
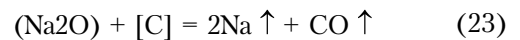
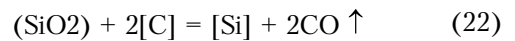
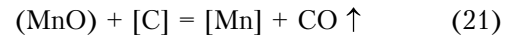
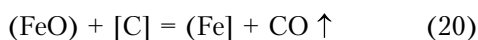
Перший етап умовно закінчується при температурах 1000–1200 °С. (1273–1473 К).

На другому етапі (флюсоутворення) з'являється рідка фаза. Нею може бути поверхневий шар ванни розплавленої шихти, або ж рідкоплавкі евтектики, що утворюються при плавленні. На цьому етапі інтенсивно відбуваються реакції силікатоутворення. Вважають, що ці реакції протікають в основному в рідкій фазі за наступним механізмом:

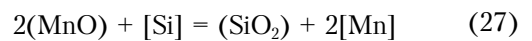
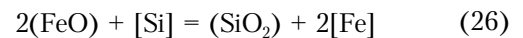


Другий етап умовно завершується при температурі 1270 °С (1540 К).

На третьому етапі зазвичай плавка флюсу відбувається у відновлювальному середовищі. В поверхневому шарі флюсу завжди є деяка кількість вільного вуглецю. Як відмічалося раніш, в ньому знаходяться частинки антрациту, які в основному знаходяться на поверхні. Проте деяка частина антрациту є і у товщині розплаву шлаку. Тому, при плавці флюсу слід очікувати відновлення металів з їх оксидів з участю вуглецю. Узагальнити ці процеси можна за наступними реакціями:

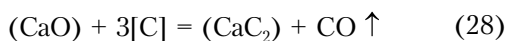


Реакції відновлення марганцю та кремнію вуглецем відбуваються тільки при високих температурах, які досягаються в кінці плавки, коли температура розплаву досягає 1700 °С (1970 К). Калій та натрій відновлюються досить легко, однак, внаслідок порівняно низької температури кипіння, вони легко випаровуються, окислюючись потім киснем повітря. Відновлення марганцю та кремнію полегшується також і тим, що вони добре розчиняються в залізі, та швидко виводяться із зони реакції, що зсуває рівновагу реакції в більш низькотемпературну зону. З іншого боку, при підвищеному складі в шлаковій системі оксидів заліза, утворення марганцю та кремнію гальмується внаслідок протікання обмінних реакцій:



При надмірному розкисленні шлакового розплаву вуглецем може відбуватися утворення великої кількості карбідів, частина яких розчиниться у шлаку, в основному у вигляді карбіду кальцію. Останній, завдяки своїй термодинамічній міцності може потрапи-

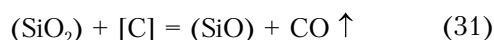
ти в готовий флюс та призвести до збільшення кількості вуглецю у флюсі, що є негативним фактором:



Надмірне розкислення шлаку може також призвести до утворення монооксидів кремнію та алюмінію. Проте, монооксид алюмінію досить неміцний та розкладається практично всіма оксидами і металами:



Також неміцним є і монооксид кремнію, хоча він розкладається тільки в шлаках, які мають у своєму складі велику кількість оксидів марганцю та заліза. У висококремнистих шлаках активність цих окислів значно знижується, що може призвести до утворенню монооксиду кремнію:



Третій етап завершується при температурі 1450°C (1720K).

Четвертий етап — дегазація шлаку. На підставі будови шихти, ми можемо уявити собі шлак у вигляді великого числа маленьких чи великих осередків, які різняться за складом і тому віддалених одне від одного поверхневим натягом з міжфазною границею тверда фаза-рідина. Гази, що виділяються при плавленні шихти, проходять внаслідок своєї підйомної сили, через тривимірну мережу, яку утворюють відповідні поверхневі сили і сприяють руйнуванню старих і створенню нових поверхонь дотику, які утворюють вирівняні оболонки. Таким чином, у процесі дегазації маса розплавленого шлаку гомогенізується.

Характер реакцій, які відбуваються в розплавленому шлаку у процесі його дегазації та наступного перебування в басейні до випуску з печі, залежить від його молекулярного та іонного складу при відповідних температурах.

Внаслідок розплав флюсу складається із вільних оксидів — SiO_2 , MnO , CaO , MgO і FeO , та хімічних сполук кремнезему з переліченими оксидами. Співвідношення між кількістю цих компонентів у вільному та зв'язаному станах залежить від температури. З підвищенням температури кількість вільних оксидів підвищується завдяки дисоціації хімічних сполук. Фтористий кальцій та глинозем практично в силікатотворенні участі не беруть, тому вважається, що вони з самого початку повністю знаходяться у вільному стані. У процесі нагріву хімічні з'єднання в розплав частково дисоціюють на іони.

Четвертий етап завершується при температурі 1470°C (1740K).

Висновки

1. На основі аналізу існуючих даних проведено уточнення температурних зон взаємодії компонентів шлакового розплаву, в результаті якого технологічний процес плавлення флюсів, запропоновано розділити на чотири етапи: реакції у твердо-му стані; флюсоутворення; формування королька, дегазація та гомогенізація шлакового розплаву.

2. В результаті термодинамічних розрахунків виявлені основні реакції, що протікають у кожній зоні. Так, на першому етапі відбуваються розклад карбонатів та структурні зміни у шихтових оксидоутворюючих компонентах. На другому — продовжується фазовий перехід структури оксидів з утворенням комплексних з'єднань. На третьому — утворення королька та дегазація шлакового розплаву. На четвертому — закінчується дегазація шлакового розплаву та відбувається його гомогенізація.

3. Об'єднання даних по аналізу окислювально-відновлювальних умов існування шлакового розплаву в запропонованих уточнених температурних зонах та термодинамічні розрахунки основних взаємодій компонентів дозволяють виявити характер реакцій, які відбуваються в розплавленому шлаку, при відповідних температурах та визначити співвідношення між кількістю компонентів у вільному та зв'язаному станах.

Література

1. Подгаецкий В.В. Производство флюса для автоматической сварки. — К.: Академия наук Украинской ССР, 1947. — 44 с.
2. Подгаецкий В.В., Люборец И.И. Сварочные флюсы — К.: Техніка, 1984. — 167 с.
3. Технологический процесс производства флюсов сварочных плавяных СТП 00293255-1-2001.
4. Лысенко А.И., Ларин В.Л. Особенности технологии промышленного изготовления сварочных флюсов с выплавкой в пламенных печах. — В кн.: Сварочные флюсы и шлаки. К.: Наук. думка, 1974. — 99–106 с.
5. Сварочные материалы для дуговой сварки. Том 1. Защитные газы и сварочные флюсы/Под общей редакцией Потапова Н.Н. — М.: Машиностроение, 1989. — 248 с.
6. Петров Г.Л. Сварочные материалы. — Ленинград: Машиностроение, 1972. — 280 с.
7. Меджибожський М.Я., Харлашин П.С. Основи термодинаміки і кінетики сталеплавильних процесів. — К.: Вища школа, 1993. — 327 с.
8. Люборец И.И., Лищенко В.И. Усовершенствование технологии производства электроплавяных



сварочных флюсов. – К.: Наук. думка, 1974. – 106–113 с.

9. Патон Б.Е. Технология электрической сварки плавлением. – Москва–Киев, Машгиз, 1962. – 663 с.

10. *Термодинамические* константы идеальных веществ. Справочник/под ред. Глушко В.П. Издательство АН СССР, 1962. – 890 с.

11. *Термодинамические* свойства индивидуальных веществ. Отв. Ред. В. П. Глушко. В 2-х т. М., Изд-во АН СССР, 1969. Авт.: Л.В. Гурвич, Г.А. Хачкурузов, В.А. Медведев и др. 342 с.

12. *Термодинамические* свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах/Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. – М.: Наука, 1978.