

Гончаров И. А.

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины. Украина, г. Киев

РАЗРАБОТКА АГЛОМЕРИРОВАННЫХ ФЛЮСОВ НА ОСНОВЕ ПЛАВЛЕННЫХ ПОЛУПРОДУКТОВ ДЛЯ СВАРКИ ТРУБ ИЗ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

Анотація

Результати фундаментальних досліджень термодинаміки і кінетики пірометалургійних процесів у флюсоплавильних печах покладені в основу методу подвійного рафінування шлакового розплаву від шкідливих домішок. Розроблено методи керування окислювальною здатністю оксидно-фторидних шлакових розплавів. Запропоновано в якості критерію оцінки металургійних властивостей флюсу при його розробці використовувати показник термодинамічної активності кисню в шлаковому розплаві. Визначено область складів флюсів шлакової системи $Al_2O_3-MgO-SiO_2-CaF_2$, які забезпечують термодинамічну активність кисню в шлаковому розплаві в оптимальному діапазоні (0,05–0,06 моль %). Вивчено особливості будови гранул агломерованих флюсів при введенні в них плавлених напівпродуктів. Встановлено, що при цьому знижується схильність флюсу до вологовбирання і збільшується стійкість гранул флюсу проти руйнування. На основі використання плавлених напівпродуктів розроблено агломерований флюс марки АНКС-28 (ТУУ 24.6-00293255-003:2007). Він забезпечує рівень ударної в'язкості металу шва КСВ-20 $C = 100$ Дж/см² при зварюванні сталі 10Г2ФБ дротом Св-08Г1НМА і вміст дифузійного водню в наплавленому металі 3,5 см³/100 г.

Abstract

The results of basic researches of thermodynamics and kinetics of pyrometallurgical processes in flux fused furnaces are taken as a principle a method of double refinement slag melts from harmful impurity. Management methods by oxidising ability oxide-fluoride slag melts are developed. It is offered as criterion of an estimation of metallurgical properties of a flux by its creation to use an indicator of thermodynamic activity of oxygen in slag melts. The area of fluxes's compositions of the slag system $Al_2O_3-MgO-SiO_2-CaF_2$ providing thermodynamic activity of oxygen in slag melts in an optimum range (0,05–0,06 molar %) is defined. Features of a structure of granules of the agglomerated fluxes are studied at introduction in them

fused semiproducts. It is established, that propensity of a flux to moisture absorption decreases and firmness of granules of a flux against destruction increases. On the basis of use fused semiproducts the agglomerated flux of mark АНКС-28 (ТУУ 24.6-00293255-003:2007) is developed. It provides level of impact strength of weld metal КСВ-20 $C = 100$ Дж/см² at steel welding 10Г2ФБ with wire Св-08Г1НМА and the maintenance diffuse hydrogen in weld metal of 3,5 см³/100 g.

Постановка проблемы

Применение в производстве сварных конструкций ответственного назначения новых холодоустойчивых низколегированных сталей требует повышения уровня ударной вязкости металла шва на образцах с острым надрезом при температуре испытания — 15°С более 60 Дж/см². Обеспечить такое требование можно, создав новые сварочные материалы: плавленые и агломерированные флюсы с низким содержанием вредных примесей — серы и фосфора. Технология производства агломерированных флюсов не в состоянии влиять на их конечное содержание во флюсе. Отечественные сырьевые материалы имеют высокое содержание этих примесей и, в основном, непригодны для производства агломерированных флюсов, а импортные — очень дороги. Это является основной причиной отсутствия в Украине промышленного производства агломерированных флюсов.

Анализ последних исследований и публикаций

В статье [1] авторами описаны преимущества и недостатки агломерированных флюсов по сравнению с плавлеными флюсами аналогичного назначения. В целом верно отмечая более широкие возможности металлургического влияния агломерированных флюсов на металл сварочной ванны, авторы, представляющие интересы фирмы «ЭСАБ», смягчают акценты, говоря об их недостатках. Например, «За счет более высокой прочности гранул плавленые флюсы при рециркуляции разрушаются несколько медленнее. Однако это имеет и отрицательную сторону в виде более быстрого износа системы рециркуляции флюса у применяемого оборудования». В статье говорится, что все сырье поступает на завод с

централизованных складов. Концерн «ЭСАБ» по всему миру производит поиск пригодного, в том числе по содержанию вредных примесей, сырья. А затем поставляет его на свои заводы. Понятно, что это приводит к существенному увеличению стоимости конечного продукта.

Постановка задачи

Целью данной работы является создание комплексной технологии производства агломерированных флюсов, которая бы объединила преимущества агломерированных и плавящихся флюсов, при этом исключив их недостатки. Такая технология будет не столь зависима от высококачественного по содержанию вредных примесей сырья, что в целом позволит создать конкурентоспособное производство агломерированных флюсов в Украине. Создание современных агломерированных флюсов для сварки труб из низколегированных сталей повышенной прочности возможно на основе проведения фундаментальных исследований физико-химических свойств шлаковых расплавов.

Сложность поставленной задачи по разработке агломерированного флюса для сварки труб заключается в том, что такой флюс должен иметь отличные сварочно-технологические свойства при многодуговой сварке на скоростях до 150 метров в час. При этом, несмотря на сварку на высоких погонных энергиях, он должен обеспечивать образование в шве оптимальных по составу, размеру и объемной доле неметаллических включений и формирование микроструктур на основе игольчатого феррита, что в совокупности позволит достичь требуемых механических свойств металла шва.

Основной материал статьи

В результате проведенного термодинамического анализа химических реакций, которые происходят в объеме печи при выплавке флюсов, установлено, что сера окисляется в расплаве и удаляется из него в виде газообразного оксида. Фосфор, наоборот, восстанавливается из оксида в результате протекания восстановительных реакций с углеродом футеровки печи и электродов и при взаимодействии с металлами — железом, марганцем, кремнием. Таким образом, технология рафинирования шлаковых расплавов должна объединять в себе комплекс разных, взаимно противоположных требований — для десульфурации расплава необходимы окислительные условия ведения плавки, а для дефосфорации — глубоко восстановительные и наведение металлической фазы на дне печи со шлаковым расплавом.

Предложен метод двойного рафинирования шлакового расплава, который состоит в отделении процесса десульфурации шлакового расплава от

процессов его дефосфорации и удаления восстановленного из оксидов железа путем проведения этих операций в разных плавильных агрегатах. При этом в первой рабочей камере — газопламенной печи — сначала расплавляется вся шихта и сера удаляется в виде оксида при температурах ниже 1400°C. Благодаря этому, в шлаках сохраняется исходное содержание Mn и других основных компонентов. После этого расплав переливают в другую рабочую камеру — электродуговую печь, где проводят процесс его рафинирования по фосфору. С этой целью температуру расплава поднимают выше 1500°C, вследствие чего сначала восстанавливается железо, потом марганец и кремний в виде жидкой металлической фазы на дне печи. Восстановление фосфора и его переход в металлическую фазу происходит одновременно с образованием металлической фазы и, таким образом, скорость процесса дефосфорации зависит как от температуры расплава, так и от скорости образования металлической фазы. На основании расчетов и экспериментов изучено гидродинамическое поведение металла и шлака в расплаве, определены условия раскисления и слива расплава из обеих агрегатов, при которых можно достичь такого состояния, когда металлическая фаза будет состоять в основном из железа и фосфора, поскольку процессы восстановления марганца и кремния на этот момент будут незначительны. Рафинирующая способность предложенного метода по сере в 2–4 раза, а фосфора — в 1,3–2,6 раза выше, чем традиционная технология выплавки в газопламенной печи. Хроматографическим методом изучен процесс термической десорбции водорода в плавящихся флюсах. Содержание водорода в расплаве, полученном методом двойного рафинирования шлакового расплава, в 5,9 раза ниже по сравнению с выплавкой флюса в газопламенной печи. Это позволяет вводить в состав шихты плавящихся флюсов и флюсовых полупродуктов шихтовые материалы с нестабильным содержанием вредных примесей, в т.ч. отходы промышленных предприятий Украины — шлак гранулированный производства силикомарганца, отходы обогащения марганцевой руды, низкосортные марганцевые руды, шлаковую корку сварочных флюсов. В целом, это дает возможность значительно снизить себестоимость флюсов при обеспечении их высокого качества.

В качестве критерия оценки металлургических свойств флюса при его разработке предложено использовать показатель термодинамической активности кислорода в шлаковом расплаве. Ее измерения выполняли методом ЭДС. Установлены зависимости между термодинамической активностью кислорода в расплавах шлаковой системы $Al_2O_3-MgO-SiO_2-CaF_2$ и содержанием кислорода

и объемной долей неметаллических включений в металле шва (рис. 1, 2). Оптимальное содержание кислорода и объемной доли неметаллических включений в металле шва при сварке сталей повышенной прочности обеспечивается при термодинамической активности кислорода в шлаковом расплаве менее 0,06 моль %.

Установлена зависимость между основностью флюса и уровнем термодинамической активности кислорода в шлаке. Оптимальное сочетание сварочно-технологических и металлургических свойств флюса достигается при его основности в диапазоне 1,0–1,2 и термодинамической активности кислорода в расплаве 0,05–0,06 моль % (рис. 3). В результате определена область составов флюсов шлаковой системы Al_2O_3 – MgO – SiO_2 – CaF_2 , обеспечивающих ограниченную термодинамическую активность кислорода в указанном диапазоне. Обеспечение высоких механических свойств при сварке под агломерированными флюсами достигается также введением в их состав ферросплавов. Изучена кинетика изменения термодинамической активности кислорода в кислых и нейтральных шлаковых расплавах при введении в них ферросплавов. Установлено, что оптимальным является применение смеси ферросилиция и марганца металлического. Определены их содержания в шихте агломерированного флюса, обеспечивающие формирование микроструктуры металла шва с долей игольчатого феррита 75–85%. В результате проведенных исследований разработан состав флюса марки АНКС-28, которые содержит в шихте плавный полупродукт, изготовленный методом двойного рафинирования шлакового расплава. По уровню ударной вязкости металла шва флюс АНКС-28 превосходит применяемые в промышленности отечественные плавные и импортные агломерированные флюсы этого класса (рис. 4).

Преимущества, которые дает введение плавных полупродуктов в шихту агломерированных флюсов, определяются особенностями строения зерен плавных и агломерированных флюсов. Гранулы плавного флюса образуются в результате сплавления сырьевых минеральных материалов в печи, имеют однородный состав и по строению представляют собой силикатные стекла. Они имеют высокую прочность и низкую склонность к поглощению влаги из атмосферы. Гранулы агломерированных флюсов имеют композитную структуру, связанную с помощью специального связующего вещества (как правило, жидкого стекла). При термообработке агломерированного флюса в процессе его изготовления происходит дегидратация связующего материала и образование несущего каркаса гранулы, состоящего из сухого остатка жидкого стекла. В результате проч-



Рис. 1. Зависимость содержания кислорода в металле шва от уровня термодинамической активности кислорода в шлаковом расплаве

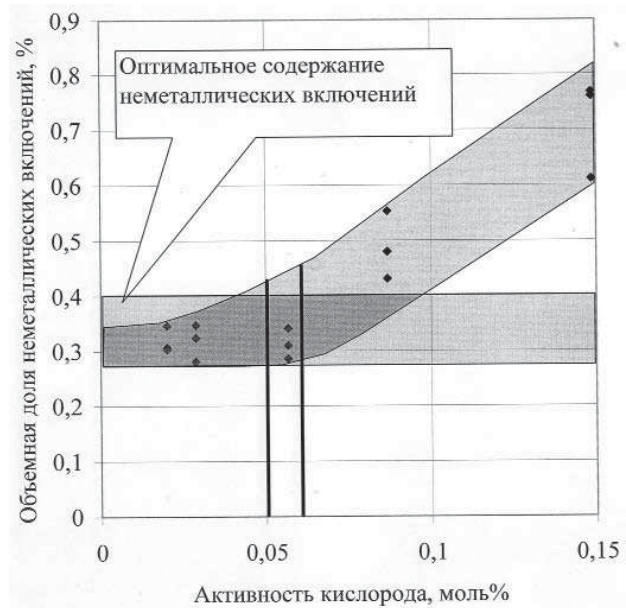


Рис. 2. Зависимость объемной доли неметаллических включений в металле шва от уровня термодинамической активности кислорода в шлаковом расплаве

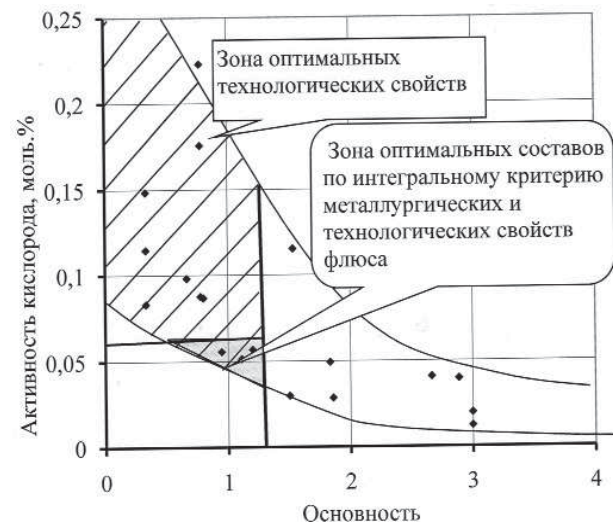


Рис. 3. Зависимость термодинамической активности кислорода в шлаковом расплаве от основности флюса

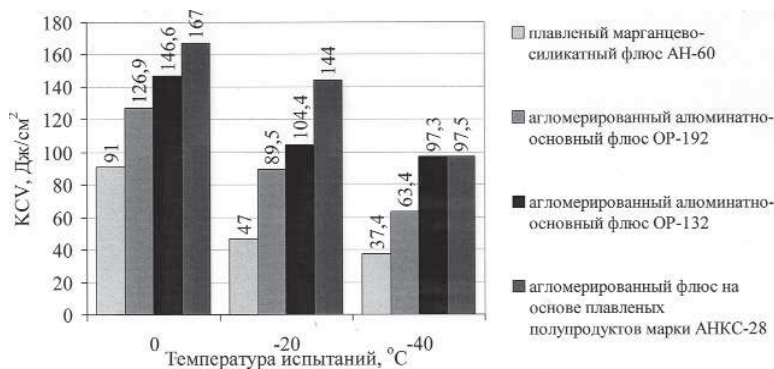


Рис. 4. Результаты испытаний ударной вязкости металла шва при сварке под флюсом

ность гранулы и его склонность к сорбированию влаги определяется характеристиками силикатного каркаса. Более низкая прочность силикатного каркаса и более высокая его склонность к сорбированию влаги обуславливают более низкие соответствующие характеристики агломерированных флюсов по сравнению с плавными. Введение в состав

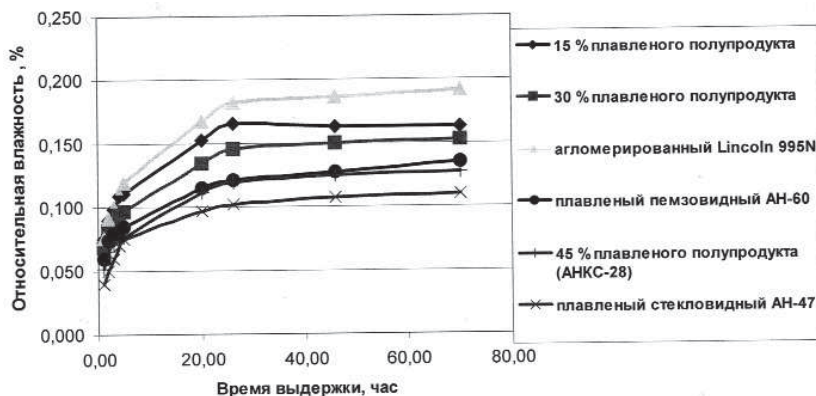


Рис. 5. Склонность флюсов к влагопоглощению

агломерированных флюсов плавных полупродуктов, имеющих меньшую удельную поверхность частиц, приводит к тому, что снижается необходимое для связывания компонентов шихты в гранулы количество жидкого стекла, в результате чего сни-

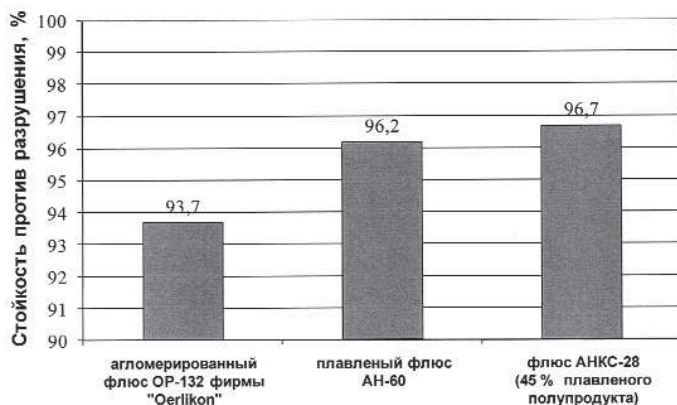


Рис. 6. Стойкость гранул флюса к разрушению

жается склонность флюса к сорбированию атмосферной влаги (рис. 5). Замена в каркасе гранулы сухого остатка жидкого стекла плавным полупродуктом приводит к увеличению прочности гранул флюса (рис. 6).

И, наконец, применение плавных полупродуктов при изготовлении агломерированных флюсов решает проблему чистого по вредным примесям, недорогого сырья, что и позволило создать на ОАО "Запорожстеклофлюс" конкурентоспособное производство агломерированных флюсов.

Выводы

1. Выполнен термодинамический анализ термохимических реакций, протекающих в оксидно-фторидных шлаковых расплавах. Определены формы существования и условия, необходимые для удаления из расплава вредных примесей — серы и фосфора. Изучены кинетические факторы, влияющие на протекание этих реакций в газопламенной и электродуговой печах.

2. Результаты фундаментальных исследований термодинамики и кинетики пирометаллургических процессов во флюсоплавильных печах положены в основу метода двойного рафинирования шлакового расплава от вредных примесей. Он обеспечивает снижение содержания серы в расплаве в 2–4 раза, а фосфора в 1,3–2,6 раза по сравнению традиционной технологией выплавки флюса.

3. Исследован процесс термической десорбции водорода из плавных флюсов. Установлено, что технология выплавки флюса методом двойного рафинирования приводит к снижению содержания водорода в шлаковом расплаве в 5,9 раза.

4. Разработаны методы управления окислительной способностью оксидно-фторидных шлаковых расплавов. Предложено в качестве критерия оценки металлургических свойств флюса при его разработке использовать показатель термодинамической активности кислорода в шлаковом расплаве. Установлены зависимости между термодинамической активностью кислорода в расплаве, содержанием кислорода и объемной долей неметаллических включений в металле шва.

5. Определена область составов флюсов шлаковой системы $Al_2O_3-MgO-SiO_2-CaF_2$, обеспечивающих термодинамическую актив-

ность кислорода в шлаковом расплаве в оптимальном диапазоне (0,05–0,06 моль %).

6. Изучены особенности строения гранул агломерированных флюсов при введении в них плавленных полупродуктов. Установлено, что введение названных полупродуктов в состав шихты приводит к снижению необходимого для формирования гранул количества связующего вещества. При этом снижается склонность флюса к влагопоглощению и увеличивается стойкость гранул флюса против разрушения.

7. На основе использования плавленных полупродуктов разработан агломерированный флюс

марки АНКС-28 (ТУУ 24.6-00293255-003:2007). Он обеспечивает уровень ударной вязкости металла шва КСV-20 $S=100$ Дж/см² при сварке стали 10Г2ФБ проволокой Св-08Г1НМА и содержание диффузионного водорода в наплавленном металле 3,5 см³/100 г.

Литература

1. Бублик О.В., Чамов С.В. Преимущества и недостатки керамических (агломерированных) флюсов по сравнению с плавными флюсами аналогичного назначения / Сварочное производство, 2009, № 2. — С. 27–30.