

УДК 621.791.75.01

Жданов Л. А., Стреленко Н. М., Зворикін К. О.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут». Україна, м. Київ

ЗАСТОСУВАННЯ РІВНОВАЖНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ ПРИ ВРАХУВАННІ ВІРОГІДНОСТІ УТВОРЕННЯ ШПІНЕЛЕЙ

Анотація

Показано можливості застосування термодинаміки в процесах утворення шпінелей на поверхні металу шва. Проведено аналіз існуючих уявлень про фізичні особливості відділення шлакової корки при електродуговому зварюванні та наплавленні під флюсом. Термодина-

мічно розраховано можливості утворення шпінелей на міжфазній границі метал–шлак при зварюванні під флюсом при врахуванні розчиненого кисню в металі шва за участі основних елементів, що присутні в реакційній зоні зварювання. Визначенні температурні інтервали утворення з'єднань, які обумовлюють віддільність шлакової корки. На основі шлакової

системи $TiO_2-MnO-SiO_2-MgO-FeO-Al_2O_3$ експериментально показано наявність шпінелей при певному співвідношенні компонентів, що корелюється з отриманими термодинамічними розрахунками.

Abstract

The possibility of application of thermodynamics in the formation of spinels on the surface of weld metal. The analysis of the existing notions about the physical features of the secession of the slag crust in arc welding and submerged arc surfacing. Thermodynamically calculated the possibility of formation of spinel at the interface of metal-slag welding flux, taking into account the dissolved oxygen in the weld metal with the participation of key elements that are present in the reaction zone of welding. The temperature intervals of formation of compounds that lead to the separability of the slag crust. Based on the slag system $TiO_2-MnO-SiO_2-MgO-FeO-Al_2O_3$ spinels experimentally demonstrated the existence of a certain ratio of components, which are correlated with those obtained by thermodynamic calculations.

Вступ

Для забезпечення гарантованої віддільності шлакової корки необхідно враховувати всі взаємопов'язані параметри, що визначають процес відділення шлакової корки: фізико-хімічні властивості флюсу, режими зварювання, хімічний склад зварювальних матеріалів та основного металу. Віддільність шлакової корки залежить від фізико-хімічних властивостей шлаку: температури плавлення шлаку, міжфазного натягу та температури кристалізації шлаку. Фізико-хімічні властивості в свою чергу визначаються окислювальними процесами на міжфазній границі метал-шлак. Управління окислювальними процесами здійснюється зміною співвідношення компонентів флюсу, що у сукупності з режимами зварювання впливає на формування шва [1, 2].

Співвідношення компонентів зварювальних матеріалів може значно впливати на процеси, що протікають на міжфазній границі шлак-метал і як наслідок концентрація тих чи інших легуючих елементів на окремих ділянках шва призводить до більшої або меншої міри локального зчеплення шлаку з металом, в залежності від спорідненості елементів до кисню.

Гарантована віддільність шлакової корки забезпечується при керуванні такими параметрами, як різниця коефіцієнтів термічного розширення металу та шлаку, термодформація основного металу та імовірність утворення шпінелей [3, 5].

Аналіз існуючих уявлень про віддільність шлакової корки

В літературі на даний час існує велика кількість експериментальних даних, які пов'язують незадовільну віддільність шлакової корки з хімічним зчепленням шлаку з наплавленим металом через проміжний шар оксидів на його поверхні [3–12].

В роботі [4] проведені дослідження зміни термічного коефіцієнта розширення шлаку і впливу розподілення марганцю в системі шлак — окислююча плівка — метал на віддільність шлакової корки від шва, що виконувався ручним дуговим зварюванням електродами з рутилом в покритті. Розподілення марганцю в тонкому прошарку на границі шлак-метал вивчалось методом локального спектрального аналізу, а в шлаці — хімічним методом. Автори відзначають, що зчеплення шлакової корки з поверхнею металу здійснюється через тонкий прошарок, що утворюється на границі розділу системи шлак-метал, і залежить від його хімічного складу. Чим більше в тонкому прошарку на границі шлак-метал окислів металів, що утворюють складні з'єднання з окислами шлаку, тим гірша віддільність. Грануляція феросплавів і рутилу, що входять в покриття та склад керамічних та агломерованих флюсів не мають суттєвого впливу на віддільність. Це пов'язано з тим, що реакції на границі метал-шлак протікають у хвостовій частині реакційної зони зварювання, де флюс перетворюється в рідкий шлак, який вкриває поверхню металу і може залишатися рідким ще деякий час після того, як метал вже затвердів. Відповідно це впливає на формування перехідного шару між металом і шлаком, в результаті чого зростає імовірність утворення шпінелей.

Так збільшення кислотності шлаку в деяких випадках погіршує віддільність [13]. На основі проведеного літературного аналізу встановлено, що при хорошій віддільності шлакового покриття коефіцієнт об'ємного розширення складає $3 \cdot 10^{-5} \text{град}^{-1}$, а при незадовільній — $5 \cdot 10^{-5} \text{град}^{-1}$ [4].

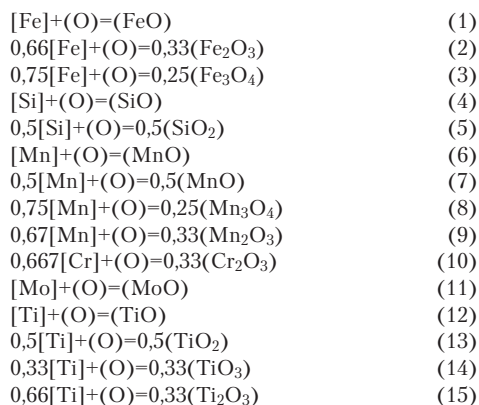
Постановка задачі

Наявність залишків шлаку після відділення шлакової корки пов'язана з фізико-хімічною взаємодією шлаку і металу, внаслідок чого утворюється проміжний шар шлаку з кристалічною решіткою, яка сприяє зростанню шлаку з поверхнею наплавленого металу. Концентрація тих чи інших легуючих елементів на окремих ділянках шва призводить до більшої або меншої міри локального зчеплення шлаку з металом, в залежності від спорідненості елементів до кисню. За існуючими уявленнями розподілення сил зчеплення, між шлаковим покриттям і металом має неоднорідний характер.

Регулювання процесу відділення шлакової корки при зварюванні та наплавленні може бути здійснено на основі прогнозування фізико-хімічних властивостей шлакових розплавів, зокрема реакцій на міжфазній границі шлаки—метал. Характер і особливості протікання таких реакцій визначаються часом існування металевого й шлакового розплавів їх концентраційними умовами і активністю компонентів. Тому можливість керування процесом відділення шлакової корки з поверхні металу шва при електродуговому зварюванні та наплавлення під флюсом найімовірніше здійснити за допомогою прогнозованої зміни фізико-хімічних властивостей шлакового розплаву, зокрема його температурного інтервалу кристалізації й регульованої зміни активності учасників реакцій на границі шлаки—метал. Вірогідність протікання реакцій на границі метал—шлак можливо спрогнозувати на основі рівноважної термодинаміки. Розрахунок може бути здійсненим на основі величини енергії Гібса (ΔG). Пов'язано це з порівняно тривалим часом процесів взаємодії на границі метал—шлак.

Термодинамічний розрахунок вірогідності утворення шпінелей при електродуговому зварюванні під флюсом

Проведений нами термодинамічний аналіз окислення компонентів, які зазвичай присутні в реакційній зоні при електродуговому зварюванні та наплавленні, та які можуть визначати хімічний склад і структуру шпінелей: [Fe], [Si], [Mn], [Cr], [Mo], [Ti]. Термодинамічний аналіз реакцій на границі метал—шлак на основі принципів рівноважної термодинаміки передбачає зрівнювання реакцій по основному елементу, де таким елементом на міжфазній границі є кисень. В хвостовій частині зварювальної ванни вірогідність протікання процесів окислення можливо оцінити за допомогою принципів рівноважної термодинаміки. Основними елементами в реакційній зоні зварювання при зварюванні низько- та середньолегованих сталей є:



На основі проведеного термодинамічного аналізу реакцій окислення в умовах взаємодії металу та шлаку (200–500°C) (рис. 1, 2) встановлено, що основний вплив на утворення шпінелей має температурний інтервал, який співпадає з інтервалом температур ліквідуса і солідуса для певних сталей.

Після кристалізації металу та шлаку в інтервалі температур 500–900°C можуть утворюватися шпінелі на основі таких оксидів: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO , MnO_2 , Mn_3O_4 після чого з них можливе виникнення комплексних з'єднання. При більш високій температурі після 1300°C утворюються з'єднання на основі оксидів: Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO , SiO_2 , SiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO_3 , TiO .

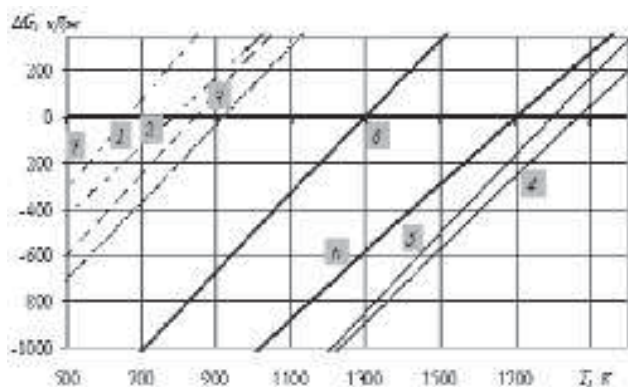


Рис. 1. Зміна енергії Гібса при окисненні заліза, кремнію та марганцю киснем, який знаходиться у розплаві металу

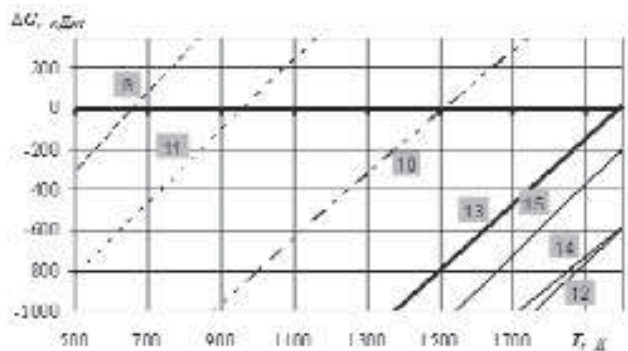


Рис. 2. Зміна енергії Гібса при окисненні марганцю, хрому, молібдену та титану киснем, який знаходиться у розплаві металу

Проведені дослідження для шлакової системи $\text{TiO}_2\text{--MnO--SiO}_2\text{--MgO--FeO--Al}_2\text{O}_3$ дозволили отримати модельне утворення шпінелей (рис. 3), які характеризуються повздовжньою формою до осі шва і затрудняють віддільність шлакової корки.

В результаті встановлено, що на основі застосування принципів рівноважної термодинаміки можливо визначити вірогідність утворення шпінелей в різних областях реакційної зони зварювання при кристалізації металу шва.

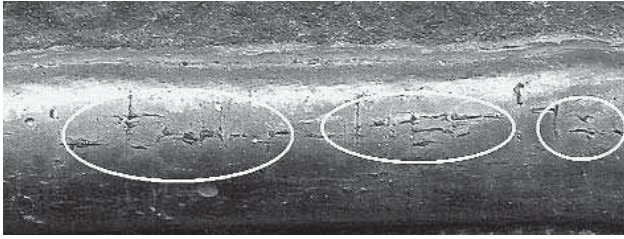


Рис. 3. Зварювальний шов, отриманий при електродуговому наплавленні під флюсом шлакової системи $\text{TiO}_2\text{-MnO-SiO}_2\text{-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3$; режим наплавлення $I = 600 \text{ А}$, $U = 38 \text{ В}$. $v_{\text{зв}} = 36 \text{ м/г}$

Висновки:

На основі проведеного літературного аналізу встановлено, що основним фактором який впливає на віддільність шлакової корки є процеси утворення шпінелей.

Проведений термодинамічний розрахунок показав можливість оцінки вірогідності утворення з'єднань, які є основною частиною шпінелей.

Теоретично визначено, що шпінелі утворюються в інтервалі температур $500\text{...}900^\circ\text{C}$ та вище 1300°C .

Експериментально підтверджено утворення шпінелей на базі модельної шлакової системи.

Література

1. Стреленко Н. М., Жданов Л. А., Зворикін К. О., Сливінський О. А. Фізико-хімічні особливості відділення шлакової корки з поверхні металу шва та методологічна база способів оцінки. Технологические системы №1. — 2010. — С. 109–115.

2. Жданов Л. А., Стреленко Н. М. Основные методы керування процесом відокремлення шлакової корки // Материалы Международной научно-технической конференции „Проблемы сварки, родственных процессов и технологии” / Николаев: 14–17 октября 2009 г., с. 52.

3. Подгаецкий В. В., Кузменко В. Г. Сварочные шлаки. — Киев. — Наукова думка. — 1988. — 255 с.

4. Гринберг Н. А., Рогова Е. М. Факторы, влияющие на отделяемость шлаковой корки // Сварочное производство. — 1960. — №11. — с. 18–20.

5. Ершов А. Е., Волобуев Ю. С., Потапов Н. Н. Уточнение механизма сцепления шлаковой корки с наплавленным металлом // Автоматическая сварка. — 1983. — №8. — с. 48–50.

6. Шоно С. А., Касов Д. С., Карпенко В. М. Оценка шлаковых систем порошковой проволоки по отделимости шлаковой корки // Автоматическая сварка. — 1976. — №3.

7. Походня И. К., Явдошин И. Р., Карманов В. И., Войткевич В. Г. Механизм сцепления шлаковой корки с поверхностью шва // Автоматическая сварка. — 1974. — №5. — С. 5–9.

8. Походня И. К., Карманов В. И., Войткевич В. Г. Исследование особенностей механизма сцепления шлаковой корки с металлом шва легированного титаном // Автоматическая сварка. — 1976. — №6. — С. 51–54.

9. Готальский Ю. Н., Стретович А. Д. О механизме сцепления шлаковой корки с металлом шва // Сварочное производство. — 1950. — №3. — С. 10–20.

10. Рабкин Д. М., Готальский Ю. Н., Пуделя Е. С. Об отделимости шлаковой корки при автоматической сварке под флюсом // Сварочное производство. — 1970. — №11. — С. 54–65.

11. Волобуев О. С., Потапов Н. Н., Волобуев Ю. С. К вопросу о влиянии температурного коэффициента линейного расширения на отделимость шлаковой корки // Сварочное производство. — 1989. — №8 — С. 37–39.

12. Походня И. К., Карманов В. И. Отделимость шлаковой корки электродов с основным покрытием // Автоматическая сварка. — 1980. — №11. — С. 33–34.

13. Жданов Л. А., Стреленко Н. М., Сливінський О. А. Визначення впливу композицій оксидів на властивості шлаків при електродуговому наплавленні / Вісник Донбаської державної машинобудівної академії, №1. — 2010. — С. 295–297.