

УДК 621.791.75.01

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

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

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВІДДІЛЬНОСТІ ШЛАКОВОГО ПОКРИТТЯ В УМОВАХ НАЯВНОСТІ ШПІНЕЛЕЙ ЗА ДОПОМОГОЮ РАСТРОВОЇ ЕЛЕКТРОННОЇ МІКРОСКОПІЇ

Анотація

Проведений аналіз експериментальних даних по впливу на віддільність шлакової корки різної концентрації оксиду цирконію в модельних флюсах шлакової системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2-TiO_2-ZrO_2$ при електродуговому наплавленні під флюсом. Встановлено, що на механізм утворення комплексних з'єднань — шпінелей в локальних мікрообластях на міжфазній границі шлак-метал значний вплив має оксид цирконію.

Abstract

The analysis of experimental data on the effect on the separability of the slag crust of varying concentrations of zirconium oxide in the model flux slag systems $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2-TiO_2-ZrO_2$ obtained by scanning microscopy. Established that the mechanism formation of complex compounds — spinels in local microregions at the interface slag-metal has a significant impact zirconium oxide.

Вступ

В умовах сучасного стану обладнання машинобудівельних підприємств виникає потреба у відновленні зношеного пресового інструменту, прокатних валків, конусів доменних печей, в енерге-

тичному і хімічному машинобудуванні — зміцненні та відновленні робочих органів будівельних машин (бульдозерів, екскаваторів) [1]. Основна увага при цьому традиційно приділяється електродуговому та електрошлаковому наплавленню — двом основним методам, які застосовуються для відновлення інструментів та оснащення. Особливо важливу роль при проведенні наплавочних робіт має відділення шлакової корки. Пов'язано з тим, що у процесі наплавлення шви звичайно перекривають один одного і наявність шлаку на поверхні попереднього шва робить неможливим продовження процесу, тобто виконання наступного шва. При цьому є ряд об'єктивних труднощів, які негативно впливають на процес відділення шлакової корки. Основними з них є:

- нагрівання деталі до досить значних температур при виконанні наплавочних робіт в зв'язку необхідністю забезпечення безперервності цього процесу та довгим терміном їх виконання в зв'язку з великою площею поверхні на яку наноситься шар з особливими властивостями;

- необхідність здійснювати попередній підігрів деталі, що наплавляється для зменшення імовірності виникнення тріщин;

- особливості хімічного складу матеріалів для наплавлення, у які за звичай входять матеріали, які схильні до утворення на міжфазній границі шлак-метал стійких хімічних з'єднань типу шпінелей.

Тому актуальною є задача забезпечення гарантованої віддільності шлакової корки при нагріванні деталей до високих температур (600–700°C).

На основі композицій існуючих наплавочних матеріалів можна отримати заданий хімічний склад металу шва. Однак існуючі плавлені, керамічні та агломеровані флюси для наплавлення не можуть забезпечити гарантованої віддільності шлакової корки при високих температурах. В результаті чого процес наплавлення слід зупинити, що порушує технологічний процес.

Постановка задачі

Проведений аналіз існуючих уявлень про віддільність шлакової корки показує [2], що віддільність залежить від великої кількості взаємопов'язаних факторів: фізико-хімічних властивостей флюсу, режимів зварювання, хімічного складу зварювальних матеріалів та основного металу. Визначено, що для шлаків, які використовуються при зварюванні низько- та середньолегованих сталей основним фактором, що визначає віддільність є утворення комплексних з'єднань та різниця коефіцієнтів термічного розширення металу та шлаку.

Концентрація тих чи інших легуючих елементів на окремих ділянках металу шва призводить до утворення комплексних з'єднань – шпінелей і як наслідок більшої або меншої ступені локального зчеплення шлаку з металом, в залежності від спорідненості елементів до кисню [3]. Слід відзначити, що розподілення сил зчеплення на міжфазній границі шлак метал носить неоднорідний – локальний характер [4]. Д.М. Рабкін, Ю.Н. Готальский, Е.С. Куделя, В.В. Підгаєцький відзначають, що введенням в склад зварювальних матеріалів елементів з більшою спорідненістю до кисню, ніж у елементів, що забезпечують епітаксiale зростання на поверхні металу шва, суттєво можливо покращити віддільність шлакової корки [5]. Зокрема при введенні в склад зварювальних матеріалів оксидів 3-d перехідних металів таких як цирконій значно покращується віддільність [3, 6, 7] за рахунок зміни фізико-хімічних властивостей флюсу в температурному інтервалі його кристалізації та зміною активності компонентів реакцій на границі шлак–метал.

Дослідження впливу оксиду цирконію на процес утворення шпінелей

На основі застосування принципів рівноважної термодинаміки ми визначили, що в хвостовій частині зварювальної ванни після кристалізації металу та шлаку в інтервалі температур 500–900°C можуть утворюватися шпінелі на основі таких оксидів, як Fe₂O₃, Fe₃O₄, MnO, MnO₂, Mn₃O₄ [8]. При більш високій температурі після 1300°C

утворюються комплексні з'єднання – шпінелі на основі оксидів: Mn₂O₃, Cr₂O₃, MnO, SiO₂, SiO, TiO₂, Ti₂O₃, TiO₃, TiO. На нашу думку саме оксид цирконію перешкоджає процесу утворення шпінелей на міжфазній границі шлак–метал. В цілому ряді відомих з літератури експериментів оксид цирконію вводили в склад зварювальних матеріалів в досить значних кількостях (до 35–40%). Це, на нашу думку, є недоцільним, так як лише при оптимальній концентрації (до 3,5%) цирконій може мати максимальне координаційне число по кисню. Це призводить до того, що основні фізико-хімічні властивості знаходяться в оптимальному діапазоні, що дозволяє забезпечити гарантовану віддільність шлакової корки.

Були виготовлені модельні флюси на основі шлакової системи MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂–TiO₂–ZrO₂ де вміст оксиду цирконію знаходився в межах від 0 до 15%, що забезпечило гарантовану віддільність шлакової корки при п'ятишаровому електродуговому наплавленні під флюсом. Перший модельний флюс не містив у своєму складі оксиду цирконію, другий – 3,5% і відповідно третій – 15%. Дослідивши віддільність шлакової корки від поверхні металу шва ми встановили, що найкраща віддільність характерна для модельного флюсу, який містить 3,5% оксиду цирконію. За допомогою растрової електронної мікроскопії були отримані рентгенограми поверхонь (рис. 1, б, з, е) шлакових корок (рис. 1, а, в, д).

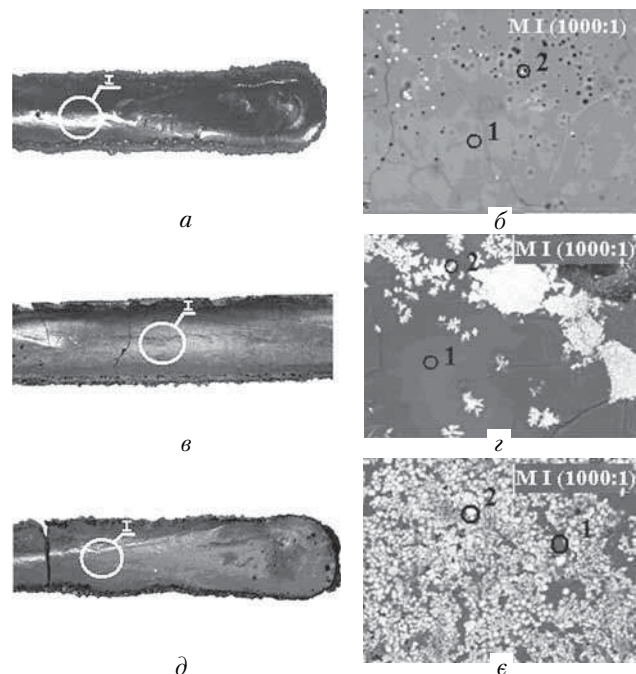


Рис. 1. Шлакові корки модельних флюсів шлакової системи MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂–TiO₂–ZrO₂, що містять у своєму складі а – 0%, в – 3,5%, з – 15% оксиду цирконію та відповідно зображення поверхні шлакової корки-рентгенограми – б, з, е отримані за допомогою растрової електронної мікроскопії, де 1 – основа поверхні шлакової корки; 2 – це поверхнева локальна мікрообласть

Так при відсутності в складі шлаку оксиду цирконію в локальних мікробластях на поверхні шлакової корки концентрація оксиду заліза досягає 65% (рис. 2, б), що в свою чергу призводить до утворення хімічного зчеплення металу та шлаку і фізичного зростання при наявності схожої решітки, які можуть протікати одночасно але мають різну природу. Як

(рис. 2, з, е) тим самим виключаючи можливість утворення комплексних з'єднань – шпінелей.

Більшість дослідників це пов'язують з тим, що при охолодженні відбувається фазовий перехід з тетрагональної в моноклинну модифікацію ZrO_2 , який супроводжується збільшенням об'єму [9]. Це приводить до утворення мікронапруг в шлаковій корці, її розтріскування і покращення віддільності

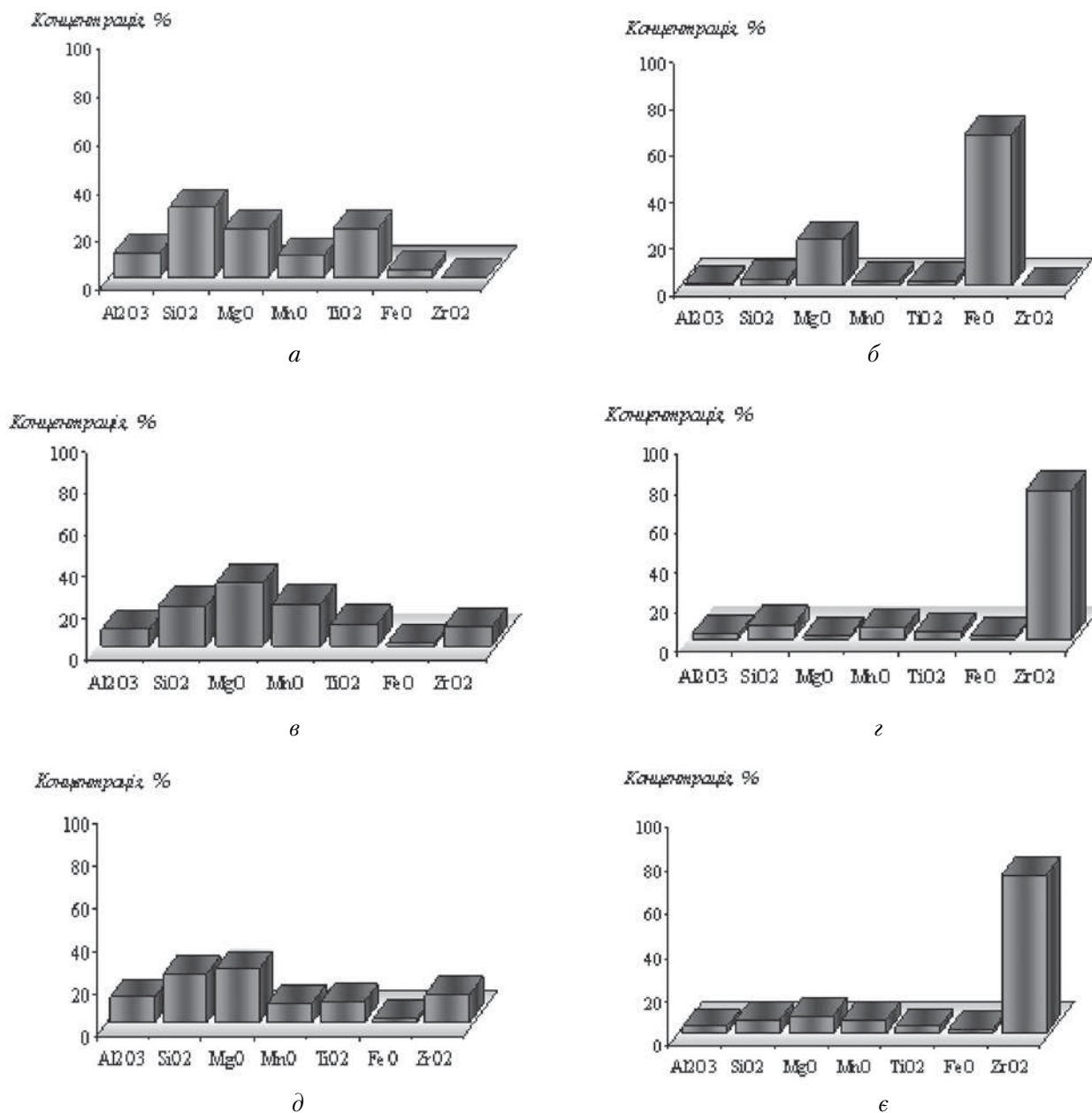


Рис. 2. Концентрація оксидів на поверхні шлакової корки а, в, д та в локальних її мікробластях б, з, е, що отримана при наплавленні під модельними флюсами шлакової системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2-TiO_2-ZrO_2$, яка містить у своєму складі а, б – 0% ; в, з – 3,5%; д, е – 15% оксиду цирконію

видно введення цирконію в склад зварювальних матеріалів призводить до досить значного збільшення в локальних мікробластях на поверхні шлакової корки концентрації оксиду цирконію та відповідно зменшення концентрації інших оксидів

шлаку. На нашу думку оксид цирконію, при оптимальній концентрації, стає одним з головних компонентів рідкого шлаку, частково заміщуючи кремній. Властивості шлаків у рідкому стані залежать від їх атомно-молекулярної структури та



можливості утворення нанометричних частинок (кластерів) [10]. Для цього, насамперед, необхідно враховувати індивідуальні особливості поведінки іонів та катіонів, що впливають на формування кінцевої структури шлаку та утворення нанометричних частинок і дифузійного середовища, що їх з'єднує.

З точки зору можливості взаємодії з киснем при температурах, що характерні для шлакових розплавів у низькотемпературній («хвостовій») частині реакційної зони зварювання найбільшу спорідненість до кисню має цирконій. Це пояснюється його максимальним координаційним числом, як 3-d перехідного металу (вісім в порівнянні з іншими металами), яке проявляється при переході оксиду цирконію із моноклінної в тетрагональну модифікацію. Відомо, що в шлаковому розплаві реалізуються мінімально можливі координації катіонів по кисню – «чотири» для випадку коли катіон виконує кислу та «шість» – коли основну функцію.

На основі отриманих експериментальних даних встановлено, що при оптимальній концентрації оксиду цирконію в складі модельних флюсів шлакової системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2-TiO_2-ZrO_2$ забезпечується гарантована віддільність за рахунок значної зміни складу локальних мікрообластей поверхні шлакової корки.

Література

1. Белов Ю.М. Оптимизация технологии автоматической наплавки электродной лентой под флюсом. – Л.: ЛДНТП, 1982. – 20 с.
2. Жданов Л.А., Стреленко Н.М., Зворикін К.О., Сливінський О.А. Фізико-хімічні особливості відділення шлакової корки з поверхні металу та

методологічна база способів оцінки. Технологические системы, 2010, № 10., с. 109–115.

3. *Защитные газы и сварочные флюсы.* Под ред. Потапова Н.Н. – М.: Машиностроение, 1989. – 544 с.

4. *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.

5. *Рабкин Д.М., Готальский Ю.Н., Куделя Е.С., Подгаецкий В.В.* Об отделимости шлаковой корки при автоматической сварке под флюсом // Автоматическая сварка 1950, № 3.

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

7. *Стреленко Н.М., Жданов Л.А., Зворикін К.О.* Вплив оксидів 3-d перехідних металів на фізико-хімічні властивості шлаків при електродуговому зварюванні та наплавленні. Технологические системы №3, 2009 р., с. 77–81.

8. *Стреленко Н.М., Жданов Л.А., Зворикін К.О.* Застосування рівноважної термодинаміки при врахуванні вірогідності утворення шпінелем №2, 2010 р., с. 83–86.

9. *Блюменшталъ У.Б.* Химия циркония – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 365 с.

10. *Сокольский В.Э., Казимиров В.П., Баталин Г.И.* Некоторые закономерности строения расплавов бинарных силикатных систем, составляющих основу сварочных шлаков // Черная металлургия, №3, 1986.