

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

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут". Україна, Київ

## ВПЛИВ ОКСИДІВ 3-d ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШЛАКІВ ПРИ ЕЛЕКТРОДУГОВОМУ ЗВАРЮВАННІ ТА НАПЛАВЛЕННІ

## Анотація

Проведено аналіз впливу 3-d перехідних металів на фізико-хімічні властивості шлаку при електродуговому зварюванні та наплавленні і існуючих схем утворення шлакового розплаву з точки зору іонної теорії з врахуванням можливості формування електронейтральних мікрочастинок на основі з'єднань катіонів та аніонів. Показано можливі з'єднання цирконію з киснем відповідно до його координаційного числа. На основі аналізу експериментальних даних про вплив цирконію на фізико-хімічні властивості шлаку встановлено, що залежності мають нелінійний характер з певними точками, які відповідають його оптимальній концентрації. Узагальнено вплив перехідних металів відповідно до їх фізико-хімічних властивостей на імовірну структуру шлакового розплаву щодо специфічних умов електродугового зварювання.

## Abstract

The analysis of effect 3-d transition metals on the physicochemical properties of slag at electric arc welding and overlaying welding. The analysis of existing schemas of formation of slag melt. Possible linkings Zr with oxygen taking into account its coordination numbers are shown. Optimal concentration of Zr sets. Effect of the transition metals concerning their physicochemical properties is extended from the point of view of electric arc welding.

## Вступ

При електродуговому зварюванні та наплавленні під флюсом шлак повинен забезпечувати стабільність процесу існування дугового розряду, гарне формування металу шва, надійність захисту реакційної зони від навколишнього середовища, можливість керування хімічним складом металу шва, забезпечення необхідних механічних властивостей металу шва, гарантовану віддільність шлакової корки. Ці параметри визначаються фізико-хімічними властивостями рідкого шлаку, реакціями на границі шлак-метал, температурними умовами взаємодій (режими зварювання) і у значній мірі залежать від структури шлакового розплаву.

## Постановка задачі

Флюси для електродугового зварювання та наплавлення низько- та середньолегованих сталей

в основному складаються з оксидів металів з додаванням фторидів. У якості останніх найбільш часто використовується фторид кальцію ( $\text{CaF}_2$ ). В першому наближенні структура шлаку може характеризуватися за допомогою іонної теорії будови розплавів [1, 2, 3, 4]. В останній час іонна теорія будови шлакових розплавів отримала розвиток у роботах [5, 6, 7, 8], де запропоновано на основі квазіхімічної теорії при аналізі процесу взаємодії іонів та катіонів враховувати ближній порядок розташування окремих елементів шлакового розплаву та можливість виникнення угруповань на їх основі. Такий порядок виникає за рахунок процесів, що відбуваються у першій координаційній сфері. В подальшому, у якості варіантів наявності мікрогетерогенності шлакових розплавів, постулюється присутність мікрооб'ємів з впорядкованим розташуванням — кластерами. Крім того існує розупорядкована зона, що заповнює простір шлакового розплаву між кластерами. Необхідно відзначити, що ці теорії створювались для металургійних шлаків.

Відповідно до умов зварювання та наплавлення у роботах [7, 8] припускається наявність у розплавленому шлаку, для більшості зварювальних флюсів, формування атомних угруповань нанометричних розмірів, які суттєво відрізняються від їх кристалічних аналогів. Ці угруповання близькі за структурою до колоїдних міцел. За даної теорією оксидні наноміцели знаходяться в дифузійному середовищі де концентрація частинок близька до ущільненого газу. Дифузійне середовище знаходиться в динамічній рівновазі з оксидними наноміцелами. Склад міцел та дифузійного середовища залежить від хімічного складу шлаку, температури та тиску. Кисень, який входить у склад дифузійного середовища приймається як вільний кисень. Розупорядкування наноміцели, тобто її структури, відбувається при певній температурі, що відповідає енергії руйнування кремнекисневої основи наноміцели.

Необхідно відмітити, що запропонована авторами робіт теорія [7, 8] досить гарно корелюється зі схемою, основою на врахуванні ближнього порядку розташування окремих елементів шлакового розплаву та можливості виникнення угруповань на їх основі — кластерів.

Матеріали, які застосовуються при зварюванні та наплавлення, досить часто мають у своєму складі 3-d перехідні метали [7–10]. Наявність цих

елементів може значно змінювати фізико-хімічні властивості шлаків [12–14]. В основному у зварювальні матеріали вводять наступні метали або їх з'єднання: Cu, Zn, Ti, Zr, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni. Нами було проведено аналіз впливу певних 3-d перехідних металів на фізико-хімічні властивості шлаків та особливості формування хімічного складу металу шва на основі теоретичних та експериментальних літературних даних.

**Характеристика впливу 3-d перехідних металів на зміну фізико-хімічних властивостей шлаку при електродуговому зварюванні**

Властивості шлаків у рідкому стані залежать від їх атомно-молекулярної структури та можливості утворення нанометричних частинок (кластерів). 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.

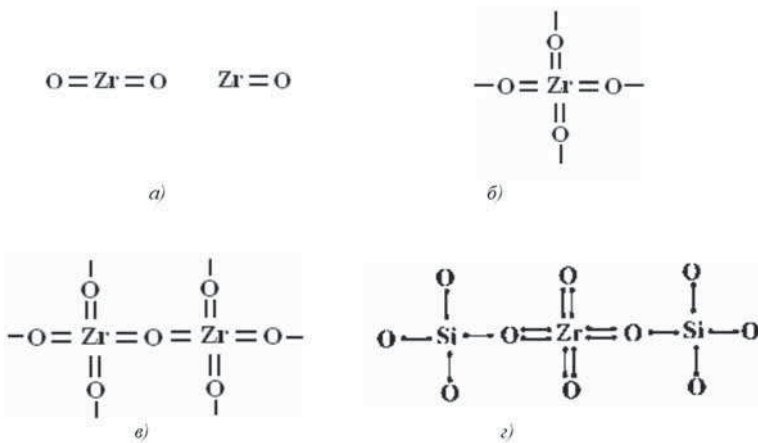
З точки зору можливості взаємодії з киснем при температурах, що характерні для шлакових розплавів у низькотемпературній ("хвостовій") частині реакційної зони зварювання 3-d перехідні метали розташовуються у наступному порядку: Zr, Ti, Mn, Cr, Mo, Fe, Ni тобто найбільшу спорідненість до кисню має цирконій. Це пояснюється його максимальним координаційним числом – вісім [11] в порівнянні з іншими металами.

Так як катіони цирконію зв'язані з аніонами кисню "двома містками" рис 1, то така система легко зазнає валентно-структурних перетворень при підвищенні температури. В роботі [12] на основі проведених рентгенографічних досліджень зварювальних флюсів відзначається, що в шлаковому розплаві металів реалізуються мінімально можливі координації катіонів по кисню – "чотири" для випадку коли катіон виконує кислу та "шість" – коли основну функцію.

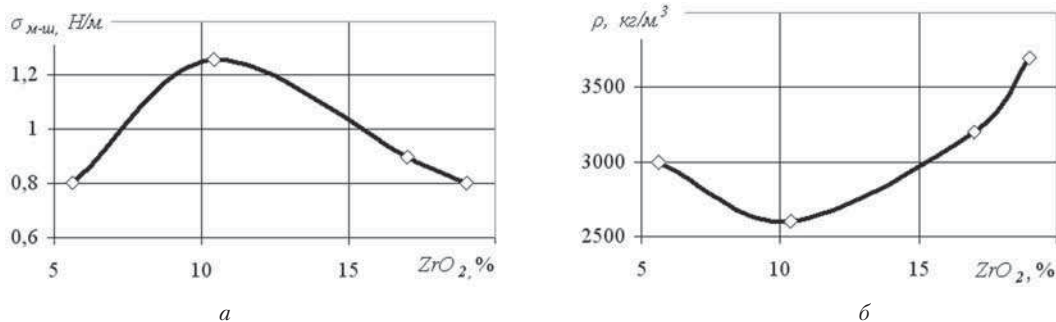
Атоми цирконію та титану не утворюють ланцюжків на відміну від кремнію і вуглецю. Загалом збільшення координаційного числа катіонів 3-d перехідних металів призводить до збільшення міжіонної відстані, що в свою чергу повинно суттєво впливати на фізико-хімічні властивості шлаку.

За даними [13, 14] нами були побудовані залежності густини та міжфазного натягу шлакового розплаву системи  $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  від концентрації оксиду цирконію в складі флюсів.

Наведені дані, що характеризують фізичні властивості розплавів шлаку, показують наявність впливу структурних складових,



**Рис. 1.** Можливі координації по кисню для цирконію: а – можливі варіанти молекули оксиду цирконію; б – максимально можливе з'єднання цирконію з киснем при координаційному числі  $\text{Zr}^{8+}$ ; в – елемент структури наноміцеля на основі цирконію; г – наноміцеля на основі цирконію та кремнію



**Рис. 2.** Залежність міжфазного натягу (а) та густини (б) шлакового розплаву системи  $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  від концентрації оксиду цирконію в складі флюсу [14]

які утворюються в шлаку завдяки змінній валентності цирконію як 3-d перехідного металу. Це підтверджують запропоновані нами можливі схеми утворення угруповань цирконію на основі аніонів кисню. Наявність різкої зміни фізичних властивостей шлаку повинна впливати на реакції на границі шлак-метал і як наслідок на хімічний склад металу шва (рис. 3).

Необхідно відзначити, що всі залежності, як по зміні фізичних властивостей шлаку, так і зміні хімічного складу металу шва, є нелінійними та мають певні точки екстремуму, які відповідають його оптимальній концентрації. Тобто у точках мінімуму та максимуму концентрація 3-d перехідних металів кардинально змінює фізико-хімічні властивості шлакових розплавів (рис. 2–3). Це свідчить, що фізико-хімічні властивості рідкого шлаку значно залежать від структури шлакового розплаву та утворення квазінейтральних часток [15] (наноміцел, кластерів).

### Хімічні особливості 3-d перехідних металів та їх вплив на властивості шлакового розплаву при зварюванні

3-d перехідні метали, а також оксиди, що будуються на їх основі, характеризуються здатністю віддавати та приєднувати електрони на зовнішню оболонку. Найбільш чіткою є класифікація металів відповідно до їх положення в періодичній системі хімічних елементів – хімічна класифікація. З точки зору структури атома метали підрозділяють на неперехідні і перехідні. Крім того вони мають високу електропровідність і теплопровідність, що може суттєво впливати на стабільність існування дугового розряду та формування металу шва особливо при зварюванні та наплавленні під флюсом.

Відомо, що неперехідні метали розташовуються в головних підгрупах періодичної системи і характеризуються тим, що в їхніх атомах відбувається послідовне заповнення електронних рівнів

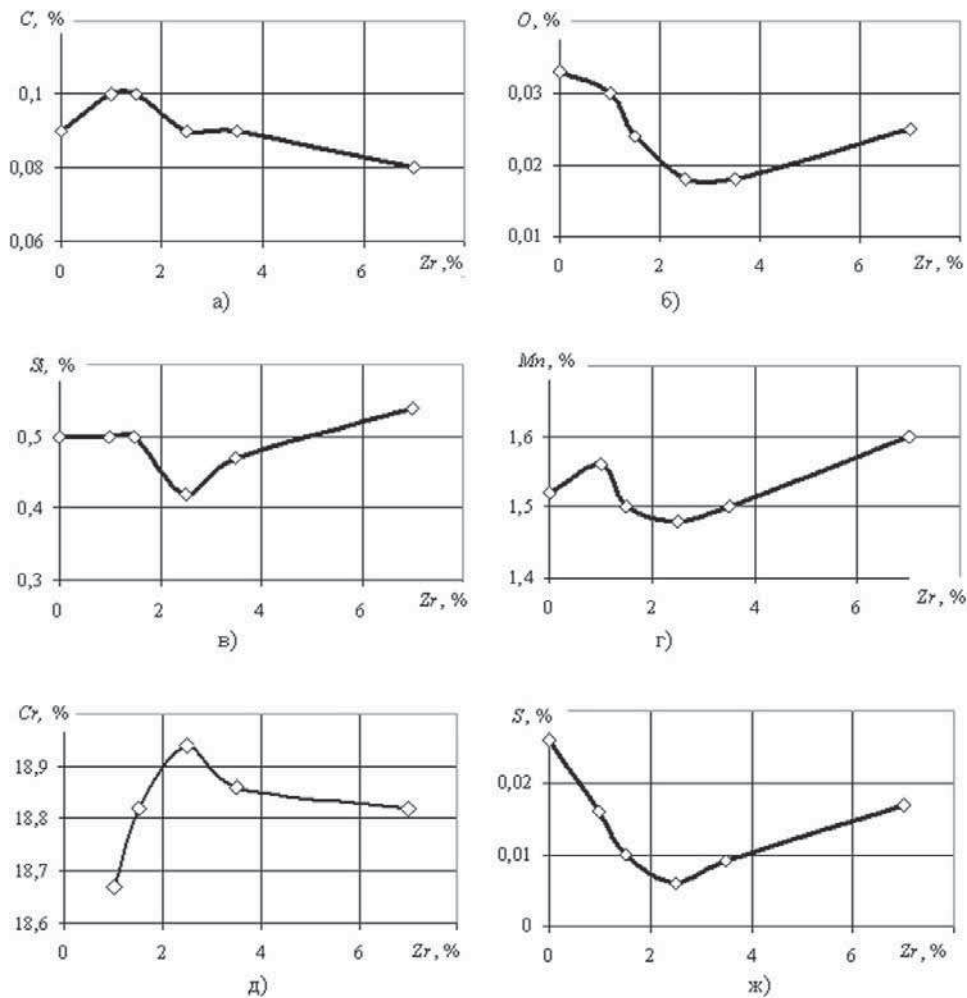


Рис. 3. Залежність вмісту вуглецю (а), кисню (б), кремнію (в), марганцю (г), хрому (д), сірки (ж) в наплавленому металі від концентрації цирконію в покритті електродів [13]

s і p. Перехідні метали розташовуються в побічних підгрупах і характеризуються заповненням *d*- або *f*-електронних рівнів. До *d*-елементів відносяться 37 металів побічних підгруп: Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ac, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Mn, Tc, Re, Bh, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Hs, Mt. Особливості перехідних елементів визначаються перш за все, електронною будовою їх атомів, де на зовнішній електронній оболонці, як правило, два *s*-електрони. Досить невелика енергія іонізації цих атомів вказує на порівняно слабкий зв'язок зовнішніх електронів з ядром. Саме тому перехідні елементи в з'єднаннях мають додатно окисненість і виступають в ролі характерних металів, виявляючи тим самим схожість з металами основних підгруп. Однак між металами головних і побічних підгруп є суттєві відмінності. Вони також пов'язані з особливостями електронної будови перехідних елементів, а саме з тим, що на другій зовнішній електронній оболонці їх атомів існує неповністю зайнятий електронами *d*-підрівень. Для утворення хімічних зв'язків атоми перехідних елементів можуть використовувати не тільки зовнішню електронну оболонку, так як це відбувається у елементів головних підгруп, а й також *d*-електрони й вільні *d*-орбітали попередньої оболонки. Тому для перехідних елементів значно більш характерна змінна валентність, ніж для металів головних підгруп. Утворення хімічних зв'язків при участі *d*-електронів і вільних *d*-орбіталей обумовлює здатність перехідних елементів до утворення стійких комплексних з'єднань.

Для *d*-елементів характерна також більш висока густина в порівнянні з іншими металами, це пов'язано з досить невеликими радіусами їх атомів. В роботі [7] визначена залежність іонних радіусів перехідних металів від їх спінового стану. Так, в рідкому розплаві шлаку зміна іонних радіусів 3-d перехідних металів при зміні координаційного числа катіона вища на порядок, ніж зміна іонних радіусів аніона  $O^{2-}$  та катіона  $Si^{4+}$ .

Ці іони, маючи набагато меншу долю ковалентних зв'язків, можуть виконувати подвійну функцію за рахунок змін катіонно-аніонної ролі і тим самим пристосовуватися до зміни стану шлаку, суттєво впливаючи на фізико-хімічні властивості.

Так як катіони перехідних металів зв'язані з аніонами кисню "двома містками", то така система легко зазнає валентно-структурних перетворень при підвищенні температури. Оксиди перехідних металів, при оптимальній концентрації, стають одними з головних компонентів рідкого шлаку частково заміщуючи кремній. Наявність вільного кисню в такій кількості, яка дозволяє перехідним металам мати максимальне координаційне число

по кисню, призводить до різкої зміни фізико-хімічних властивостей флюсу, що підтверджується проведенням нами аналізом зміни фізичних властивостей шлаку та залежності хімічного складу металу шва від концентрації цирконію у зварювальних матеріалах.

Перехідні оксиди можуть суттєво впливати на процес відокремлення шлакової корки з поверхні металу шва за рахунок реакцій на границі шлак-метал, особливо у температурному інтервалі плавкості шлаків [16]. Причому ці зміни можуть носити як позитивний, так і негативний характер. Найбільш вірогідне пояснення цьому явищу є утворення шпінелей на поверхні наплавленого металу. Крім того треба враховувати також зміну фізичних властивостей шлаку, що призводить до зміни його коефіцієнту термічного розширення. Всі ці фактори треба враховувати при розробці нових зварювальних матеріалів, в склад яких входять перехідні метали.

### Висновки

1. Проведено аналіз впливу 3-d перехідних металів на фізико-хімічні властивості шлаку при електродуговому зварюванні та наплавленні і існуючих схем утворення шлакового розплаву з точки зору іонної теорії з врахуванням можливості формування електронейтральних мікрочастинок на основі з'єднань катіонів та аніонів.

2. Показано, що відповідно до сучасних уявлень про іону будову шлакових розплавів в їх складі відбувається утворення наноміцел, кластерів, квазінейтральних молекул або інших угруповань, що взаємодіють з дифузійним середовищем, яке за структурою може бути близьке до ущільненого газу.

3. На основі існуючих теорій іонної будови шлакових розплавів детально проаналізовано особливості впливу одного з перехідних металів — цирконію, як елемента, що має максимальне координаційне число по кисню, на властивості розплавів шлаків.

4. Показані можливі з'єднання цирконію з киснем відповідно до його координаційного числа.

5. На основі аналізу експериментальних даних по впливу цирконію на фізико-хімічні властивості шлаку встановлено, що залежності мають нелінійний характер з певними точками, які відповідають його оптимальній концентрації.

6. Узагальнено вплив перехідних металів відповідно до їх фізико-хімічних властивостей на ймовірну структуру шлакового розплаву щодо специфічних умов електродугового зварювання та зроблена спроба пояснити механізм їх впливу на структуру шлакового розплаву з точки зору будови атомів цих металів.

## Література

1. *Ванюков В.А.* К вопросу о сродстве элементов при высоких температурах в связи с периодической системой Д. И. Менделеева. — М.: Типогр. "Рус. о-ва", 1916. — 246 с.
2. *Körber F., Oelsen W.*, Die grundlagen der Desoxydation mit Mangan und Silizium // Mitt Keiser- Wilhelm Inst. Eisenforschung. — 1933. — S. 271.
3. *Герасименко П.* Іонна теорія та хімічна взаємодія шлаку і металу при виробництві сталі. — К.: Наук. думка, 1966. — 152 с.
4. *Подгаецкий В.В., Кузьменко В.Г.* Сварочные шлаки. — К.: Наук. думка, 1988. — 255 с.
5. *Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г.В.* Жидкая сталь. — М.: Металлургия, 1984. — 204 с.
6. *Есин О.А., Срывалин И.Т., Лепинских Б.М.* Применение различных моделей теории растворов к расплавленным солевым системам // Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. — К.: Наук. думка, 1968. — Ч1. — С. 4–12.
7. *Сокольский В.Э., Казимиров В.П., Баталин Г.И.* Некоторые закономерности строения расплавов бинарных силикатных систем, составляющих основу сварочных шлаков // Черная металлургия, № 3, 1986.
8. *Сокольский В.Э., Роик А.С., Казимиров В.П., Токарев В.С., Гончаров И.А., Галинич В.И.* Влияние технологии изготовления на структуру и свойства плавящихся флюсов // Автоматическая сварка, № 1, 2008.
9. *Сокольский В.Э., Галинич В.И., Казимиров В.П., Шовский В.А.* Применение рентгенографического анализа для исследования сварочных флюсов // Черная металлургия, №5, 1991.
10. *Кузьменко В.Г., Токарев В.С., Галинич В.И., Сокольский В.Э.* Выбор составов сварочных флюсов с учетом структурных характеристик их расплавов // Автоматическая сварка, 2002, № 10.
11. *Блюменталь У.Б.* Химия циркония. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — 365.
12. *Сокольский В.Э.* Применение альтернативных методов определения основности металлургических шлаков // Проблемы СЭМ, 1998. № 1.
13. *Лазебнов П.П.* Физико-химические свойства наплавленного метала типа Х19Н10В, модифицированного цирконием // Автоматическая сварка, 1995. — № 5.
14. *Сливинский А.М., Коперсак В.Н., Солоха А.М., Ющенко К.А.* Физико-химические и технологические свойства флюсов системы  $\text{CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  // Автоматическая сварка 1981, № 7.
15. *Жданов Л.А.* Металлургическое влияние шлаков с повышенным содержанием оксидов титана и магния на металл шва при электродуговой сварке под флюсом (система  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ) // Технологические системы, 2006. — №4. — С. 47–56.
16. *Рябцев И.И., Мищенко Д.Д., Рябцев И.А., Жданов Л.А.* Улучшение отделимости шлаковой корки при повышенных температурах при дуговой наплавке порошковыми проволоками под флюсом // Международный научно-технический семинар "Современные сварочные флюсы и опыт их применения в промышленности" / Запорожье: 29 августа — 1 вересня 2005. — С. 32–35.