



УДК 621.791.011:54

СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ АКТИВНОСТЬЮ ОКСИДА КРЕМНИЯ В ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВАХ СВАРОЧНЫХ ФЛЮСОВ

И. А. ГОНЧАРОВ¹, В. И. ГАЛИНИЧ¹, Д. Д. МИЩЕНКО¹, Р. Н. ШЕВЧУК¹,
А. Н. ДУЧЕНКО¹, В. С. СУДАВЦОВА²

¹ ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11, E-mail: office@paton.kiev.ua

² Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины.
03142, г. Киев, ул. Кржижановского, 3. E-mail: post@ipms.kiev.ua

Оксид кремния входит в состав флюсов для сварки углеродистых и низколегированных сталей. Для прогнозирования металлургических и сварочно-технологических свойств флюсов важно знать его активность в шлаковом расплаве. Целью данной работы является разработка методики экспрессной оценки активности (эффективной концентрации) оксида кремния SiO_2 в шлаковых расплавах и определение способов управления ею. Разработана конструкция оригинального электролитического датчика. Применение в качестве второго электрода сплава, содержащего 5 мас. % силиция, позволило повысить термостойкость датчика до температуры 1500 °С. С использованием разработанного датчика предложена методика определения активности SiO_2 в шлаковых расплавах методом электродвижущих сил, которая обеспечивает точность измерения электродвижущих сил в пределах 1...2 мВ. Данная методика может быть применима в металлургии непосредственно в процессе плавки, а также при разработке сварочных материалов. Установлено, что увеличение содержания MgO в шлаковом расплаве системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$ вызывает снижение активности оксида кремния, что можно объяснить образованием тугоплавких и термодинамически стабильных силикатов и алюминатов магния. Определено влияние добавок (1 мас. %) металлов на активность SiO_2 в расплавах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$. Показана возможность управления термодинамической активностью оксида кремния в шлаках при сварке и соответственно процессами восстановления кремния и образования неметаллических включений в сварных швах. Библиогр. 5, табл. 3, рис. 1.

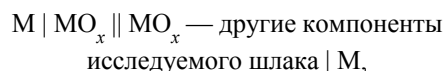
Ключевые слова: дуговая сварка, высокопрочные стали, шлаковые расплавы, термодинамические свойства, активность SiO_2 , электролитический датчик, способы управления

Оксидные и оксидно-фторидные расплавы широко применяются в металлургии и сварке. Для прогнозирования металлургических и технологических свойств шлаков в расплавленном состоянии важно знать их термодинамические свойства, в частности активность компонентов шлаковых расплавов. Основным компонентом, входящим в состав флюсов для сварки углеродистых и низколегированных сталей, является оксид кремния. Именно он определяет степень полимеризации расплава и соответственно его структурно-зависимые свойства. Комплекс этих свойств определяет технологические параметры флюсов в процессе сварки. В то же время присутствие оксида кремния в составе флюса является причиной протекания при сварке целого ряда окислительно-восстановительных реакций: восстановления кремния и образования силикатных неметаллических включений — нежелательных с точки зрения получения оптимальных микроструктур и механических свойств при сварке современных низколегированных высокопрочных сталей. Современные сварочные материалы являются, как правило, сложными многокомпонентными систе-

мами. Кроме того, на активность компонентов шлакового расплава при сварке влияют не только компоненты расплава, но и входящие в состав стали, проволоки и флюса металлы.

Целью данной работы является разработка методики экспрессной оценки активности (эффективной концентрации) оксида кремния SiO_2 в шлаковых расплавах и определение способов управления ею.

Наиболее точным методом определения активностей компонентов в сплавах является метод электродвижущих сил (ЭДС) [1]. Суть его заключается в том, что для исследования активности одного из компонентов оксидных систем создается концентрационный элемент без переноса ионов вида



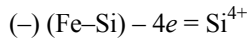
где M , MO_x — металл и низший оксид этого металла. Концентрационный элемент для измерения активности оксида кремния SiO_2 в расплаве системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$ [2] схематично записывается так:



(+) (Fe-Si) | SiO₂ || MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂ | (Fe-Si) (-),

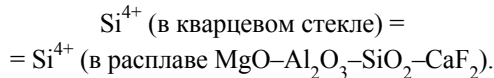
где (-), (+) — отрицательный и положительный полюсы.

При работе этого концентрационного элемента на электродах протекают следующие процессы:



(в расплаве MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂) + Fe,
(+) Si⁴⁺ (в кварцевом стекле) + 4e = (Fe-Si).

Общий процесс:



Активность SiO₂ рассчитывали по известному уравнению

$$E = RT/4F \ln a_{SiO_2}^{фл} / a_{SiO_2}^{пл},$$

где E — ЭДС концентрационного элемента; R — газовая постоянная; a_{SiO_2} , $a_{SiO_2}^{фл}$ — активности оксида кремния SiO₂ соответственно в кварцевом стекле и жидком флюсе системы MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂.

При $T = 1673$ К $E = -0,036 \ln a_{SiO_2}^{фл}$, откуда $a_{SiO_2}^{фл} = e^{-E/0,036}$.

Такую ячейку можно изготовить следующим образом. В графитовом блоке высверливают два углубления для электрода Fe-Si (ферросилиций). Снизу или сбоку подводят токоотводы из вольфрама. Ячейку в таком виде нагревают до 1500 °С в инертной атмосфере и выдерживают 30...60 мин. Расплавленный ферросилиций будет иметь хороший контакт с токоотводами и стенками углублений. После этого на поверхность одного электрода Fe-Si засыпают кварцевое стекло, а на поверхность другого — исследуемый шлак. Определение активности SiO₂ с помощью такой методики является сложной задачей. Кроме того, во время опыта происходит взаимодействие оксидов и Fe-Si с графитом. В связи с этим возникает необходимость его замены на другие, более инертные материалы такие, как алюминитрид бора.

Поэтому была поставлена задача создания оригинального электролитического датчика для экспрессного определения активности SiO₂ в оксидных и оксидно-фторидных расплавах. Были изготовлены специальные электроды, которые вначале в качестве кремнийсодержащей составляющей имели чистый Si, SiC или MoSi₂. В специальных опытах установлено, что на поверхностях SiC и MoSi₂ медленно образуется двойной электрический слой, так как кремний прочно связан с другими атомами — углерода или молибдена. Датчик с электродом из чистого кремния в ка-

честве металлической составляющей позволял проводить измерения лишь до 1400 °С. Поэтому на основе диаграммы состояния системы Fe-Si нами был подобран сплав, содержащий 5 мас. % Si и плавящийся при температуре 1500 °С, а также изготовлены ферросилицийсодержащие электроды по технологии, описанной ниже. Мелко измельченный силиций смешивали с порошкообразным карбонильным железом марки ОСЧ, засыпали в кварцевую ампулу диаметром 5 мм и длиной 4 см. Потом в эту смесь вставляли вольфрамовый пруток длиной 40...50 см. Для более качественного контакта между вольфрамовым прутком и сплавом, повышения прочности стыка стык зафиксировали замазкой из оксида алюминия и жидкого стекла. Второй электрод концентрационного элемента представлял собой стержень из ферросилиция (5 мас. % Si), прикрепленный к вольфрамовому токоотводу тонким молибденовым проводом. Для этого в верхней части электрода алмазным кругом прорезали канавку, куда вставляли вольфрамовый провод диаметром 1 мм, крепящийся тонким молибденовым проводом. Место стыка замазывали смесью порошкообразного оксида алюминия с жидким стеклом. Вольфрамовые токоотводы изолировали, зачекляя их в фарфоровые трубки. Электроды изолировали один от другого корундовой пластиной и связывали молибденовым проводом. Схема концентрационного элемента, который использовали для экспрессного определения активности SiO₂ в оксидных и оксидно-фторидных расплавах приведена на рисунке.

Исследуемый шлак (масса 8 г) засыпали в корундовый круглодонный тигель, который помещали в печь Таммана. После нагрева до 1400 °С его выдерживали 3...5 мин при этой температуре (для гомогенизации). Затем в расплав медленно погружали два электрода, описанных выше. После прогревания электродов до заданной температуры значение ЭДС сохранялось постоянным в пределах 1...2 мВ.

Проверку точности и корректности разработанной методики проводили на шлаках системы CaO-SiO₂, ранее хорошо изученной. Оказалось, что определенные нами активности SiO₂ в пределах погрешностей эксперимента согласуются с литературными данными [2]. Это дало основание перейти к определению активности оксида кремния SiO₂ в модельных шлаках системы MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂, к которой относится целый ряд флюсов для сварки низколегированных высокопрочных сталей. Разработанная методика была использована для исследования зависимости влияния MgO на активность SiO₂. Полученные результаты приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что введение MgO в шлаки системы MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂ обуславливает существенное снижение активности оксида кремния. Это можно объяснить

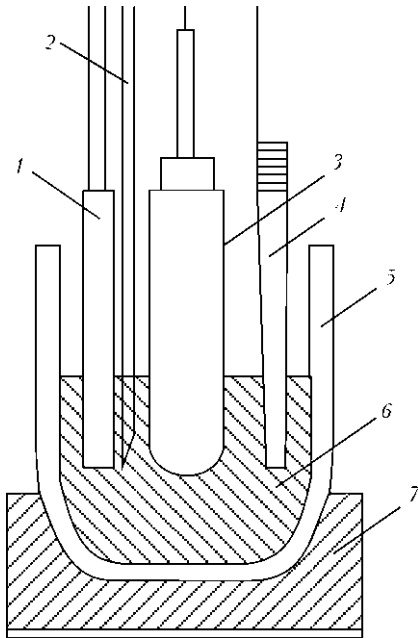


Схема концентрационного элемента: 1 — термопара ВР5-20; 2 — мешалка; 3 — стержень из Fe–Si, соединенный с вольфрамовым токоотводом в чехле из SiO₂; 4 — стержень из Fe–Si, соединенный с вольфрамовым токоотводом; 5 — корундовый тигель; 6 — исследуемый шлак; 7 — подставка из ниобиевой жести и алюминитрида бора

образованием комплексных соединений, близких по составу к Al₂MgO₄ и Mg₂SiO₄ [3], которые очень тугоплавки и термодинамически стабильны.

При сварке компоненты флюсов вступают во взаимодействие с легирующими элементами, входящими в состав электродной проволоки и стали. Кроме того, агломерированные флюсы, как правило, содержат легирующие элементы. Для исследования этого взаимодействия в оксидно-фторидный расплав (34 мас. % SiO₂, 34 мас. % Al₂O₃, 17 мас. % MgO, 15 мас. % CaF₂) с помощью воронки с корундовой трубкой вводили порошкообразные сплавы в количестве 1 мас. %: ферросилиций ФС75 (75 мас. % Si), ферротитан ФТи70 (70 мас. % Ti), силикокальций СК30 (30 мас. % Ca), ферромарганец ФМн90 (90 мас. % Mn) и металлический марганец Мн998 (99,8 мас. % Mn).

Результаты измерений ЭДС, полученные с применением описанной выше методики, и соответствующие значения активности оксида кремния в шлаковом расплаве приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что активность SiO₂ в расплаве

Таблица 2. Влияние добавок ферросплавов и металлического марганца на активность SiO₂ в расплаве

Расплав	E, мВ	a _{SiO₂} , мол. %
Флюс	75,5	0,123
Флюс+Fe–Mn	114	0,042
Флюс+Mn	141,7	0,020
Флюс+Fe–Si	161	0,011
Флюс+Fe–Ti	277,5	0,001
Флюс+Ca–Si	332,5	0,0001

системы MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂ при добавлении ферросплавов снижается. Это можно объяснить протеканием реакций между SiO₂ и металлами.

Для объяснения влияния различных металлов на активность SiO₂ в изученном оксидном расплаве оценивали термодинамическую вероятность этих процессов. Для этого рассчитали изменение энергии Гиббса ΔG для каждой реакции, приведенной ниже (при 298 и 1673 К):

- 1) [Mn] + (SiO₂) → (MnO₂) + [Si],
- 2) 3[Mn] + 2(SiO₂) → (Mn₃O₄) + 2[Si],
- 3) 2[Mn] + (SiO₂) → 2(MnO) + [Si],
- 4) 4[Ti] + 3(SiO₂) → 2(Ti₂O₃) + 3[Si],
- 5) [Ti] + (SiO₂) → (TiO₂) + [Si],
- 6) 2[Fe] + (SiO₂) → 2(FeO) + [Si],
- 7) 4[Fe] + 3(SiO₂) → 2(Fe₂O₃) + 3[Si],
- 8) 3[Fe] + 2(SiO₂) → (Fe₃O₄) + 2[Si].
- 9) [Si] + (SiO₂) → 2{SiO},
- 10) 2[Ca] + (SiO₂) → 2(CaO) + [Si],

где (), [], { } — жидкое, твердое или газообразное состояние веществ.

Для расчета ΔG при 298 К используем формулу

$$\Delta G = \sum_i v_i(\Delta G_i^{\text{прод}}) - \sum_i v_i(\Delta G_i^{\text{реак}})$$

Так, для реакции 1) имеем

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta G_{\text{MnO}_2, 298}^0 + \Delta G_{\text{SiO}, 298}^0 - \Delta G_{\text{Mn}, 298}^0 \quad (1)$$

Чтобы рассчитать ΔG при 1673 К, в первом, грубом приближении, предположим, что ΔC_p = 0. Тогда изменение энергии Гиббса для температуры 1673 К равно:

Таблица 1. Активность SiO₂ в модельных шлаках системы MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂

SiO ₂ , мас. %/мольная доля	Al ₂ O ₃ , мас. %/мольная доля	CaF ₂ , мас. %/мольная доля	MgO, мас. %/мольная доля	E, мВ	a _{SiO₂} , мол. %
40/0,507	40/0,298	20/0,195	0/0	20,0	0,573
38/0,462	38/0,272	19,2/0,179	4,8/0,087	47,0	0,27
36/0,418	36/0,246	18/0,161	10/0,174	49,0	0,25
34/0,380	34/0,223	17/0,146	15/0,251	75,0	0,123



$$\Delta G_{1673}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \quad (2)$$

Для расчета изменения энтальпии реакции 1) используем формулу

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_i v_i(\Delta H_{298}^0). \quad (3)$$

Для реакции 1) эта формула приобретает вид

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{\text{MnO}_2, 298}^0 + \Delta H_{\text{Si}, 298}^0 - \Delta H_{\text{SiO}_2, 298}^0 - \Delta H_{\text{Mn}, 298}^0 \quad (4)$$

где $\Delta H_{\text{MnO}_2, 298}^0$, $\Delta G_{\text{MnO}_2, 298}^0$ — энтальпия и энергии образования Гиббса MnO_2 .

Аналогично для изменения энтропии данной реакции:

$$\Delta S_{298}^0 = S_{\text{MnO}_2, 298}^0 + S_{\text{Si}, 298}^0 - S_{\text{SiO}_2, 298}^0 - S_{\text{Mn}, 298}^0 \quad (5)$$

Уравнение (2) дает достаточно точные результаты в широком диапазоне температур. Однако во многих случаях это обусловлено не тем, что ΔH и ΔS слабо зависят от температуры, а частичной взаимной компенсацией влияния изменений этих функций.

Во втором приближении (Улиха) температурная зависимость термодинамических функций принимается постоянной, т. е. изменение теплоемкости продуктов и реагентов реакции ΔC_p постоянно и равно изменению теплоемкости всех веществ при комнатной температуре:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \Delta C_{p, 298}(T - 298 - T \ln T/298). \quad (6)$$

В связи с тем, что для нас важно не точное значение ΔG , а ее порядок и знак, воспользуемся приближенными методами расчета ΔG по уравнению (2) и (6). При расчетах использовали ли-

тературные данные [4]. Для марганца брали данные для устойчивой при нормальных условиях α -формы. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Для реакций № 4, 5 и 10 ΔG_{1673}^0 отрицательная. Это свидетельствует о взаимодействии титана и кальция с SiO_2 , причем более вероятным является прохождение реакций № 4 и 10. Это хорошо согласуется с полученными нами экспериментальными данными по снижению активности SiO_2 при введении добавок ферротитана и силикокальция в шлаковый расплав системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$. Результаты расчетов энергии Гиббса, приведенные в табл. 3, подтверждают то, что титан и кальций, входящие в состав ферросплавов, реагируют с оксидом кремния по приведенной выше схеме. Чтобы объяснить полученное экспериментально уменьшение активности SiO_2 при добавлении других ферросплавов, при расчете нужно использовать парциальные мольные энергии Гиббса металлов, учитывающие их активности, а также то, что эти металлы при контакте со шлаком находятся в жидком состоянии. Для этого применим модифицированное уравнение

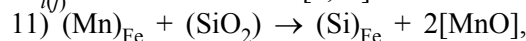
$$\Delta G = \sum_i a_i v_i (\Delta G_{i, \text{обр}}^{\text{прод}}) - \sum_j a_j v_j (\Delta G_{j, \text{обр}}^{\text{реаг}}), \quad (7)$$

где ΔG_i , ΔG_j — парциальные мольные энергии Гиббса компонентов конечных и исходных расплавов.

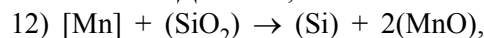
В свою очередь

$$\Delta G_{i(j)} = RT \ln a_{i(j)}. \quad (8)$$

Активности компонентов ферросплавов и шлаков $a_{i(j)}$ использовали из [1, 5]:



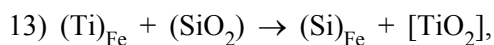
$\Delta G = -460$ кДж/моль;



$\Delta G = -371$ кДж/моль;

Таблица 3. Расчетные термодинамические функции для реакций металлов с SiO_2

Номер реакции	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль	ΔC_p , Дж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{1673}^0 , кДж/моль (1 прибл.)	ΔG_{1673}^0 , кДж/моль (2 прибл.)
1	337	-2,55	2,14	333,91	332,76	329,91
2	329	42,85	46,49	310,22	257,38	319,37
3	87,9	33,08	7,76	64,70	32,57	42,913
4	-463	-35,38	17,5	-471,9	-403,9	-380,6
5	-83	-3,97	4,36	-85,59	-76,68	-70,87
6	325	29,74	23,76	305,42	275,13	306,81
7	929	-0,46	31,6	913,00	930,22	972,35
8	598	17,26	23,37	666,99	568,97	600,13
9	635	351,1	15,57	524,35	47,16	67,92
10	-363	-25,38	7,5	-331,6	-303,9	-280,6



$$\Delta G = -878 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta G = -86 \text{ кДж/моль}.$$

Значения энергии Гиббса реакций № 11–14 являются отрицательными, что свидетельствует о самопроизвольности их протекания в прямом направлении. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, согласно которым при добавлении указанных ферросплавов в исследуемый шлак активность SiO_2 существенно падает.

Таким образом, путем введения некоторых металлов в сложные оксидные расплавы можно управлять активностью его компонентов, в частности SiO_2 , и тем самым, металлургическими свойствами флюса при сварке. Снизив активность SiO_2 в шлаковом расплаве, можно подавить протекание нежелательных с точки зрения металлургии сварки низколегированных сталей реакций восстановления кремния и образования силикатных неметаллических включений.

Выводы

1. Методом ЭДС с использованием разработанного электролитического датчика определены активности SiO_2 в шлаковых расплавах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$.

2. Установлено, что увеличение содержания MgO в шлаковом расплаве системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$ вызывает снижение активности оксида кремния, что можно объяснить образованием тугоплавких и термодинамически стабильных силикатов и алюминатов магния.

3. Изучено влияние добавок металлов на активность SiO_2 в расплавах системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$. Установлено, что введение 1 % силикокальция, ферротитана, ферросилиция, ферромарганца и металлического марганца в расплав системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$ приводит к скачкообразному падению активности оксида кремния. Наибольшее снижение (на 2-3 порядка) достигается при введении силикокальция и ферротитана.

1. *Судаццова В. С., Макара В. А., Галинич В. И.* Термодинамика металлургических и сварочных расплавов. Ч. 1. Сплавы на основе железа и алюминия. — Киев: Логос, 2005. — 192 с.
2. *Taylor J. R., Dinsdale A. T.* Thermodynamic and phase diagram data for the CaO-SiO_2 system // *Calphad*. — 1990. — 14, № 1. — P. 71–88.
3. *Образование шпинели в расплаве агломерированного сварочного флюса системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaF}_2$ и ее влияние на вязкость шлака / И. А. Гончаров, В. Э. Сокольский, А. О. Давиденко и др. // Автомат. сварка. — 2012. — № 12. — С. 21–28.*
4. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд. / Под ред. В. П. Глушко. — 3-е изд., перераб. и доп. — Т. II. Кн. 2. — М.: Наука, 1979. — 440 с.*
5. *Подгаецкий В. В., Кузьменко В. Г.* Сварочные шлаки. — Киев: Наук. думка, 1988. — 256 с.

Поступила в редакцию 17.12.2012

РАЗРАБОТАНО В ИЭС

ПОРОШКОВАЯ ПРОВОЛОКА ППР-АНЗ ДЛЯ МЕХАНИЗИРОВАННОЙ ДУГОВОЙ ПОДВОДНОЙ РЕЗКИ

Порошковая проволока ППР-АНЗ предназначена для механизированной дуговой подводной резки углеродистых и легированных сталей толщиной до 40 мм на глубинах до 60 м. Скорость резки низкоуглеродистой стали толщиной 20 мм составляет 15 м/ч. При этом расход проволоки составляет 0,6 кг на 1 пог. м реза.

Применяется для расчистки русел рек от затонувших кораблей, при ремонте шпунтовых стенок, судоподъеме, выполнении аварийно-спасательных операций и других работах.

ПОРОШКОВАЯ ПРОВОЛОКА ППС-АН2 ДЛЯ ДУГОВОЙ ПОДВОДНОЙ СВАРКИ

Порошковая проволока ППС-АН2 предназначена для сварки под водой на глубинах до 20 м металлоконструкций из низкоуглеродистых и низколегированных сталей с пределом текучести до 350 МПа. Обеспечивает получение механических свойств на уровне (не менее): $\sigma_T = 350 \text{ МПа}$, $\sigma_B = 430 \text{ МПа}$, $\delta = 16 \%$, $KCV_{-20} = 30 \text{ Дж/см}^2$. Соответствует требованиям класса В+ Классификации по подводной сварке ANSI/AWS D3.6.

Применяется для ремонта судов на плаву, трубопроводов, портовых сооружений и т. п.