

ВПЛИВ ТУГОПЛАВКИХ ДИСПЕРСНИХ ФАЗ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ШЛАКОВИХ РОЗПЛАВІВ СИСТЕМИ $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$

І.О. Гончаров¹, В.С. Судавцова¹, Д.Д. Міщенко¹, А.М. Дученко¹, В.Е. Сокольський²

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

²Національний університет ім. Тараса Шевченка, 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 60

Стаття присвячена вивченню основних механізмів контролю структури та фізико-хімічних властивостей шлакових оксидно-фторидних розплавів з метою створення флюсів з прогнозованими хіміко-металургійними і технологічними показниками для зварювання високоміцних низьколегованих сталей. Додавання MgO в шлакові розплави системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ забезпечує аномальне зниження термодинамічної активності оксиду кремнію в них завдяки утворенню в розплаві тугоплавкої дисперсної фази $MgO \cdot Al_2O_3$. На основі методів внутрішнього стандарту і гравіметричного запропоновані методики визначення кількісного вмісту $MgO \cdot Al_2O_3$ в рідких і твердих шлаках системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$. Визначено її оптимальний вміст в шлаковому розплаві, при якому забезпечується поєднання оптимальних хіміко-металургійних і технологічних властивостей флюсу при електродуговому зварюванні. Бібліогр. 12, табл. 1, рис. 5.

Ключові слова: флюси для електродугового зварювання, шлакові розплави, тугоплавкі дисперсні частки, в'язкість, електропровідність, термодинамічна активність

Існуючі уявлення про поведінку зварювальних шлакових розплавів, які ґрунтуються на іонній теорії електролітичної дисоціації атомів, є дещо застарілими. Будова реальних зварювальних шлаків значно складніша від досконалих і ідеальних іонних розчинів. В металургійних і зварювальних шлаках переважно має місце полярний зв'язок. При описі будови таких шлакових розплавів провідну роль займають погляди, визначені здатністю оксидів-комплексуютьвачів в розплаві полімеризуватися, утворюючи каркас, а також здатністю катіонів (наприклад, Na^+ , Ca^{2+}) ламати цей каркас, вивільняючи при цьому атоми вільного, немісткового кисню [1–3]. В останні роки іонна теорія була піддана критиці в металургійній літературі за відсутність адекватних підходів в описі процесів полімеризації SiO_2 і інших оксидів. В металургійній літературі запропонований цілий ряд нових теорій [4, 5], які описують процеси утворення в розплаві полімерних гетеромолекулярних комплексів (наноміцел, асоціатів, кластерів та ін.). К. Міллс відзначає [2], що в останні роки значно покращилися наші знання про будову шлакових розплавів завдяки розробці нових технік, таких як рентгенівська та нейронна дифракція, Раманівська спектроскопія, ядерний магнітний резонанс. Зокрема, встановлено, що металургійні шлакові розплави є не гомогенною рідиною, як вважалося раніше, а гетерогенними, тобто такими, що містять тверду і рідку фази [6, 7].

Проведений аналіз градієнтно-температурних умов існування зварювальної ванни при електродуговому зварюванні під флюсом [8] і вивчення діаграм стану оксидно-фторидних систем [9,

10] показали, що шлакові розплави при зварюванні є гетерогенними. Це підтверджено виконаними методом високотемпературної рентгенівської дифракції дослідженнями шлакової системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ у твердому й розплавленому стані [11]. Встановлено, що при концентрації MgO понад 20 % і Al_2O_3 понад 25 % при температурах понад 800 °С за рахунок підвищення дифузії іонів алюмінію та магнію утворюється сполука $MgO \cdot Al_2O_3$ з температурою плавлення 2135 °С. Така сполука є єдиною твердою кристалічною фазою в досліджених розплавах при температурах до 1500 °С. Методом скануючої електронної мікроскопії з локальним хімічним аналізом фаз визначено, що $MgO \cdot Al_2O_3$ спостерігається у вигляді октаєдрів розміром 10...35 мкм після плавлення флюсів та у шлакових кірках в процесі зварювання.

Метою даної роботи було визначення кількісного вмісту тугоплавких дисперсних фаз $MgO \cdot Al_2O_3$ в зварювальних шлаках системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$, їх впливу на фізико-хімічні властивості шлакових розплавів, хіміко-металургійні і технологічні показники флюсів при електродуговому зварюванні.

Дослідження структури рідких та твердих шлаків методом високотемпературної рентгенівської дифракції. Розроблено способи визначення вмісту сполуки $MgO \cdot Al_2O_3$ в твердих і розплавлених шлаках методом гравіметричного аналізу і внутрішнього стандарту відповідно. Гравіметричний метод базується на здатності шпінелі не розчинятися в більшості сильних кислот.

Склад модельних агломерованих флюсів системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$, вміст в них $MgO \cdot Al_2O_3$ та результати хімічного аналізу 5 шару наплавлення під цими флюсами дротом Св-07ГІНМА

Об'єкт	Вміст компонентів, %				Вміст $MgO \cdot Al_2O_3$, %		Вміст елементів в металі шва і дроту, %				
	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaF ₂	Метод внутрішнього стандарту	Гравіметричний метод	C	Si	Mn	Ni	Mo
Дріт Св-07ГІНМА							0,087	0,371	1,44	0,61	0,62
Флюс 7		40	25	25	0	0	0,040	0,561	0,69	0,46	0,48
9	20	20	35	25	22	21	0,046	0,525	0,81	0,48	0,49
4	30	20	25	25	20	19	0,049	0,484	0,81	0,46	0,48
15	40	10	25	25	28	27	0,054	0,315	1,03	0,47	0,51

Сутність методу внутрішнього стандарту полягає в тому, що отримують дифрактограму, в якій присутня речовина, що досліджується, і речовина, яка використовується в якості внутрішнього стандарту. В нашому випадку було обрано моноклінний оксид вольфраму WO_3 . За співвідношенням висот піків речовини внутрішнього стандарту і досліджуваної речовини визначають вміст останньої. Експериментальні калібрувальні графіки для WO_3 і $MgO \cdot Al_2O_3$ добре узгоджуються з результатами моделювання, проведеного із застосуванням програми PowderCell. Результати вмісту $MgO \cdot Al_2O_3$ у модельних агломерованих флюсах системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$, визначені гравіметричним методом, добре узгоджуються з даними методу внутрішнього стандарту (таблиця).

Встановлено, що вміст $MgO \cdot Al_2O_3$ в модельних агломерованих флюсах при нагріванні до 1500 °С та в шлакових корках при зварюванні приблизно однаковий. Досліджено вплив температурно-концентраційних факторів, які визначають процеси утворення $MgO \cdot Al_2O_3$ в розплавах системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$. При введенні CaF_2 в шлаки системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ температура початку утворення $MgO \cdot Al_2O_3$ зменшується з 1300 °С до 1100...1150 °С. Температурна залежність вмісту $MgO \cdot Al_2O_3$ в діапазоні 1200...1500 °С носить лінійний характер (рис. 1). На основі одержаних результатів розроблено рекомендації щодо формування у шлакових розплавах тугоплавких дисперс-

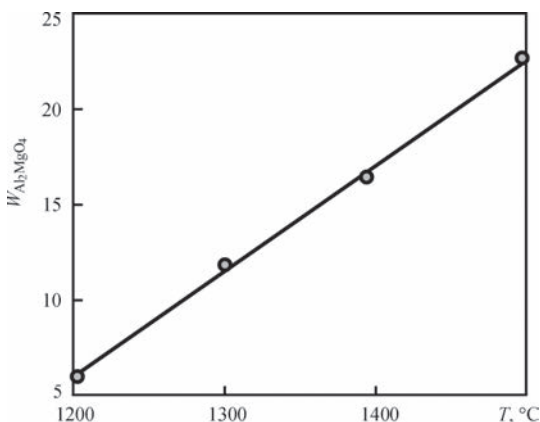


Рис. 1. Залежність масової частки $W_{MgAl_2O_4}$ у флюсі системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ від температури

них фаз при промисловому виготовленні агломерованих і плавлених флюсів. Так, високотемпературне прокалювання шихти можна виконувати не для окремих компонентів, як це має місце сьогодні, а для сумішей. Перспективним є введення до суміші магнезиту і глинозему речовин, що містять фтор — флюориту чи плавикового шпату. Крім того, в газополуменевих чи електродугових печах можна виплавляти плавлені флюси для зварювання і споріднених процесів чи плавлені напівпродукти з керованим вмістом дисперсних фаз у розплаві за рахунок зміни порядку загрузки шихти в піч, температурних режимів плавлення і т. п.

Дослідження активності SiO_2 та іонів O^{2-} методом електрорушійної сили. В роботі [12] нами запропоновано методику для експресного визначення активності SiO_2 в оксидних і оксидно-фторидних шлакових розплавах та розроблено конструкцію оригінального електролітичного датчика для вимірювань ЕРС, стійкого в оксидно-фторидних шлакових розплавах при температурах до 1500 °С.

Зроблено висновок, що зниження активності SiO_2 (рис. 2, а) в розплавах системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ з 0,06 до 0,012 мол. % відбувається за рахунок утворення в розплаві тугоплавких дисперсних фаз $MgO \cdot Al_2O_3$. При розробці сучасних агломерованих флюсів важливим є дослідження впливу металів, які входять до складу легуючої основи флюсу, на окислювальну дію розплавлених флюсів на метал зварювальної ванни. Проведено термодинамічний аналіз вірогідності перебігу хімічних реакцій взаємодії оксиду кремнію з різними металами та експериментально досліджено їх вплив у кількості 1 % на термодинамічну активність SiO_2 в розплавах системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$. Встановлено, що найбільш ефективним (зниження на 2-3 порядки) є введення до складу флюсів силікокальцію та феротитану (рис. 2, б).

Досліджено вплив активності іонів кисню і активності оксиду кремнію на перехід кисню і легуючих елементів в наплавлений метал при застосуванні модельних агломерованих флюсів системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ з різним вмістом $MgO \cdot Al_2O_3$ (таблиця), утворюваної у флюсах

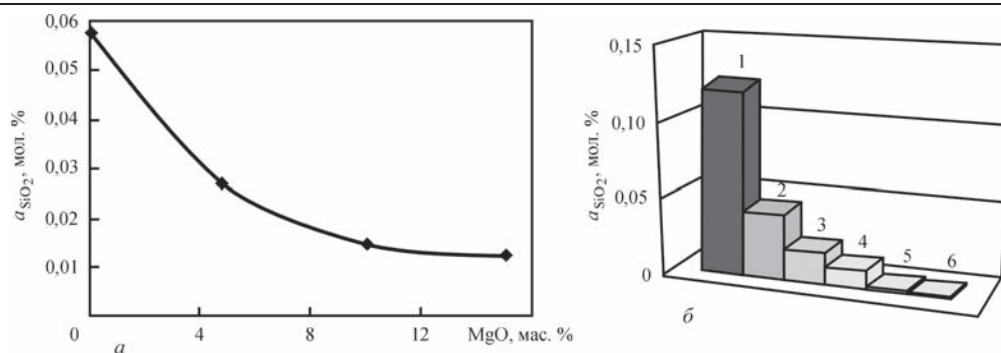


Рис. 2. Залежність термодинамічної активності SiO₂ в шлаковому розплаві системи MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂ при 1400 °C від вмісту MgO (а) та вплив на неї металів в кількості 1 % (б): 1 — флюс без домішок; 2 — Fe–Mn; 3 — Mn; 4 — Fe–Si; 5 — Fe–Ti; 6 — Si–Ca

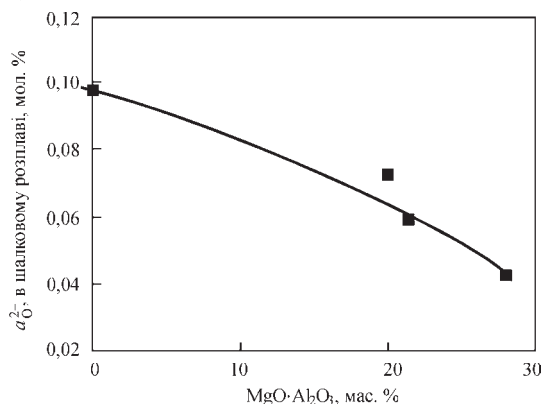


Рис. 3. Залежність активності іонів кисню в шлакових розплавах системи MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂ від вмісту в них сполуки MgO·Al₂O₃

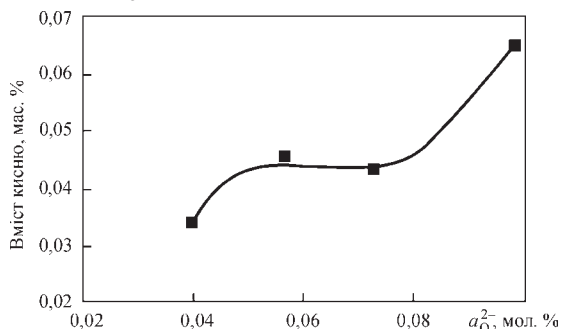


Рис. 4. Залежність вмісту кисню в наплавленому металі від активності іонів кисню в розплаві системи MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂

при їх нагріванні. Встановлено залежність між вмістом MgO·Al₂O₃ у флюсі, термодинамічною активністю іонів кисню в шлаковому розплаві (рис. 3, 4) і вмістом кисню в металі шва. Кращу розкислюючу здатність має флюс із найбільшим серед досліджених флюсів вмістом MgO·Al₂O₃ на рівні 28 %. В області складів із вмістом в розплаві MgO·Al₂O₃ 19...22 мас. % отримано близькі показники активності іонів кисню і оксиду кремнію в розплаві. При цьому часткове збільшення вмісту Al₂O₃ у флюсі за рахунок відповідного зменшення вмісту MgO не супроводжується зростанням активності іонів кисню, втратами Mn та суттєвим збільшенням відновлення Si в наплавленому металі (таблиця) при значно кращих формуючих

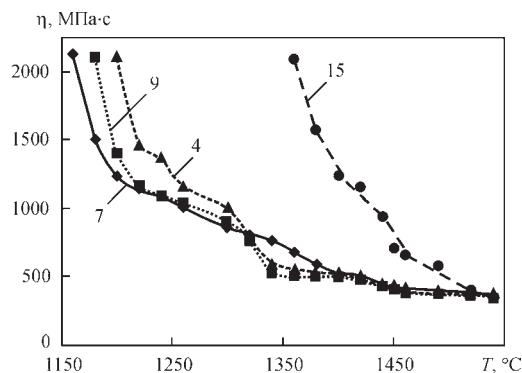


Рис. 5. Температурна залежність в'язкості модельних агломерованих флюсів системи MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂ (склади флюсів 4, 7, 9, 15 наведено в таблиці)

властивостях флюсу. Зі збільшенням активності іонів кисню понад 0,06 мол. % в шлаковому розплаві спостерігається підвищення вмісту кисню в наплавленому металі (рис. 4).

Визначення впливу вмісту MgO·Al₂O₃ в рідких флюсах на їхні фізико-хімічні властивості і зварюально-технологічні показники. Визначено, що в області складів MgO — 20...25 %; Al₂O₃ — 25...35 %; SiO₂ — 15...20 %; CaF₂ — 15...25 % забезпечується поєднання оптимальних хіміко-металургійних і технологічних властивостей флюсу при електродуговому зварюванні за рахунок утворення в шлаковому розплаві тугоплавких дисперсних фаз MgO·Al₂O₃ в кількості 19...22 %. Встановлено, що їх формування в розплаві розширює температурний інтервал затвердіння флюсів до 1180...1510 °C. Показано, що для температурних залежностей в'язкості (η) (рис. 5) цих флюсів характерне ступінчасте підвищення в'язкості в процесі охолодження, викликане багатостадійним утворенням в розплаві твердих дисперсних фаз. При цьому покращуються умови для видалення газів із зони зварювання. У вищезазначеній області складів також досягнуто оптимальних показників електропровідності на рівні 0,11...0,16 (Ом·см)⁻¹, що є важливим для попередження шунтування дуг при багатодуговому зварюванні. При збільшенні вмісту MgO·Al₂O₃ до 28 % в'язкість розплаву

підвищується. Це приводить до погіршення форми шва і утворення підрізів при зварюванні.

Висновки

1. Визначено вплив температурно-концентраційних факторів на процеси формування $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в розплавах системи $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{CaF}_2$. Розроблено рекомендації щодо формування у шлакових розплавах тугоплавких дисперсних фаз в технологічних процесах виготовлення агломерованих і плавлених флюсів.

2. На основі методів внутрішнього стандарту і гравіметричного запропоновані методики визначення кількісного вмісту $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в рідких і твердих шлаках системи $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{CaF}_2$.

3. Зниження термодинамічної активності SiO_2 в розплавах системи $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{CaF}_2$ з 0,06 до 0,012 мол. % при введенні MgO до складу флюсу в кількості до 15 % обумовлене утворенням в шлаковому розплаві тугоплавких дисперсних фаз $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Визначено вплив введення металів в шлаковій розплаві на термодинамічну активність оксиду кремнію.

4. Встановлено, що формування $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в розплаві розширює температурний інтервал твердіння флюсів до 1180...1510 °С. Для політерм в'язкості цих шлаків характерне ступінчасте підвищення в'язкості в процесі охолодження, викликане багатостадійним утворенням в розплаві твердих дисперсних фаз.

5. Визначено, що при вмісті тугоплавкої дисперсної фази $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в шлаковому розплаві в кількості 19...22 % забезпечується поєднання оптимальних хіміко-металургійних і технологічних властивостей флюсу при електродуговому зварюванні.

Список літератури/References

1. Mysen B.O. (1988) *Structure and properties of silicate melts*. Amsterdam, Elsevier.
2. Mills K.C. (1993) The influence of structure on the physico-chemical properties of slags. *ISIJ International*, **1**, 148–155.
3. Mills K.C., Yuan L., Jones R.T. (2011) Estimation the physical properties of slags. *The Journal of Southern African institute of mining and metallurgy*, **111**, 649–658.
4. Зайцев А.И., Шахпазов Е.Х. (2009) Развитие современной теории металлургических шлаков. *Металлурге*, **5**, 27–31.
Zajtzev, A.I., Shakhpazov, E.Kh. (2009) Development of modern theory of metallurgical slags. *Metallurg*, **5**, 27–31 [in Russian].
5. Зайцев А.И., Могутнов Б.М., Шахпазов Е.Х. (2008) *Физическая химия металлургических шлаков*. Москва, Интерконтакт Наука.
Zajtzev, A.I., Mogutnov, B.M., Shakhpazov, E.Kh. (2008) *Physical chemistry of metallurgical slags*. Moscow, Interkontakt Nauka [in Russian].
6. Zhuangzhuang Liu, Lieven Pandelaers, Bart Blanpain, Muxing Guo (2018) Viscosity of Heterogeneous Silicate Melts: A Review. *Metallurgical and Materials Transactions B*, *Oct.*, **49**, **5**, 2469–2486.
7. Park J. H. (2007) Solidification structure of $\text{CaO}\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{CaF}_2$ systems and computational phase equilibria: Crystallization of MgAl_2O_4 spinel. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **31**, 428–437.
8. Christensen N., Chipman J. (1953) Slag-metal interaction in arc welding. *Weld. Res. Council Bul. Ser.*, **15**, 18.
9. (1995) Slag Atlas. 2nd Ed. *Verlag Stahleisen GmbH*, D-Dusseldorf.
10. (1985) *Атлас шлаков. Справочное издание*. Пер. с нем. Москва, Металлургия.
Slag atlas. In: Refer. Ed. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
11. Гончаров И.А., Сокольский В.Э., Давиденко А.О. и др. (2012) Образование шпинели в расплаве агломерированного сварочного флюса системы $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{CaF}_2$ и ее влияние на вязкость шлака. *Автоматическая сварка*, **2**, 21–28.
Goncharov, I.A., Sokolsky, V.E., Davidenko, A.O. et al. (2012) Formation of spinel in melt of the $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{CaF}_2$ system agglomerated welding flux and its effect on viscosity of slag. *The Paton Welding J.*, **2**, 18–25.
12. Гончаров И.А., Галинич В.И., Мищенко Д.Д. и др. (2013) Способы управления активностью оксида кремния в шлаковых расплавах сварочных флюсов. *Там же*, **2**, 9–13.
Goncharov, I.A., Galinich, V.I., Mishchenko, D.D. et al. (2013) Methods of control of silicon oxide activity in slag melts. *Ibid.*, **2**, 8–12.

INFLUENCE OF REFRACTORY DISPERSED PHASES ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF SLAG MELTS OF THE SYSTEM $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{CaF}_2$

I.O. Goncharov¹, V.S. Sudavtsova¹, D.D. Mishchenko¹, A.M. Duchenko¹, V.E. Sokolsky²

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

²Taras Shevchenko National University of Kyiv. 60 Volodymyrska Str., 01601, Kyiv, Ukraine

The article is devoted to the study of basic mechanisms of control of structure and physical and chemical properties of slag oxide-fluoride melts in order to create fluxes with predicted chemical, metallurgical and technological parameters for welding high-strength low-alloyed steels. The addition of MgO in the slag melts of the system $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{CaF}_2$ provides an abnormal decrease in the thermodynamic activity of silicon oxide in them due to the formation of a refractory dispersed phase $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ in the melt. Based on the methods of internal standard and the proposed gravimetric procedure for determination of quantitative content of $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ in liquid and solid slags of the system $\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2\text{--}\text{CaF}_2$ its optimum content in a slag melt was determined, in which the combination of optimal chemical, metallurgical and technological properties of flux during electric arc welding is provided. 12 Ref., 1 Tabl., 5 Fig.

Keywords: fluxes for electric arc welding, slag melts, refractory dispersed particles, toughness, electric conductivity, thermodynamic activity

Надійшла до редакції 15.04.2019