

УДК 621.791.75.01

Стреленко Н. М., Жданов Л. А., Сливінський О. А.

**ВИЗНАЧЕННЯ ВПЛИВУ КОМПОЗИЦІЙ ОКСИДІВ НА ФІЗИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ШЛАКІВ ПРИ ЕЛЕКТРОДУГОВОМУ НАПЛАВЛЕННІ**

При електродуговому наплавленні під флюсом шлак повинен забезпечувати наявність шлакового куполу, гарне формування 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. Який в свою чергу визначається термодинамічними характеристичними функціями окремих компонентів шлакового розплаву. Можливість керувати процесами взаємодії на границі шлак метал визначається композицією оксидів у флюсі.

Флюси для електродугового наплавлення низько- та середньолегованих сталей в основному складаються з оксидів металів з додаванням фторидів. У якості останніх найбільш часто використовується фторид кальцію (CaF_2). В першому наближенні структура шлаку може характеризуватися за допомогою іонної теорії будови розплавів [1, 2]. В останній час іонна теорія будови шлакових розплавів отримала розвиток у роботах [3, 4], 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. Слід відмітити, що запропонована авторами робіт теорія [5] досить гарно корелюється з схемою основою на врахуванні ближнього порядку розташування окремих елементів шлакового розплаву та можливості виникнення угруповань на їх основі – кластерів. Матеріали, які застосовуються при наплавленні досить часто мають у своєму складі 3-d перехідні метали [6,7,8]. Наявність цих елементів може значно змінювати фізичні властивості шлаків [7]. 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 фізичні властивості шлаків.

Метою роботи є визначення впливу композицій оксидів на фізичні властивості шлаків при електродуговому наплавленні.

Особливості впливу 3-d перехідних металів на процеси взаємодії на границі шлак метал при електродуговому наплавленні.

Вірогідність протікання реакцій на границі метал шлак можливо спрогнозувати на основі рівноважної термодинаміки. Розрахунок може бути здійсненим на основі величини енергії Гібса (ΔG). Проведений нами термодинамічний розрахунок вірогідності протікання реакцій при температурних умовах, що відповідають взаємодії на границі шлак метал показує, що основними елементами які можуть значно змінювати фізичні властивості шлакового розплаву при електродуговому наплавленні є 3-d перехідні метали.

Відповідно до умов зварювання та наплавлення у роботах [4, 5] 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.

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 [5] в порівнянні з іншими металами.

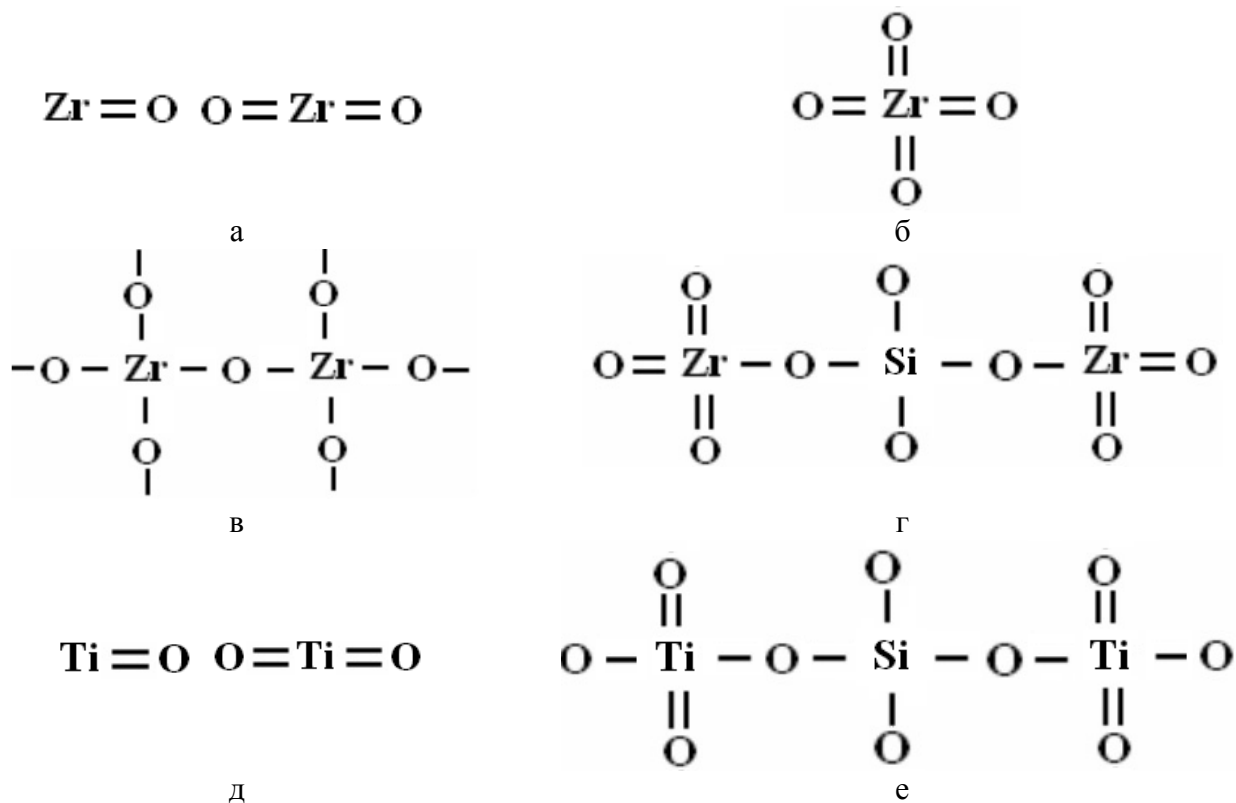


Рис. 1. Можливі координації по кисню для цирконію та титану:

а, д – можливі варіанти молекул оксиду цирконію та титану; б – максимально можливе з'єднання цирконію з киснем при координаційному числі Zr^{8+} ; в – елемент структури наноміцели на основі цирконію; г, е – наноміцели на основі цирконію, титану та кремнію

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 [4, 5] 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 міжюноної відстані, що в свою чергу повинно суттєво впливати на фізичні властивості шлаку. За даними [7] 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, які утворюються в шлаку завдяки змінній валентності цирконію як 3-d перехідного металу. Це підтверджує запропоновані нами можливі схеми утворення угруповань цирконію на основі аніонів кисню. Наявність різкої зміни фізичних властивостей шлаку повинно впливати на реакції на границі шлак-метал.

Необхідно відзначити, що всі залежності по зміні фізичних властивостей шлаку 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 фізичні властивості шлакових розплавів (рис. 2). Це свідчить, що фізичні властивості рідкого шлаку значно залежать від структури шлакового розплаву та утворення квазінейтральних часток [4, 5] (наноміцел, кластерів).

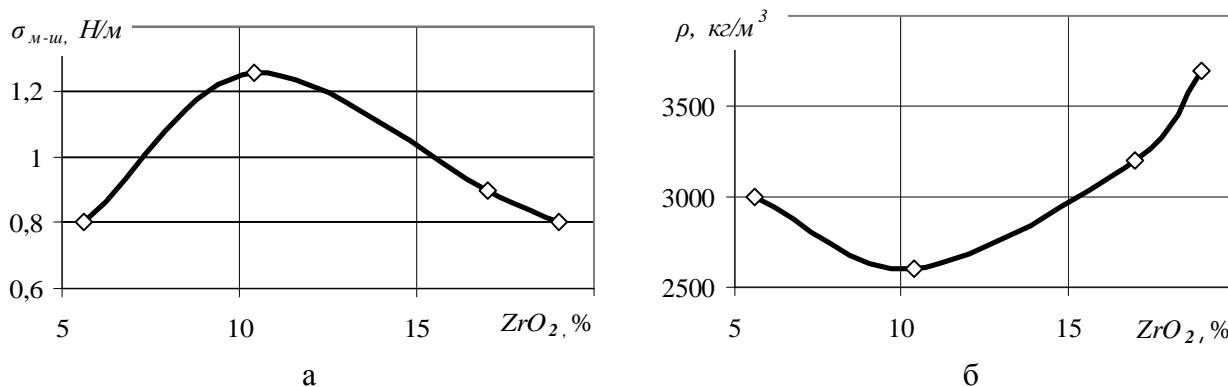


Рис. 2. Залежність міжфазного натягу (а) та густини (б) шлакового розплаву системи $\text{CaF}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ від концентрації оксиду цирконію в складі флюсу [7]

ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз впливу певних елементів розплаву шлаку на його фізичні властивості з точки зору іонної теорії.
2. Показані можливі з'єднання цирконію та титану з киснем відповідно до його координаційного числа.
3. На основі експериментальних даних показано особливості впливу одного з перехідних металів, який має найбільше координаційне число, на фізичні властивості шлаків. На основі аналізу експериментальних даних встановлено, що залежності мають нелінійний характер з певними точками, які відповідають його оптимальній концентрації.

ЛІТЕРАТУРА

1. Герасименко П. К. *Іонна теорія та хімічна взаємодія шлаку і металу при виробництві сталі* / П. К. Герасименко. – Наук. думка, 1966. – 152 с.
2. Подгаецкий В. В. *Сварочные шлаки* / В. В. Подгаецкий, В. Г. Кузьменко. – К. : Наук. думка, 1988. – 255 с.
3. Есин О. А. *Применение различных моделей теории растворов к расплавленным солевым системам* / О. А. Есин, И. Т. Срывагин, Б. М. Лепинских // *Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков*. – К. : Наук. думка, 1968. – Ч 1. – С. 4–12.
4. Сокольский В. Э. *Некоторые закономерности строения расплавов бинарных силикатных систем, составляющих основу сварочных шлаков* / В. Э. Сокольский, В. П. Казимиров, Г. И. Баталин // *Черная металлургия*. – 1986. – № 3.
5. Сокольский В. Э. *Применение альтернативных методов определения основности металлургических шлаков* / В. Э. Сокольский // *Проблемы СЭМ*. – 1998. – № 1.
6. Лазебнов П. П. *Физико-химические свойства наплавленного металла типа X19H10B, модифицированного цирконием* / П. П. Лазебнов // *Автоматическая сварка*. – 1995. – № 5.
7. Сливинский А. М. *Физико-химические и технологические свойства флюсов системы $\text{CaF}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$* / А. М. Сливинский, В. Н. Коперсак, А. М. Солоха, К. А. Юценко // *Автоматическая сварка*. – 1981. – № 7.
8. Жданов Л. А. *Металлургическое влияние шлаков с повышенным содержанием оксидов титана и магния на металл шва при электродуговой сварке под флюсом (система $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$)* / Л. А. Жданов // *Технологические системы*. – 2006. – № 4. – С. 47–56.
9. Рябцев И. И. *Улучшение отделимости шлаковой корки при повышенных температурах при дуговой наплавке порошковыми проволоками под флюсом* / И. И. Рябцев, Д. Д. Мищенко, И. А. Рябцев, Л. А. Жданов // *Международный научно-технический семинар «Современные сварочные флюсы и опыт их применения в промышленности» – Запорожье : 29 августа – 1 вересня 2005 г.* – С. 32–35.