

УДК 621.791

Гринь А. Г., Трембач Б. А., Жариков С. В., Трембач И. А., Иванов Д. С.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ ФИЗИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЛАКОВ ПРИ НАПЛАВКЕ ПОРОШКОВЫМИ ПРОВОЛОКАМИ

Известно [1–5], что физические свойства шлаков, образующихся в процессе наплавки самозащитными порошковыми проволоками (СПП), определяет их сварочно-технологические свойства. Разработка шлаковых систем для сварки – сложный и трудоемкий процесс, заключающийся в установлении пределов содержания каждого из компонентов, обеспечивающих требуемые свойства сварного шва. Несмотря на продолжительный период применения способа и большое количество известных промышленных образцов, практическая сторона выбора оптимального состава для определенных шлаковых систем самозащитных порошковых проволок является преобладающей [6]. Как правило, она решается посредством оценочных связей влияния компонентов шлаков на отдельные характеристики сварного шва [7, 8]. Т. о. для успешной разработки СПП необходим анализ корреляции между технологическими характеристиками процесса ее плавления и физическими свойствами шлаков, зависящих от состава и строения последних.

Цель работы – обоснование выбора наиболее важных параметров физических свойств шлака, исследование взаимосвязи химического состава шлака с их значениями, а также определение оптимального состава шлака.

Шлак характеризуется следующими физическими свойствами: температурой плавления (размягчения), температурным интервалом размягчения, газопроницаемостью, плотностью, вязкостью, молярным объемом и поверхностным натяжением, коэффициентом температурного расширения, тепло- и электропроводностью. Рассматривая перечисленные физические характеристики шлака и анализируя работы, можно выделить поверхностное натяжение и вязкость. Выбор первого критерия продиктован его влиянием на формирование наплавленного валика, удаление шлака (его всплытие) из расплавленного металла, поведение дуги [9] и отделимость шлаковой корки [4]. Вязкостью в значительной степени определяется полнота протекания металлургических процессов между шлаком и расплавленным металлом, (очищение от вредных примесей) [10], газонасыщенность металла наплавки, формирование валика [1, 11, 12] Таким образом, в качестве показателей физических свойств необходимо принимать поверхностное натяжение и вязкость,

Авторы [2, 4] исследовали влияние физических свойства шлаков, образующиеся при плавлении порошковых проволок с различными составами наполнителей, на служебные свойства этих проволок. Результаты исследований плотности и поверхностного натяжения шлаков системы $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$ и взаимосвязи этих свойств со сварочно-технологическими характеристиками порошковых проволок карбонатно-флюоритового типа освещены в работе [2].

Исследовали три типа шлаков (табл. 1), в каждом за основу принята известная шлаковая система $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2$, в состав которой вводился плавленый шпат (CaF_2), мрамор (CaCO_3), и рутил (TiO_2), нефелин (NaAlSiO_4). Соотношение между компонентами каждой исследуемой шлаковой основы оптимизировалось для получения высоких сварочно-технологических свойств порошковой проволоки [4, 5]. Количество газошлакообразующих компонентов в шихте наполнителя составляло 13 массовых процентов. Легирующая часть шихты каждого наполнителя рассчитывалась на получение наплавленного металла типа 50X12B4CF. Остальную часть шихты наполнителя составлял железный порошок.

Коэффициент заполнения проволоки изменялся в пределах 0,32–0,35. Наплавку валиков осуществляли на пластины из низкоуглеродистой стали на режиме $I_{CB} = 230\text{--}240$ А, $U_D = 24\text{--}25$ В, $V_{CB} = 18$ м/ч.

Таблица 1

Обозначение исследуемых шлаковых систем

Индекс шлаковой системы	Шлаковая система
А	$\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2\text{-MgO}$
Б	$\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$
В	$\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Согласно данным табл. 2 в состав шлака, полученного после наплавки, входит до пяти одинаковых элементов в значительных количествах. При содержании оксидов легирующих элементов в пределах 1–3 %, когда содержание основных компонентов шлака CaF_2 , CaO , SiO_2 составляет в сумме более 75 % массы шлака, свойства его будут близки к свойствам системы $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$. Наряду с этими в шлаковые основы порошковых проволок вводят минералы (нефелин, рутил, вермекулит, магнезит), которые попадают в шлак в виде химических соединений (MgO , TiO_2 , Al_2O_3).

Таблица 2

Химический состав исследуемых шлаков

Индекс порошковой проволоки	Химический состав шлака, %											Индекс шлаковой системы
	CaF_2	CaO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	V_2O_5	WO_3	Cr_2O_3	TiO_2	
1	38,3	26,5	5,31	14,35	3,9	0,25	1,9	0,8	1,8	2,28	-	А
2	36,1	25,72	6,2	12,28	-	-	3,12	0,7	1,3	1,85	8,83	Б
3	30	22,6	6,3	11,71	-	-	2,5	1	0,8	2,1	18,31	
4	40,5	25,35	4,3	10,56	-	2,1	4,6	0,95	1,1	3,23	-	В
5	36	22,3	5,83	14,1	1,2	3,8	2,8	1	1,5	3,54	-	

Образовавшийся при наплавке порошковыми проволоками шлак представляет собой конгломерат кристаллов отдельных твердых фаз, сцементированных некоторым количеством стеклообразного вещества. Типичными представителями для трех систем является стеклоподобная фаза, содержащая монооксид кремния (SiO), большие включения ромбоэдрической формы (флюорит) и дендритные образования, которые можно классифицировать как двухкальциевые силикаты ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Общими составляющими являются также оксиды и сульфиды железа (табл. 2).

В структуре шлака Б имеются большие блоки шпинелей ($\text{TiO}_2\cdot\text{FeO}$, $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$).

В структуре шлака А появляется смесь алюминатов $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, гексагональный кальций ($\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$), муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$).

Состав шлака В представляет собой смесь магнезиальной шпинели, закиси железа и стеклоподобной массы, выполняющей роль цементирующей связки (табл. 2).

Анализ литературных данных [3, 4, 5, 13] показал, что технологически приемлемой вязкость шлаков является в области, ограниченной кривыми равновесного значения ($\eta = 0,05\text{--}0,2$ Па·с).

Изучение вязкости шлаковой системы осуществлялось на ротационном вискозиметре с вращающимся рабочим телом. Чувствительность прибора составляет $1,5\cdot 10^{-4}$ Па·с. Предельная относительная ошибка составляет $\leq 7\%$. Полученные значения вязкости для каждого опыта приведены в таблице.

В результате проведения эксперимента были получены данные вязкости опытных композиций шлаков, приведенных в табл. 3. Для иллюстрации и наглядности были построены диаграммы с выделенной областью оптимальных значений вязкости (рис. 1).

Таблица 3

Зависимость вязкости шлака $\eta \cdot 10^{-1}$ Па·с от шлаковой системы при 1700 К

Индекс шлаковой системы	1	2	3	4	5
Значение вязкости $\eta \cdot 10^{-1}$, Па·с	0,9	1,6	1,85	0,5	0,7

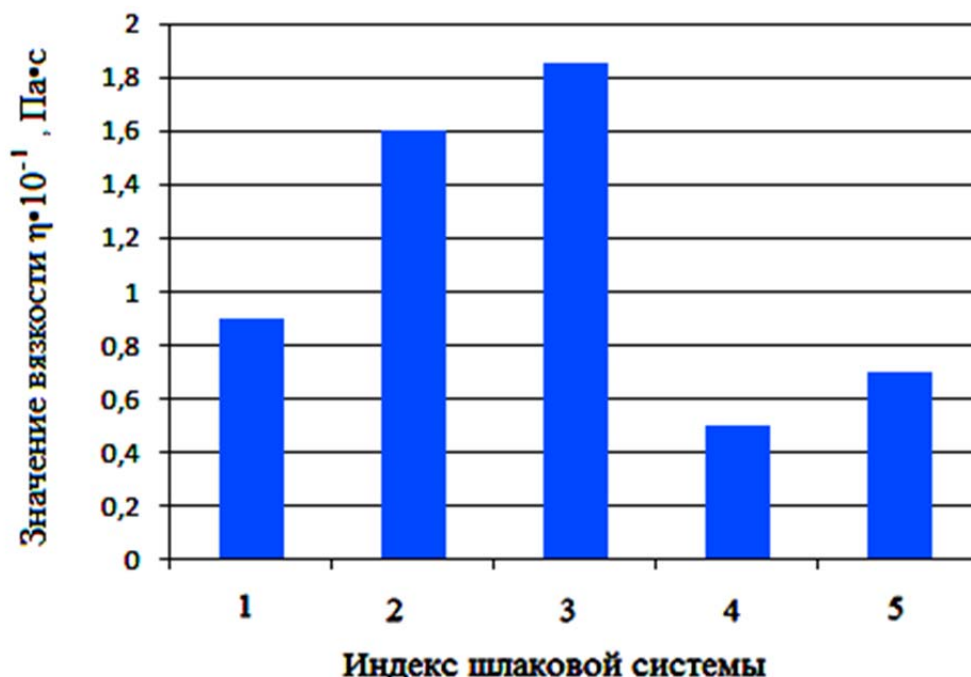


Рис. 1. Диаграмма зависимости вязкости расплавленного шлака от индекса порошковой проволоки (выбранной шлаковой системы)

Известно [14], что вязкость определяется природой и составом расплава, а также его температурой и зависит не только от размера частиц (размером комплексов), но и от энергии их взаимодействия в шлаке [15, 16].

Исходный шлак, полученный при плавлении порошковой проволоки с индексом 1, отвечает составу с высоким содержанием $\text{CaF}_2 + \text{CaO}$, имеет низкое значение вязкости (0,09 Па·с при 1700 К), что объясняется высоким содержанием ионов F^- [17, 18]. Это связано либо с разрывом связей Si-O, либо из-за того, что ионы CaF^- выступают в роли растворителя [19, 20]. Добавление ионов F^- приводит к разбиванию крупных комплексов анионов, имеющих низкую подвижность, в меньшие размеры, что приводит к большей текучести. Накамура и Янагаса [21] сообщают, что в тройной системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при низких соотношениях $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ (то есть при повышенном содержании CaO), CaO имеет тенденцию высвободить часть ионов O^{2-} , образующие простые структуры, например, такие как AlO_3^{3-} и AlO_2^- , которые уменьшают вязкость. То, что ионы CaF^- выступают в роли растворителя, подтверждается измерением вязкости алюмосиликатных шлаков с добавлением CaF_2 [22]. CaF_2 реагирует с ионами кальция, образуя с ним ион CaF^+ по схеме: $\text{Ca}^{++} + \text{CaF}_2 \leftrightarrow 2\text{CaF}^+$. Эти ионы CaF^+ присоединяются к одиночно связанным анионам кислорода к их свободным узлам, тем самым уменьшая силы притяжения взаимодействия между одиночно связанными ионами кислорода (O^-) каркаса и ионами кальция, что приводит к снижению вязкости [11].

Увеличение содержания кремнезема в оксифторидном расплаве с низким содержанием оксидов MgO, TiO₂, Al₂O₃ приводит к постоянному росту вязкости из-за увеличения размеров кремнийкислородных комплексов [15]. Некоторое снижение вязкости в шлаках с относительно высоким содержанием кремнезема при повышении содержания TiO₂ можно объяснить увеличением в расплаве анионов кислорода O²⁻, которые разрушают кремнийкислородные комплексы $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{SiO}_4^{4-}$.

Добавки оксидов титана в шлаки с низким содержанием кремнезема повышают их вязкость, причем тем больше, чем больше величина добавок. При большой величине добавок эти оксиды играют роль комплексообразующих [5, 15, 17, 23, 24]. Что подтверждается исследованиями шлаков 2, 3, которые показали наличие комплексных образований типа CaO·TiO₂, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, 3Al₂O₃·SiO₂, CaO·TiO₂, характерных для шлаков А.

Пространственная решетка кремнезема разорвана на отдельные островки Si_xO_y^{z-}, окруженные со всех сторон катионами Ca²⁺, Cr²⁺, Mn²⁺, а также анионами TiO₃²⁻ с низким значением энергии связи [18]. Из-за наличия менее прочных связей и уменьшения единицы течения вязкость расплава 3 уменьшается. Следовательно, при высоком содержании комплексных соединений, по-видимому, преобладающее влияние на вязкость шлака оказывают не силы электростатического взаимодействия, а размеры частиц шлака.

Согласно полученным графическим зависимостям (рис. 1), при снижении содержания CaF₂ + CaO значение вязкости повышается, что обусловлено снижением концентрации ионов фтора, которые имеют относительно небольшие размеры и значение обобщенного момента [13, 18]. Таким образом вследствие этого в тройной системе CaF₂ + CaO – SiO₂ – TiO₂ (рис. 1) область составов шлаков, имеющих сравнительно низкую вязкость, примыкает к стороне с высоким содержанием CaF₂ + CaO и относительно низким содержанием SiO₂ и TiO₂.

Измерение поверхностного натяжения шлака проводили методом максимального давления газа в пузырьке при погружении капилляра на различную глубину [18, 25]. Средняя квадратичная ошибка измерения поверхностного натяжения равна 1,3 %.

По результатам проведенных исследований системы CaF₂-CaO-SiO₂-TiO₂ (см. табл. 4) построены поверхность отклика и контурный график (рис. 2) зависимости поверхностного натяжения и вязкости от химического состава шлакового расплава.

Таблица 4

Поверхностное натяжение шлакового расплава при 1700 К в зависимости от выбранной шлаковой основы

Индекс шлаковой системы	1	2	3	4	5
Поверхностное натяжение σ , МДж/м ²	335	310	302	360	324

Известно, что влияние добавок оксидов Al₂O₃, MgO, TiO₂ к расплаву системы CaF₂-CaO-SiO₂ с одной стороны приводит к появлению в расплаве более сильных ионов и, что приводит к синхронному возрастанию поверхностного натяжения, а с другой стороны инициирует протекание на поверхности расплава химических реакций с образованием летучих соединений, что снижает поверхностное натяжение [16]. При относительно высоком содержании CaF₂ обменная реакция получает значительное развитие, и ее вклад оказывается более существенным, что проявляется в более заметном снижении натяжения [26].

Поверхностное натяжение исследуемых систем увеличивается от 320 МДж/м², для титансодержащих шлаков до 360 МДж/м² в шлаках группы В, где содержание стеклообразной фазы больше в сравнении с другими шлаками. Что можно объяснить влиянием образования комплексных анионов, обладающих меньшей кулоновской энергией взаимодействия с катионами вследствие больших размеров [27].

В рассматриваемом шлаке (А) количество стеклофазы уменьшается за счет концентрации анионов TiO_3^{3-} . В шлаках, обозначенных индексами (Б и В), доминирующей структурной составляющей является анион SiO_4^{4-} , соединенные между собой катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} . Технологически пригодными для сварочных целей являются шлаки с поверхностным натяжением, изменяющимся в пределах 300–350 мДж/м² [3, 5, 13].



Рис. 2. Диаграмма зависимости поверхностного натяжения шлака от индекса порошковой проволоки (выбранной шлаковой системы)

Т. о. для наплавки самозащитными порошковыми проволоками, имеющими шлаковую систему $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$, необходимо дополнительно вводить небольшие количества оксидов Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , способствующих снижению значений поверхностного натяжения за счет образования летучих соединений.

ВЫВОДЫ

Для всех шлаков характерна структурная неоднородность. Общей составляющей исследуемых шлаков является стекловидная фаза, оксиды железа, сульфиды железа, а также наличие оксидов легирующих элементов. Различие в шлаковых основах предопределяется появлением шпинелей, цементированных стекловидной фазой, а так же образованием комплексных соединений.

Варьирование химического состава шлака возможно за счет изменения количества указанных компонентов шихты проволоки или применения новых минералов.

Получена область оптимальных значений поверхностного натяжения и вязкости для шлаковой системы $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$, определяемая соотношением компонентов $\text{CaF}_2 + \text{CaO} = 2 : \text{SiO}_2 = 2 : \text{TiO}_2 = 1$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татинский В. Д. Влияние вязкости шлаков на сварочно-технологические свойства электродов / В. Д. Татинский [и др.] // Сварочное производство. – 1980. – № 9. – С. 21–22.
2. Гринь А. Г. Исследование физических свойств и структуры шлаков, образовавшихся при наплавке порошковыми проволоками / А. Г. Гринь, С. В. Жариков, И. А. Бойко // Вісник ДДМА : зб. наук. праць. – Краматорськ : ДДМА, 2011. – № 4 (25). – С. 185–190.

3. Гринь А. Г. Исследование структуры шлаков при наплавке штамповых сталей / А. Г. Гринь, С. В. Жариков, Р. С. Недодай // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве : матер. IV между. научн.-техн. конф. – Краматорск : ДГМА, 2013. – С. 103.
4. Гринь А. Г. Отделимость шлаковой корки при наплавке самозащитной порошковой проволокой / А. Г. Гринь, В. М. Карпенко, И. А. Бойко // Вісник ДДМА : зб. наук. праць. – Краматорськ : ДДМА, 2006. – № 5. – С. 169–173.
5. Влияние компонентов шлаковой системы порошковых проволок на технологичность процесса наплавки и механические свойства наплавленного металла / В. М. Макиенко, Д. В. Строителей, Е. М. Баранов, И. О. Романов // Сварочное производство. – 2006. – № 10. – С. 7–10.
6. Изучение свойств шлаковых расплавов применительно к обоснованию составов сварочных флюсов / Кузьменко В. Г., Галинич В. И., Токарев В. С., Сокольский В. Э., Стукало В. А. // Автоматическая сварка. – 1999. – № 11. – С. 38–48.
7. Paim J. H. How fluxes determine the metallurgical properties of submerged arc welds / J. H. Paim // Welding J. – 1972. – № 7. – P. 358–360.
8. Ferrera K. P. Performance of the MnO-SiO-CaO system as a welding flux / K. P. Ferrera, D. L. Olson // Ibid. – 1975. – № 7. – P. 358–360.
9. Davis MLE Title Properties of submerged arc fluxes – a fundamental study / MLE Davis, N. Bailey // Reference Metal Construction. – 1982. – № 14 (4). – P. 202–209.
10. W.H. van Niekerk Phosphorous distribution between carbon saturated iron at 1350°C and lime-based slags containing Na₂O and CaF₂ / W. H. van Niekerk, R. J. Dippenaar // Metall and Mater. Trans. B. – 1998. – Vol. 29B. – P. 147–153.
11. Behera R. C. Viscosity of molten Al₂O₃-Cr₂O₃-CaO-CaF₂ slags at various Al₂O₃/CaO ratios [Электронный ресурс] / R. C. Behera, U. K. Mohanty // ISIJ International. – Vol. 41 (2001). – No. 8. – P. 834–843. – Режим доступа: <http://dspace.nitrkl.ac.in/dspace/bitstream/2080/144/1/ukm2.pdf>.
12. Походня И. К. Сварка порошковой проволокой / И. К. Походня, А. М. Сунтель, В. Н. Шлепаков. – Киев : Наукова думка, 1972. – 223 с.
13. Пацкевич И. Р. Поверхностные явления в сварочных процессах / И. Р. Пацкевич, Г. Ф. Деев. – М. : Металлургия, 1974. – 121 с.
14. Есин О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов / О. А. Есин, П. В. Гельд – М. : Металлургия, 1966. – 710 с.
15. Вязкость шлаковых системы CaF₂ – SiO₂ – оксиды редкоземельных элементов / Н. В. Мальков, В. Е. Роцин, А. А. Гайнуллин // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1986. – № 4. – С. 31–34.
16. Лепицких Б. М. Физическая химия оксидных и оксифторидных расплавов / Б. М. Лепицких, А. И. Маников. – М. : Наука. – 190 с.
17. Нестеренко С. В. Физические свойства металлургических шлаков : справочное издание / С. В. Нестеренко, Н. А. Овчинников, В. М. Хоменко. – Донецк : Донеччина, 2001. – 224 с.
18. Якобашвили С. Б. Поверхностные свойства флюсов и шлаков / С. Б. Якобашвили. – К. : Техніка, 1970. – 205 с.
19. P. M. Bills // JISI. – 1963. – № 20. – 133 p.
20. Baak T. Proc. Conf. Phy. Chem. Iron and Steel Making. – Willey and Sons : New-York, 1958.
21. T. Nakamura and T. Yanagase // J. Jpn. Inst. Met. – 1977. – № 41. – 165 p.
22. V. K. Gupta and V. Seshadri // Trans. Indian Inst. Met. – 1976. – № 29.
23. Евсеев П. П. Физические свойства промышленных шлаков системы CaO-Al₂O₃-CaF₂ / П. П. Евсеев, А. Ф. Филиппов // Автоматическая сварка. – 1967. – № 11. – С. 42–43.
24. Жмойдин Г. И. Вязкость фторсодержащих расплавов / Г. И. Жмойдин, О. Д. Молдавский // Известия АН СССР. Металлы. – 1970. – № 1. – С. 70–73.
25. Жмойдин Г. И. Плавкость фторсодержащих флюсов / Г. И. Жмойдин // Известия АН СССР. Металлы. – 1969. – № 6. – С. 55–59.
26. Плотность и поверхностное натяжение шлаковых расплавов системы CaF₂ – SiO₂ – оксиды редкоземельных элементов / А. А. Гайнуллин, Н. В. Мальков, В. Е. Роцин // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1985. – № 2. – С. 4–7.
27. Дерябин А. А. Влияние плавикового шпата на плотность и поверхностное натяжения расплавов и его адгезию к стали / А. А. Дерябин, С. И. Попель // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1964. – № 5. – С. 5–8.