

УДК 536.7

В. Судавацова, д-р хім. наук, В. Галініч, канд. техн. наук,
І. Гончаров, канд. техн. наук, Д. Міщенко, канд. техн. наук,
Р. Шевчук, канд. техн. наук

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗВАРЮВАЛЬНИХ ШЛАКІВ СИСТЕМИ $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaF}_2$

Методом ЕРС визначені активності кремнезему і кисню в розплавах четвертої системи $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaF}_2$ при 1673 К.

The silica and oxygen activities have been investigated used E M F method in melts of quaternary systems $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaF}_2$ at 1673 K.

Використання флюсів при зварюванні металевих виробів обумовлено тим, що вони у рідкому стані перешкоджають доступу атмосферного кисню до розплавленої зварювальної ванни, що знаходиться при високій температурі. Визначення термодинамічних властивостей елементів, сполук, фаз, розчинів при високих температурах є складним експериментальним завданням, що потребує великих матеріальних, енергетичних і трудових затрат. У зв'язку з цим розробка методів моделювання і прогнозування фізико-хімічних властивостей різних об'єктів суттєво зменшить витрати для встановлення цієї важливої інформації.

Багато сплавів у рідкому стані дуже важко досліджувати внаслідок того, що вони містять легколетючі, агресивні або тугоплавкі компоненти. Тому важливою є можливість розрахувати активності компонентів в розплавах деяких систем за спрощеним рівнянням Шредера:

$$\Delta \bar{G}_A^e = \Delta S_{nn.} (T - T_{nn.})$$

Недоліком цього рівняння є те, що за його допомогою отримують активності компоненту в розплаві при температурі плавлення. Для перерахунку цих даних на більш високу температуру необхідно мати теплоту змішування розчинів, а якщо вони відсутні, слід припустити, що рідкі металічні сплави є регулярними, тобто виконується рівняння $RT \ln \gamma_A = b x_B^2$, де b – константа, незалежна від концентрації та температури. Тому для даного сплаву при більш високій температурі T буде справедливим рівняння $RT' \ln \gamma'_A = b x_B^2$. Після ряду нескладних перетворень рівняння $RT' \ln \gamma'_A = RT \ln \gamma_A$ отримуємо таке співвідношення для розрахунку активностей компоненту A при температурі T' :

$$\ln a'_A = \frac{\Delta S_{nn.} (T - T_{nn.})}{RT} + \frac{T' - T}{T} \ln x_A$$

Використовуючи рівняння Шредера і координати ліквідуса діаграм стану подвійних оксидних систем, ми оцінили активності компонентів в рідкому стані. Для прикладу, на рисунку приведені змодельовані активності MgO сплавів подвійної системи $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, в рідкому стані.

Встановлено, що як і слід було очікувати, активності MgO і SiO_2 в розплавах систем $\text{MgO} - \text{SiO}_2$, $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ б) і $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ проявляють від'ємні відхилення від закону Рауля. Це обумовлено сильною взаємодією між різнополярними іонами. Використовуючи рівняння Гіббса-Дюгема і Боньє, із цих даних розраховували термодинамічні властивості даних систем.

Оксидні і, особливо, оксидно-фторидні розплави є складними об'єктами для дослідження. Проте вони широко використовуються в металургії, зварюванні і вивчаються різними експериментальними методами. Найбільш фундаментальними є термодинамічні властивості розплавів оксидних, оксидно-галогенідних систем. Тому доцільно уточнювати і досліджувати активності компонентів розплавів систем близьких за складом до широкоживаних. Частіше всього використовуються

багатокомпонентні системи, тому саме вони представляють найбільше значення як для розвитку уявлень про природу взаємодії між простими і складними іонами, а також для вибору оптимальних складів флюсів різного призначення. В зв'язку з цим ми спробували сконструювати електродхімічну комірку так, щоб її можна було легко використовувати для визначення активності (ефективної концентрації) SiO_2 , який є невід'ємною складовою металургійних та зварювальних флюсів.

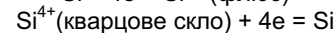
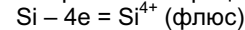
Найбільш точним методом визначення активності оксиду в розплаві складної суміші оксидів є метод ЕРС [1; 2]. Суть його полягає в тому, що створюється концентраційний елемент без переносу іонів виду:



Комірка для вимірювання активності SiO_2 схематично записується так:



При його роботі перебігають процеси:



Таку комірку можна виготовити таким чином. В графітовому блоці висвердлюють дві заглибини для Si (силіцію). Знизу або збоку підводять струмовідводи. Комірку в такому вигляді нагрівають до 1500°C в інертній атмосфері і витримують 30-60 хв. Розплавлений Si матиме добрий контакт із струмовідводами і стінками заглибин. Після цього на поверхню одного Si – електроду засипають кварцеве скло, а другого – досліджуваний шлак. Ясно, що визначення активності SiO_2 з допомогою такої методики є складним завданням. Причому під час дослідів відбувається взаємодія оксидів з графітом.

Тому ми поставили завдання створити оригінальний електродхімічний датчик для визначення активності SiO_2 в оксидних, оксидно-галогенідних розплавах. Для цього були виготовлені спеціальні силіцієві електроди. Вони представляли стержні \varnothing 3-5 мм, довжиною 20-40 мм, виготовлені із монокристалічного кремнію.

В верхній частині електроду прорізали канавку алмазним кругом, в яку вставляли вольфрамовий дріт \varnothing 1 мм, який прикріплювали тонким молібденовим дротом. Місце стику замазували сумішшю оксиду алюмінію з рідким склом.

На один із виготовлених Si – електродів наплавляли кварцеве скло. Вольфрамові струмовідводи зачохляли фарфоровими трубками. Одержані таким способом електроди ізолювали один від одного корундовою пластикою і зв'язували молібденовим дротом.

Досліджуваний шлак масою 8 г засипали в корундовий круглодонний тигель, який поміщали в піч Таммана. Після нагрівання до 1400°C , витримували його 30 хв. (для гомогенізації). Після цього в розплав повільно занурювали електроди. Після нагрівання електродів до заданої температури, ЕРС набувала постійних значень (коливання в межах 5-10 мВ).

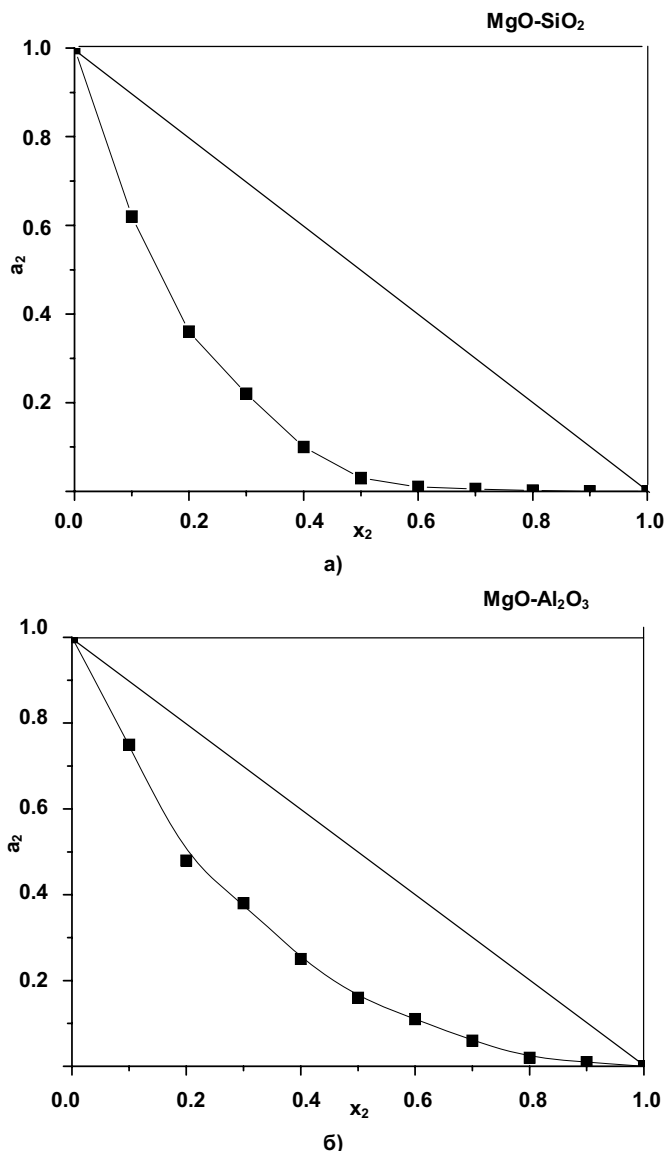


Рис. Активності MgO в розплавах систем MgO-SiO₂ (а) і MgO-Al₂O₃ (б)

Перевірку точності і коректності розробленої методики робили на шлаках системи CaO – SiO₂, яка добре вивчена різними авторами. Виявилось, що визначені нами активності SiO₂, в межах похибок експерименту, узгоджуються із літературними даними. Це дало підставу визначити активності SiO₂ в модельних шлаках

системи SiO₂ – Al₂O₃ – MgO – CaF₂, до якої відноситься більшість флюсів для зварювання труб великого діаметру з низьколегованих високоміцних сталей. Досліджено залежність впливу MgO на активність SiO₂.

Одержані результати наведені в таблиці.

Таблиця. Активності SiO₂ в модельних шлаках системи SiO₂ – Al₂O₃ – MgO – CaF₂

(SiO ₂), мас. %/ моль. доля	(Al ₂ O ₃), мас. %/ моль. доля	(CaF ₂), мас. %/ моль. доля	(MgO), мас. %/ моль. доля	E, В	a (SiO ₂)
40 / 0,507	40 / 0,298	20 / 0,195	0 / 0	0,186	0,573 · 10 ⁻²
38 / 0,462	38 / 0,272	19,2 / 0,179	4,8 / 0,087	0,212	0,27 · 10 ⁻²
36 / 0,418	36 / 0,246	18 / 0,161	10 / 0,174	0,360	0,458 · 10 ⁻⁴
34 / 0,380	34 / 0,223	17 / 0,146	15 / 0,251	0,485	0,142 · 10 ⁻⁷

Видно, що введення MgO обумовлює істотне зниження активності кремнезему. Це можна пояснити утворенням силікатів магнію, що дуже тугоплавкі і термодинамічно стабільні.

Дуже важливо досліджувати активність кисню (a_O) у зварювальних флюсах при додаванні різних компонентів, а також при тривалій витримці їх на повітрі.

Дослідження a_O виконано методом ЕРС з використанням твердого електроліту на основі ZrO₂ при T=1673 К.

Для цього в модібденові тиглі завантажували складові флюсу АН-47 масою 100 г. На початку досліду до флюсу додавали порошкоподібний антрацит, який спричиняв суттєве зменшення активностей кисню. Це можна пояснити тим, що при високих температурах антрацит взаємодіє практично з усіма оксидами з утворенням СО і СО₂. В процесі досліду в розплав вводили різні оксиди як високої чистоти, так і такі, що реально використовуються при зварюванні. Встановлено, що введення оксидів кислотного і амфотерного характеру

(SiO_2 , Al_2O_3 та їх аналогів) обумовлює підвищення активностей кисню. Це можна пояснити тим, що у розплавлених флюсах утворюються комплексні аніони складу $[\text{M}_x\text{O}_y]^{z-}$. Введення додаткової кількості цих оксидів викликає укрупнення комплексних аніонів, що супроводжується появою додаткової кількості вільних іонів кисню, згідно рівняння:

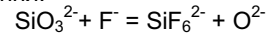


Введення оксиду магнію в досліджувані флюси призводить до незначного збільшення активностей кисню. Це пов'язано з тим, що даний оксид дисоціює на Mg^{2+} і O^{2-} . При цьому O^{2-} не взаємодіє з присутніми в розплавах комплексами та кислотними оксидами.

Введення фториду кальцію у розплавлені флюси зменшує активність кисню, що обумовлено утворенням

УДК 51.001.572:546.41

стійких комплексних аніонів складу SiF_6^{2-} , що супроводжуються виникненням додаткової кількості аніонів кисню, згідно рівняння:



Таким чином, введенням різних компонентів у зварювальні флюси можливо регулювати активність іонів кисню та оксидів в них.

1. Судавцова В.С., Макара В.А., Галинич В.І. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Частина 1 (сплави на основі заліза та алюмінію). – К., 2005. 2. Судавцова В.С., Макара В.А., Ющенко К.А. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Частина 3 (сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей). – К., 2005.

Надійшла до редколегії 12.02.08

О. Третьяков, канд. техн. наук

МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ ГОМОГЕННОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ З РОЗЧИНІВ

Побудована математична модель процесу гомогенної кристалізації, яка поєднує утворення зародків і зростання кристалів в умовах різних діапазонів пересичення розчину по речовині, що кристалізується. Її адекватність перевірено на прикладі гомогенної кристалізації двуводного кристалогідрату сульфату кальцію.

The mathematical model of homogeneous crystallization process, uniting embryos formation and growth of crystals in the conditions of different ranges solution supersaturation on the crystallized matter, is built. Its adequacy is tested on the example of calcium sulphate dihydrate homogeneous crystallization.

Особливості процесу гомогенної кристалізації перебувають у тому, що він фактично поєднує два процеси – утворення зародків твердої фази і їх зростання, які протікають одночасно. Частіше за все обидва ці процеси при математичному моделюванні розглядаються, як незалежні один від одного [4; 8], що суперечить фізико-хімічній природі самого процесу гомогенної кристалізації і результатам експериментальних досліджень.

Крім того, раніше було встановлено [6; 7], що залежність розміру рівноважного зародку твердої фази від пересичення розчину не на усьому діапазоні підпорядковується рівнянню Оствальда – Фройндліха

$$\Delta(\ln x^{(\beta)})_{T,P^{(\beta)}} = \frac{2\sigma V^{(\alpha)}}{RT}, \quad (1)$$

де $x^{(\beta)}$ – мольна частка у розчині речовини, що кристалізується; σ – поверхневий натяг речовини, що кристалізується; $V^{(\alpha)}$ – мольний об'єм речовини, що кристалізується, у твердій фазі; r – розмір рівноважного зародку твердої фази; $P^{(\beta)}$ – тиск у рідкій фазі; R – універсальна газова стала; T – температура; а в області малих пересичень має зовсім інший характер

$$\Delta(\ln x^{(\beta)})_{T,P^{(\beta)}} = \frac{2\pi\sigma_\infty}{m^{(\sigma)}RT} (r - r_0)^2, \quad (2)$$

де σ_∞ – поверхневий натяг плоскої поверхні; r_0 – розмір первинного зародку твердої фази; $m^{(\sigma)}$ – кількість молей речовини, що кристалізується, у поверхневому шарі зародку.

Можна припустити, що у залежності від того в якому діапазоні пересичень розчину по речовині, що кристалізується, відбувається процес гомогенної кристалізації, співвідношення швидкостей утворення і зростання кристалів будуть принципово різними. Тому потрібна така математична модель процесу гомогенної кристалізації, яка б адекватно описувала його не залежно від будь яких зовнішніх та внутрішніх умов.

У цій роботі зроблена спроба побудувати математичну модель гомогенної кристалізації, в якій описувалися би одним рівнянням як процес утворення зародків так і їх зростання незалежно від діапазонів пересичення розчину по речовині, що кристалізується.

Для побудови цієї математичної моделі припустимо, що швидкості утворення зародків $B(c)$ і зростання маси кожного кристалу $M(c)$ залежить тільки від концентрації речовини, що кристалізується у розчині $x^{(\beta)}$, тому що ми розглядаємо виключно процес гомогенної кристалізації. Незалежність швидкості зростання маси кристалу від його розмірів і форми обумовлена постійністю кількості "активних точок зростання" [2].

З урахуванням вказаних припущень рівняння матеріального балансу має вигляд

$$x^{(\beta)}(0) - x^{(\beta)}(t) = \int_0^t B[x^{(\beta)}(\tau)] \int_{\tau}^t M[x^{(\beta)}(\xi)] d\xi d\tau. \quad (3)$$

Для знаходження незалежної функції $x^{(\beta)}(t)$ продиференціюємо (3) по t двічі

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{M[x^{(\beta)}(t)]} \frac{dx^{(\beta)}(t)}{dt} \right) = B[x^{(\beta)}(t)]. \quad (4)$$

Рішення цього диференційного рівняння, яке задовольняє початковим умовам

$$x^{(\beta)}(0) = x^{0(\beta)} + Ax^{(\beta)}, \quad (5)$$

$$x^{(\alpha)}(0) = 0, \quad (6)$$

де $Ax^{(\beta)}$ – початкове абсолютне пересичення розчину по компоненту, що кристалізується; $x^{0(\beta)}$ – рівноважна концентрація у розчині речовини, що кристалізується; $x^{(\alpha)}$ – концентрація твердої фази у розчині; може бути записано у наступному вигляді

$$\int_{x^{(\beta)}(t)}^{x^{(\beta)}(0)} M(x^{(\beta)})^{-1} \left[2 \int_{x^{(\beta)}}^{x^{(\beta)}(0)} B(\zeta) M(\zeta)^{-1} d\zeta \right]^{-1/2} dx^{(\beta)} = t. \quad (7)$$

Цей вираз завдає функцію зворотню розшукуваній $x^{(\beta)}$, і тим самим визначає кінетику процесу гомогенної кристалізації.

Для знаходження функцій $B(x^{(\beta)})$ і $M(x^{(\beta)})$ можна використати рівняння формальної кінетики, які були експериментально підтверджені при вивченні кристалізації сульфату кальцію [1; 9]

$$B(x^{(\beta)}) = b(x^{(\beta)} - x^{0(\beta)})^{k_1}, \quad (8)$$