

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРИ СВАРКЕ ТЕПЛООБМЕННЫХ УЗЛОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА****Турчанин М. А., Кассов В. Д., Чигарев В. В.**

Рассмотрены вопросы, связанные с факторами, влияющими на качество металла шва при сварке меди со сталью. Проведен термодинамический анализ стабильных и метастабильных превращений с участием жидкой Cu-Fe фазы. Показано, что процессом, оказывающим негативное влияние на качество металла шва, может быть метастабильное расслоение переохлажденных медно-железных расплавов. Рекомендован концентрационный интервал, которому должен соответствовать состав металла шва. Результаты физико-химического анализа позволили наметить пути управления технологическими характеристиками процесса сварки меди со сталью.

Розглянуті питання, що пов'язані з факторами, які впливають на якість металу шва при зварюванні міді зі сталлю. Проведено термодинамічний аналіз стабільних і метастабільних перетворень за участю рідкої Cu-Fe фази. Показано, що процесом, який негативно впливає на якість металу шва, може бути метастабільне розшарування переохолоджених мідно-залізних розплавів. Рекомендовано концентраційний інтервал, якому повинен відповідати склад металу шва. Результати фізико-хімічного аналізу дозволили намітити шляхи управління технологічними характеристиками процесу зварювання міді зі сталлю.

The questions connected with factors, influencing the metal seam quality at copper and steel welding are considered. The thermodynamic analysis of stable and metastable transformations with participation of liquid Cu-Fe phases is carried out. It is shown that the process, making negative impact on the metal seam quality, can be metastable stratification of overcooled copper-iron melts. There should concentration interval in accordance a metal seam structure. The results of the physical and chemical analysis have allowed to the plan the ways of operating of copper and steel welding process by technical characterizing.

Турчанин М. А.

д-р хим. наук, проф. кафедры ТОЛП ДГМА  
[tolp@dgma.donetsk.ua](mailto:tolp@dgma.donetsk.ua)

Кассов В. Д.

д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой ПТМ ДГМА  
[ptm@dgma.donetsk.ua](mailto:ptm@dgma.donetsk.ua)

Чигарев В. В.

д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой ПГТУ

ДГМА – Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск

ПГТУ – Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

УДК 621.791.85.011:546.56

Турчанин М. А., Кассов В. Д., Чигарев В. В.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРИ СВАРКЕ ТЕПЛООБМЕННЫХ УЗЛОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Возможности повышения технологических параметров металлургического производства связаны с эксплуатационной стойкостью медных теплообменных узлов (фурм, кристаллизаторов), срок службы которых во многом определяется качеством сварных соединений [1, 2]. Поэтому совершенствование процесса сварки таких конструкций является важной технологической задачей [3]. Дальнейшая оптимизация его технологических параметров возможна на основании рассмотрения физико-химических особенностей взаимодействия компонентов металлической ванны в ходе формирования сварного шва [4]. Основной информацией о характере межчастичного взаимодействия компонентов металлических расплавов является информация о термодинамических параметрах процесса сплавообразования. При этом в первую очередь должны быть учтены основные взаимодействия в системе.

Цель работы – термодинамический анализ стабильных и метастабильных превращений при сварке меди со сталью.

При рассмотрении сварочной ванны из жидких меди и стали, можно предположить, что определяющим взаимодействием в ней является взаимодействие двух основных компонентов – жидких меди и железа. В этом случае, опираясь на физико-химическое рассмотрение их межчастичного взаимодействия в двухкомпонентном расплаве и характера стабильных и метастабильных превращений с его участием, можно сделать основные выводы о влиянии основных технологических факторов процесса сварки на свойства, химический и фазовый состав образующегося сварочного шва. Детальный анализ взаимодействия компонентов может быть проведен на основе информации о фазовых превращениях в системе и о термодинамических свойствах ее фаз. Мощным средством в решении данной задачи является построение и анализ термодинамической модели системы. Наиболее полно вопросы фазовых равновесий в системе медь-железо были рассмотрены в работе [5], в которой была рассчитана диаграмма состояния системы (рис. 1).

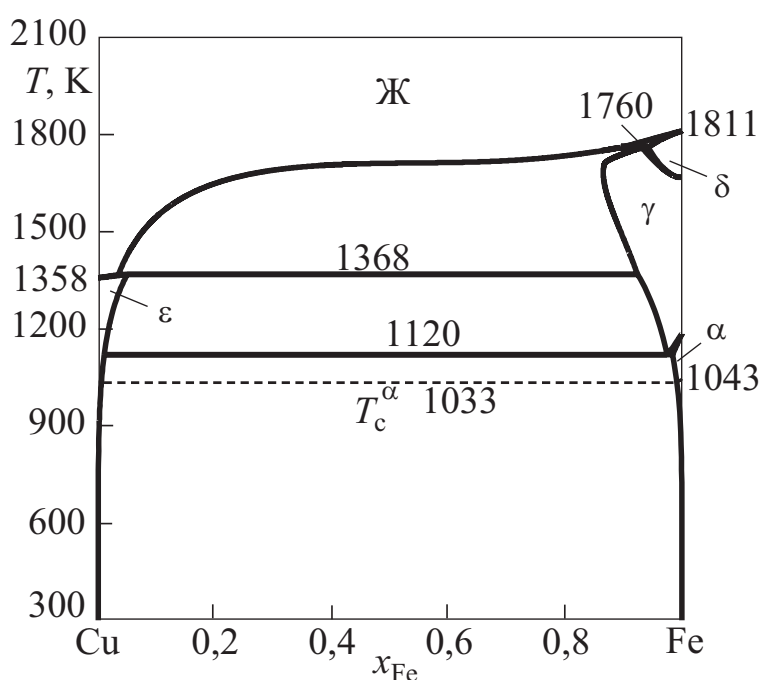


Рис. 1. Диаграмма состояния системы медь–железо

В системе имеются три области первичной кристаллизации фаз  $\varepsilon$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ , и установлено наличие двух перитектических  $\varepsilon + \delta \Leftrightarrow \gamma$  и  $\varepsilon + \gamma \Leftrightarrow \delta$  и одного эвтектоидного  $\gamma \Leftrightarrow \varepsilon + \alpha$  превращений (рис. 1). Растворимость железа в  $\varepsilon$ -фазе изучалась методами рентгеновского анализа и магнитным методом. Уточнение пределов растворимости меди в  $\gamma$ -фазе проводилась методами микрорентгено-спектрального анализа. Для  $\gamma$ -фазы был установлен ретроградный характер линии солидус. Растворимость меди в  $\alpha$ -фазе была установлена методами насыщения и химического анализа, магнитным методом, методами рентгеновского и микрорентгеноспектрального анализов.

Дополнительная информация о положении равновесной линии ликвидус системы была получена магнитным методом и методом микрорентгеноспектрального анализа, что позволило установить отсутствие расслаивания жидкой фазы в равновесной системе Cu–Fe. С точки зрения формирования металла сварочного шва между сталью и медью особый интерес представляет анализ процессов, которые могут протекать в условиях переохлаждения сварочной ванны. Причина подобного интереса может быть объяснена тем, что при охлаждении сварочной ванны после прекращения действия концентрированного источника энергии (например, электрической дуги) могут создаться условия, приводящие к эффективному переохлаждению жидкого металла.

Располагающим к этому фактором является высокая теплопроводность материала свариваемых частей изделий, в особенности медных. Поэтому особое внимание должно быть обращено на результаты работ, объектом исследования в которых стали метастабильные превращения в переохлажденных расплавах Cu–Fe. Подробный обзор этих работ был выполнен в [5]. Методом измерения магнитной восприимчивости переохлажденных расплавов и микроскопическим анализом закаленных образцов было установлено расслаивание с верхней критической точкой 1696 К при  $x_{\text{Fe}} = 0,56$ .

С использованием техники электромагнитной левитации было исследовано расслоение в сильно переохлажденных расплавах системы, приготовленных из материалов высокой чистоты. Положение границ купола расслоения было определено с использованием метода микрорентгеноспектрального анализа. Переохлажденные расплавы также были получены методом эвакуации в среду, предотвращающую их гетерогенную нуклеацию (melt fluxing technique), что позволило достичь уровня переохлаждения до 250 К, и исследованы методом ДТА в концентрационном интервале  $x_{\text{Fe}} = 0,10\text{--}0,88$ . Наиболее подробно равновесия в переохлажденных расплавах медь-железо были изучены сочетанием методов ДТА, электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, что позволило помимо метастабильного расслоения расплава с критической точкой 1704 К при  $x_{\text{Fe}} = 0,53$  установить протекание метастабильного процесса кристаллизации  $\varepsilon \rightarrow \delta$  в интервале составов  $x_{\text{Fe}} = 0,43\text{--}0,96$  и метастабильного синтектического превращения  $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \Leftrightarrow \delta$ , протекающего при температуре 1405 К. Данные разных исследований о положении купола расслоения в переохлажденных расплавах Cu–Fe (рис. 2) позволяют сделать вывод о том, что этот процесс протекает в концентрационной области, практически симметричной относительно экваторного состава, а критическая температура лежит на 20–50 К ниже, чем соответствующая температура ликвидус. Для описания процессов происходящих с участием расплавов необходимо четко установить характер взаимодействия компонентов в четырех фазах – жидкой и трех кристаллических  $\varepsilon$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ . Наиболее ярко особенности взаимодействия компонентов фаз отражены в термодинамических параметрах их образования.

Термодинамические активности компонентов в ГЦК растворах на основе железа ( $\gamma$ -фаза) и меди ( $\varepsilon$ -фаза) были исследованы масс-спектрометрически, методом равновесного распределения и методом ЭДС с твердым электролитом в интервале температур 1200–1650 К.

Обобщая результаты этих работ можно отметить, что для термодинамических свойств ГЦК растворов системы Cu–Fe, характерны существенные положительные отклонения от идеальности, которые имеют тенденцию к увеличению с понижением температуры. Наиболее подробно взаимодействие меди и железа изучено в жидкой фазе.

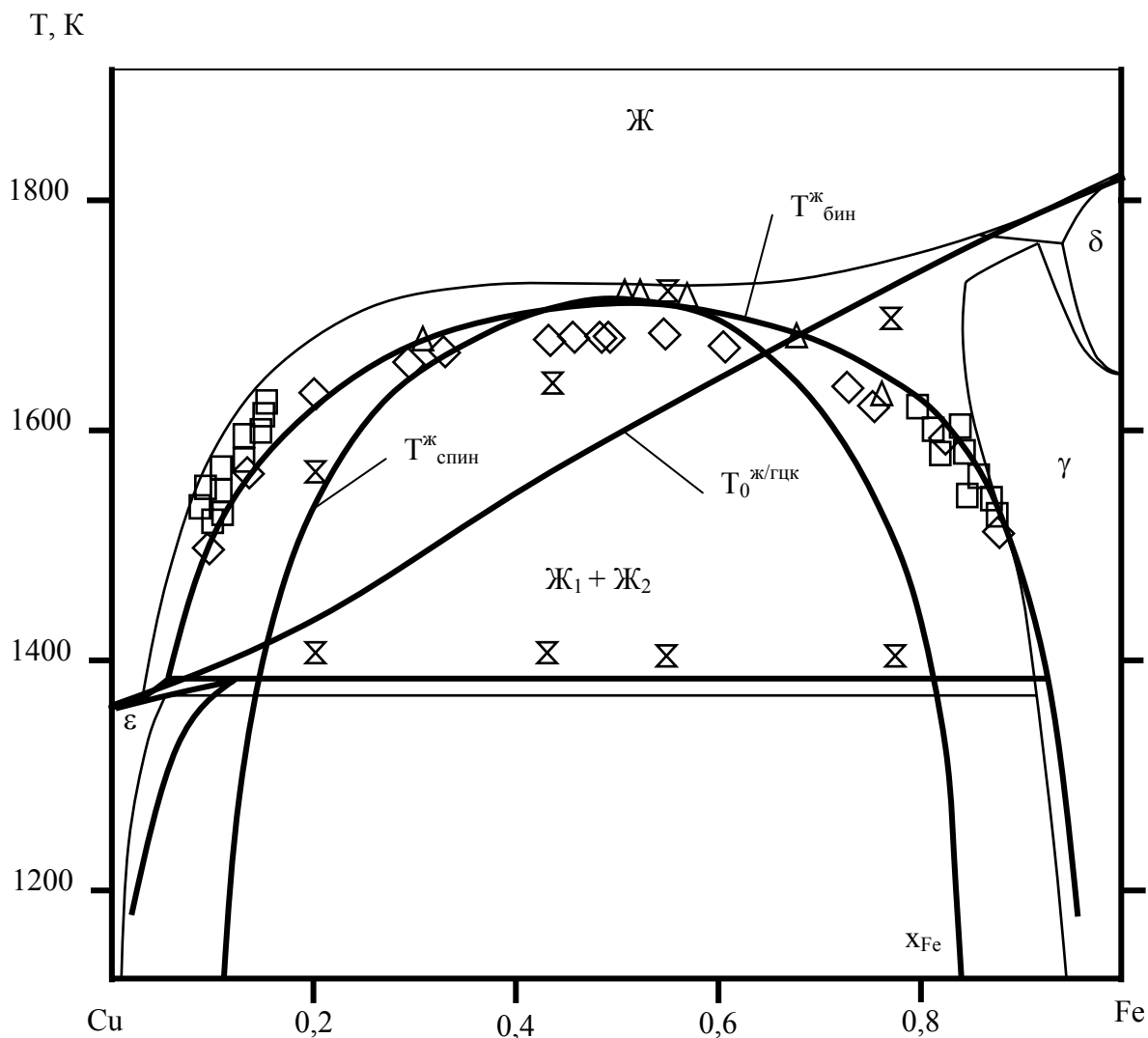


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные границы стабильных и метастабильных превращений с участком жидкой фазы. Рассчитанные бинадаль  $T_{\text{бин}}^{\text{ж}}$ , синодаль  $T_{\text{спин}}^{\text{ж}}$  жидкой фазы и линия  $T_0^{\text{ж/гцк}}$

Теплота образования расплавов системы была исследована экспериментально различными калориметрическим методами. Во всех работах получены положительные значения этого свойства. При этом координаты минимума интегральной энтальпии смешения варьируются в пределах от 9 до 14 кДж/моль по величине и от  $x_{\text{Fe}} = 0,39$  до 0,70 по составу. Согласно большинству результатов, зависимость энтальпии смешения от концентрации близка к симметричной. Согласно полученным нами данным, максимум интегральной энтальпии смешения составляет  $10,8 \pm 0,6$  кДж/моль при  $x_{\text{Cu}} = 0,40$ . Термодинамические активности компонентов расплавов медь-железо были исследованы эффузионным методом, методом высокотемпературной масс-спектрометрии, газотранспортными методами и методом ЭДС с солевым электролитом в интервале температур 1793–1873 К. Было установлено увеличение активности, а, следовательно, и положительных отклонений свойств расплавов от идеальности с понижением температуры.

Рассчитанная линия расслоения переохлажденных расплавов  $\text{Ж}_1 \leftrightarrow \text{Ж}_2$ , где  $\text{Ж}_1$  и  $\text{Ж}_2$  – жидкости, богатые медью и железом соответственно, представлена на рис. 2. Координаты верхней критической точки составили  $x_{\text{Fe}} = 0,548$  при 1701 К. Это значение, так же как и бинадаль в целом, находятся в хорошем соответствии с литературными данными.

На рис. 2 на диаграмму состояния нанесена линия  $T_{\circ}^{ж/гцк}$ , представляющая собой геометрическое место точек, отвечающих равенству свободной энергии Гиббса соответствующих фаз, и спинодаль для жидкого раствора, отвечающая точкам, в которых вторая производная свободной энергии Гиббса фазы по составу равна нулю. В области, ограниченной спинодалью, гомогенная фаза не стабильна, и каким-либо дальнейшим превращениям с ее участием должен предшествовать ее распад. Таким образом, точки пересечения линии  $T_{\circ}^{ж/гцк}$  и спинодали жидкой фазы будут определять теоретический предел насыщения  $\varepsilon$ - и  $\gamma$ -фазы в ходе закалки из жидкого состояния. Координаты соответствующих точек пересечения составили  $x_{Fe} = 0,194$  при 1430 К для  $\varepsilon$ -фазы и  $x_{Fe} = 0,656$  при 1660 К для  $\gamma$ -фазы. Необходимо отметить, что эти результаты удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными о пределе насыщения этих фаз в ходе закалки из жидкости. В работе [6] было установлено, что максимальное содержание меди в  $\gamma$ -фазе не превышает  $x_{Cu} = 0,3212$ . Автор [7] получил  $\varepsilon$ -фазу с содержанием железа  $x_{Fe} = 0,20$ . Подобное совпадение экспериментальных и рассчитанных пределов насыщения указывает на корректность построения модели жидкой фазы в переохлажденном состоянии.

Из проведенных расчетов следует, что при переохлаждении металла сварочной ванны, образующегося при сварке меди со сталью, в нем могут происходить процессы расслоения. Наиболее близко бинодаль этого метастабильного процесса располагается по отношению к равновесной линии ликвидус вблизи эквиатомного состава. Для расплавов с  $x_{Fe} = 0,08-0,75$  переохлаждение, необходимое для достижения границ бинодали, не превышает 70 К. При этом, в концентрационном интервале  $x_{Fe} = 0,35-0,65$  подобное переохлаждение неизменно приведет к расслоению металла, так как при нем будут достигнуты границы спинодали жидкой фазы. В реальных условиях проведения сварки такое переохлаждение может быть легко достигнуто, что повлечет за собой расслоение расплава с последующей фиксацией этого состояния в структуре металла шва. Поэтому для достижения его удовлетворительного качества должны быть предприняты меры технологического характера, которые предотвратили бы образование расплава подобного состава, и приводили к его обогащению железом или медью.

## ВЫВОДЫ

Анализ результатов работы позволил рекомендовать в качестве основы при разработке сварочного материала применительно к изготовлению теплообменных конструкций медно-железный сплав, содержащий до 35 % железа, представляющий твердый раствор железа в меди с равномерным распределением железистой фазы в матричном растворе. Это позволяет обозначить направление в поиске оптимальных технологий сварки меди со сталью.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пути повышения стойкости и улучшения тепловой работы воздушных фурм доменных печей / В. Я. Азарков, А. С. Онищенко, И. В. Милько, В. Г. Яроцкий // Матер. междунар. научн.-метод. конф. «Современные проблемы производства стали и управление качеством подготовки специалистов». – Мариуполь : ПГТУ, 2002. – С. 165–170.
2. Большаков В. И. Современные загрузочные устройства и системы контроля реконструируемых доменных печей / В. И. Большаков // Металлургическая и горно-рудная промышленность. – 2004. – № 5. – С. 96–100.
3. Патон Б. Е. Проблемы сварки на рубеже веков / Б. Е. Патон // Автоматическая сварка. – 1999. – № 1. – С. 4–15.
4. Смит Р. Основы интеграции тепловых процессов / Р. Смит, Й. Клемеш, Л. Л. Товажнянский. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2000. – 456 с.
5. Turchanin M. A. Thermodynamics of Alloys and Phase Equilibria in the Copper-Iron System / M. A. Turchanin, P. G. Agraval, I. V. Nikolaenko // J. Phase Equilibria. – 2003. – V. 24. – N 4. – P. 307–319.
6. Munitz A. Liquid separation effects in Fe-Cu alloys solidified under different cooling rates / A. Munitz // Metal. Trans. B. – 1987. – V. 18. – P. 565–575.
7. Chuang Y.-Y. Thermodynamic analysis of the iron-copper system I: the stable and metastable phase equilibria / Y.-Y. Chuang, R. Schmid, Y. A. Chang // Metall. Trans. A. – 1984. – V. 15 A. – № 10. – P. 1921–1930.