

УСЛОВИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОКСИДОВ ПРИ НАПЛАВКЕ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКОЙ

Гринь А. Г.

В статье рассмотрены особенности восстановления редкоземельных металлов (РЗМ) из их оксидов, входящих в состав сердечника самозащитной порошковой проволоки. Исследовано влияние графита и его расположение по сечению наполнителя порошковой проволоки на содержание восстановленного РЗМ в наплавленном металле. Предложен вариант оптимального расположения оксида и его раскислителя по сечению проволоки с целью увеличения коэффициента перехода РЗМ. Показано, что расчетная толщина слоя механической смеси оксида РЗМ и графита зависит от диаметра капли электродного металла, размер и характер переноса которой определяются величиной тока наплавки. Применение смеси указанных компонентов по предлагаемому способу существенно повышает содержание РЗМ в составе наплавленного металла.

В статті розглянуто особливості відновлення рідкоземельних металів (РЗМ) з їх оксидів, які входять до складу осердя самозахисного порошкового дроту. Досліджено вплив графіту та його розташування по перетину наповнювача порошкового дроту на вміст відновленого РЗМ у наплавленому металі. Запропоновано варіант оптимального розташування оксиду і його розкислювача по перетину дроту з метою збільшення коефіцієнта переходу РЗМ. Показано, що розрахункова товщина шару механічної суміші оксиду РЗМ і графіту залежить від діаметра краплі електродного металу, розмір і характер переносу якої визначається величиною струму наплавлення. Застосування суміші вказаних компонентів за вказаним способом значно збільшує вміст РЗМ в складі наплавленого металу.

The article describes the features of the recovery of rare earth metals (REM) from their oxides that make up the core of self-shielding cored wire. The effect of graphite and its location at the cross-section of the filler powder wire of reduced REM in the weld metal. A variant of the optimal arrangement of oxide and deoxidizer over the cross section of the wire to increase the conversion coefficient of REM. It is shown that the design thickness of the mechanical mixture of REM oxide and graphite depends on the diameter of the electrode the metal droplets, the size and nature of which are determined by the magnitude of transfer current welding. Use of a mixture of these components of the present method substantially improves the REM content in the composition of the weld metal.

Гринь А. Г.

канд. техн. наук,
доц. каф. ОиТСП ДГМА
sp@dgma.donetsk.ua

ДГМА – Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск.

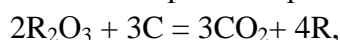
УДК 621.791.04

Гринь А. Г.

УСЛОВИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОКСИДОВ ПРИ НАПЛАВКЕ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКОЙ

Из литературных данных [1–3] известно о положительном влиянии редкоземельных металлов (РЗМ) и их соединений на свойства металла сварного шва, однако в электродных материалах используют их крайне редко. Редкоземельные металлы могут применяться в качестве раскислителей, десульфураторов, модификаторов металла сварных швов или наплавленного слоя. Вместе с тем применение РЗМ затруднено из-за сложности ввода в сварочную ванну по причине высокого сродства к кислороду, следовательно, выгорания и дезактивации в зоне горения дуги в процессе наплавки.

В связи с этим целесообразно применение оксидов РЗМ, как продукта производства этих металлов. Восстановление РЗМ из оксидов при соответствующей температуре возможно углеродом [2]. При температуре выше 2400К проходит реакция



где R_2O_3 – оксид редкоземельного металла.

Основным углеродсодержащим материалом, который вводят в состав сердечника порошковой проволоки, применяемой для наплавки углеродистых сплавов, является графит.

Расположение оксида и графита по сечению порошковой проволоки случайно, а их участие в металлургических процессах недостаточно полное.

Плавление оболочки проволоки происходит, в основном, под действием температуры дуги и нагрева проходящим током. Нагрев и плавление сердечника осуществляется за счет теплопроводности материала сердечника, тепловыделения дуги и конвективного теплообмена с жидким металлом капли. Распределение температуры по сечению проволоки неравномерно, причем максимальное значение ее на оболочке [5].

Температура сварочной ванны достигает 2200К, а капель значительно выше, и в некоторых случаях достигает температуры кипения. Температура капель зависит от величины режимов сварки, вида переноса капель через активную зону дуги и достигает 2150...2900 К [5–7].

Целью работы является исследование влияния графита и его расположение по сечению порошковой проволоки на переход восстановленного РЗМ в наплавленный металл.

Возможность восстановления РЗМ из их оксидов проверялась расчетом величины свободной энергии реакции по известной методике [8]:

$$\Delta G = \Delta H_{298}^0 - \Delta S_{298}^0 T - \Delta C_p M_0 T,$$

где ΔH_{298}^0 и ΔS_{298}^0 – значения энтальпии и энтропии в стандартных условиях,

T – текущее значение температуры,

ΔC_p – изменение теплоемкости во время реакции,

M_0 – коэффициент, учитывающий изменение температуры.

Изменение изобарно-изотермического потенциала образования продуктов реакции в исследуемом температурном интервале показано на рис.1. Наиболее активным из рассматриваемых раскислителей является углерод, во всем интервале принятых для расчета температур. С повышением температуры протекания реакции, сродство углерода к кислороду возрастает (рис. 1). При температуре выше 2500К углерод восстанавливает РЗМ из их оксидов. Восстановление РЗМ из оксидов, в рассматриваемом интервале температур, возможно в следующей последовательности: Yb, Dy, Gd, Y, Nd.

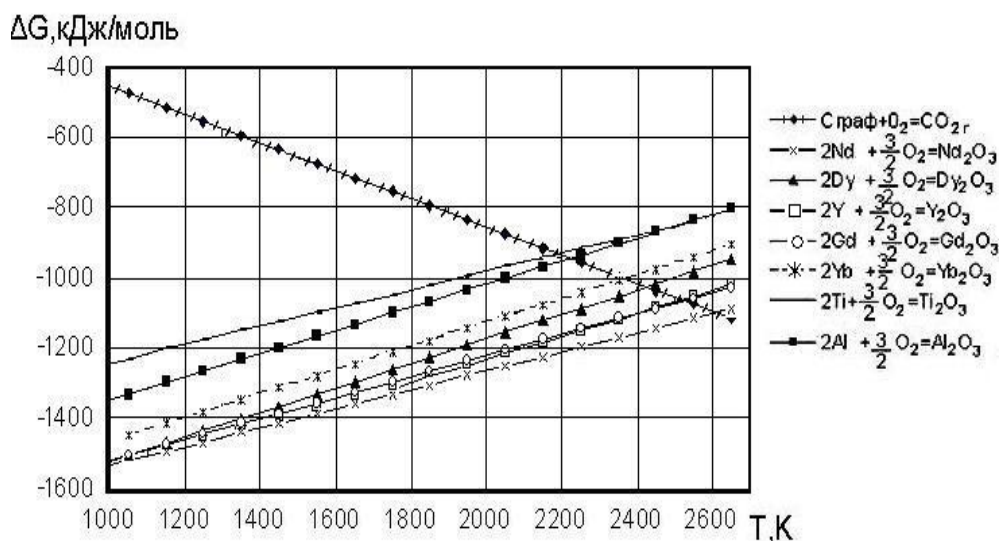


Рис.1. Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала окисления некоторых РЗМ

Для экспериментального подтверждения изготавливались порошковые проволоки со шлаковой основой флюорито-карбонатного типа, содержащие оксиды неодима, диспрозия, иттрия, гадолиния, в указанных количествах по двум вариантам (табл. 1).

Результаты исследования наплавленного металла, проведенные рентгеноспектральным методом на установке VRA-2, приведены в табл. 1. В первом случае (вариант 1) проволоки изготавливались известным способом [7], во втором (вариант 2) с предварительным нанесением слоя механической смеси оксида РЗМ и раскислителя на поверхность ленты [4].

Таблица 1

Результаты исследования наплавленного металла

Исследуемый оксид РЗМ	Содержание оксида в изготовленной порошковой проволоке, (%)		Содержание РЗМ в металле после наплавки соответствующей порошковой проволокой, (%)	
	по 1 варианту	по 2 варианту	по 1 варианту	по 2 варианту
Nd ₂ O ₃	1,0	1,0	0,003	0,007
	1,7	1,7	0,01	0,016
Dy ₂ O ₃	1,0	1,0	0,004	0,009
	1,7	1,7	0,01	0,016
Gd ₂ O ₃	1,0	1,0	0,0043	0,01
	1,7	1,7	0,0097	0,014
Y ₂ O ₃	1,0	1,0	0,003	0,0063
	1,7	1,7	0,0045	0,0085

Кроме оксида РЗМ и графита в состав проволок при постоянном содержании вводились ферромарганец, ферросилиций, ферротитан, алюминий и железный порошок, а также минералы, обеспечивающие газо-шлаковую защиту жидкого металла. После изготовления и прокатки порошковых проволок выполняли многослойные наплавки на пластины из стали ВСтЗпс на режимах: сварочный ток 270-280А, обратной полярности, и напряжение на дуге 24-26В. Содержание РЗМ определяли в предпоследнем слое пятислойной наплавки.

Количество РЗМ в металле, наплавленном порошковыми проволоками, изготовленными по первому варианту, не превышает 0,01% при содержании оксида РЗМ в проволоке (1,5–1,7)%. На восстановление РЗМ из оксида и его переход в наплавленный металл оказывает влияние содержание оксида в составе порошковой проволоки. При содержании оксида до (1,0–1,2) мас.%, скорость плавления сердечника и оболочки практически одинаковы. При увеличении содержания оксида до 1,7% равномерность плавления нарушается. Образующийся при этом выступ сердечника достигнув критической величины разрушается и попадает в сварочную ванну. Не успев прореагировать, из-за недостаточной температуры для протекания процесса восстановления, оксид РЗМ оттесняется конвективным и газодинамическим потоками в хвостовую часть ванны и попадает в шлак или в виде включений остается в металл наплавки [9, 10]. Чем больше содержание оксида и графита в сердечнике проволоки, тем чаще происходит разрушение не оплавленной части сердечника, что соответствует снижению коэффициента эффективности использования оксида РЗМ.

Исследования показали, что не весь оксид РЗМ в составе сердечника порошковой проволоки трубчатой конструкции вступает во взаимодействие [9]. Анализ состава шлаков подтверждает, что наряду с сульфидами РЗМ и сложными соединениями редкоземельных, например, при введении Gd_2O_3 , зафиксирована фаза, характеризующаяся линиями с межплоскостными расстояниями, $a_0/n = 1,927, 1,1634, 1,0954$, которую классифицируют как $GdFeO_3$ в $GdCrO_3$ ($a_0/n = 1,94, 1,168, 1,088$), обнаружены их оксиды в исходном состоянии (Gd_2O_3). В общем случае наличие оксидов РЗМ в шлаке зависит от константы перехода:

$$K_p = \frac{P_{CO_2}^3 [R]^4}{(R_2O_3)^2 [C]^3}, \quad (1)$$

Распределение РЗМ по фазам соответствует соотношению:

$$\frac{[R]^2}{(R_2O_3)^2} \quad (2)$$

Наличие таких оксидов в шлаке возможно по причине отставания плавления сердечника относительно оболочки с последующим осыпанием его в сварочную ванну, где температура ниже критической. В этих условиях возможна только миграция образовавшихся соединений и «свободных» оксидов РЗМ в шлак.

Эффективность применения оксидов РЗМ в составе порошковых проволок можно оценить коэффициентом:

$$A = \frac{[R] + (R_2MeO_3)}{R_2O_3}, \quad (3)$$

где R_2O_3 и $[R]$ – содержание оксидов РЗМ в проволоке и РЗМ в наплавленном металле соответственно,

(R_2MeO_3) – содержание соединений РЗМ в шлаке.

Рентгеноспектральный анализ показал количество РЗМ в наплавленном металле не превышает 0,01% при содержании даже более 1,5% его оксида в порошковой проволоке. В свою очередь в составе шлаков возрастает количество оксидов РЗМ, что подтверждает предположение о низкой эффективности их участия в металлургических процессах при наплавке.

Принимая во внимание характерное распределение температуры по сечению проволоки, наличие отставания плавления сердечника в средней части, можно предположить, что часть оксида РЗМ, расположенная на некотором расстоянии от оболочки порошковой проволоки, не принимает участие в металлургическом процессе.

Повысить коэффициент использования (А) оксида РЗМ можно, обеспечив более глубокое его участие в протекании металлургических процессов, что возможно:

- а) усложняя конструкцию порошковой проволоки;
- б) используя в составе наполнителя проволоки экзотермическую смесь;

в) расположив его совместно с раскислителем у оболочки слоем определенной толщины.

Однако, для наплавки проволокой сложной конструкции характерно увеличение глубины проплавления и ширины шва, а также уменьшение усиления. Подобное влияние нежелательно, т.к. происходит снижение содержания легирующих элементов электродного металла в наплавленном слое.

Использование экзотермической смеси не всегда возможно из-за ограниченного значения коэффициента заполнения.

Предложен способ изготовления порошковой проволоки [4], который позволяет повысить эффективность применения оксидов РЗМ, сконцентрировав его, совместно с раскислителем, в области наиболее высоких температур. Способ заключается в том, что на внутреннюю сторону ленты, из которой образуется оболочка проволоки наносится слой смеси заданного соотношения компонентов, входящих в состав шихты сердечника, на основе вяжущего вещества, например, оксид РЗМ в смеси с графитом. Предварительное приготовление и нанесение на ленту композиции механической смеси как части компонентов шихты в необходимом соотношении обеспечивает возможность образования эффективного протекания требуемых металлургических процессов. Одновременно вяжущее вещество может герметично изолировать стык проволоки, предотвращая попадание через него влаги.

Необходимо определить оптимальную толщину наносимого слоя смеси, обеспечивающей эффективность протекания процесса.

На стадии образования капли (рис. 2), в рассматриваемой реакции, принимает участие часть шихты сердечника, расположенная на некотором расстоянии от внутренней поверхности оболочки, образуя эффективную толщину слоя (δ) в направлении продольной оси.

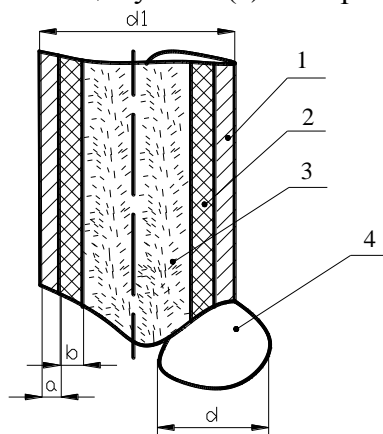


Рис. 2. Сечение порошковой проволоки на стадии образования капли:

1 – оболочка порошковой проволоки; 2 – слой смеси R_2O_3 и графита; 3 – шихта порошковой проволоки; 4 – капля электродного металла

Масса образующейся капли электродного металла

$$m = \frac{\rho \pi d^3}{6}, \quad (4)$$

где ρ – плотность металла;

d – диаметр капли.

Массу той же капли металла можно определить

$$m = \frac{\pi d_1 \sigma}{g}, \quad (5)$$

где g – ускорение свободного падения;

σ – поверхностное натяжение металла;

d_1 – диаметр порошковой проволоки.

Приравняв эти выражения получим:

$$\frac{\rho \pi d^3}{6} = \frac{\pi d_1 \sigma}{g}. \quad (6)$$

Преобразуя равенство, можно записать:

$$d = 1,8 \sqrt[3]{d_1 \frac{\sigma}{\rho g}}. \quad (7)$$

Приняв, что $\frac{\sigma}{\rho g} = K$ – постоянная величина для заданного состава проволоки, выражение имеет вид:

$$d = 1,8 \sqrt[3]{K d_1} \quad (8)$$

Полагая, что ось капли совпадает с образующей внутренней поверхности оболочки проволоки, можно записать, что эффективная толщина слоя смеси:

$$b = \frac{(d - a)}{2} \quad (9)$$

Или

$$2b = 1,8 \sqrt[3]{K d_1} - a, \quad (10)$$

где a – толщина оболочки.

При наплавке проволокой, изготовленной по предлагаемой технологии, содержание РЗМ в металле достигает 0,016%. Увеличение количества восстановленного и перешедшего в металл РЗМ связано с выводом оксида и графита из центральной части сердечника проволоки на внутреннюю поверхность оболочки, где, как известно, более благоприятный температурный режим протекания рассматриваемой реакции.

ВЫВОДЫ

1. Термодинамическими расчетами показана возможность восстановления РЗМ углеродом при наплавке порошковой проволокой, что подтверждено экспериментально. Эффективность использования оксида РЗМ зависит от взаимного расположения по сечению проволоки оксида РЗМ и углеродсодержащего элемента.

2. Расчетная толщина слоя смеси оксида РЗМ и графита зависит от диаметра капли электродного металла, размер и характер переноса которой определяется величиной тока наплавки, применение смеси указанных компонентов по предлагаемому способу повышает содержание РЗМ в составе наплавленного металла в 1,5...2 раза.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефименко Н. Г. Применение редкоземельных металлов в покрытиях сварочных электродов / Н. Г. Ефименко // Сварочное производство. – 1980. – №7. – С. 28–29.
2. Ефименко Н. Г. Раскисляющая способность редкоземельных металлов в сравнении с известными раскислителями / Н. Г. Ефименко, Н. А. Калинин // Сварочное производство. – 1971. – №10. – С. 1–2.
3. Богаевский А. Л. Влияние редкоземельных металлов на десульфурацию наплавленного металла при дуговой сварке фтористо-кальциевыми электродами / А. Л. Богаевский, В. В. Баженов, Л. П. Мойсов // Сварочное производство. – 1988. – №6. – С. 36–37.
4. Пат. 40076. Способ изготовления порошковой проволоки / А. Г. Гринь, Т. А. Мехтиев. Бюл. №6, 2001.
5. Металлургия дуговой сварки / И. К. Походня, И. Р. Явдоцин, А. П. Пальцевич, В. И. Швачко, А. С. Котельчук. – К. : Наукова думка, 2004. – 441 с.
6. Походня И. К. Газы в сварных швах / И. К. Походня. – М. : Машиностроение, 1972. – 255 с.
7. Походня И. К. Производство порошковой проволоки: учебное пособие для вузов / И. К. Походня, В. Ф. Альтер, В. Н. Шлепаков. – К. : Вища школа, 1980. – 231 с.
8. Теория сварочных процессов: учеб. для вузов / Под ред. В. В. Фролова. – М.: Высш. шк., 1988. – 559 с.
9. Гринь А. Г. Восстановление штампового инструмента наплавкой порошковой проволокой, содержащей оксиды РЗМ / А. Г. Гринь, А. П. Шрамко // Проблемы технологии, управления и экономики. – ДГМА, Краматорск, 1999. – С. 36–38.
10. Карпенко В. М. Сталь для наплавки рабочих частей разделительных штампов / В. М. Карпенко, А. Г. Гринь // Кузнечно-штамповочное производство. – 1989. – №4. – С. 26–27.