

В. Сокольський, д-р хім. наук, О. Роїк, канд. хім. наук,
І.І. Рябцев, канд. тех. наук, І.О. Рябцев, канд. тех. наук,
Д. Міщенко, канд. тех. наук, В. Токарєв, інж.

ВПЛИВ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ НА ВІДДІЛЬНІСТЬ ШЛАКОВОЇ КОРКИ ПРИ НАПЛАВЛЕННІ

Проведено обґрунтування (на основі даних рентгенографічного аналізу) доброї віддільності шлакової корки при зварюванні при додаванні в шихту порошкового дроту діоксиду цирконію

The substantiation (is conducted on the basis of the data of X-ray analysis) good separability of a slag crust during a welding at attachment in a blend of a powder strand of zirconium dioxide.

При наплавленні під флюсом з попереднім підігрівом або в кілька шарів на великих площах, температура деталі підвищується до 400 °С та вище, що значно ускладнює віддільність шлакової корки і знижує якість і продуктивність наплавлення [1]. В даний час накопичено великий експериментальний матеріал, що зв'язує погану віддільність шлакової корки з наплавленим металом через проміжний шар оксидів на його поверхні [8; 11; 13]. Віддільність шлакової корки можна поліпшити, змінюючи окисний потенціал шлаку, щоб виключити утворення проміжного оксидного шару, який сприяє зрощенню [12; 13]. Віддільність корки також залежить від температури затвердіння шлаку [9; 11], різниці коефіцієнтів термічного розширення (КТР) шлакової корки і наплавленого металу [4; 9].

Відомо, що на окисний потенціал і інші властивості шлаку в значній мірі впливає діоксид цирконію [4; 2; 10]. Попередні експерименти показали, що введення в шихту порошкового дроту цирконового концентрату $ZrSiO_4$ поліпшує віддільність шлакової корки при дуговому наплавленні під флюсом АН-348А [7; 9]. У даній роботі приводяться результати рентгенографічних досліджень шлакової корки при дуговому наплавленні низьколегованим порошковим дротом Пп-Нп-20ХГС.

Мета дослідження – пояснення причин позитивного впливу діоксиду цирконію на віддільність шлакової корки. Порошковими дротами діаметром 2 мм робили безперервне багат шарове наплавлення одиночних валиків довжиною 150-180 мм на пластини розмірами 20x50x200 мм. Режим наплавлення всіх шарів був постійним: струм 230-250 А; напруга 24-26 В; швидкість наплавлення 20 м/год. Всі дроти забезпечували добру віддільність шлакової корки при наплавленні третього-четвертого шару і тільки два з них забезпечували добру віддільність корки при наплавленні п'ятого шару.

Були виміряні деякі фізико-хімічні властивості корки – активність кисню [3; 7], в'язкість та коефіцієнт термічного розширення (КТР) [3; 6], але чіткої кореляції між цими властивостями та віддільненням шлакової корки не було встановлено. Проведено рентгенографічні дослідження шихти одного з дослідних порошкових дротів з найкращою віддільністю шлакових корок, флюсу АН-348А і поверхневого шару шлакової корки з боку наплавленого металу після наплавлення. Уточнення експериментальних даних здійснювалася за допомогою програми PowderCell (PCW), що вільно поширюється в мережі Інтернет [16]. Рентгенограма мінеральної складової шихти дослідного порошкового дроту, що містить цирконієвий концентрат, цілком узгоджується з рентгенограмою чистого цирконієвого концентрату $ZrSiO_4$, що свідчить про відсутність перетворень у процесі виробництва дроту (рис. 1). Для дослідження поверхневого шару шлакової корки зскрібали її поверхню за допомогою спеціального алмазного інструменту, перетирали отриманий матеріал в агатовій ступці, а потім, за допомогою магнітної сепарації, виділяли тонкий магнітний

шар (шлаковий шар в області контакту з наплавленим металом). Рентгенограми зразків з більш глибоких шарів корки свідчать про зменшення інтенсивності дифракційних максимумів зі збільшенням товщини шлакової корки. Інтенсивність дифракційних ліній слабо відрізняється від фону в районі половини товщини корки.

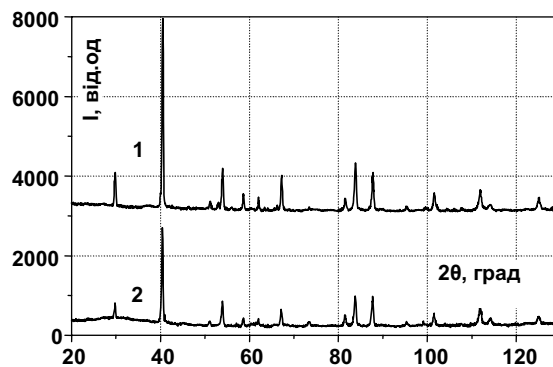


Рис. 1. Рентгенограми цирконієвого концентрату (1) і мінеральної складової шихти дослідного порошкового дроту Пп-Нп-20ХГС (2), отримані на $CuK\alpha$ -випромінюванні

Дослідження матеріалу поверхневого шару шлакової корки флюсу АН-348А ($CuK\alpha$ -випромінювання, на повітрі при кімнатній температурі) після наплавлення першого шару (гарна віддільність шлакової корки) і після наплавлення п'ятого шару (початок погіршення віддільності шлакової корки) показали, що в першому випадку на рентгенограмі присутні інтенсивні кристалічні піки (рис. 2, крива 3), а після п'ятого – кристалічні піки на рентгенограмі слабо відрізняються від фону (рис. 2, крива 2). Рентгенограма самого флюсу АН-348А також характеризується повною відсутністю кристалічних піків (рис. 2, крива 1)

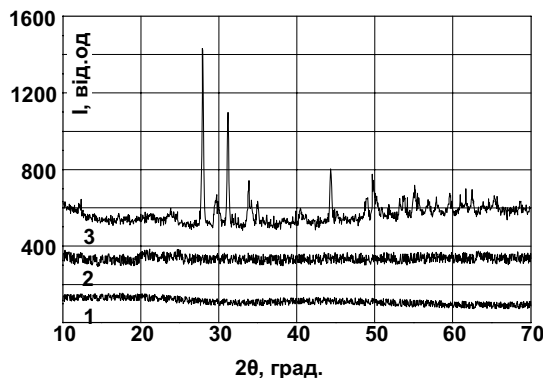
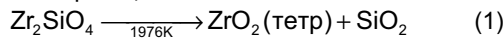


Рис. 2. Рентгенограми флюсу АН-348А (1) і отриманого шлаку після наплавлення під цим флюсом з поганою (2) і доброю (3) віддільністю шлакової корки ($CuK\alpha$ випромінювання)

У зразку поверхневого шару шлакової корки після першого наплавлення присутні кристалічні фази, що не відповідають можливим компонентам флюсу АН-348А та їх комбінаціям. Вони ідентифікуються як суміш моноклінного, тетрагонального та орторомбічного діоксиду цирконію (рис. 2, крива 3). Кубічний діоксид цирконію з граткою типу CaF_2 не виявляється. Таким чином, при одношаровому наплавленні діоксид цирконію не взаємодіє з іншими компонентами шлаку АН-348А та знаходиться в шлаковій компоненті в вигляді окремих включень трьох різних модифікацій діоксиду цирконію. На відміну від цього, у зразку шлакової корки після наплавлення п'ятого шару (рис. 2, крива 2) інтенсивні кристалічні піки не фіксуються і, очевидно, вільних включень діоксиду цирконію в цьому зразку немає. Відповідно до діаграми стану, у системі $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ присутня тільки одна сполука циркон (ZrSiO₄), який розкладається у твердій фазі при 1949 К. Результати наших досліджень показують, що ZrSiO₄ під час зварювання (наплавлення) розкладається на діоксиди цирконію і кремнію за реакцією



Про це свідчить наявність ZrSiO₄ до процесу наплавлення в мінеральній складовій зварювального дроту (рис.1, крива 2) і повна його відсутність у поверхневому шарі після наплавлення (рис. 2). Оскільки з продуктів розпаду циркону ідентифікуються тільки різні модифікації діоксиду цирконію, то можна припустити, що кремнезем частково розплавився і розчинився в рідкому шлаку, а діоксид цирконію не розчинився і навіть не розплавився в шлаковому розплаві. Про можливість тільки часткового розчинення SiO_2 свідчать слабкі кристалічні піки в районі 20-25° по осі 2θ, які можна, з достатнім ступенем обережності, співвіднести з аморфною кремнеземною фазою в початковій стадії кристалізації. Непрямим підтвердженням розчинення SiO_2 є той факт, що при $T > 800 \text{ K}$

$$K_c > K_p \quad (2)$$

де K_c – константа швидкості утворення циркону, K_p – константа швидкості його розкладання. Однак детальний розгляд умов термічного розкладання показав, що це явище все ж спостерігається, але тільки при видавленні кремнезему із сфери реакції [1; 5], у даному випадку при розчиненні SiO_2 в шлаковому розплаві.

Кристалічний діоксид цирконію в чистому вигляді при нормальному тиску у всьому температурному інтервалі може бути присутнім у трьох модифікаціях: моноклінній (низькотемпературній), тетрагональній і кубічній (стабільній при високих температурах). Діоксид цирконію приблизно до 1273 К має моноклінну гратку. Густина моноклінного $\text{ZrO}_2 = 5,68 \text{ г/см}^3$. При нагріванні вище 1273 К починається бездифузійне (мартенситного типу) перетворення моноклінного діоксиду цирконію в тетрагональний, що закінчується при температурі близько 1450 К. Тетрагональна модифікація існує до 2645 К з наступним переходом у гранецентровану кубічну (ГЦК) модифікацію. Плавлення кубічного діоксиду цирконію відбувається при 2973 К [1]. При тисках більш 40 кбар і високих температурах утворюється орторомбічний діоксид цирконію [1].

При охолодженні відбувається гістерезис перетворення ZrO_2 . Моноклінна форма з'являється при 1240 К, а тетрагональна зникає при 1023 К. Інтервал перетворення діоксиду цирконію зменшується з підвищенням його чистоти [15; 16]. Перехід моноклінного (стійкого) ZrO_2 у тетрагональну модифікацію і навпаки супроводжується зміною об'єму ZrO_2 на 7 %, що приводить до розтріскування виробу. Ще більша зміна об'єму спостерігається при переході орторомбічної модифікації в моноклінну.

Для уточнення рентгенограм шлаку (рис. 2, крива 3), за допомогою програми PCW, з експериментальних

кривих віднімали фон. Потім уточнювали профіль експериментальної рентгенограми сумою теоретичних кривих, розрахованих для передбачуваних модифікацій ZrO_2 (метод Рітвелда) [5; 13; 14]. Розраховані криві з врахуванням об'ємної частки кожної модифікації ZrO_2 представлені на рис. 3. У якості основних величин, що уточнюються, використовувалися параметри елементарної комірки і об'ємний відсоток кристалічних фаз у зразку. Встановлено, що кристалічна фаза складається, в основному (88,1 об. %), з моноклінного діоксиду цирконію з параметром комірки $a = 5.18 (5.17) \text{ \AA}$, $b = 5.24 (5.23) \text{ \AA}$, $c = 5.341 (5.36) \text{ \AA}$, $\beta = 99.18 (99.25)^\circ$. Тут і далі в дужках наведені параметри елементарної комірки вихідної фази до уточнення по програмі PCW. Тетрагональний діоксид цирконію (9,27 об. %) має параметри гратки $a = 3.63 (3.63) \text{ \AA}$, $c = 5.19 (5.20) \text{ \AA}$. Орторомбічний діоксид цирконію (2,66 об. %) має параметри $a = 5.64 (5.59) \text{ \AA}$, $b = 6.43 (6.48) \text{ \AA}$, $c = 3.33 (3.33) \text{ \AA}$. Як видно з приведених даних, через швидкоплинність процесу зварювання перехід тетрагональної форми в моноклінну повністю не завершується і на границі метал-шлак концентрується кристалічний ZrO_2 у вигляді моноклінної (основна фаза), а також невеликих кількостей тетрагональної і, можливо, орторомбічної модифікацій. На перший погляд, присутність орторомбічної модифікації, що може бути отримана тільки при високих температурах і тисках, є малоімовірною. Однак, невеликі за розмірами включення кристалічного ZrO_2 у матриці основної фази шлакової корки можуть знаходитися під великим тиском, що перешкоджає утворенню менш щільної моноклінної фази і приводить до утворення невеликої кількості орторомбічної модифікації – найбільш щільної з усіх кристалічних модифікацій ZrO_2 .

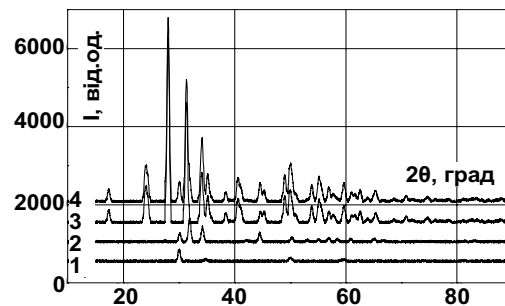
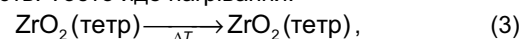


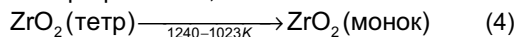
Рис. 3. Теоретичні рентгенограми різних модифікацій діоксиду цирконію з урахуванням їх об'ємних часток: 1- орторомбічний діоксид цирконію; 2 – тетрагональний діоксид цирконію; 3 – моноклінний діоксид цирконію; 4 – уточнена по PCW сумарна теоретична рентгенограма зразку з гарною віддільністю шлакової кірки (рис. 2, крива 3), отримана адитивним додаванням рентгенограм 1, 2 і 3.

Розплавлена крапля разом з мінеральними добавками проходить найбільш високотемпературну зону дуги за частки секунди. Навіть якщо температура дуги значно перевищує 2973 К, кожен фазовий перехід повинен супроводжуватися структурними перебудовами й енергетичними затратами, що вимагають певного часу на передислокацію атомів при утворенні нової кристалічної фази або на руйнування дальнього порядку при плавленні. Отже, повні структурні перебудови відбутися не встигають. Тобто йде нагрівання:



а потім йде цикл охолодження. Реалізація декількох фазових переходів, що включають плавлення, кристалізацію і кілька стадій перекристалізації за такий, відно-

сно малий проміжок часу, малоімовірна. Це перешкоджає утворенню кубічного діоксиду цирконію і, відповідно, плавленню ZrO_2 . Можливо, діоксид цирконію при цьому значно перегрівається, але



При влученні краплі в зону контакту з розплавленим металом зварювальної ванни діоксид цирконію локалізується на поверхні металу (густина ZrO_2 менше густини наплавленого металу, але більше густини шлаку) і вступає в контакт із розплавленим шлаком. Це приводить до того, що концентрація ZrO_2 у зоні контакту метал-шлак буде вище, ніж у загальному об'ємі розплавленого шлаку. Через відносно невелику концентрацію в матриці шлакової фази утворюються точкові включення діоксиду цирконію. При охолодженні в температурному інтервалі $1240-1023^\circ$, тобто в інтервалі, коли шлак вже затвердів, тетрагональна форма ZrO_2 в основному переходить у стабільну, при низьких температурах, моноклінну форму, що має мінімальну щільність і максимальний об'єм із усіх модифікацій ZrO_2 . Збільшення об'єму при фазовому переході (4) приводить до значних мікронапруг у середині шлакової корки, особливо на границі метал-шлак, оскільки в цьому районі концентрація діоксиду цирконію максимальна, що приводить до розтріскування шлакової корки на границі шлак-метал. Велика концентрація ZrO_2 в граничному шарі приводить до збільшення різниці КТР шлакової корки і наплавленого металу [6; 7], що значно поліпшує її відділюваність. При багатошаровому наплавленні, без перерви на охолодження виробу, основний метал сильно перегрівається. В результаті збільшується температура шлакової ванни, що приводить до плавлення діоксиду цирконію. Розплавлений ZrO_2 інтенсивно взаємодіє з перегрітим розплавленим шлаком і розчиняється в ньому. Тому він не виділяється в шлаковій корці у вигляді окремих включень, а формує з іншими компонентами шлаку складні системи оксидів рідинного типу, в яких практично відсутні фазові перетворення особливо із зміною об'єму. При значному збільшенні температури наплавленого металу позитивний вплив діоксиду цирконію на віддільність шлакової корки буде знижуватися.

Висновки. Задовільна віддільність шлакової корки при наплавленні порошковим дротом з $ZrSiO_4$ полягає в насиченні шлакової корки в районі границі метал-шлак

одним з продуктів розкладу $ZrSiO_4$ – кристалічним ZrO_2 . При охолодженні в температурному інтервалі $1240-1023$ K в цій речовині відбувається перехід тетрагональної модифікації в моноклінну, що супроводжується збільшенням об'єму і приводить до появи локальних мікронапруг в районі граничного шару шлакової корки та її подальшого розтріскування. При багаторазовій наплавці, без перерви на охолодження, суттєво підвищується температура зварювальної ванни, що приводить до плавлення ZrO_2 та його розчинення в розплавленому шлаку з утворенням складних оксидних сполук рідинного типу, де фазові переходи, із збільшенням об'єму при охолодженні, відсутні.

1. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – К: Наука, 1970. – 456 с. 2. Бобриков Ю.В., Потапов Н.Н., Старченко Е.Г. Особенности окисления металла двуокисью циркония при наплавке под флюсом // Сварочное производство. – 1983. – № 9. – С.6-7. 3. Т.П.Бондаренко, С.Т.Римский, А.В.Залевский и др. Методика измерения активности и парциального давления кислорода во флюсах // Сварочные материалы для механизированной дуговой сварки сталей. – Киев: ИЭС им. Е.О.Патона, 1991. – С. 57-61. 4. О.С.Волобуев, Н.Н.Потапов К вопросу о влиянии температурного коэффициента линейного расширения на отделимость шлаковой корки // Сварочное производство. – 1989. – № 8. – С. 37-39. 5. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии: Учеб. пособие. М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с. 6. Колиснык В.Н., Шоно С.А., Сагинов И.А. Ротационный вискозиметр. А.С. СССР. № 667867. – М.Кл.2 ГО1 №11/14. Оpubл.1979. – Бюл.№ 22. 7. Рябцев И.И. Улучшение отделимости шлаковой корки при повышенных температурах при дуговой наплавке под флюсом порошковыми проволоками. Сб. "Зварювання та суміжні технології". Матеріали III науково-техн. конференції молодих учених. – Київ: ІЕЗ ім. Е.О.Патона, 2005. – С.59-60. 8. Подгаецкий В.В. Некоторые особенности металлургических процессов при сварке стали под флюсом. дисс... канд.техн.наук. –К., – 1952. 9. Подгаецкий В., Кузьменко В. Сварочные шлаки. – К.: Наукова думка, 1988. 10. Потапов Н.Н. Окисление металлов при сварке плавлением. – М.: Машиностроение, 1985. – 216 с. 11. Походня И., Демченко Л., Явдошин И. и др. Кинетика образования промежуточного слоя между металлом шва и шлаковой коркой // Автоматическая сварка. – 1977. – № 2. – С. 1-4. 12. Походня И., Карманов В., Войткевич В. Исследование особенностей механизма сцепления шлаковой корки с металлом шва, легированного титаном и ванадием // Автоматическая сварка. – 1976. – № 6. – С. 1-4. 13. Походня И., Явдошин И., Карманов В и др. Механизм сцепления шлаковой корки с поверхностью шва // Автоматическая сварка. – 1974. – № 5. – С. 5-9. 14. Фрумин И. Автоматическая электродуговая наплавка. – Харьков, 1961. 15. Rietveld, H.M.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Cryst. 2(1969),65-71. 16. Yvon, K., Jeitschko, W. & Parthe, E.: LAZY PULVERIX – a program to calculate theoretical X-ray and neutron diffraction patterns. Beschreibung, 1.12.1977.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 621.791.753.5.048

В. Сокольський, д-р хім. наук, В. Казіміров, д-р хім. наук,
В. Шовський, канд. хім. наук, В. Галініч, канд. хім. наук,
В. Токарев, інж., В. Кузьменко, д-р тех. наук, І. Гончаров, канд. тех. наук,
Р. Шевчук, канд. тех. наук, Д. Міщенко, канд. тех. наук

ДОСЯГНЕННЯ КАФЕДРИ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ КИЇВСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА ТА ВІДДІЛУ ЗВАРЮВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ІНСТИТУТУ ЕЛЕКТРОЗВАРЮВАННЯ ІМ. Є.О.ПАТОНА В ОБЛАСТІ ДОСЛІДЖЕННЯ ШЛАКОВИХ СИСТЕМ

Розглянута вся сукупність робіт по рентгенографічному дослідженню структури розплавлених зварювальних флюсів та деяких модельних шлакових систем, що проведені на кафедрі фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка та в відділі зварювальних матеріалів Інституту електрозварювання імені Є.О.Патона.

All combination of X-ray research of a constitution of molten welding fluxes and some model slag systems was reviewed. These activities are conducted on physical-chemistry department of the National Taras Shevchenko University of Kiev and in department of welding materials of the Paton welding Institute.

Бурхливий розвиток автоматичного зварювання під флюсом надав поштовх до розвитку наукових досліджень в цій галузі, де довгий час панував метод проб та похибок. Особливий інтерес проявився до проведення

прямих структурних досліджень шлакових систем, які становили основу зварювальних флюсів. Дійсно, до середини 70-х років минулого століття було накопичено багато експериментального матеріалу по властивостях