

УДК 621.791.753.5.048

Гончаров І. О., Жданов Л. А., Дученко А. М., Сливінський О. А.

ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ РІВНОВАЖНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ ПЛАВЛЕНИХ ФЛЮСІВ

Зварювальні плавлені флюси виготовляються в полуменевих і електродугових печах з сировинних мінеральних матеріалів. Існують експериментальні дані щодо вмісту компонентів, які утворюються у шлаковому розплаві при виплавленні флюсів, зміни хімічного складу розплаву по ходу плавки, залежність кінцевого складу флюсу при введенні у шлакову ванну певних елементів, від температурного режиму плавки [1–5].

Однак, наукового пояснення цим процесам практично немає [2–4, 6–8].

Метою даної роботи було встановлення можливості прогнозування реакцій, що протікають в об'ємі флюсоплавильної печі на певних стадіях виготовлення флюсу. Для цього застосовувався метод термодинамічного аналізу.

Задачі роботи полягали у наступному:

- можливість застосування методів рівноважної термодинаміки при виготовленні плавлених флюсів;
- уточнення основних температурних зон взаємодії компонентів;
- проведення термодинамічних розрахунків хіміко-термічних реакцій у флюсоплавильному просторі;
- аналіз окислювально-відновлювальних умов існування шлакового розплаву та уточнення основних температурних зон взаємодії компонентів.

Аналіз існуючих даних, що характеризують процеси у флюсоплавильному просторі.

Спроба поділити процес виплавлення флюсів на етапи була зроблена у роботі [5], на основі температурних умов та фізичних процесів, що супроводжують нагрівання шихти у печі. Ці етапи також у деякій мірі характеризують металургійні особливості взаємодії сировинних компонентів, що знаходяться у об'ємі печі в процесі виготовлення флюсів для зварювання.

Тому традиційно технологічний процес плавки флюсу було поділено на три етапи:

- реакції у твердому стані;
- процес флюсоутворення;
- дегазація розплаву шлаку.

Ці етапи пов'язані з фіксованими температурними умовами існування шлакового розплаву, та певними інтервалами часу, що можуть змінюватися в залежності від компонентної бази шихти. Саме ці параметри визначають металургійні реакції та процеси у шихтових матеріалах. Необхідно відмітити, що процеси у різних зонах взаємопов'язані. Температурні умови визначається конструкцією печі та технологічним процесом плавки. Деякий вплив на процес виготовлення флюсу та реакцій у флюсоплавильному просторі має матеріал футеровки печі. В якості футеровки можуть бути застосовані вуглецевий або сталевий водоохолоджуваний кокіль та композити на основі магнезиту [1–3, 7–9]. Компоненти шихти та шлакового розплаву, що утворюється при виготовленні флюсу вступають у реакції з графітовим кокілем, або магнезитовим покриттям печі. Ці реакції можуть суттєво впливати на гідродинамічні умови існування шлакового розплаву та на видалення газоподібних компонентів.

Флюс виготовляють у дугових та газополуменевих печах. Вартість виготовлення флюсу при виплаві в газополуменевих печах значно нижче, ніж в електродугових. Крім того, флюс, отриманий в газополуменевих печах, більш хімічно однорідний, ніж флюс, що виплавляється в електричних печах. Це пояснюється надійним усередненням розплаву у великому об'ємі печі. Разом з тим, в технологічному відношенні, електричні печі краще газополуменевих, оскільки в них можна виплавляти флюси практично будь-якого складу. У газопо-

луменевих печах доцільно виплавляти лише висококремністі флюси з низьким змістом фтору. Із збільшенням його у флюсі різко зростає летючість цього елементу в процесі плавки, а також посилюється руйнування вогнетривкої футеровки [1, 3, 4, 6–8].

Оцінка можливості застосування рівноважної термодинаміки для аналізу процесів при виготовленні плавлених зварювальних флюсів.

Спроби аналізувати стан термодинамічної рівноваги закритої гетерогенної системи, яка відповідає процесу виплавлення флюсу для зварювання та наплавлення, робились неодноразово [9–10]. Для прогнозування процесів, що відбуваються при виплавці флюсів, деякі дослідники використовували закони рівноважної хімічної термодинаміки. За основу приймалися дані, що були отримані для металургійних процесів виплавки сталі [1, 9–10]. Зрозуміло, що застосування методів рівноважної хімічної термодинаміки припустиме тільки у випадку, коли система досягає рівноважного стану [1, 5, 11–13].

При виплавці флюсів досягнення рівноважного стану закритої гетерогенної термодинамічної системи можливе, тому що процес виготовлення флюсів відбувається на протязі не менш ніж 6 години. При цьому температурні умови змінюються в залежності від етапів виплавки флюсів. Використання емпіричних рівнянь, що запозичені з теорії виплавлення сталі не може бути застосоване при аналізі процесів у флюсоплавильній печі при виготовленні зварювальних флюсів. Це пов'язано з іншими задачами і, як наслідок, концентраційними умовами компонентів в шлаковому розплаві при отриманні плавлених флюсів. Основною відмінністю флюсів для зварювання та наплавлення від металургійних шлакових розплавів полягає в тому, що останні повинні видаляти шкідливі домішки з металевого розплаву та забезпечити необхідний його склад. Плавлені флюси для зварювання та наплавлення повинні мати у своєму складі мінімальний вміст шкідливих домішок та забезпечити можливість регулювання хімічного складу металу шва та вмісту в ньому неметалевих включень.

Проведений нами аналіз температурних умов і кінетичних факторів існування шлакового розплаву та реакцій в об'ємі печі для технологій характерних при виготовленні флюсів показав, що вони значно відрізняються від процесів, що відбуваються при виплавці сталей.

Найбільш сприйнятливим для цього є метод Уліха, що дозволяє розрахувати зміну енергії Гіббса відповідно до основних термодинамічних характеристичних функцій (ентальпії, ентропії, теплоємності) в залежності від температури до стандартних умов існування з'єднань, що наведені у літературі [13–14]. Проведення таких розрахунків дозволяють визначити пріоритетні реакції, що відбуваються у певних зонах флюсоплавильного простору [15]. Однією із основних проблем являється визначення комплексу реакцій, які відбуваються в кожній зоні шлакового розплаву та з'єднань, які утворюються. В той же час необхідно враховувати, що при утворенні складних комплексних з'єднань типу $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{AlCa}_2\text{Mg}_5\text{NaSi}_7\text{O}_{22}\text{F}_2$, [16] ймовірність протікання таких реакцій за допомогою термодинамічного методу визначити неможливо.

В подальшому буде показано, що при температурних умовах виплавлення флюсів на останній стадії в процесі електролітичної дисоціації розплаву шлаку з утворенням катіонів і аніонів, комплексні з'єднання розпадаються на більш прості.

Тому, застосування рівноважної термодинаміки при аналізі процесів, які відбуваються при виготовленні плавлених флюсів, можуть бути зведені до наступного:

- визначення температурних умов існування компонентів шихти та шлакового розплаву;
- аналіз процесів, які відбуваються на кожному етапі виплавлення флюсу;
- формування комплексу реакцій, що протікають на певних етапах виготовлення флюсу;
- проведення термодинамічних розрахунків для оцінки ймовірності протікання реакцій;
- складання взаємопов'язаних термодинамічних систем рівнянь для оцінки кінцевого складу флюсу в залежності від сировини.

Аналіз температурних умов існування шлакового розплаву у флюсоплавильному просторі на основі сучасних уявлень фізичних процесів його утворення.

Проведений нами детальний аналіз кожного етапу виплавки флюсів показав, що з точки зору, фізико-хімічних процесів, які відбуваються при виготовленні плавлених флюсів для зварювання та наплавлення технологічний процес необхідно розділити на чотири етапи: реакції у твердому стані, флюсоутворення, формування королька, дегазація та гомогенізація шлакового розплаву. Необхідно відмітити, що традиційно процес виготовлення плавлених флюсів підрозділявся на три етапи.

Розглянемо більш детально дану схему більш детально:

Перший етап – реакції в твердому стані. Шихта, що в подальшому утворює шлаковий розплав спочатку, знаходиться у вигляді окремих компонентів. У ході нагрівання відбувається розплавлення компонентів. Цей процес характеризують наявністю дисоціації окремих компонентів шихти з утворенням газоподібних сполук (скоріш за все CO_2), випаровуванням волоки з шихтових компонентів, та деякими реакціями у твердому стані. Необхідно відмітити, що утворення газоподібних сполук повинно впливати на кінетичні особливості взаємодії матеріалів шихти, та може впливати на деякі реакції взаємодії компонентів у твердому стані.

Основною характеристикою цього етапу є те, що по його закінченню ми повинні прагнути до отримання рівномірної суміші компонентів, які частково вступають у хімічні реакції. Повна рівномірність шихти на цьому етапі досягнута бути не може. При цьому відбулись деякі процеси низькотемпературної дисоціації, пройшли реакції у твердому стані між компонентами шихти та виділення вологи з сировинних компонентів. Гранична температура на якому закінчується даний етап це 1000–1200 °C (± 50).

Другий етап – має умовну назву флюсоутворення. Необхідно, відмітити, що на нашу думку більш логічним була би назва шлакоутворення. Цей етап характеризується тим, що маса шихти поступово набуває розплавленого стану, тобто в ній повинні пройти процеси, які супроводжують плавлення окремих компонентів шихти. Зрозуміло, що ці процеси, з фізичної та термодинамічної точки зору характеризуються так званою прихованою температурою плавлення компонентів. Але, на теперішній час у літературі [17–19] відсутні дані по прихованій температурі плавлення з'єднань, що є складовими шихти для виплавки зварювальних флюсів. У оптимальному варіанті треба прагнути до того, щоб розплавлена шихта на даному етапі стала гомогенною, але при реальному процесі виплавки флюсів у електричних (дугових), а тим паче полумених печах, цього досягнути неможливо. Головною характеристикою цього етапу є те, що по закінченню шихта повинна перетворитися у шлаковий розплав, тобто в ній повинні бути відсутні нерозплавлені частинки шихти. Даний етап завершується на температурі 1200–1270 °C (± 30). Літературні дані та практичний досвід свідчить, що на цьому етапі маса шихти пронизана великою кількістю бульбашок і по структурі вона є неоднорідна.

Третій етап – утворення королька на основі окислювально-відновлювальних реакцій, з утворенням розплаву металів заліза, марганцю, фосфору, кремнію та інших компонентів, що є в складі шихтових матеріалів. Температурний інтервал утворення королька складає 1270–1450 °C (± 50).

Четвертий етап – супроводжується подальшим нагрівом шлакового розплаву, що утворився на другому етапі, його дегазацією та гомогенізацією. В результаті в кінці цього етапу розплавлена шихта перетворюється у шлаковий розплав, що звільняються від видимих газових включень. Крім того у отриманому шлаковому розплаві встановлюється рівновага між шлаком (рідка фаза) та газами, які залишаються в ньому (газова фаза). Зрозуміло також, що цей процес супроводжується протіканням хімічних реакцій вже у розплаві шлаку, які часто носять екзотермічний характер. Даний етап завершується при температурі 1450–1470 °C (± 10).

Процеси, що відбуваються на даному етапі є вирішальними для виготовлення флюсу заданого складу. У той же час, даних що описують цю стадію у літературі явно недостатньо

[1, 5]. Так, вважається, що внаслідок малої в'язкості шлаку у об'ємі печі, яка дорівнює 4–5 Пуаз, дегазація флюсу проходить майже одночасно з флюсоутворенням (шлакоутворенням). Тому, не зовсім зрозуміло, чому дві стадії змішуються на основі такого показника як в'язкість розплаву, яка не може суттєво відрізнятись від в'язкості флюсу, що отриманий з цього шлакового розплаву. Так, загально відомо, що в'язкість флюсу при збільшенні температури від 1100 до 1400, в залежності від його хімічного складу зменшується від 10 до 1–3 Пуаз. У той же час основна зміна показників в'язкості для флюсів на пряму залежить від їх хімічного складу і звичайно знаходиться у області 1200 ± 50 °С та складає 8–4 Пуаза. Це свідчить про те, що для шихти, яка знаходиться у об'ємі печі і в подальшому при нагріванні утворює шлаковий розплав, таке об'єднання етапів на основі непідтверджених даних по в'язкості некоректне. Щодо дегазації розплаву, то вона відбувається як на першому, так і на другому етапі виплавляння флюсів.

У той же час, як відмічалось, поділення процесу плавки флюсу на окремі етапи є умовним, так як в дійсності один етап накладається на інший як в часі, так і в просторі. При плавці флюсу в печі одночасно знаходиться і зовсім нерозплавлена шихта, в якій тільки починаються реакції, і ванна повністю розплавленого і звільненого від газів флюсу.

Окремо треба відзначити процес утворення металевої вази, яка дозволяє видалити шкідливі домішки зі шлакового розплаву, завдяки хімічним реакціям на міжфазних границях (рис. 1).

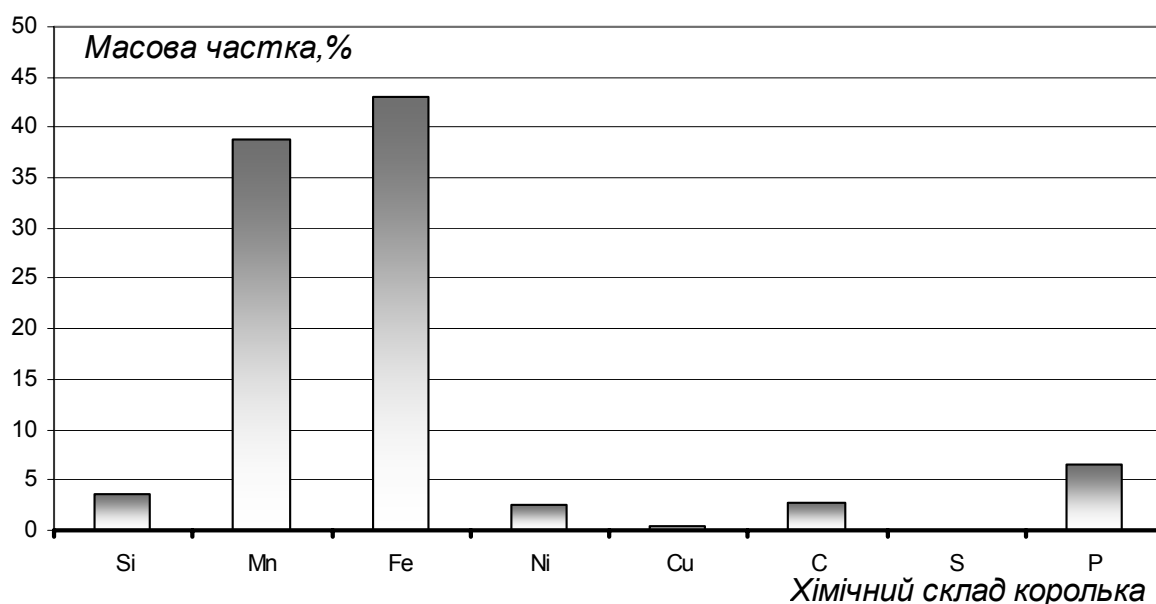


Рис. 1. Склад металу, який утворюється на поді печі при виплавці флюсу АН-60

Так, експериментальні данні показали, що металева фаза має у своєму складі підвищений вміст фосфору. Також спостерігається підвищений вміст заліза, марганцю та вуглецю, що дає можливість припустити імовірність утворення складних комплексних з'єднань за участю фосфору.

ВИСНОВКИ

1. Визначені особливості застосування законів рівноважної термодинаміки в умовах процесів плавлення флюсів, які полягають у наступному:

– температурні умови, що визначаються конструкцією печі та реакціями між футеровкою печі та шлаковим розплавом;

– час виплавки флюсу в дугових та полуменевих печах дозволяє застосовувати закони рівноважної термодинаміки до цих процесів, тому що час існування шлакового розплаву довготривалий;

– стадії виплавлення флюсу взаємопов'язані між собою;

– рівняння, які отримані для металургійних процесів, некоректно застосовувати при виготовленні зварювальних флюсів.

2. Для термодинамічних розрахунків, що характеризують металургійні процеси у шлаковому розплаві, доцільно використовувати рівняння Гіббса, завдяки якому можна отримати дані, які визначають протікання реакцій в різних зонах.

3. Детальний аналіз етапів виплавлення флюсів показав, що процеси, які відбуваються в флюсоплавильній печі, необхідно розділити на чотири етапи: реакції у твердому стані, флюсоутворення, формування королька, дегазація та гомогенізація шлакового розплаву.

ЛІТЕРАТУРА

1. Подгаецкий В. В. Сварочные флюсы / В. В. Подгаецкий, И. И. Люборец. – К. : Техніка, 1984. – 167 с.
2. Технологический процесс производства флюсов сварочных плавяных. – СТП 00293255-1-2001.
3. Лысенко А. И. Особенности технологии промышленного изготовления сварочных флюсов с выплавкой в пламенных печах / А. И. Лысенко, В. Л. Ларин // Сварочные флюсы и шлаки. – К. : Наук. думка, 1974. – С. 99–106.
4. Люборец И. И. Усовершенствование технологии производства электроплавяных сварочных флюсов / И. И. Люборец, В. И. Лищенко. – К. : Наук. думка, 1974. – С. 106–113.
5. Подгаецкий В. В. Производство флюса для автоматической сварки / В. В. Подгаецкий. – К. : Академия наук Украинской ССР, 1947. – 44 с.
6. Патон Б. Е. Технология электрической сварки плавлением / Б. Е. Патон. – Москва–Киев, Машигиз, 1962. – 663 с.
7. Сварочные материалы для дуговой сварки. Том 1. Защитные газы и сварочные флюсы / Под общей редакцией Н. Н. Потапова. – М. : Машиностроение, 1989. – 248 с.
8. Петров Г. Л. Сварочные материалы / Г. Л. Петров. – Ленинград : Машиностроение, 1972. – 280 с.
9. Меджибожський М. Я. Основи термодинаміки і кінетики сталеплавильних процесів / М. Я. Меджибожський, П. С. Харлашин. – К. : Вища школа, 1993. – 327 с.
10. Теория металлургических процессов / Под ред. Д. И. Рыжонкова. – М. : Металлургия, 1989. – 392 с.
11. Жданов Л. А. Термодинамічний аналіз хімічних реакцій при виплавці зварювальних флюсів загального призначення : матеріали міжнародної конференції «Зварювання та споріднені процеси і технології» / Л. А. Жданов, А. М. Дученко, І. О. Гончаров. – К. : НТУУ «КПІ», 2008. – С. 24–25.
12. Жданов Л. А. Термодинамічний аналіз процесів десульфурзації та дефосфорування рідких розплавів при виплавці зварювальних флюсів загального призначення : матеріали другої міжнародної конференції «Зварювання та споріднені процеси і технології» / Л. А. Жданов, А. М. Дученко, І. О. Гончаров. – К. : НТУУ «КПІ», 2009. – С. 103–105.
13. Жданов Л. А. Аналіз основних хімічних реакцій при виготовленні плавляних флюсів для зварювання та наплавлення : матеріали третьої всеукраїнської конференції «Зварювання та споріднені процеси і технології» / Л. А. Жданов, А. М. Дученко, І. О. Гончаров. – К. : НТУУ «КПІ», 2009. – С. 17–18.
14. Куликов И. С. Термодинамика оксидов. Справочное издание / И. С. Куликов. – М. : Металлургия, 1986. – 344 с.
15. Лакомский В. И. Плазменнодуговой переплав / В. И. Лакомский; под ред. акад. Б. Е. Патона. – К. : Техника, 1974. – 336 с.
16. Рентгенографическое и электронномикроскопическое исследование керамического флюса для наплавки на основе солеоксидной системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ / Сокольский В. Е., Роик О. С., Давиденко А. О. та ін. // Вісник ДДМА : Краматорськ, 2010. – № 3(20). – С. 243–248.
17. Термодинамические константы идеальных веществ. Справочник / Под ред. В. П. Глушко. – Издательство АН СССР, 1962. – 890 с.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. В 2-х т / Л. В. Гурвич, Г. А. Хачкурузов, В. А. Медведев и др.; отв. ред. В. П. Глушко. – М. : Изд-во АН СССР, 1969. – 342 с.
19. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах / Л. В. Гурвич, И. В. Вейц, В. А. Медведев и др. – М. : Наука, 1978.