

УДК 621.791

Стреленко Н. М., Жданов Л. А.

**ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ШПІНЕЛЕЙ НА МІЖФАЗНІЙ ГРАНИЦІ ШЛАК – МЕТАЛ ПРИ ЕЛЕКТРОДУГОВОМУ ЗВАРЮВАННІ ПІД ФЛЮСОМ**

При електродуговому зварюванні під флюсом взаємодія фаз шлак – метал на міжфазній границі хвостової частини зварювальної ванни в області, де можливе утворення комплексних з'єднань – шпінелей, майже не вивчалася. Відповідно процеси, які є результатом взаємодії шлак – метал та визначаються взаємним переходом окремих елементів на міжфазних границях реакційної зони зварювання при автоматичному зварюванні під флюсом, вивчені недостатньо. Це пояснюється складністю проведення досліджень, які супроводжуються величезним градієнтом температур і достатньо великими швидкостями кристалізації. Традиційний хімічний аналіз дозволяє визначати склад тільки вихідних речовин і кінцевих продуктів реакцій. Але навіть таких даних у літературі дуже мало. А тим паче даних, що вичерпно характеризували б взаємозв'язок складу плавленого флюсу, основного металу шва і процесу утворення шпінелей. Виходом з даної ситуації може бути вивчення алгоритму процесів, що протікають на міжфазній границі шлак – метал у низькотемпературній частині реакційної зони, на основі сучасних уявлень про іонну та молекулярну будову шлакових розплавів для можливості прогнозування утворення комплексних з'єднань – шпінелей.

Наявність та склад комплексних з'єднань визначаються реакціями, які протікають на міжфазній границі, концентраційними та температурними умовами взаємодіючих фаз металу та шлаку. Перший фактор – температурні умови утворення комплексних з'єднань, які обумовлені взаємодією металу шва, що затвердів, та рідкого шлаку. Температурний інтервал обмежений температурою кристалізації металу та температурою затвердіння шлакової корки. При затвердінні шлаку в результаті його охолодження відбуваються наступні процеси: перетворення розчину рідкого шлаку у твердий розчин; виділення з рідкого та твердого розчину комплексних з'єднань; хімічна взаємодія на міжфазній границі шлак – метал.

При утворенні твердого розчину він може мати склоподібну або аморфну структуру. Процес переходу рідкого шлаку у твердий розчин супроводжується виділенням певних комплексів складних оксидів. Такі з'єднання можуть бути хімічно нейтральними до розчину або взаємодіяти з ним. В першому випадку хімічних реакцій на границі шлак – метал не відбувається, у другому – може спостерігатися зростання шлаку з металом в результаті хімічної взаємодії комплексних з'єднань шлаку з поверхнею металу шва.

Хімічно активними структурними елементами шлакового розплаву є шпінелі. З хімічної точки зору шпінелі (нім. *Spinell*) група мінералів класу складних оксидів, які мають загальну формулу  $AB_2O_4$  або  $A(A, B)O_4$ , де  $A$  – Mg, Zn, Mn, Fe, Co, Ni;  $B$  – Al, Fe, Cr, Mn, Ti, V. Шпінелі представляють собою системи твердих розчинів з широко розвинутим ізоморфізмом катіонів  $A$  та  $B$ . Процес їх утворення пов'язаний з ростом кристалів. Хімічні з'єднання, що утворюються на основі кисню на міжфазній границі шлак – метал, в залежності від концентраційних умов наявності катіонів  $A$  або  $B$  та аніонів кисню можуть призводити до утворення різних типів шпінелей. Шпінелі кристалізуються у вигляді з'єднань октаедричної та тетраедричної форми. Виходячи з існуючих уявлень хімії в елементарній структурі шпінелі є 32 аніони кисню, що утворюють ущільнене кубічне упакування з 64 тетраедричними порожнечами (катіонами зайнято 8) і 32 октаедричними (катіонами зайнято 16) [1]. Щільне упакування кисню у шпінелях також відмічається у теорії наноміцельних складових шлакового розплаву [2] як елементарних часток комплексних з'єднань [3]. Саме цим пояснюється висока хімічна і термічна стійкість характерна для всіх типів шпінелей. Для шпінелей характерні високотемпературні умови утворення 1920–1400 °С, які корелюються з температурним інтервалом утворення кристалічної фази шпінелей [4]. Основна відмінність механізму утворення шпінелей при зварюванні полягає у наявності металевої складової на міжфазній границі. Це призводить до того,

що проведення прямої аналогії з процесами, які розглядаються в теорії утворення шпінелей як хімічних мінералогічних з'єднань, неможливе. В умовах зварювання крім концентраційних умов, які суттєво відрізняються на границі розділу шлак – метал великий вплив на процес шпінелеутворення має різниця у теплофізичних властивостях шлаку та металу. Результатом цього є наявність процесу зрощування шлакової корки з металом шва і, як наслідок, вплив особливості утворення шпінелей на віддільність шлаку, що підтверджується експериментальними даними по віддільності шлакового покриття при наплавленні, а також хімічним складом комплексних з'єднань, які виникають на поверхні металу шва [5, 6].

Метою даної роботи є експериментальне дослідження механізму утворення комплексних з'єднань – шпінелей в умовах електродугового зварювання під флюсом.

Для проведення досліджень були виготовлені спеціальні агломеровані флюси ДФК-2 та ДФК-3 шлакової системи  $TiO_2$ - $MnO$ - $SiO_2$ - $MgO$ - $CaO$ - $FeO$ - $Al_2O_3$  з незначним вмістом  $CaO$ ,  $FeO$  та  $K_2O$ . Вибір даної шлакової системи обумовлений включенням до неї елементів, які повинні впливати на процес утворення шпінелей. Наявність оксидів  $CaO$ ,  $FeO$ ,  $K_2O$  – домішками у шихтових матеріалах та технологією виготовлення флюсів, оксиду  $SiO_2$  – забезпеченням формуючої здатності флюсу. В складі флюсів для зміни його окисного потенціалу змінювалось співвідношення  $MgO$  до  $TiO_2$ . Для флюсу ДФК-2 воно становило 0,45, для ДФК-3 – 1,0. Вміст інших компонентів за можливістю залишався незмінним.

Під дослідними флюсами ДФК-2 та ДФК-3 було проведено наплавлення зразків дротом Св-08Г1НМА діаметром 3 мм. Режим наплавлення: струм постійний оберненої полярності,  $I_{зг} = 420$ – $450$  А,  $U_g = 34$ – $36$  м/год,  $V_{зг} = 32$ – $36$  В. Після наплавлення досліджувалися неметалеві макроутворення (макрошпінелі) на поверхні металу шва, шлакової корки та мікроутворення на поверхні шлаку. Дослідження макрооб'єктів проводилось за допомогою цифрового фотографування (камера Canon 350D). Мікроструктура шлаку вивчалася за допомогою растрової електронної мікроскопії при збільшенні у 250–1570 разів.

Встановлено, що на поверхні зварних швів присутні макроутворення форма яких залежить від співвідношення  $MgO$  до  $TiO_2$ . Для флюсу ДФК-2 форма макроутворень має повздовжній характер і, відповідно, для флюсу ДФК-3 – точковий (рис. 1, а–г). Розмір повздовжніх макроутворень: товщина  $\approx 0,1$ – $0,3$  мм, довжина  $\approx 2$ – $7$  мм; для точкових: діаметр  $\approx 0,05$ – $0,012$  мм. Розташування макроутворень: для флюсу ДФК-2 основна частина розташована по центру шва у напрямку зварювання та перпендикулярно осі шва (рис. 1, а, в). Для флюсу ДФК-3 макроутворення розташування точкових включень наситить локальний характер у певних ділянках зварного шва. Ділянки макроутворень по довженні шва розповсюдженні хаотично, практично по всій довженні зварного шва (рис. 1, б, г). Фотографії шлаку (рис. 1, д, е) показують, що макроутворення на швах та їх відбитки на шлаковій корці співпадають по розташуванню, розмірам та є досить об'ємними. Враховуючи, що макроутворення мають об'ємний вигляд та наявні їх сліди на металі та шлаку (рис. 1), а хімічна взаємодія між металом та шлаком можлива тільки при виникненні спільних з'єднань можна припустити, що отриманні макроутворення носять характер шпінелей і це підтверджується їх хімічним складом. Наступним етапом дослідження було визначення структурних складових поверхні шлакової корки за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ). Для цього з шлакової корки вирізалися зразки розміром  $5 \times 5$  мм. Проводилося дослідження поверхні шлаку, яка граничить з металом шва.

На основі аналізу даних РЕМ поверхні шлакового покриття встановлено, що для флюсу ДФК-2 кристали, що утворюються при охолодженні шлаку знаходяться на спільній основі та розподілені рівномірно (рис. 2, а, б). Кристаліти мають форму неправильних багатокутників довжиною від 2 до 25 мкм і шириною 1–5 мкм та розділені основою на якій вони розташовуються. Зустрічаються більш великі мікроз'єднання округлої форми з неправильними краями розміром 15–30 мкм, які представляють собою багатокутники, що зрослись. Візуальний аналіз мікрозображення поверхні шлакової корки показує, що кристаліти орієнтовані у перпендикулярних напрямках (рис. 2, в), тобто розташування мікро- та макрошпінелей (рис. 1, в) співпадають. Це дозволяє припустити, що мікробагатокутники переростають у макроутворення.

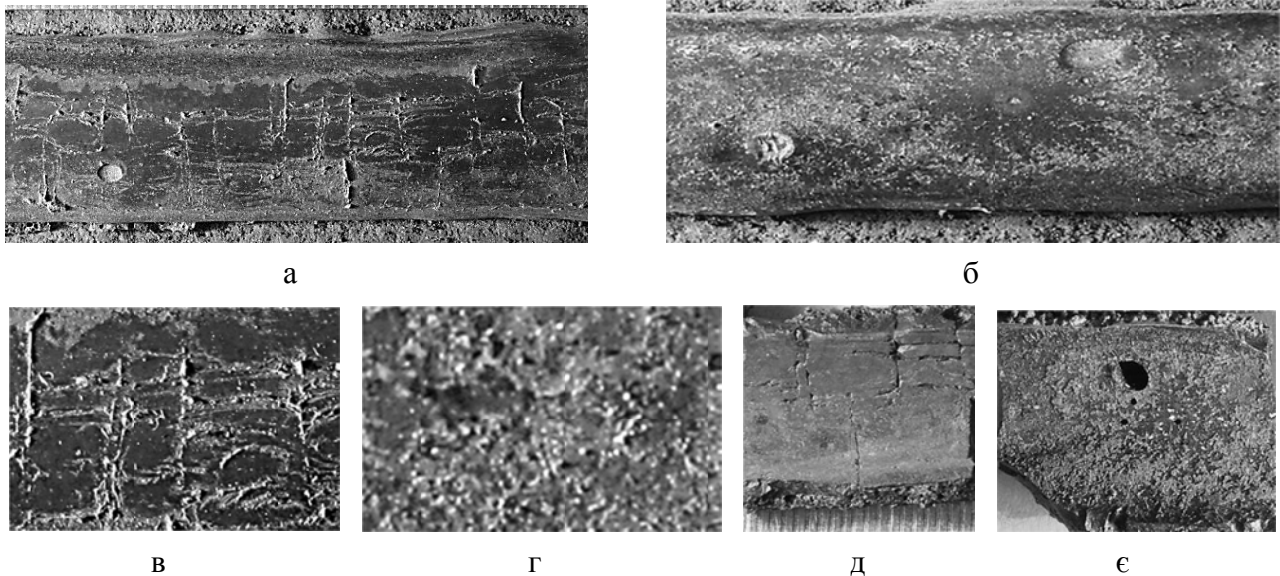


Рис. 1. Зображення фрагментів швів (а, б), збільшених фрагментів поверхні шва ( $\times 10$ ) (в, г) та шлакових корок ( $\times 10$ ) під флюсами ДФК-2 (а, в, д) та ДФК-3 (б, г, е) шлакової системи  $\text{TiO}_2\text{-MnO-SiO}_2\text{-MgO-CaO-FeO-Al}_2\text{O}_3$

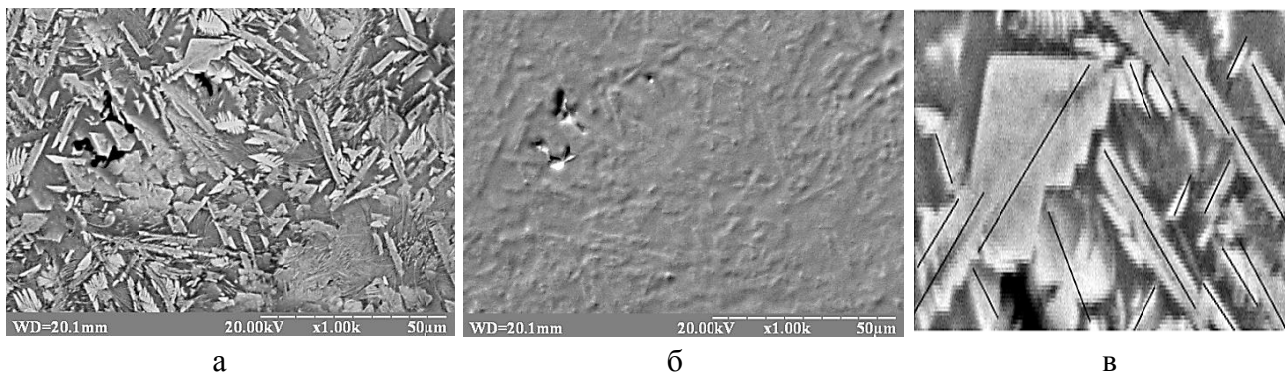


Рис. 2. Мікрозображення поверхні шлаку ( $\times 1000$ ) при різній глибині фокусування (а, б) та орієнтація кристалітів на поверхні шлакового покриття (в)

Проведений на основі РЕМ візуальний та хімічний аналіз шлаку показав, що на основі поверхні шлакової корки локально розташовані мікророз'єднання наступного складу:  $\text{SiO}_2$  (3–4 %),  $\text{TiO}_2$  (65–70 %),  $\text{MnO}$  (19–22 %),  $\text{MgO}$  (0,4–0,9),  $\text{FeO}$  (1–3 %),  $\text{CaO}$  (2–3 %). Відомі особливості будови комплексних з'єднань – шпінелей та отримані данні за хімічним складом мікророз'єднань дозволяють стверджувати, що наявні мікроутворення на поверхні шлаку є шпінелями. Аналіз мікрозображення шлаку отриманого під флюсом ДФК-3 показав значну неоднорідність покриття (рис. 3, а, б).

Кристали, що утворюються при охолодженні шлаку згруповані певними ділянками та характеризуються значною нерівномірністю по висоті (рис. 3, а, б). Візуально спостерігаються ділянки, що складаються з кристалів пірамідальної форми (рис. 3, в) однаково орієнтованих, розміром 4,5–7,5 мкм. Хімічний склад ділянок та їх зовнішній вигляд при макро- і мікровізуальному аналізі показує, що макроз'єднання на поверхні металу шва є результатом переростання мікрошпінелей пірамідальної форми у макрошпінелі, як і у випадку переростання багатокутників для флюсу ДФК-2.

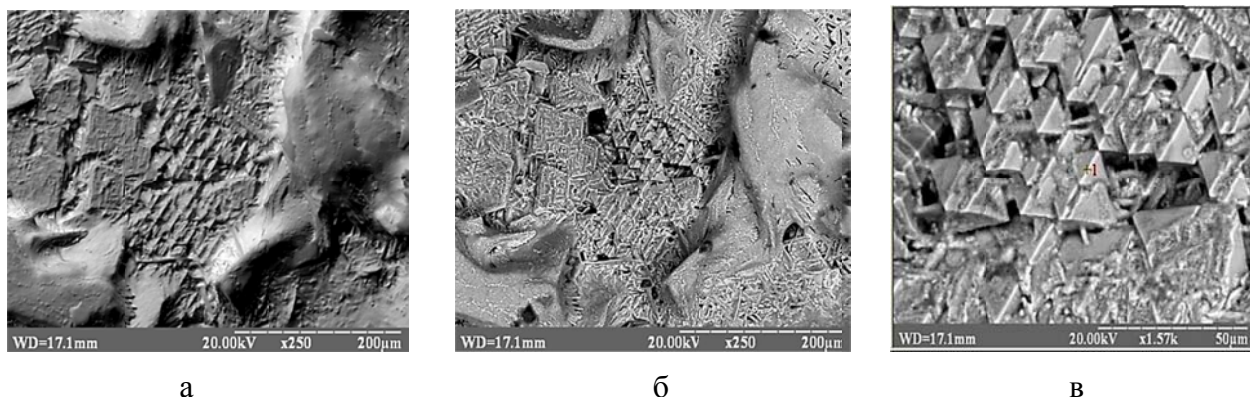


Рис. 3. Мікрображення поверхні шлаку ( $\times 250$ ) при різних глибинах фокусування (а, б) та орієнтація кристалів пірамідальної форми на поверхні шлакового покриття ( $\times 1570$ ) (в)

Данні візуального аналізу мікро- та макрошпінелей і їх хімічний склад дозволяє зробити висновок, що макрошпінелі є продовженням мікрошпінелей, форма яких залежить від співвідношення  $MgO$  і  $TiO_2$  тобто від окисного потенціалу шлаку.

В результаті механізм утворення шпінелей при електродуговому зварюванні під флюсом виглядає наступним чином: на міжфазній границі шлак – метал при формуванні шлакового покриття та наявності шпінелеутворюючих елементів у мікрооб'ємах в результаті хімічних реакцій виникають комплексні з'єднання – шпінелі. Щільне упакування кисню у шпінелях яке відповідає структурі наноміцел, що є складовими шлакових оксидних розплавів, призводить до зрощування мікрошпінелей, які можуть перерости у макроутворення. Основний вплив на ці процеси при наявності шпінелеутворюючих елементів має окисний потенціал шлаку, який визначається складом флюсу.

## ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень показано, що при наявності шпінелеутворюючих елементів на границі шлак – метал відбувається утворення центрів кристалізації, що носять характер шпінелей, які в подальшому переростають у макрошпінелі. Форма та структура цих угруповань визначається окисним потенціалом шлаку.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Резницкий Л. А. Энергии предпочтения катионов и образование твердых растворов шпинелей / Л. А. Резницкий // Известия АН СССР. – 1984. – Т. 20, № 11. – С. 1867–1869. – (Серия «Неорганические металлы»).
2. Сокольский В. Э. Строение многокомпонентных оксидных систем : дис. д-ра хим. наук / Сокольский В. Э. – Киев, 2002. – 351 с.
3. Жданов Л. А. Металлургическое влияние шлаков с повышенным содержанием оксидов титана и магния на металл шва при электродуговой сварке под флюсом (система  $TiO_2-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ ) / Л. А. Жданов // Технологические системы. – 2006. – № 4 (36). – С. 47–56.
4. Стреленко Н. М. Застосування рівноважної термодинаміки при врахуванні вірогідності утворення шпінелей / Н. М. Стреленко, Л. А. Жданов, К. О. Зворикін // Технологические системы. – 2010. – № 2(51). – С. 83–86.
5. Стреленко Н. М. Дослідження особливостей віддільності шлакового покриття в умовах наявності шпінелей за допомогою растрової електронної мікроскопії / Н. М. Стреленко, Л. А. Жданов, К. О. Зворикін // Технологические системы. – 2010. – № 4(53). – С. 73–76.
6. Жданов Л. А. Термодинамічна модель прогнозування утворення шпінелей на міжфазній границі шлак – метал при електродуговому зварюванні та наплавленні / Л. А. Жданов, Н. М. Стреленко // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». – 2011. – № 61, том 2. – С. 123–126. – (Серія «Машинобудування»).