

УДК 621.791

Гринь А. Г., Жариков С. В., Бойко И. А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ШЛАКОВ, ОБРАЗОВАВШИХСЯ ПРИ НАПЛАВКЕ ПОРОШКОВЫМИ ПРОВОЛОКАМИ

Известно, что физико-химические свойства шлаков, образующихся при наплавке самозащитными порошковыми проволоками (СПП), оказывают влияние на надежность защиты расплавленного металла от взаимодействия с воздухом, характер плавления, качество наплавленного металла [1–5].

Авторы [2, 4] исследовали влияние физических свойства шлаков, образующиеся при плавлении порошковых проволок с различными составами наполнителей на служебные свойства этих проволок.

Результаты исследований плотности и поверхностного натяжения шлаков системы $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-FeO-Al}_2\text{O}_3$ и взаимосвязи этих свойств со сварочно-технологическими характеристиками порошковых проволок карбонатно-флюоритового типа освещены в работе [2].

Считается [3], что оптимальное содержание газошлаковых компонентов в составе порошковой проволоки находится в пределах 10–13 %. Для успешной разработки СПП необходим анализ корреляции между технологическими характеристиками процесса ее плавления и физическими свойствами шлаков, зависящих от состава и строения последних.

Цель работы – исследование взаимосвязи химического состава и структуры шлаков с их физическими свойствами.

Исследовали три типа шлаков, образующихся при плавлении СПП с соответствующими наполнителями. В процессе выполнения работы в каждую из систем вводился плавиковый шпат и мрамор, как постоянные составляющие, а также один из минералов: рутил, нефелин или магнезит, представляющие переменную часть. Соотношение между компонентами каждой исследуемой шлаковой основы оптимизировалось для получения высоких сварочно-технологических свойств порошковой проволоки.

Таким образом, исследовались физические свойства и структуры шлаков наиболее часто применяемой шлаковой системе порошковых проволок: а) мрамор – плавиковый шпат – рутил, а также недостаточно изученных систем: б) мрамор – плавиковый шпат – нефелин и в) мрамор – плавиковый шпат – магнезит.

Химическим анализом определен состав шлаков и установлены области варьирования, где содержание CaF_2 изменяется в пределах (36,7–40,1) %, CaO – (22,3–25,5) %, а содержание переменных TiO_2 – (16,3–18,3) %, Al_2O_3 – (2,6–3,9) %, MgO – (2,2 – 3,8) %. Количество газо-шлакообразующих компонентов в шихте наполнителя составляло 13 массовых процентов. Легирующая часть шихты каждого наполнителя рассчитывалась на получение наплавленного металла типа 50X12B4СГФ. Остальную часть шихты наполнителя составлял железный порошок. Коэффициент заполнения проволоки изменялся в пределах 0,32–0,35. Наплавку валиков осуществляли на пластины из низкоуглеродистой стали на режиме $I_{CB} = 230\text{--}240$ А, $U_D = 24\text{--}25$ В, $V_{CB} = 18$ м/ч. После наплавки с поверхности каждого валика отделялось шлаковое покрытие.

Исследование строения шлаков в исходном состоянии и при нагревании проводились на высокотемпературной установке АЛА-ТОО. Нагрев образца осуществлялся на стальной подложке пропусканием тока через нее. Максимальная температура нагрева 1800 К, и давление в рабочей камере $6,6 \times 10^{-4}$ Па. Наблюдение велось через микроскоп при увеличении в 410 раз, что позволяло фиксировать фазовые превращения.

Идентификацию фаз проводили при помощи рентгеновского анализа с использованием камеры Дебая. Дополнительно проводился масс-спектральный анализ шлаков с целью изучения его ионного состава. Методика исследований заключается в нанесении на ленточный

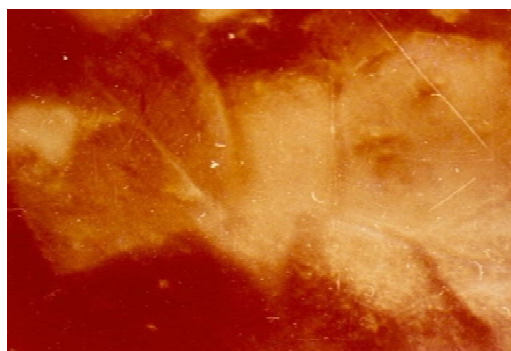
источник ионов порошка шлака, замешанного на спирту, с последующим размещением его в масс-спектрометре. Принцип работы установки основан на разделении различающихся по массе и предварительно ионизированных методом термической эмиссии молекул. Разделение происходит в магнитном поле при наличии высокого вакуума. Методом масс-спектрометрии определяли массу и относительное содержание в анализируемом веществе компонентов, отличающихся по массе.

Таблица 1

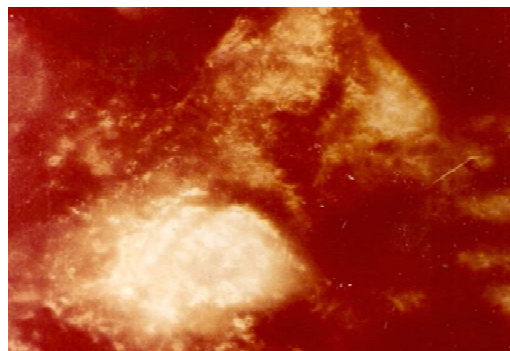
Результаты определения физических свойств и состава шлака

Шлаковая основа	Общие составляющие шлаков	Отличительные составляющие шлаков	Вязкость при 1773 К, нс/м ²	Поверхностное натяжение при 1675 К, МДж/м ²	Температура плавления, К
А	SiO ₂	TiO-TiN, α-TiO ₂ , FeO · TiO ₂ , CaO · TiO ₂ ,	0,314–0,316	323–326	1476–1482
Б	CaF ₂ FeO	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ 2CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ 3Al ₂ O ₃ · SiO ₂	0,07–0,073	332–338	1432–1440
В	FeS 2CaO · SiO ₂	FeO, MgO · Al ₂ O ₃ MgO · FeO · CaO	0,058–0,06	356–360	1408–1412

Проведенными исследованиями установлено наличие химических образований, являющихся общими для всех исследуемых основ порошковых проволок (табл. 1). Типичным представителем этих образований является стекловидная фаза содержащая моноокись кремния (SiO), которая не принимает участие в модификационной перестройке, и двуокись кремния (SiO₂). Стекловидная фаза имеет зеленовато-голубоватый оттенок от растворенных оксидов хрома, но в зависимости от растворения оксидов железа и марганца цвет меняется. В исследуемых шлаках большое количество включений ромбоэдрической формы, которые по диагностическим признакам классифицируются как флюорит. На рис. 1, а видны характерные полисинтетические двойники, располагающиеся параллельно граням кристаллов. Ярко-красные включения в виде строчек содержат в своем составе вюстит (FeO), что подтверждено рентгеновским анализом. В структуре шлаков наблюдаются дендритные образования, которые можно классифицировать как двух-кальциевые силикаты (2CaO · SiO₂) (рис. 1, б). Основная масса двухкальциевого силиката претерпевает превращение в γ-модификацию, что сопровождается увеличением объема.



а



б

Рис. 1. Общие составляющие шлаков:

а – включения флюорита, б – двухкальциевый силикат (2CaO · SiO₂)

Общими составляющими являются также оксиды и сульфиды железа.

В зависимости от вида переменной составляющей и ее количества в составе шлаковой основы, в структуре шлаков появляются свои характерные фазы, отличающие один тип шлака от другого, и характеризующие их физические свойства (рис. 2).

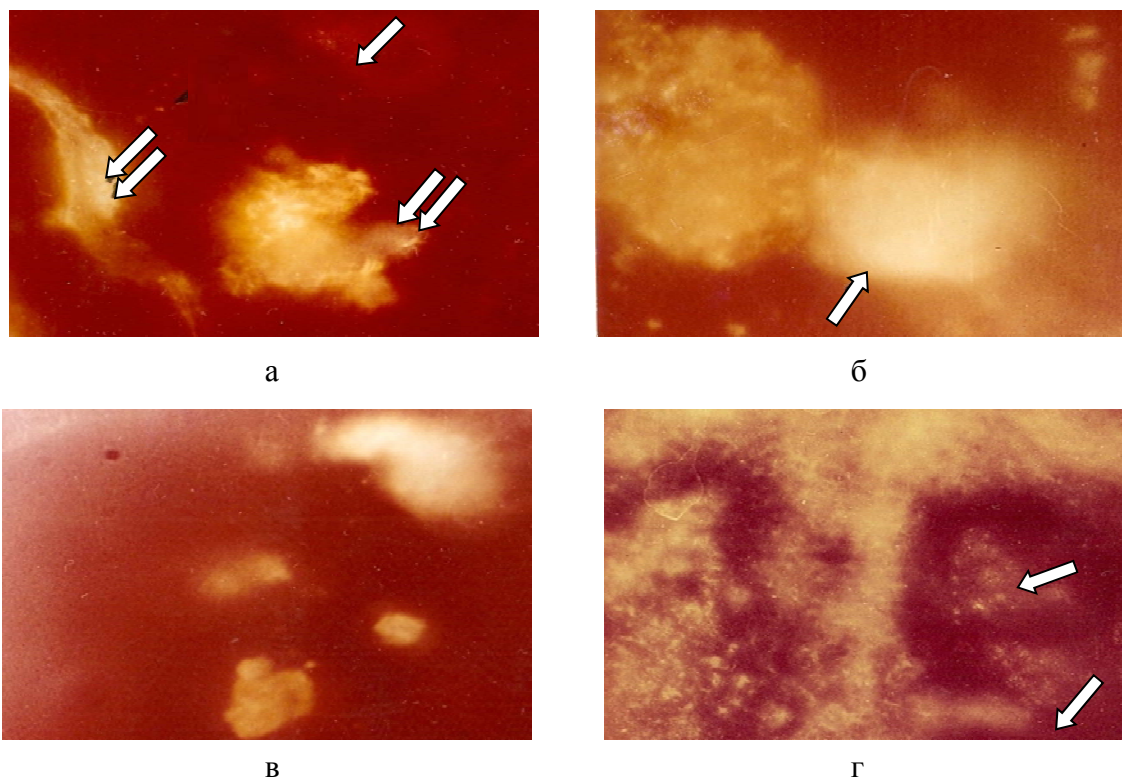


Рис. 2. Отличительные составляющие шлаков:

а – α - TiO_2 с включениями нитридов (две стрелки) и карбидов титана (одна стрелка);
б – ильменит ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$); в – магнезиальная шпинельная ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$); г – образования муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

Структурные составляющие, характерные для шлаков системы А представлена на рис. 2, а. Установлено наличие новых фаз, предопределяющих изменение физических свойств шлаков (табл. 1). Перовскит ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$) отличается яркими окрасками, от золотисто-желтой до темно-красной, в зависимости от примесей хрома различной валентности.

Основная масса рутила (α - TiO_2) образует ряд соединений с оксидами железа, как правило, неправильной формы, цвет рутила золотисто-бурый.

С оксидом железа двуокись титана образует ильменит (рис. 2, б) $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, который способен растворять до 30 % Fe_2O_3 [6].

В структуре шлака Б появляется смесь алюминатов $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ характерные составляющие по форме разнообразны.

Присутствие оксидов алюминия подтверждается величиной температуры плавления шлака, которая соответствует 1432–1440 К. При таких температурах происходит превращение низкотемпературной модификации γ - Al_2O_3 в α - Al_2O_3 [6]. Оксид алюминия входит в состав сложных химических соединений. Согласно данным рентгенографических исследований он образует гексогональный кальций – $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, кристаллы которого выявляются в контакте с другими составляющими шлаков, например, флюоритом. Алюминаты представлены в виде призмочек и угловатых зерен, а в составе многофазных шлаковых глобулей – в срастании со шпинелью и стеклофазой (рис. 2, г). Наиболее устойчивым соединением в данном шлаке является муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Состав шлака В представляет собой смесь магнезиальной шпинели, закиси железа и стекловидной массы, выполняющей роль цементирующей связки (табл. 1). Шпинели приобретают различную окраску за счет изменения содержания в них оксидов легирующих элементов (рис. 2, в).

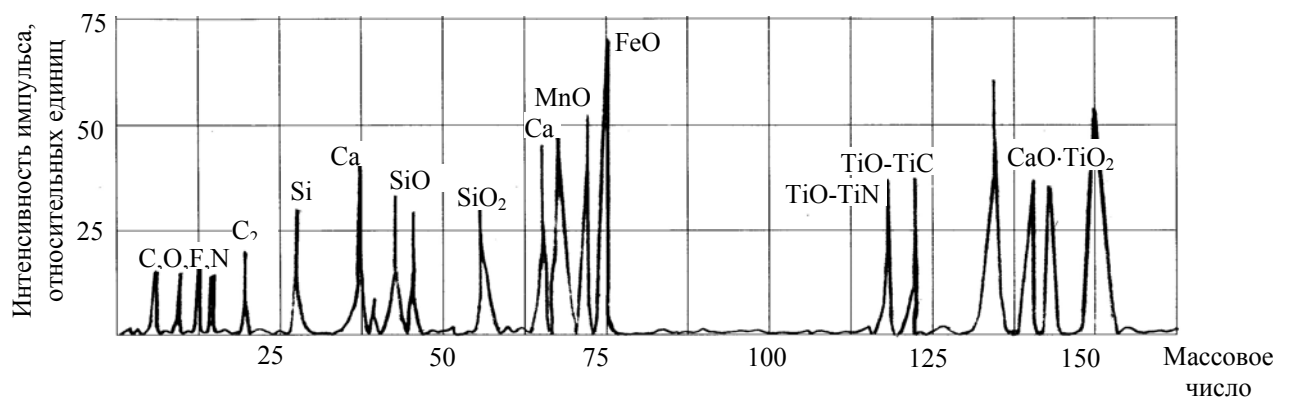
Проведенные исследования показали что, образовавшийся при наплавке порошковыми проволоками шлак представляет собой конгломерат кристаллов отдельных твердых фаз, сцементированных некоторым количеством стеклообразного вещества. Кристаллические образования, являющиеся структурными составляющими наплавочных шлаков по своему составу аналогичны некоторым породообразующим минералам. Часть оксидов, их соединений и сульфидов не распадается на отдельные твердые фазы, а сохраняется в растворенном состоянии, образуя гомогенную стекловидную фазу. Соотношение между стекловидной и кристаллической частями шлака зависит от его химического состава, а также от условий его охлаждения, которые в данном случае выдерживались постоянным.

Известно [6], что вязкость определяется природой и составом расплава, а также его температурой. Исследование шлаков при температуре 1700 К показало, что на величину вязкости обратно влияет количество стеклообразной массы в шлаке. Наличие комплексных образований типа $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, характерных для шлаков А и Б, является причиной укрупнения «единицы» течения шлакового расплава, что способствует повышению его вязкости. Шлак В, имеющий в составе большее количество однородной фазы (стекловидной массы) является коротким. Структура такого шлака мелкодисперсная по причине высокой скорости кристаллизации его расплава. Высокая скорость кристаллизации при охлаждении вызывает рост иголок. Игольчатая структура характерна для коротких шлаков. Наличие более тугоплавких фаз приводит к расширению интервала кристаллизации, т. е. интервал насыщения стекловидной фазы закристаллизовавшимися фазами расширяется. Такие условия кристаллизации способствуют образованию шлаков с крупнозернистой структурой (А и Б). Наличие тугоплавких составляющих в составе шлака способствует образованию сложных фаз. Результаты масс-спектрометрии подтвердили гипотезу об укрупнении «единицы» течения расплава и показали наличие сложных блоков (комплексные соединения) в шлаках А и Б, и преобладание простых элементов в магнезиальных шлаках. Идентифицированные фазы имеют малые массы, на больших массах преобладают фоновые значения импульса.

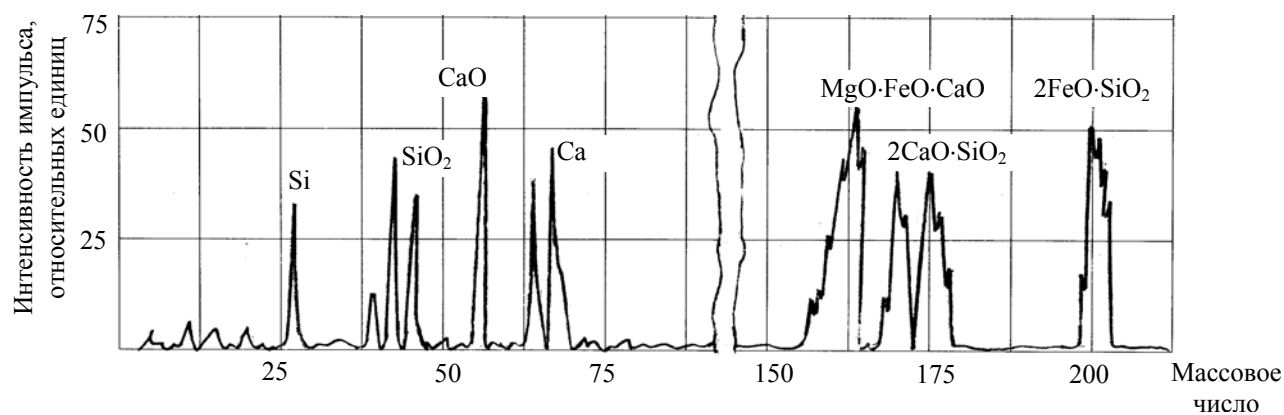
Согласно ионной теории строения шлаков, их плавкость обусловлена прочностью связей в кристаллической решетке между анионами кислорода и катионами элементов состава шлака. Титан содержащие шлаки имеют температуру плавления на (50–70) К выше шлаков содержащих Al_2O_3 и MgO . Увеличение содержания TiO_2 и его соединений в составе шлака повышают температуру плавления. На основании обобщенных данных исследования структуры шлаковых расплавов и температуры плавления этих шлаков установлено, что плавление шлаков происходит в определенном интервале температур. Вначале происходит размягчение шлака, что обусловлено плавлением стеклофазы. Окончание температурного интервала плавления связано с плавлением тугоплавких фаз. Чем меньше в структуре шлака стеклофазы (SiO_2) и больше тугоплавких примесей, тем выше температура плавления шлаков. Кристаллизация таких шлаков начинается раньше, а интервал кристаллизации сдвигается в область более высоких температур, при этом сокращается период твердо-жидкого состояния.

Поверхностное натяжение исследуемых систем увеличивается от 323 МДж/м² для титан содержащих шлаков до 360 МДж/м² в шлаках группы В, где содержание стеклообразной фазы больше в сравнении с другими шлаками.

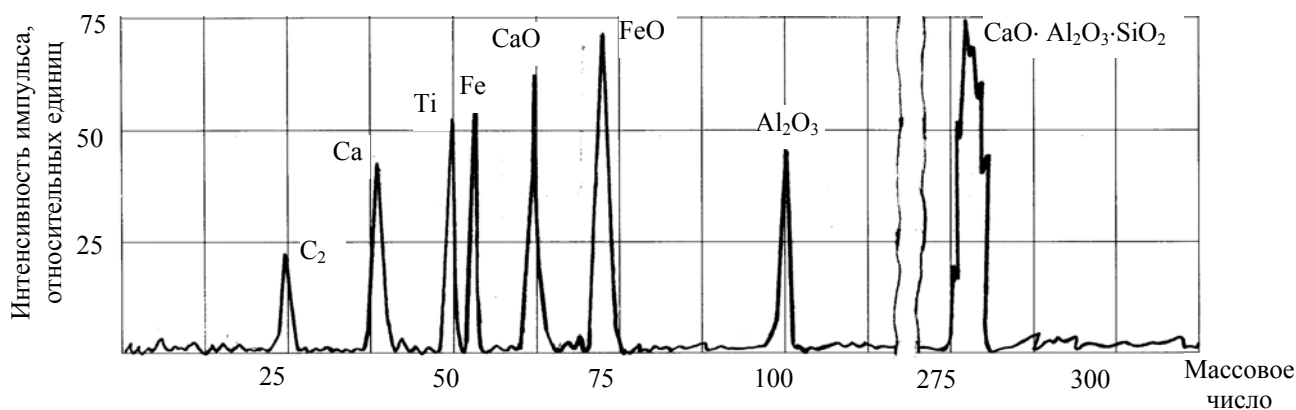
На масс-спектрах показаны интенсивности пиков различных элементов, адекватно отражающих химический состав шлаков, в большей мере это касается простых элементов с малыми массами. На участке диаграмм соответствующих большим массам – в основном фон импульсов, за исключением некоторых фаз (рис. 3).



а



б



в

Рис. 3. Диаграммы масс-спектров исследуемых шлаков:
а – рутил содержащий; б – нефелин содержащий; в – магнезит содержащий

Масс-спектры рутил содержащего шлака показали наличие ионов Fe^+ , O^+ , N^+ , C^+ . Наличие ионов газов в шлаке можно объяснить повышенным сопротивлением таких шлаков прохождению газов через их расплав. Высокая вязкость шлака препятствует удалению газов с поверхности наплавленного металла через слой шлакового расплава. Как результат такого явления – наличие газовых каналов в структуре затвердевшего шлака (рис. 4).

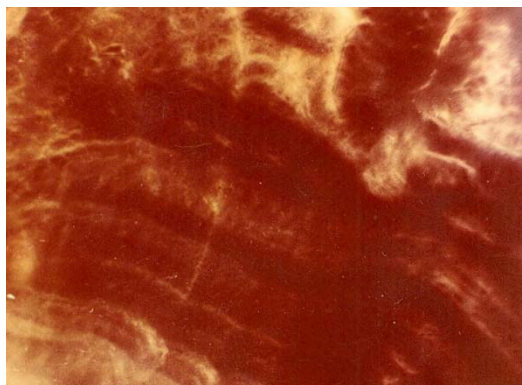


Рис. 4. Газовыводящие каналы в структуре шлака

Наличие больших блоков ($\text{TiO}_2 \cdot \text{FeO}$, $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и др.) свидетельствует о рафинировании наплавленного металла. Число новых фаз связано с неодинаковой интенсивностью и полнотой протекания металлургических процессов.

ВЫВОДЫ

Для всех шлаков характерна структурная неоднородность, общей составляющей всех исследуемых шлаков является стекловидная фаза, оксиды железа, сульфиды железа, а также наличие оксидов легирующих элементов. Различие в шлаковых основах предопределяется появлением шпинелей, сцементированных стекловидной фазой, а так же образованием комплексных соединений.

Участки шлака, проявляющие высокую температуру плавления, после затвердевания имеют крупнозернистую структуру, что связано с замедлением скорости охлаждения, укрупнение фазового состава приводит к повышению вязкости расплава в силу меньшей подвижности таких фаз.

Масс-спектры зафиксировали наличие как простых составляющих шлака (Fe_2O_3 , TiO_2 и др.), так и сложных образований ($\text{TiO} \cdot \text{TiN} \cdot \text{CrO}_3$, $\text{FeWO}_4 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и др.). Тугоплавкие компоненты шлаковых систем способствуют образованию сложных фаз, характеризующихся большими массами. Наличие таких составляющих расширяет интервал затвердевания шлака, вследствие чего изменяется структура шлака и его физические свойства.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татинский В. Д. Влияние вязкости шлаков на сварочно-технологические свойства электродов / В. Д. Татинский и др. // Сварочное производство. – 1980. – № 9. – С. 21–22.
2. Исследование поверхностных свойств шлаков, образующихся при износостойкой наплавке / С. А. Шоно и др. // Автоматическая сварка. – 1976. – № 8. – С. 24–25.
3. Бильк Г. Б. Влияние газошлаковых компонентов самозащитных порошковых проволок на переход легирующих элементов в наплавленный металл / Г. Б. Бильк, В. М. Карпенко, Ю. Д. Дорофеев // Автоматическая сварка. – 1980. – № 8. – С. 60–62.
4. Гринь А. Г. Отделимость шлаковой корки при наплавке самозащитной порошковой проволокой / А. Г. Гринь, В. М. Карпенко, И. А. Бойко // Вісник ДДМА : зб. наук. праць. – Краматорськ : ДДМА, 2009. – № 5. – С. 169–173.
5. Влияние компонентов шлаковой системы порошковых проволок на технологичность процесса наплавки и механические свойства наплавленного металла / В. М. Макиенко, Д. В. Строителей, Е. М. Баранов, И. О. Романов // Сварочное производство. – 2006. – № 10. – С. 7–10.
6. Есин О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов / О. А. Есин, П. В. Гельд. – М. : Металлургия, 1966. – 710 с.
7. Атлас шлаков – М. : Металлургия, 1985. – 200 с.

Статья поступила в редакцию 16.11.2011 г.