

Управление вязкостью расплавов агломерированных сварочных флюсов путем формирования в них тугоплавких дисперсных соединений

И. А. Гончаров, В. И. Галинич, Д. Д. Мищенко,
В. С. Судацова*, А. О. Давиденко**, В. Э. Сокольский**

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, e-mail: sud@ipms.kiev.ua

**Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Проведены рентгенографические исследования строения агломерированного флюса системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ в твердом и расплавленном состояниях. Показано, что при нагреве выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ во флюсе образуется твердая ипсинельная фаза $MgAl_2O_4$, температура плавления которой $2105\text{ }^\circ\text{C}$. Она присутствует в жидком расплаве при температурах выше $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Установлена связь между наличием в расплаве твердой ипсинельной фазы и температурной зависимостью вязкости расплава. Предложен способ управления технологическими и металлургическими свойствами сварочных флюсов путем изменения содержания в жидком шлаковом расплаве тугоплавких твердых соединений, их состава, формы и степени дисперсности.

Ключевые слова: сварка, агломерированный флюс, строение шлаковых расплавов, вязкость, дифракционные исследования, ипсинель.

Оксидно-фторидные шлаки широко применяются в металлургии и при сварке. В целом ряде процессов, например при непрерывной разливке стали, электрошлаковых переплаве (ЭШП) и сварке, где используется так называемый подвижный кристаллизатор, а также при автоматической электродуговой сварке под слоем флюса с повышенной скоростью предъявляются особые требования к вязкости шлака в расплавленном состоянии [1, 2]. При сварке под флюсом для формирования бездефектных швов шлаковая ванна, контактирующая с металлической ванной, должна гасить ее колебания. Для этого шлаки должны обеспечивать плавное повышение вязкости при снижении температуры в достаточно широком диапазоне. При сварке сталей обычной прочности это достигается обычно введением в состав флюса значительного количества оксида кремния, являющегося сеткообразователем структуры шлакового расплава. В последнее время все более широкое применение при сварке находят высокопрочные стали и стали повышенной прочности. Использование высококремнистых флюсов при сварке таких сталей невозможно из-за развития кремневосстановительного процесса и образования силикатных включений, приводящих к снижению механических свойств металла шва. Применительно к процессам ЭШП высоколегированных сталей, содержащих легкоокисляемые элементы (Ti, Al), введение оксида кремния в состав шлака также недопустимо, поскольку такие шлаки характеризуются высокой

© И. А. Гончаров, В. И. Галинич, Д. Д. Мищенко, В. С. Судацова,
А. О. Давиденко, В. Э. Сокольский, 2013

окислительной способностью. Поэтому актуальным является поиск путей управления вязкостью шлаковых расплавов с целью создания новых материалов для сварки и ЭСП.

Теории строения расплавов сварочных шлаков основываются на предположении, что расплав является идеальной ньютоновской жидкостью, то есть гомогенный. Сварочный процесс характеризуется высокими градиентами температур. Исследования температуры сварочной ванны [3] показали, что в низкотемпературной части сварочной ванны, в которой протекают процессы формирования шва, она составляет для низкоуглеродистых и низколегированных сталей 2043 ± 100 К, а для высоколегированных — порядка 1823 ± 100 К [3]. Температура расплавов сварочных флюсов над низкотемпературной зоной сварочной ванны может быть на 100—200 К ниже.

При сварке высокопрочных сталей все более широко применяются агломерированные флюсы. Это объясняется большими возможностями их влияния на сварочную ванну. Агломерированные флюсы в процессе изготовления не плавятся. Гранулы флюса представляют собой однородную смесь прокаленных частиц минеральных сырьевых материалов, объединенных каркасом, образующимся при прокаливании связующего, которым, как правило, является водный раствор силикатов натрия и калия. Температуры плавления компонентов агломерированного флюса часто превышают 2300 К. Анализ диаграмм плавления целого ряда оксидно-фторидных систем показал, что при их затвердевании в расплаве будут образовываться тугоплавкие комплексные соединения с температурой ликвидуса выше 2300 К [4].

В соответствии с кинетической теорией жидкости Я. И. Френкеля, в которой он исходит из сходства жидкостей с твердыми телами, свойства гетерогенных расплавов определяются наличием твердой фазы [5]. Так, для вязкости расплавов с включением относительно небольшого количества мелких твердых частиц сферической формы А. Эйнштейн предложил следующую формулу [6]:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5V), \quad (1)$$

где η_0 — вязкость чистой жидкости фазы, нс/м²; V — относительный объем твердых включений.

В работе [7] авторы определили зависимость вязкости расплава состава $28\text{CaO}—10\text{MgO}—20\text{Al}_2\text{O}_3—42\text{SiO}_2$ при 1646 К от размера и количества вводимых в расплав твердых частиц MgAl_2O_4 . Полученная зависимость вязкости может быть описана уравнением Эйнштейна—Роско [8]

$$\eta = \eta_0 (1 - af)^{-n}, \quad (2)$$

где f — относительный объем твердых включений в расплаве. Значения коэффициентов a и n зависят от размера твердых частиц.

Исследование расплавов системы $\text{CaO}—\text{SiO}_2—\text{MgO}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{CaF}_2$, проведенное в работе [9], показало, что введение CaF_2 в оксидный расплав позволяет снизить температуру солидуса расплава, уменьшить размер твердофазной составляющей в жидком шлаковом расплаве.

Таким образом, вводя извне или формируя в жидком расплаве тугоплавкие твердые частицы, можно управлять такими его свойствами, как температуры солидуса и ликвидуса, вязкость, электропроводность, термодинамическая активность компонентов, межфазное натяжение на

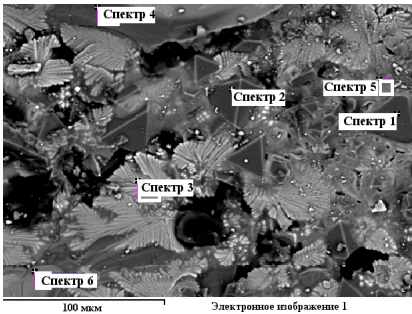
границе раздела шлак—металл. При этом вязкостью расплава можно управлять, изменяя диапазон температур ликвидуса и солидуса данной твердой фазы, ее долю в расплаве, размер этих твердых частиц и характер их распределения в расплаве. В результате возникает возможность создания флюсов с прогнозируемыми технологическими и металлургическими характеристиками для сварки и ЭШП.

Нами проведены исследования агломерированных флюсов шлаковой системы $MgO—Al_2O_3—SiO_2—CaF_2$. Известно, что в процессе изготовления агломерированных флюсов сначала проводят обработку сырьевых материалов при температурах до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, а затем для удаления влаги, входящей в состав связующего, гранулы флюса прокаливают при температурах выше $600\text{ }^\circ\text{C}$. Рентгенофазовые исследования строения флюсов в твердом и расплавленном состояниях показали, что агломерированный флюс расплавляется частично и состоит из расплавленной матрицы, внутри которой находятся включения тугоплавких фаз, слабо растворимые в шлаковом расплаве. Практически нерастворимыми являются кристаллы шпинели ($MgAl_2O_4$). В табл. 1 приведены данные локального рентгеноспектрального анализа переплавленного агломерированного флюса. Шпинель при этом специально не добавляется в агломерированный флюс, а образуется при его нагреве, если в состав входят более 25% (мол.) Al_2O_3 и 20% (мол.) MgO . Шпинель начинает образовываться уже при $800\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1).

Температура плавления $MgAl_2O_4$ составляет $2105\text{ }^\circ\text{C}$. По данным рентгенографических исследований, твердая фаза $MgAl_2O_4$ находится в расплаве при температурах выше $1500\text{ }^\circ\text{C}$, то есть при температурах существования сварочной ванны. Проведенные исследования показали, что после переплава флюса в процессе сварки и превращения его в шлаковую корку шпинельная фаза остается.

Таким образом, присутствие шпинели — экспериментальный факт и необходимо определить, как ее присутствие в расплаве влияет на сварочный процесс. Наличие твердой фазы в шлаковом расплаве будет снижать термодинамическую активность некоторых компонентов флюса и, следовательно, влиять на его металлургические свойства. Это подтверждается нашими исследованиями [10], которыми установлено, что увеличение содержания MgO в шлаковом расплаве системы $MgO—Al_2O_3—SiO_2—CaF_2$ вызывает снижение активности оксида кремния. Это объясняется образованием тугоплавких и термодинамически стабильных силикатов и

Т а б л и ц а 1. Данные рентгеноспектрального анализа переплавленного флюса



Спектр	Содержание, % (ат.)						Итого
	O	F	Mg	Al	Si	Ca	
1	66,8	—	13,2	19,8	0,1	0,1	100,0 $MgAl_2O_4$
2	73,5	—	10,7	15,6	0,1	0,1	100,0 $MgAl_2O_4$
3	24,1	51,7	1,5	1,5	3,7	17,5	100,0 CaF_2
4	65,6	1,3	21,7	0,0	11,0	0,3	100,0 Mg_2SiO_4

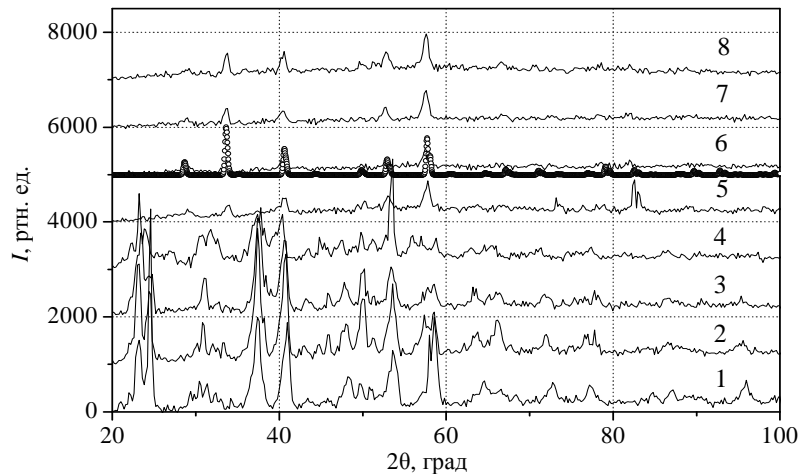


Рис. 1. Дифрактограммы флюса (MoK_{α} -излучение) при комнатной температуре (1), 600 (2), 800 (3), 1000 (4), 1200 (5), 1300 (6), 1400 (7) и 1500 °C (8). На рентгенограмму при 1300 °C наложена (точки) рентгенограмма чистой шпинели. Диффузный фон полностью удален.

алюминатов магния. При этом будет ограничиваться кремневосстановительный процесс и формирование силикатных неметаллических включений в металле шва, что в целом позволит повысить свойства сварных соединений из высокопрочных низколегированных сталей.

Присутствие твердой фазы $MgAl_2O_4$ в жидком шлаковом расплаве при температурах порядка 1100—2000 °C будет существенно влиять на вязкость расплава, о чем уже упоминалось в начале данной работы. Поскольку для обеспечения требуемых технологических свойств сварочного флюса температурная зависимость вязкости является наиболее важным критерием, было изготовлено несколько модельных агломерированных сварочных флюсов исследуемой системы. Расчетные составы флюсов приведены в табл. 2, а результаты измерений вязкости — на рис. 2.

Установлено, что интенсивность отражения кристаллической шпинели уменьшается от образца к образцу в последовательности 3 → 15 → 4 → 12, что коррелирует с уменьшением суммы шпинельных компонентов $MgO + Al_2O_3$ (табл. 2). По нашему мнению, сумма шпинельных компонентов может служить в первом приближении для количественной оценки шпинели, пока не найден другой критерий, который мог бы коррелировать с

Т а б л и ц а 2. Расчетный состав (% (мас.)) модельных сварочных флюсов

Номер флюса	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaF ₂	MgO + Al ₂ O ₃
3	40	30	15	15	70
4	30	25	20	25	55
6	40	0	35	25	—
12	40	10	40	10	50
15	40	25	10	25	65
20	35	0	40	25	—

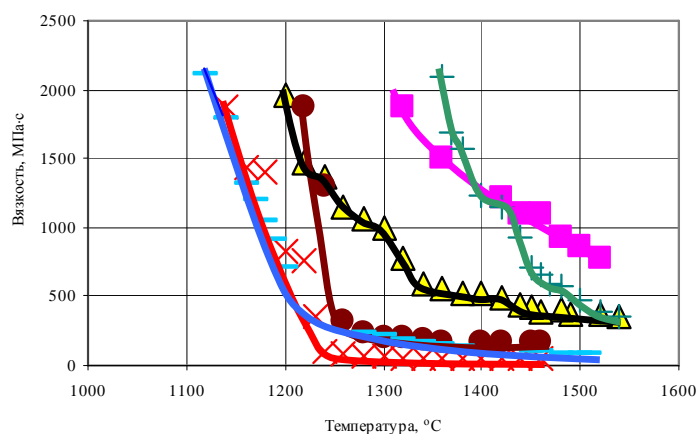


Рис. 2. Температурная зависимость вязкости модельных флюсов системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{—CaF}_2$: ■ — 3; Δ — 4; \times — 6; ● — 12; + — 15; — — 20. Нумерацию и составы флюсов см. в табл. 2.

количеством кристаллической шпинели в образце. В образцах 6 и 20 шпинель не обнаружена из-за отсутствия Al_2O_3 , а в образце 12 ее очень мало из-за незначительного содержания Al_2O_3 .

Установлено, что флюсы (№ 6, 12, 20) с содержанием оксидов магния и кремния 35—40% (мас.) и оксида алюминия до 10% характеризуются скачкообразным изменением вязкости в диапазоне температур 1150—1250 °С. Это так называемые короткие флюсы. Флюсы № 3 и 15 с содержанием оксида магния 40% и оксида алюминия 25—30% отличаются высокой вязкостью во всем диапазоне исследованных температур. Отсутствие пологого участка на кривой вязкости указывает на неполное расплавление этих шлаков и присутствие в расплаве достаточно большого количества твердых частичек, которые можно было наблюдать в ходе эксперимента. Вероятнее всего, этой фазой является MgAl_2O_4 . Исследованный нами в ходе данной работы флюс № 4 имеет несколько меньшее содержание оксида магния (30%), а количество оксида алюминия в нем составляет 25%. Для этого флюса характерно довольно плавное изменение вязкости во всем температурном диапазоне. При этом на кривой наблюдаются "ступеньки", которые можно объяснить кристаллизацией из расплава дополнительных порций твердой фазы MgAl_2O_4 . По характеру температурной зависимости вязкости флюс № 4 близок к марганцевосиликатному флюсу АН-60. Сварочно-технологическое испытание флюсов, приведенных в табл. 2, показало, что флюс № 4 имеет наилучшие показатели. Таким образом, именно присутствие в шлаковом расплаве твердой фазы, по нашему мнению, определяет характер температурной зависимости вязкости. Очевидно, формируя в жидком шлаковом расплаве тугоплавкие соединения, находящиеся в твердой фазе, можно добиться оптимальной для процесса сварки вязкости во всем температурном диапазоне. Представляется возможность управлять не только содержанием твердых соединений в жидком шлаковом расплаве, но и их формой, степенью дисперсности. Этого можно достичь за счет изменения как состава флюса, так и технологии его изготовления. Например, можно проводить совместное прокаливание компонентов

шихты с целью инициации протекания твердофазных реакций. Все это открывает широкие возможности для создания сварочных флюсов с прогнозируемыми технологическими и металлургическими свойствами.

Выводы

Проведены рентгенографические исследования строения агломерированного флюса системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CaF}_2$ в твердом и расплавленном состояниях. Установлено, что при нагреве выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ во флюсе образуется твердая шпинельная фаза MgAl_2O_4 , температура плавления которой $2105\text{ }^\circ\text{C}$. Она присутствует в жидком расплаве при температурах выше $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Полного плавления флюса изученного состава в области температур до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ не происходит. Указанная фаза образуется в шлаковой корке после переплава флюса в процессе сварки.

Наличие твердой фазы MgAl_2O_4 в шлаковом расплаве системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CaF}_2$ определяет его физико-химические свойства, в частности плавный характер изменения вязкости в области температур $1180\text{—}1540\text{ }^\circ\text{C}$.

Предложен способ управления технологическими и металлургическими свойствами сварочных флюсов путем изменения содержания в жидком шлаковом расплаве тугоплавких твердых соединений, их состава, формы и дисперсности.

1. Подгаецкий В. В. Сварочные шлаки / В. В. Подгаецкий, В. Г. Кузьменко. — К. : Наук. думка, 1988. — 256 с.
2. Зайцев А. И. Физическая химия металлургических шлаков / А. И. Зайцев, Б. М. Могутнов, Е. Х. Шахпазов. — М. : Интерконтакт Наука, 2008. — 352 с.
3. Походня И. К. О температуре сварочной ванны / И. К. Походня, И. И. Фруммин // Автоматическая сварка. — 1955. — № 5. — С. 14—24.
4. Атлас шлаков: (Справ. изд.) / Пер. с нем. — М. : Металлургия, 1985. — 208 с.
5. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. — Л. : Наука, 1975. — 487 с.
6. Einstein A. // Ann. Phys. — 1906. — **19** (4). — P. 289—306.
7. Wright S. Viscosity of a $\text{CaO—MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ melt containing spinel particles at 1646 K / [S. Wright, L. Zhang, S. Sun, and S. Jahanshahi] // Metallurgical and Materials Transactions B. — 2000. — **31B**. — P. 97—104.
8. Roscoe R. // Br. J. Appl. Phys. — 1952. — **3**. — P. 267—269.
9. Park J. H. Solidification structure of $\text{CaO—SiO}_2\text{—MgO—Al}_2\text{O}_3$ (CaF_2) systems and computational phase equilibria: Crystallization of MgAl_2O_4 spinel // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. — 2007. — **31**. — P. 428—437.
10. Гончаров И. А. Прогнозирование термодинамических свойств расплавов системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CaF}_2$ / [И. А. Гончаров, В. И. Галинич, Д. Д. Мищенко и др.] // Автоматическая сварка. — 2011. — № 10. — С. 3—6.

Керування в'язкістю розплавів агломерованих зварювальних флюсів шляхом формування в них тугоплавких дисперсних з'єднань

І. О. Гончаров, В. І. Галинич, Д. Д. Міщенко, В. С. Судавацова,
О. О. Давиденко, В. Е. Сокольский

Проведено рентгенографічні дослідження будови агломерованого флюсу системи $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—CaF}_2$ в твердому та розплавленому станах. Показано, що при нагріванні вище $800\text{ }^\circ\text{C}$ у флюсі утворюється тверда шпинельна фаза MgAl_2O_4 , температура плавлення якої $2105\text{ }^\circ\text{C}$. Вона присутня в рідкому розплаві при

температурах вище 1200 °С. Встановлено зв'язок між присутністю в розплаві твердої шпінельної фази та температурною залежністю розплаву. Запропоновано спосіб керування технологічними і металургійними властивостями зварювальних флюсів шляхом зміни вмісту в рідкому шлаковому розплаві тугоплавких твердих сполук, їх форми, складу та ступеня дисперсності.

Ключові слова: зварювання, агломерований флюс, будова шлакових розплавів, в'язкість, дифракційні дослідження, шпінель.

Controller of viscosity melts agglomerated welding flux by based formation refractory of compounds

I. O. Goncharov, V. I. Galinich, D. D. Mishenko, V. S. Sudavtsova,
O. O. Davidenko, V. E. Sokolsky

The study of structure of MgO—Al₂O₃—SiO₂—CaF₂ slag system agglomerated flux in solid and molten state was made by X-ray and electron-optical methods. It was defined that at flux heating to temperatures higher of 800 °C the solid spinel phase of Mg Al₂O₄ was created. The temperature of melting of Mg Al₂O₄ is 2105 °C. It presents in liquid melts at temperatures higher 1200 °C. There was determined connection between a presence of solid spinel phase in slag melt and temperature's dependence of viscosity. The method of controlling of technological and metallurgical properties of welding fluxes by the changing in liquid slag melts of maintenance of solid chemical compounds, their composition, form and degree of dispersion.

Keywords: weld, agglomerated flux, structure of slag melts, viscosity, X-ray investigation, spinel.