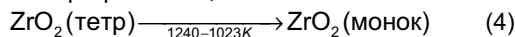


сно малий проміжок часу, малоімовірна. Це перешкоджає утворенню кубічного діоксиду цирконію і, відповідно, плавленню  $ZrO_2$ . Можливо, діоксид цирконію при цьому значно перегрівається, але



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  $1240-1023$  К 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

шлакових систем металургійного профілю, але практично повна відсутність структурних даних, суттєво стримувала розвиток теоретичних підходів, котрі могли б узагальнити та систематизувати наявний матеріал. Завдяки зусиллям проф. В.В. Підгаєцького, який на той час керував відділом зварювальних матеріалів, значна частина фінансових потоків, які проходили через відділ, була спрямована на наукові дослідження. Проведений проф. В.В. Підгаєцьким моніторинг показав, що найбільш придатною установою для дослідження структури рідких шлакових систем, на той час, була кафедра фізичної хімії Київського університету ім. Т.Г. Шевченка. Кафедра, якою керував проф. Г.І. Баталін, мала кваліфікований персонал та деяке обладнання в галузі термодинамічних досліджень, функціонувала лабораторія по рентгенографічному дослідженню структури металічних розплавів. Як передбачалось, роботи по дослідженню шлакових розплавів трудомісткі, енергоємні, потребують додаткового обладнання та матеріалів, через що дослідження проводилися в рамках госпдоговірної тематики на протязі майже двадцяти років з 1975 по 1994 рр. Результати цих досліджень стали основою для однієї кандидатської та двох докторських дисертацій.

Перша робота в цьому напрямку стосувалася дослідження структури аморфного кремнезему в інтервалі температур 298-1773 К. Необхідність такого дослідження була пов'язана з відпрацюванням методики, порівнянням отриманих експериментальних даних з літературними, розробкою необхідного комплексу програм для обробки кривих інтенсивності (KI) розсіяного зразком рентгеновського випромінювання, розрахунку кривих структурного фактора (СФ) та радіального розподілу атомів (КРПА). Встановлено, що до 1273 К помітних структурних перетворень в аморфному кремнеземі не відбувається, а при більш високих температурах спостерігається зменшення середнього значення кута в зв'язках Si-O-Si між сусідніми, з'єднаними між собою вершинами, кремнійкисневими тетраедрами  $\text{SiO}_4^{4-}$ , параметри яких практично не змінюються в усьому температурному інтервалі. Дослідження силікатних стеклок з невеликими добавками  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$  дало можливість встановити структурну функцію титану та цирконію в матриці аморфного кремнезему. Згідно отриманих даних, катіони  $\text{Ti}^{+4}$  та  $\text{Zr}^{+4}$  не заміщують кремній в кремній-кисневій сітці, а утворюють власні мікробласти, в яких координація титану по кисню дорівнює 6, а цирконію дещо більше.

Подальші роботи були пов'язані з дослідженням розплавів і стеклок бінарних силікатних систем  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-SiO}_2$ ,  $\text{MnO-SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ , котрі розглядалися, як основа кремнеземистих зварювальних флюсів нового покоління. При інтерпретації експериментальних даних використовувалися такі фундаментальні фізико-хімічні величини, як іонні радіуси, числові значення яких бралися згідно Шеннона та Прюїта. Запропонована авторами система відображає залежність іонних радіусів від координаційного числа, спінового стану іонів 3d – перехідних металів, тощо. Використання цієї системи іонних радіусів дало можливість розширити систематику діаграм стану бінарних силікатних систем типу  $\text{MeO-SiO}_2$  запропоновану Е. Герліхом, доповнивши її бінарними системами з оксидами 3d-перехідних металів [6]. Перший максимум KI для розплавів системи  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  має складну форму, котра змінюється з вмістом  $\text{Na}_2\text{O}$  Місцеположення першого максимуму KI для стеклок зміщені відносно розплавів в напрямку більших значень вектора дифракції S ( $S = 4 \pi \sin\theta/\lambda$ ). Для інтерпретації отриманих результатів була застосована методика "розмиття" дебаєвських відбиттів певних кристалічних фаз [6]. Встановлено, що форма першого

максимуму для стеклок та розплавів в області від кремнезему до  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  описується внесками від кремнезему та  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ , а із збільшенням вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  – внесками від  $\text{Na}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ . На основі дифракційних досліджень наступні припущення щодо структури розплавів системи  $\text{CaO-SiO}_2$ . При плавленні відбувається розклад складних кристалів з утворенням більш простої системи ближнього оточення, де одночасно існують орто- і тріортогрупи з тетраедрів  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Координація кальцію по кисню може бути 6 або 8, причому кількість восьми – координованого кальцію збільшується з зростанням концентрації  $\text{CaO}$ . Дослідження розплавів системи  $\text{MgO-SiO}_2$  показало, що в області складів поблизу  $\text{MgSiO}_3$  в розплавах співіснують мікрогруповання типу  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  та кремнезему. Досліджені розплави системи  $\text{MnO-SiO}_2$  з вмістом 71.2; 66.7; 57.7 та 50.0 мол. %  $\text{MnO}$ , яким на діаграмі стану відповідає евтектика  $\text{MnO}+\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ ; ортосиліцид  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ ; евтектика  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4+\text{MnSiO}_3$  та евтектика  $\text{MnSiO}_3+\text{SiO}_2$ . Детальний аналіз KI і КРПА засвідчив, що в розплавах, співіснують мікрогруповання типу  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  та одного із компонентів розплаву –  $\text{SiO}_2$  або  $\text{MnO}$ . В розплавах зафіксовано існування двох значень відстані Mn-O – 0.200 та 0.220 нм, що пояснюється залежністю іонного радіусу мангану від його спінового стану [6]. Якщо поле, що утворене атомами-сусідами слабке, то спіни d-електронів паралельні і вони не компенсують один одного, утворюючи високоспіновий, парамагнітний стан. В сильному полі, спіни компенсуються за рахунок попарного антипаралельного розташування (низько спіновий стан), що приводить до більш компактного "пакування" d-електронів, внаслідок чого іонний радіус  $\text{Mn}^{2+}$  зменшується. Частка відстаней із значенням 0.200 нм досягає максимальної величини для розплаву складу  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  з помітним зниженням для всіх інших розплавів.

Досліджені шлакові розплави, пов'язані з потрійними силікатними системами, сформованими на основі досліджених подвійних силікатних систем. Основою таких систем є система  $\text{MnO-SiO}_2$ , компоненти якої ( $\text{MnO}$  і  $\text{SiO}_2$ ) частково замінювали на  $\text{TiO}_2$  (5, 10 та 15 мол. %), або  $\text{ZrO}_2$  (5 та 10 мол. %). Оскільки діаграм стану таких систем не існувало, то розплави перегрівали на 50 – 200 К вище температури візуального плавлення. Тобто, температура дослідів визначалась відсутністю кристалічних піків на рентгенограмі. Для інтерпретації експериментальних даних використовувалися результати дослідження базової системи  $\text{MnO-SiO}_2$  та окремо проведеного дослідження структури розплавів системи  $\text{MnO-TiO}_2$  з вмістом 30, 35, 49, 52 та 67 мол. %  $\text{TiO}_2$ . Для всіх розплавів (окрім зразка з вмістом 67 мол. %  $\text{TiO}_2$ ), перший максимум KI гострий та високий, що свідчить про високий ступінь впорядкування структурних одиниць розплавів. Навпаки, перший максимум KI розплаву з вмістом 67 мол. %  $\text{TiO}_2$  – низький та асиметричний, що характерно для структурно мікронеоднорідних систем. Перший координаційний максимум КРПА має складну форму. З боку малих R спостерігається наплив при 0.190 нм, а головний максимум знаходиться в районі 0.220 нм. При вмісті ~50 мол. %  $\text{TiO}_2$  перший максимум локалізується при  $0.197\pm 0.005$  нм. Розрахунок координаційних чисел проведено таким чином, що внесок в площу першого максимуму дають координації Mn-O і Ti-O. При цьому брали до уваги, що координаційні поліедри для титану та мангану однакові, тобто  $Z_{\text{Mn(O)}} = Z_{\text{Ti(O)}}$ . Аналіз структурних факторів та КРПА привів дозволити зробити наступні висновки: 1) розплави, склади яких близькі до  $\text{MnTiO}_3$  складаються з координаційних поліедрів, які близькі за формою та розмірами; навколо

атомів металу розташовуються приблизно 6 атомів кисню; 2) розплави, які близькі до  $Mn_2TiO_4$  складаються з поліедрів різного типу, хоча  $Z_{Me(O)} \sim 6$ , про що свідчить наявність побічного максимуму з боку малих значень  $R$ , що може бути обумовлено присутністю іонів мангану з валентністю більше двох та низько валентних іонів титану. Подібне відмічено в кристалічних структурах типу шпінелі, до яких відноситься  $Mn_2TiO_4$ ; 3) розплави складу  $Mn_2TiO_4$  і  $MnTiO_3$  структурно однорідні; збільшення вмісту  $TiO_2$  відносно стехіометричного складу  $MnTiO_3$  приводить мікронеоднорідної структури, основу якої складають мікрогрупування типу  $MnTiO_3$  та  $TiO_2$ . Особливістю експериментальних КІ потрійних розплавів  $MnO-TiO_2-SiO_2$  є те, що при заміщенні  $SiO_2$  на  $TiO_2$  спостерігається ріст інтенсивності першого максимуму, який за формою та положенням близький до відповідних параметрів розплаву складу  $MnTiO_3$ . Для розплавів де концентрація  $SiO_2$  становить 50 мол. %, форма і висота першого максимуму близькі до розплаву складу  $MnSiO_3$ . Ці данні свідчать про мікронеоднорідну структуру розплавів  $MnO-TiO_2-SiO_2$ , структурними одиницями якої є продукти розкладу  $MnSiO_3$ , а саме  $Mn_2SiO_4$  та  $SiO_2$ . Для інтерпретації отриманих результатів був проведений модельний опис кривих структурного фактору на базі мікро угруповань що співіснують в розплаві [6]. Отримані наступні результати – для складів, що містять 50 мол. %  $MnO$  експериментальний СФ задовільно описується моделлю, згідно якої в розплавах знаходяться мікро угруповання типу твердого розчину  $MnSiO_3$  в  $MnTiO_3$  (до 50 мол. %) та продукти розкладу  $MnSiO_3 - Mn_2SiO_4$  та  $SiO_2$ . Для розплавів системи  $MnO-ZrO_2-SiO_2$  інтерпретація експериментальних КІ була суттєво ускладнена через появу сильного флуоресцентного випромінювання, джерелом якого були атоми цирконію при використанні  $MoK\alpha$  – випромінювання. Для врахування цього ефекту була використана методика Я.І. Стеціва, яка ефективно зарекомендувала себе в електронографії аморфних плівок, що дало можливість

провести коректну інтерпретацію результатів дослідження систем з діоксидом цирконію [6].

Подальші дослідження пов'язані з розплавленими зварювальними флюсами виробництва Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона. На рис.1а показані структурні фактори розплавленого флюсу АН-67А, а на рис. 1б – розраховані КРРА при різних температурах. Загалом було досліджено 16 зварювальних флюсів в широкому температурному інтервалі.

Як видно з рис. 1, із зміною температури змінюється форма СФ та КРРА, що свідчить про зміну валентно-структурного стану катіонів і аніонів та, відповідно, властивостей флюсів. Нами була розроблена методика розрахунку важливої характеристики зварювальних флюсів – основності та її температурної залежності, що в значній мірі визначає властивості флюсу. Поняття основності було введено при вивченні реакцій, що відбуваються між металом і шлаком для визначення можливості дисоціації оксидних компонентів на катіони та аніони. Оксиди, що легко дисоціюють, названі "основними", а ті, що дисоціюють слабо – "кислотними". Оксиди, що не мають явно вираженої кислотної або основної природи одержали назву "амфотерні" [4; 7].

Індекс основності – кількісна характеристика основності шлакової оксидної системи, який використовується як значення, що корелює з хімічною дією системи. Різні методи визначення індексу основності групуються навколо теорій будови розплавлених шлаків: молекулярної, іонної і теорії основності Люїса. Оскільки сульфідна, фосфатна, карбонатна і водяна ємності шлаків (спроможність шлаку поглинати ті або інші компоненти в розчині) корелюють з основністю, вони, у достатній мірі, також можуть бути мірою основності шлаків [7]. Оксиди в шлаках, відповідно до молекулярної теорії, визначаються як фіксовані молекулярні основні або кислотні кисневмісні компоненти. Прийнятна форма визначення індексу основності (В) по цій теорії – відношення вмісту основних оксидів до вмісту кислотних, що, в рамках молекулярної теорії, задається рівнянням:

$$B = \frac{CaO + MgO + BaO + SrO + K_2O + Na_2O + CaF_2 + 0,5(MnO + FeO)}{SiO_2 + 0,5(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (1)$$

В рівн. (1) лужні і лужноземельні метали (в мас. %) вважаються основними. Віднесення до основного типу фториду кальцію  $CaF_2$ , мабуть, обумовлено зменшенням активності  $SiO_2$  в зварювальних процесах. Індекс основності у формі рівн. (1) рекомендований Міжнародним інститутом зварювання (МІЗ) для оцінки основності зварювальних флюсів. Іонна теорія взаємодії шлаку і

металу в сталеливарних системах відображена в роботах [2; 9]. Використовуються різні варіанти цієї теорії – модель поліаніонів, айсбергів і особливо теорія полімерної будови шлаків [1; 3]. Флорберг і Капур використовували цю концепцію, щоб одержати індекс основності аналогічний шкалі рН у водних розчинах [11].

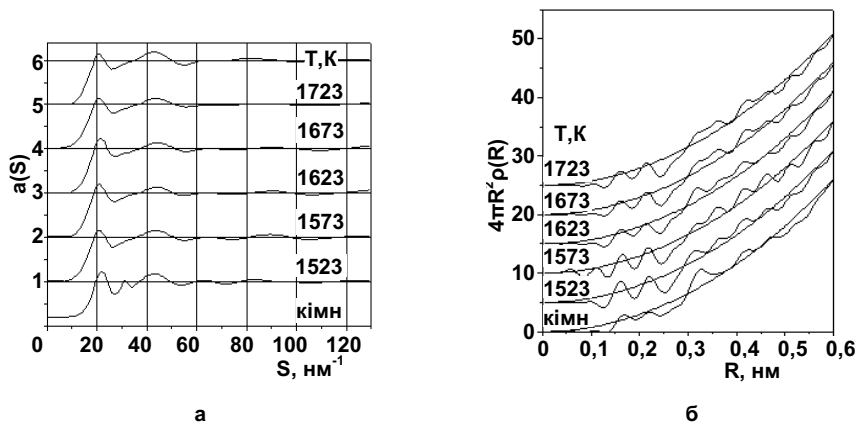


Рис. 1. СФ (а) та КРРА (б) розплавленого зварювального флюсу АН-67а

Зв'язок ємності з основністю шлаку відображено в [5]. Сильна кореляція між деякими фундаментальними

характеристиками катіону, наприклад, між іонним радіусом та вільною енергією утворення силікатів привела

до створення шкали відносної основності оксидів [10]. На цій базі зроблена спроба кількісно виміряти величину основності двох активних шлаків відносно трьох оксидів, які використовуються як вогнестійкі матеріали. Оптична основність впроваджена Дафі та Інграмом [8], які запропонували розділити катіони на поляризовані, типу  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  і неполяризовані, типу  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$ . Поляризований катіон відтягує негативний заряд з аніону кисню, що приводить до утворення ковалентного зв'язку. Частка ковалентності зв'язку залежить від спорідненості поляризованого катіону до негативного заряду, що визначається його електронегативністю. Ступінь, з яким аніон кисню передає негативний заряд катіону, визначає "стан" іону кисню. Кількісна міра донорної потужності аніонів кисню визначена в [11], як основність оксидної системи. В якості індикатора оксидних розплавів або стекел вибирається пробний (еталонний) іон. Введення невеликої кількості (слідів) металу, що використовуються в якості пробного ( $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) і які мають електронну структуру  $d^{10}s^2$  приводить до ефекту червоного зсуву в ультрафіолетовій області за рахунок переходу  $1s^0 - 3p^1$ . Чим більша ступінь червоного зсуву в області переходу  $1s^0 - 3p^1$  порівнянні з вільними (газоподібними) іонами  $d^{10}s^2$ , тим більша основність. Червоний зсув розглядається, як результат розширення зовнішніх орбіталей пробного іону, що викликається виключно передачею електронів від іонів кисню. Ефект вимірювали Дафі і Інграм спектроскопічними методами, що дало можливість запропонувати вираз для основності, яка згодом отримала назву оптичної і є логічним завершенням теорії основності Люїса [8]. Застосування шкали оптичної основності в металургійних і зварювальних процесах дає реальні переваги перед традиційними шкалами основності [12].

Суть ідеї визначення основності з даних рентгенодифракційного експерименту можна сформулювати таким чином. Із отриманої КРРА знаходять найбільш ймовірні найближчі міжатомні відстані та значення площ під максимумами, котрі адитивно пов'язані з координаційними числами атомів компонентів шлакових розплавів. Практично на всіх, отриманих нами КРРА, досить чітко виділяються два перших максимуми в інтервалах 0.162-0.178 нм та 0.205-0.240 нм, що відповідають найближчим відстаням катіон-кисень. В результаті аналізу результатів проведених досліджень встановлено, що перший максимум формується внеском від координацій катіон-кисень, де катіон має малий радіус, а другий максимум – внеском від аналогічних координацій де катіон має великий радіус. І хоча максимуми дещо перекриваються, їх можна коректно розділити, описуючи профіль кожного з них кривою гаусового, лоренцового або іншого типів.

Основні математичні викладки зводяться до наступного. Більшість відомих виразів для визначення основності в узагальненому вигляді можна записати в формі співвідношення:

$$B = \frac{\sum_{i=1}^{L_1} p_i \text{Me}_x \text{O}_y + \sum_{i=1}^{L_2} p_i \text{Me}_x \text{F}_y}{\sum_{i=1}^{L_3} p_i \text{Me}_x \text{O}_y} \quad (2)$$

Тут  $\text{Me}_x \text{O}_y$ ,  $\text{Me}_x \text{F}_y$  – компоненти розплавленого флюсу, відповідно, оксиди та фториди, вміст яких задається в масових або мольних відсотках;  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  – кількості основних оксидів, фторидів та кислих оксидів, відповідно,  $p_i$  – вагові коефіцієнти компонентів. Ці вагові коефіцієнти пов'язані з хімічною силою кожного компоненту відносно металу та газового середовища. Оскільки, кожний із авторів по різному оцінює хімічну силу кожного компоненту,

то вони суттєво відрізняються і однозначно не інтерпретуються. Наприклад, в останній час, фторид кальцію не рахують за основний компонент, а приписують йому нейтральні функції і з розрахунків основності вилучають [7]. Внесок в площу першого ( $A_1$ ) і другого ( $A_2$ ) максимумів від пар атомів, один з яких є катіон металу, а другий – аніон кисню визначається співвідношенням

$$A_1 = \sum_{i=1}^{L_3} 2n_K K_K K_O Z_{K(O)}, \quad (3)$$

$$A_2 = \sum_{i=1}^{L_1} 2n_K K_K K_O Z_{K(O)}$$

Тут і далі  $n_K$ ,  $n_O$  – атомні частки катіону металу та аніону кисню;  $K_K$ ,  $K_O$  – усереднені по кутах розсіювання відносні атомні фактори розсіювання катіону та кисню відповідно;  $Z_{K(O)}$  – число атомів кисню навколо катіону і  $Z_{O(K)}$  – число катіонів навколо атому кисню, тобто координаційні числа катіону та кисню, відповідно.

На перший погляд, існує прямий зв'язок між концентрацією оксиду та основністю. Для деяких компонентів це дійсно так, якщо вони типово кислі ( $\text{SiO}_2$ ), або типово основні ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ), але є ціла група компонентів, які проявляють як кислі, так і основні властивості. Такими компонентами є оксиди алюмінію, титану, мангану та заліза і вони виконують подвійну функцію. Порівняльний аналіз з використанням іонних радіусів по Шеннону і Прюїту і з врахуванням координаційного стану катіонів і аніонів та результатів хімічного аналізу дозволив зробити такі узагальнення. 1. В перший максимум КРРА дають внески координації катіон-кисень, де катіон має малий радіус (0.04-0.08 нм), велику силу поля, високий ступінь окиснення ( $3^+$ ,  $4^+$ ), а координаційне число ( $K_C$ ) катіона по кисню близько до 4 ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  тощо), тобто вони є кислими оксидами. 2. Другий максимум КРРА формується внесками від координацій катіон-кисень, де катіон має великий радіус (0.08-0.14 нм), малий ступінь окиснення ( $1^+$ - $2^+$ ), а  $K_C$  катіона по кисню близько до 6. За результатами хімічного аналізу й аналізу суми іонних радіусів вказаних координацій, можна стверджувати, що перший максимум КРРА досліджених флюсів формується внесками від діоксиду кремнію та оксиду алюмінію. Проте, в більшості випадків, експериментальне значення  $A_1$  перевищувало внесок від цих двох оксидів. Площа другого максимуму КРРА ( $A_2$ ), котра формується внесками від оксидів літію, натрію, калію, магнію, кальцію, заліза і мангану, дещо менша розрахованої за (3). Це дало можливість припустити, що частина оксидів, що формують другий максимум, можуть давати внесок і в перший максимум.

Значення площ першого та другого максимумів змінюються взаємозалежно. У випадку великого вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , зростання площі першого максимуму приводить до паралельного зростання площі другого, а в усіх інших випадках зростання площі першого максимуму супроводжується зменшенням площі другого.

Якщо припустити, що в розплавлених шлаках формується щільне пакування кисневих атомів, то основні катіони повинні займати частину октаедричних, а кислі – частину тетраедричних пустот. Для аналізу профілю КРРА в області перших двох максимумів була розроблена програма, згідно якої внесок кожної координації описується гаусовою кривою, а повний профіль КРРА – сумою гаусових кривих типу:

$$\phi_i(R) = \sum_{i=1}^h \frac{A_i}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(R-R_{0i})^2}{2\sigma_i^2}}, \quad (4)$$

де  $R_{0i}$ ,  $\sigma_i$  – місцеположення і дисперсія піку  $i$ -ї координації, відповідно. Далі необхідно найбільш оптимально описати профіль перших двох максимумів експеримен-

тальної КРРА і площі під ними, маніпулюючи, в можливих межах, місцезположенням піку, його висотою та дисперсією. Значення  $\sigma_i$  для кожної координації визначалося з умови найкращого збігу розрахованої та експериментальної КРРА в області перших двох максимумів. Для перевірки цих положень, були розроблені спеціальні програми для ПЕОМ з використанням машинної графіки, які дозволяють провести співставлення експериментального профілю перших максимумів КРРА з розрахованим за рівняннями (4). Форма піку для кожної координації задається гаусовою кривою, місцезположення якого визначається сумою радіусів кисню і відповідного катіону, а внесок в  $A_1$  – значенням площі  $A_i$  під гаусовою кривою. Для ілюстрації можливостей запропонованої методики на рис. 2 представлено опис профілю КРРА в області перших двох максимумів для розплавленого флюсу АН-67А, що дає можливість кількісної оцінки внеску кожної із координацій. На рис. 3 показані температурні залежності положення основного максимуму, значення площ перших двох максимумів, основності та часток кислого і основного внесків від оксидів алюмінію та мангану (MnO) для розплавленого зварювального флюсу АН-67А, котрі розраховані із КРРА. Детальний аналіз, проведений В.Г. Кузьменко привів до висновків, що хід залежності основності від температури повинен бути такий, як показано на рис. 2 для флюсу АН-67А. Такий хід залежності мають флюси з великим вмістом глинозему.

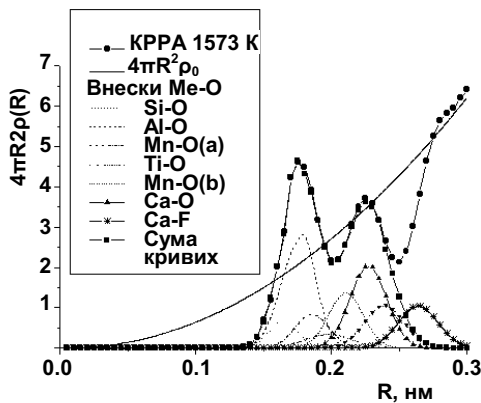


Рис. 2 Опис перших двох максимумів КРРА сумою внесків кожної із наведених координацій для флюсу АН-67А

На основі проведених робіт, була запропонована модель будови шлакових розплавів на основі щільних мікрогруповань сферичного типу та нанометричного розміру. Ці мікрогруповання розташовуються в узагальненому дифузному (квазігазовому) просторі [6]. Така система нагадує колоїдну частинку, але в ній відсутня міжмолекулярна рідина, а дифузний шар перекривається і формує неперервну матрицю. Оскільки, щільне мігругрупування нагадує міцелу малих розмірів, воно дістало назву наноміцела. Детально будова шлакового розплаву на основі наноміцел з щільним пакуванням атомів кисню описана в роботі [6]. На рис. 3 показана будова наноміцели згідно запропонованої моделі, а на рис. 4. будова шлакового розплаву на основі міцел при низьких (а) і при високих температурах (б).

**Висновки.** Проведено аналіз багаторічних структурних досліджень модельних оксидних систем та реальних зварювальних флюсів, що були започатковані проф. В.В. Підгаєцьким та проф. Г.І. Баталінім. проаналізовані структурні параметри шлакових систем, їх зв'язок з фізико-хімічними властивостями та методика визначення основності зварювальних флюсів з результатів рентгенодифракційного експерименту.

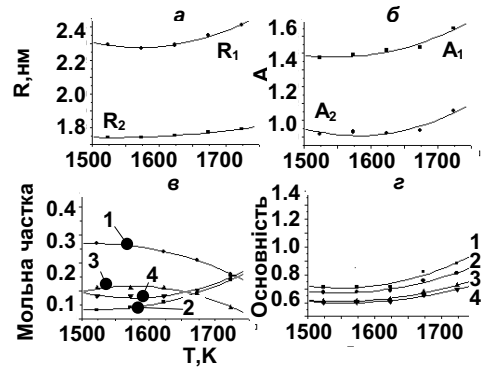


Рис. 3. Залежність положення першого ( $R_1$ ) другого ( $R_2$ ) максимуму КРРА (а); площини під першим ( $A_1$ ) і другим ( $A_2$ ) максимумом КРРА (б); кислій (1) і основної (2) долі глинозему і оксидів марганцю (3) – (4) (в) та основності (г) від температури. 1-основність в мас. % без урахування внеску  $\text{CaF}_2$ , 2- основність в мас. %; 3-основність в мол. % без урахування внеску  $\text{CaF}_2$ , 4- основність в мол. %

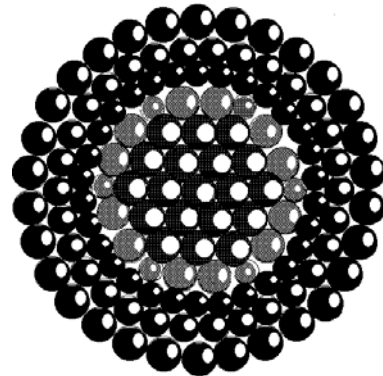


Рис. 4. Будова агрегату міцели щільного пакування кисневих атомів (відображені тільки кисневі атоми)

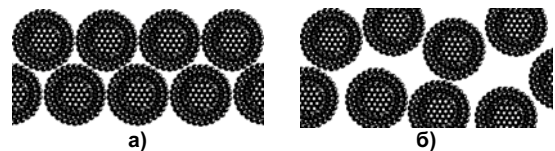


Рис. 5 Будова оксидного розплаву на основі міцел щільного пакування при низьких (а) та високих (б) температурах

1. Брук Л.Б., Топорищев Г.А. О связи физико-химических свойств с полимерной структурой силикатных расплавов. В. кн. - Исследование структуры магматических расплавов. 1981, Изд-во УНЦ АН СССР, с.16-20. 2. Герасименко П. Ионна теория та електрохімічна взаємодія шлаку і металу при виробництві сталі. -Київ: Наук. думка, 1966. - 152 с. 3. Новиков В.К. Развитие полимерной модели силикатных расплавов. Расплавы, 1987, №6, с. 21-33. 4. Потапов Н.Н. Основы выбора флюса при сварке сталей. - М: Машиностроение., 1979, 168 с. 5. Сомервилль И.Д. Измерение прогноза и применение емкостей металлургических шлаков / в кн. Инжекционная металлургия 86.-М.: Металлургия, 1990 с.107-130. 6. Шпак А.П., Сокольский В.Е., Казимиров В.П., Смык С.Ю., Кунцикий Ю.А. Структурные особенности расплавов оксидных систем. -К., 2003. 7. Datta I., Paren W. Filler Metall Flux Basicity Determination Using the Optical Basicity Index.// Welding Research Supplement. 1989, №2, p.68-74.8. Duffy J., Ingram M..An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. -1976- J. Non-Cryst. Solids - №21 - P.373-410. 9. Flood H., Forland T., Grjothiem K. The Physical Chemistry of Metals. Inst. Min.Met. London 1953; p.46 10. J.F. Elliot. Slags for metallurgical process. Second International Symposium on Metall. Slags and Fluxes. Tall extract and Process Met. Meet.- 1984, p.45-61.11. Froberg M.C. and Kapoor, M. L. The application of a new basicity index of the metallurgical reactions. // Arch. Eisenhüttenwes.- 1971.- №4, P.182-188. 12. Garey C., Serie R., Gregory K., Qinglin H. Optical basicity a flexible basis for flux control in steelmaking. // 3 rd. Int. Conf. Molten slags and fluxes, Glasgow, 27-29 June. 1988. -London- 1989- P.157-162.