**Кузьменко Володимир Григорович. Термодинамічні та структурні аспекти вибору складів флюсів для електродугового зварювання (Основи теорії флюсів нейтрального типу) : Дис... д-ра наук: 05.03.06 – 2002**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | Кузьменко В.Г. Термодинамічні та структурні аспекти вибору складів флюсів для електродугового зварювання (Теоретичні основи флюсів нейтрального типу). - Рукопис.  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук. Спеціальність 05. 03. 06 - зварювання та споріднені технології.- Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, 2001.  Дисертація присвячена розвитку теорії вибору складів флюсів для электродугового зварювання. В роботі встановлені причини неможливості одержання якісних швів при використанні або тільки “кислих”, або тільки “основних” зварювальних флюсів, які обумовлені антагоністичним характером перебігу фізико-хімічних процесів в окремих зонах зварювальної ванни. З використанням результатів термодинамічних та рентгеноструктурних досліджень флюсових розплавів, виконаних спільно з працівниками кафедри фізичної хімії Київського державного університету ім. Тараса Шевченка, розроблені теоретичні основи вибору складів флюсів нейтрального типу, що усувають згадані вище протиріччя. При сумарному вмісті у складі флюсів комплексоутворюючих оксидів SiO2 і Al2O340 - 65 % та присутності оксидів - стабілізаторів структури, таких як MnO, TiO2, ZrO2, забезпечуються високі зварювально-технологічні характеристики процесу та високі механічні властивості швів. При необхідності отримання високих механічних властивостей металу шва, зокрема, ударної в’язкості при низьких температурах, вміст Al2O3 у таких флюсах треба суттєво збільшити. Приведені приклади використання флюсів, розроблених згідно нових теоретичних засад, у промисловості. | |
| |  | | --- | | 1. При виборі складів флюсів для електродугового зварювання переважно використовується емпіричний підхід, що обумовлено протиріччями в вимогах до них, складністю та неоднозначністю фізико-хімічних процесів в зварювальній ванні, відсутністю формальних прийомів пошуку їх складів, недостатнім використанням термодинамічного апарату, відсутністю достовірної колективної оцінки властивостей флюсів та обмеженістю інформації про їх будову у розплавленому стані.  2. Запропонована загальна схема визначення складів флюсів для електродугового зварювання, що передбачає пошук їх множин по кожній окремо взятій вимозі до флюсу з наступним визначенням спільної множини складів (пересічення множин) для всієї сукупності вимог. Враховуючи протиріччя між вимогами та типами флюсів, що їх задовольняють, процедуру вибору складу флюсу можна кваліфікувати як компромісне наближення до оптимуму.  3. Встановлено, що позитивний та негативний вплив флюсу при електродуговому зварюванні реалізується через функціональні зони зварювальної ванни, локалізація яких обумовлена екстремально-асиметричним термічним циклом нагрівання та охолодження металу й флюсу. Перелік зон включає: плавлення металу та флюсу, дію дуги, післядію дуги (турбулентне перемішування металу та флюсу), післядію дуги (ламінарна течія металу та флюсу), нерухомий стан металу та флюсу, їх твердо-рідкий стан. Незалежний аналіз процесів у зонах зварювальної ванни показав, що їх ефективне функціонування, можливе при використанні несумісних типів (складів) флюсів.  4. Показано, що у відносно холодних зонах зварювальної ванни, де забезпечується захист зварювальної ванни від повітря та умови для формування шва, краще використовувати силікатні, фторвмісні флюси кислого типу. У високотемпературних зонах зварювальної ванни, де має місце окислення металу киснем флюсу та рафінування від неметалевих включень, більш доцільно використовувати флюси основного типу складені з термічно та хімічно стійких сполук.  5. Термодинамічні дослідження шлаків на основі системи MnO – SiO2 – Mex Oyметодом ізопериболічної калориметрії показали, що при введенні до марганецьсилікатної системи Al2O3 , CaO, TiO2 , ZrO2 має місце складний характер міжіонної взаємодії її компонентів, який супроводжується знакозмінним відхиленням від законів ідеальних розчинів (закон Рауля), обумовлений енергетичною нерівноцінністю іонів у розплавах та впливом ковалентних зв'язків між ними.  6. Показано, що введення третіх компонентів у шлакову систему MnO - SiO2 диференційно впливає на активність її складових. Це дозволяє визначити склади, які суттєво обмежують окислюючу дію флюсів при використанні алюмінатної бази. Зварювальні флюси з вмістом Al2O3більше 20 % та збалансованим введенням MnO, SiO2, CaO, TiO2, ZrO2крім обмеження окислення металу при зварюванні, виявляють також тенденцію до збереження вмісту кремнію та марганцю у шві, як легуючих елементів при концентрації відповідних оксидів у флюсі в межах 10 – 15 % кожного.  7. Згідно з результатами дослідження будови розплавів силікатних систем і зварювальних флюсів, виявлена роздільна відокремленість піків на кривих радіального розподілу атомів (КРРА), утворених оксидними координаціями “кислого” і “основного” типів, які локалізуються, відповідно, в областях 0,14 - 0,19 та 0,22 - 0,24 нм.  8. Встановлено, що плавлення та подальше нагрівання не впливають на положення першого піка КРРА структури розплавів досліджених шлаків та флюсів, що відповідає внеску яскраво вираженої і найбільш стійкої кислотної координації Si - O, частково змінює положення другого піка внеску основних оксидів та відчутно впливає на співвідношення площ цих піків, що відповідає зміні координаційних чисел іонів та збільшенню долі ковалентного зв’язку.  9. Виявлено, що зміна структури розплаву “кислого” флюсу АН-348-А з підвищенням температури характеризується взаємнокомпенсуючим перерозподілом площ першого та другого максимумів КРРА. Це пов’язано зі зміною валентно-структурного стану іона марганцю, який визначає характер перебігу окислювально-відновних реакцій в об’ємі шлаку. В результаті при нагріванні флюсу АН-348-А вище 1650 К відбувається зміцнення кремній-кисневого каркаса за рахунок внутрішньооб’ємного доокислення кремнію киснем оксидів марганцю  10. Показано, що в розплавах алюмінатних флюсів іон алюмінію може знаходитись як в тетра-, так і в октакоординованому кисневому оточенні й співвідношення цих іоноутворень залежить від складу та температури розплаву. В низькотемпературних розплавах флюсів основного типу доля шестикоординованого алюмінію невелика і вона суттєво збільшується при підвищенні температури, що супроводжується інтенсивним подрібненням структури флюсу та відповідним зниженням його в'язкості.  11. Встановлено, що додавання до алюмінатних флюсів стабілізуючих оксидів із значною долею ковалентної складової зв’язку між іонами, таких як SiO2, MnO, TiO2 обмежує перехід іона алюмінію з тетра- в октакоординований стан, стримує подрібнення структури за рахунок зміцнення алюмокремнійкисневого каркаса та протидіє зниження в’язкості розплаву при нагріванні.  12. Опрацьований метод визначення структурної основності зварювальних флюсів з використанням структурних параметрів (СФ, КРРА) та описом характеру зміни профілів піків угруповувань кислотних і основних оксидів на КРРА гауссовими кривими . З його допомогою визначена температурна залежність основності флюсів марок АН-348-А, АН-15М і АН-67А в межах 1573 - 1973 К. При нагріванні кислотність висококремнійових флюсів посилюється внаслідок зміцнення ковалентних зв’язків координації Si - O. Показник структурної основності “основних” флюсів при аналогічних умовах суттєво збільшується в результаті подрібнення структурних утворень із послабленими йонними зв’язками та внаслідок відсутності достатньої кількості оксидів, здатних стабілізувати алюмокремнійкисневі фрагменти його структури.  13. Доведено, що введення в склад алюмінатних флюсів оксидів кремнію, марганцю, титану та цирконію сприяє стабілізації алюміній- кремнійкисневого каркасу в флюсовому розплаві навіть при високих температурах унаслідок переходу йону алюмінію з окта- в тетракоординований стан, що забезпечує помірне збільшення структурної основності та вповільнене зниження його в’язкості.  14. Результати визначення структурної основності флюсів різних типів показали, що на її зміну, крім складу, суттєво впливає температура. На відміну від зміни складу, що приводить до незворотних змін основності та інших властивостей флюсів, повернення до похідного значення температури відновлює їх властивості. Температурна зворотність структури розплавів зварювальних флюсів створює умови для визначення їх складів, здатних адаптувати свої властивості відповідно до вимог зон зварювальної ванни. Склади алюмінатних флюсів нейтрального типу з адаптуючими властивостями повинні сумарно вміщати кількість комплексоутворюючих оксидів Al2O3 і SiO2 у межах 40 - 65 %. При цьому, якщо необхідно забезпечити підвищену чистоту металу шва від кисню та неметалевих включень, концентрація Al2O3 у таких флюсах повинна переважати.  15. Найбільш повно принцип адаптації властивостей алюмінатного флюсового розплаву до зон зварювальної ванни досягнуто при практичній реалізації флюсів типу АН-67. Сумарний вміст комплексоутворюючих оксидів в цьому флюсі 45 - 55 % забезпечує зварювання на швидкостях до 200 м/г з утворенням добре сформованих швів. Високий вміст глинозему (до 40 %) та обмежений вміст оксидів марганцю й кремнію (до 15 % кожного) зменшують концентрацію кисню до 0,025 - 0,035 %, обмежують кількість та розміри, поліпшують характер розподілу та форму неметалевих включень у металі шва.  16. Флюси з адаптуючими властивостями виробляються на Нікопольському заводі феросплавів, Челябінському трубопрокатному та Новомосковському трубному заводах, використовуються при зварюванні середньолегованих сталей (АН-22М), стикових та таврових з’єднань з маловуглецевих та низьколегованих сталей (АН-66) на Миколаївському суднобудівному заводі, при зварюванні труб відповідального призначення на Харцизькому трубному, Челябінському трубопрокатному та Виксунському металургійному заводах (АН-67, АН-67А, АН-67Б). Об’єм виробництва вище означених флюсів склав: АН-22М – 600 т, АН-66 – 1500 т та флюсів типу АН-67 – біля 100 тис. т. | |