



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СВАРОЧНЫХ ПЛАВЛЕННЫХ ФЛЮСОВ

**Л. А. ЖДАНОВ**, канд. техн. наук, **А. Н. ДУЧЕНКО**, инж. (НТУУ «Киевский политехнический институт»),  
**И. А. ГОНЧАРОВ**, **В. И. ГАЛИНИЧ**, **А. В. ЗАЛЕВСКИЙ**, кандидаты техн. наук  
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),  
**Н. Я. ОСИПОВ**, инж. (ОАО «Запорожстеклофлюс»)

На основе анализа температурно-временных условий плавки сварочных флюсов в электродуговых и газопламенных печах определена возможность применения законов равновесной термодинамики для анализа физико-химических реакций. Проведен термодинамический анализ реакций компонентов шихты, используемых при изготовлении сварочных флюсов. Определены пути управления процессами рафинирования шлаковых расплавов.

*Ключевые слова:* сварочные плавные флюсы, шлаковый расплав, сера, фосфор, термодинамический анализ

На сегодня Украина является ведущим производителем сварочных плавных флюсов. В разработке составов флюсов и технологии их изготовления принимали участие такие ведущие ученые, как Е. О. Патон, К. В. Любавский, Б. Е. Патон, В. И. Дятлов, И. И. Фруммин, В. В. Подгаецкий, И. К. Походня и многие другие. В связи с исчерпанием запасов минеральных сырьевых материалов, традиционно применяемых при изготовлении плавных флюсов, заметно обострилась проблема обеспечения требуемого состава флюсов и соответственно их качества.

Проведенный анализ шихтовых материалов показал, что в большинстве случаев содержание в них вредных примесей не регламентируется нормативными документами (ГОСТ, ДСТУ, ТУ). Техническая документация преимущественно предъявляет требования к содержанию в сырье основного компонента и в целом ряде случаев не ограничивает содержания вредных примесей — серы, фосфора и оксидов железа. В то же время содержание их во флюсах ограничивается. Вместе с тем статистические данные входного контроля сырья показывают широкие пределы изменения содержания в нем вредных примесей.

Наиболее загрязненными являются марганцевые рудные и плавикошпатовые концентраты, в которых содержание серы и фосфора в отдельных случаях достигает 0,3 %. Эти материалы составляют почти половину шихты при изготовлении наиболее распространенных флюсов марок АН-348-А, ОСЦ-45. Поэтому содержание серы и фосфора в них удается удерживать лишь на их верхней допустимой границе по техническим условиям. Вынужденное применение низкосортных

рудных материалов приводит к увеличению вредных примесей в расплав вредных примесей, что в свою очередь уменьшает технологический запас по вредным примесям при выплавке флюсов.

Поэтому актуальными являются работы по исследованию процессов, протекающих во флюсоплавильных печах с целью разработки рекомендаций по снижению в шлаковом расплаве вредных примесей.

Сварочные плавные флюсы изготавливают в газопламенных и электродуговых печах [1]. Эти плавильные агрегаты отличаются температурными условиями, видом футеровки, объемом, условиями перемешивания и временем существования шлакового расплава. Для газопламенных печей это: температура до 1450 °С, объем до 60 т расплава, время плавки до 6 ч. В случае электродуговых печей температура шлакового расплава в среднем выше и может достигать 1800...1900 °С. Объем расплава для разных типов печей находится в диапазоне от 50 кг до 5 т, а время плавки от 1 до 2 ч. Под воздействием магнитного поля и градиента температур в электродуговых печах протекают интенсивные процессы перемешивания шлакового расплава. Таким образом, в обоих случаях имеют место равновесные условия, для которых характерно длительное существование расплава, большой объем и однородность в локальных областях плавки. Все это дает возможность использовать принципы и законы химической равновесной термодинамики для оценки физико-химических процессов во флюсоплавильных печах.

В общем случае плавильное пространство печи можно рассматривать как закрытую термодинамическую систему, что связано с особенностями массообмена с окружающей средой. При плавке



флюса по традиционной схеме однородно смешанная шихта подается в печь и дополнительный ввод шихтовых компонентов в объем печи, как правило, не происходит. Массообмен может осуществляться только в результате удаления газов из плавильного пространства и перехода соединений из шлака в металлическую фазу.

Плавильное пространство, в котором находятся компоненты шихтовых материалов в виде твердых и частично расплавленных частиц шлакового расплава, королька и футеровки, является гетерогенной системой. Для проведения анализа такой сложной гетерогенной термодинамической системы плавильное пространство необходимо разделить на определенные гомогенные системы (зоны), в которых будут рассматриваться химические реакции. Взаимодействие между зонами осуществляется через межфазные поверхности. Понятно, что такое деление является условным и не отражает всего многообразия высокотемпературных процессов в плавильном пространстве печи, в частности, кинетики гомогенизации шлакового расплава, гидродинамических условий его существования, процесса удаления газов из расплава и воздействия электромагнитного поля (при плавке флюса в электродуговых печах).

Традиционно [2] процесс выплавки флюса разделяют на три этапа: реакции в твердом состоянии, флюсообразование и гомогенизация шлакового расплава. В результате в объеме печи могут быть выделены следующие фазы:

- твердая, в которой происходит термическая диссоциация и взаимодействие частиц шихты;
- частично расплавленная дисперсная твердожидкая фаза, возникающая в результате нагрева шихты, эвтектического и контактного плавления;
- расплав шлака определенной степени гомогенизации;
- металлическая фаза (корольки), образующаяся в результате химических реакций в шлаковом расплаве;
- газовая фаза, формирующаяся в результате термической диссоциации компонентов шихты и химических реакций с образованием газообразных продуктов, которые в виде пузырей всплывают на поверхность шлакового расплава.

Межфазные поверхности сильно развиты, довольно размыты, особенно при наличии дисперсных частичек в начале появления шлакового расплава. Каждой фазе при изготовлении флюса соответствует определенный температурный интервал.

Целью настоящей работы был анализ термодинамической вероятности протекания химических реакций в объеме флюсоплавильной печи и уточнение механизма удаления серы и фосфора из шлакового расплава для снижения содержания этих примесей в составе готового флюса. Харак-

теристикой вероятности протекания реакций служила зависимость энергии Гиббса  $\Delta G$  от температуры. В металлургии в большинстве случаев при выполнении термодинамических расчетов используют упрощенное уравнение Гиббса, в котором учитывается изменение энтальпии и энтропии реакции в зависимости от температуры. Теплоемкостью исходных веществ и продуктов реакции при этом пренебрегают. Это связано с тем, что вклад теплоемкости в величину  $\Delta G$  при температурах до 800...1000 К незначителен. При повышении температуры значение теплоемкости возрастает, подчиняясь логарифмической зависимости, и может изменять теплоемкость элементов в два раза. Одним из расчетных методов учета изменения значения теплоемкости от температуры является использование функции Улиха:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1. \quad (1)$$

В результате уравнение для расчета изменения энергии Гиббса приобретает вид

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - \Delta C_{p_{298}}^0 T M_0, \quad (2)$$

где

$$\Delta H_{298}^0 = \sum H_{298 \text{ прод}}^0 - \sum H_{298 \text{ исход}}^0, \quad (3)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{298 \text{ прод}}^0 - \sum S_{298 \text{ исход}}^0, \quad (4)$$

$$\Delta C_{p_{298}}^0 = \sum \Delta C_{p_{298 \text{ прод}}}^0 - \sum \Delta C_{p_{298 \text{ исход}}}^0. \quad (5)$$

$\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$ ,  $\Delta C_{p_{298}}^0$  — изменение значений термодинамических характеристических функций участников (продуктов и исходных веществ) химической реакции в стандартных термодинамических условиях (при температуре 298 К и атмосферном давлении 1 атм ( $9,80665 \cdot 10^4$  Па)).

Одной из основных проблем, возникающих при проведении термодинамических металлургических расчетов, является нахождение значений энтальпии, энтропии и теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции. К сожалению, в наиболее фундаментальных работах [3,4] данные для комплексных соединений отсутствуют, поэтому нами они принимались на основании обработки экспериментальных уравнений, используемых в металлургических расчетах [5].

В производстве сварочных плавильных флюсов для сварки сталей наиболее часто используют такие сырьевые материалы, как марганцевые рудные концентраты, кварцевый песок, глинозем, периклазовые порошки, известь, мрамор, флюоритовый, плавикошпатовый, рутиловый, цирконовый концентраты и др., которые содержат такие



химические соединения:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Mn}_2\text{P}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ . В рудах фосфор преимущественно находится в виде фосфорно-кальциевой соли, входящей в состав минералов апатита [6]. Кроме того, в реакциях взаимодействия будет участвовать материал электродов и футеровки — углерод (для электродуговых печей) и шамотный кирпич (для газопламенных печей).

При рассмотрении первого этапа традиционно проводят анализ химических реакций в твердом состоянии — образование и удаление газообразных соединений. Именно на этом этапе происходит расплавление шихты флюса, т. е. переход шихты из твердого состояния в жидкое. Шихта, в дальнейшем образующая шлаковый расплав, сначала находится в виде отдельных компонентов, температура плавления которых значительно выше температуры плавильного пространства. Процесс расплавления шихты происходит за счет контактного плавления частичек шихты с одновременной термической диссоциацией карбонатов и высших оксидов.

В соприкасающихся поверхностях частичек шихты флюса происходит взаимная диффузия, результатом которой является образование эвтектического слоя и контактное плавление при температурах ниже температуры плавления отдельных шихтовых материалов. В результате возникает частично расплавленная дисперсная фаза, которая способствует дальнейшему плавлению шихты при температурах плавильного пространства и происходит процесс флюсообразования. Наиболее легкоплавкие эвтектики могут возникать в результате контактного взаимодействия

частиц шихты флюса уже при температурах 900...1100 °C [7, 8].

Процессы термической диссоциации компонентов шихты сопровождаются интенсивным выделением газов, что приводит к увеличению скорости плавления шихты за счет перемешивания возникающей жидкой фазы. Следует отметить, что образование газообразных соединений должно влиять на кинетические особенности взаимодействия материалов шихты и может изменять концентрационные условия реакций между компонентами в твердом и полужидком состоянии.

На первом этапе происходят реакции разложения карбонатов с выделением углекислого газа, а также восстановления высших оксидов марганца (рис. 1, а) с образованием газообразного кислорода. Сульфиды марганца, кальция и магния не разлагаются (рис. 1, б). В результате взаимодействия кислорода с сульфидами появляется газообразный оксид серы  $\text{SO}_2$ , который удаляется из плавильного пространства (рис. 2, а). Поэтому считается, что для максимального удаления серы на первом этапе плавки необходимо создать окислительные условия, которые могут быть сформированы за счет диссоциации высших оксидов, например  $\text{MnO}_2$  (рис. 1, а). Кроме кислорода, сера может удаляться из соединений в результате взаимодействия сульфида кальция с высшим оксидом марганца (рис. 2, а).

Фосфиды марганца могут разлагаться с образованием твердого и газообразного фосфора (рис. 1, б). Возникающий при этом марганец может взаимодействовать с оксидом фосфора также с образованием твердого и газообразного фосфора

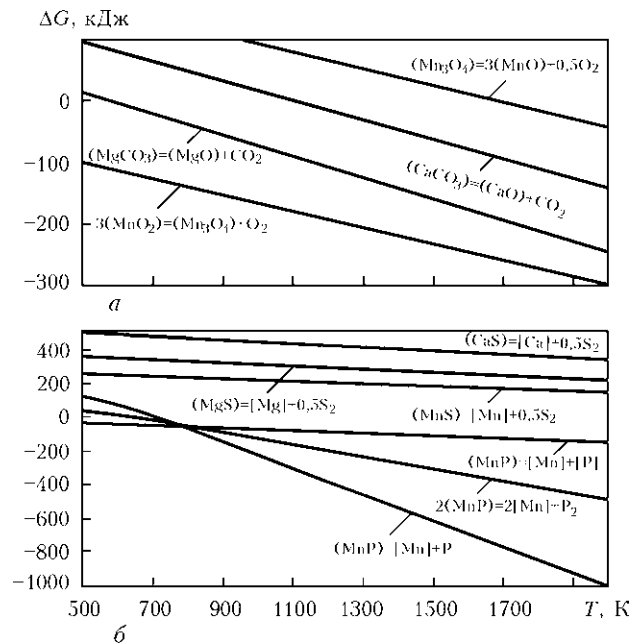


Рис. 1. Изменение энергии Гиббса для реакций диссоциации карбонатов, высших оксидов марганца (а), фосфидов марганца и сульфидов (б)

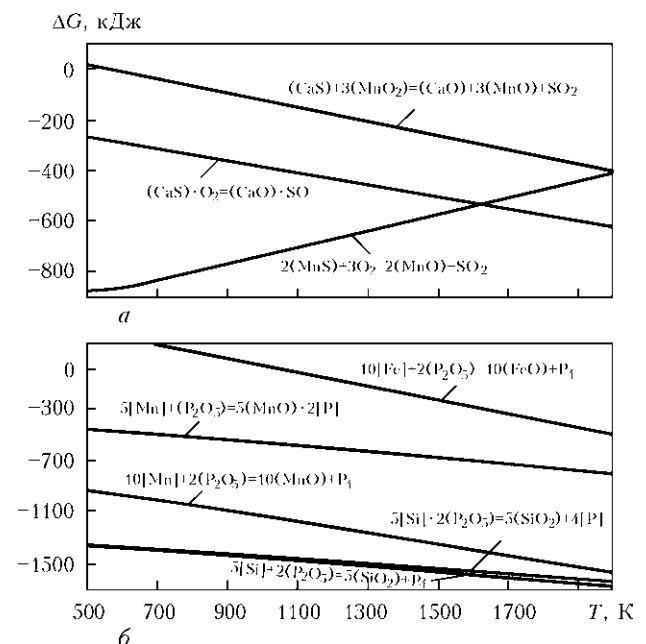


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса для реакций образования оксида серы (а) и выделения фосфора (б)

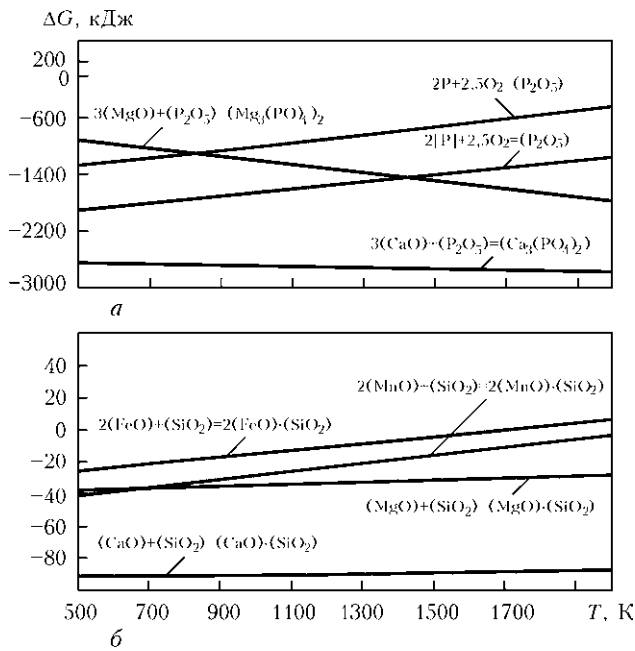


Рис. 3. Изменение энергии Гиббса для реакций образования оксида фосфора и комплексных соединений с оксидом фосфора (а) и оксидом кремния (б)

(рис. 2, б), который также может восстанавливаться другими металлами, например кремнием (рис. 2, б). Однако наличие их на первом этапе плавки маловероятно. Скорее возможна реакция окисления фосфора при взаимодействии с оксидом кремния. Восстановление оксида фосфора железом на этом этапе плавки маловероятно (рис. 2, б).

Исходя из данных расчета можно ожидать, что фосфор, как и сера, должны быть удалены уже на первом этапе плавки. Однако этому процессу препятствуют два взаимосвязанных фактора: в окислительных условиях на первом этапе плавки удаляется сера при реакции взаимодействия твердого и газообразного фосфора с образованием  $P_2O_5$ , который, в свою очередь, вступает в реакцию с оксидами кальция и магния, образуя соответствующие фосфаты (рис. 3, а). В то же время эти оксиды могут образовывать комплексные соединения на основе оксида кремния. Известное свойство оксида кремния образовывать в расплаве кремнекислородные цепочки приводит к тому, что оксид фосфора оказывается связанным в чрезвычайно прочные укрупненные комплексные соединения, которые могут быть удалены из расплава только при создании восстановительных условий. Причем вероятность этих реакций выше (рис. 3, б). Температуру, при которой заканчивается данный этап плавки, условно можно принять порядка 1000...1200 °C ( $\pm 50$  °C). Процесс расплавления шихты определяется кинетикой процессов газовой выделению и контактного плавления частичек шихты. Именно кинетика этих процессов на данном этапе определяет полноту удаления из расплава газообразных продуктов —

фосфора и оксидов серы. Основным фактором, определяющим окончание этого этапа плавки, является удаление из расплава кислорода и углекислого газа.

Этап флюсообразования (шлакообразования) характеризуется тем, что вся масса шихты превращается в расплав в результате взаимодействия образующихся при контактном плавлении эвтектик с основной массой шихты. При этом однородность расплава не достигается [2]. Его масса пронизана большим количеством газовых пузырей и имеет неоднородную структуру. При традиционном ведении процесса плавки на этом этапе в присутствии в шихте оксида кремния продолжается образование термодинамически стабильных комплексных соединений — силикатов кальция, магния, марганца, железа и фосфора (рис. 3, б). Известное свойство оксида кремния образовывать в расплаве кремнекислородные цепочки приводит к тому, что оксид фосфора оказывается связанным в чрезвычайно прочные укрупненные комплексные соединения, которые в дальнейшем при высоких содержаниях оксида кремния в расплаве встраиваются в кремнекислородную решетку шлакового расплава и могут быть удалены из расплава только при создании восстановительных условий. Результаты расчетов показывают, что данные реакции происходят во всем интервале температур, характерных для флюсового расплава, т. е. комплексообразование сопровождается весь процесс выплавки флюса. Именно комплексные соединения не позволяют фосфору удаляться из расплава флюса в процессе выплавки флюсов. При этом обращает на себя внимание, то, что вероятность образования  $CaO \cdot P_2O_5$  с повышением температуры возрастает, что затрудняет удаление фосфора из расплава шлака.

Задача удаления фосфора из расплава может быть реализована путем создания определенных концентрационных условий, при которых комплексообразование будет ограничено, например введением оксида кремния (или его части) отдельно от остальных компонентов шихты.

Главным итогом второго этапа, которому соответствует температурный интервал 1200...1270 °C ( $\pm 30$  °C), является превращение шихты в шлаковый расплав, в котором отсутствуют нерасплавленные частички шихты.

На третьем этапе протекают процессы гомогенизации и дегазации шлакового расплава. Важным требованием к оксидным флюсам для сварки сталей является снижение их окислительной способности по отношению к металлу в реакционной зоне сварки. Поэтому при их изготовлении шлаковый расплав дополнительно раскисляют за счет реакций карботермического восстановления компонентов расплава с углеродом футеровки (в случае электродуговых печей) или добавок коксика

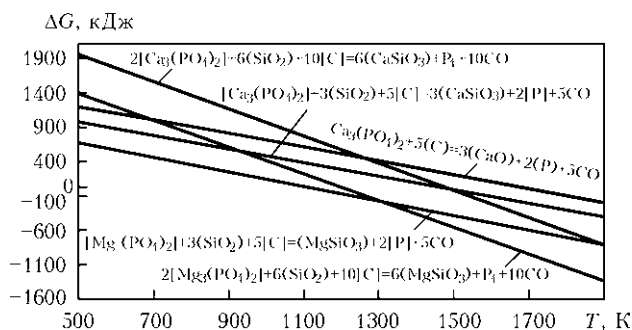


Рис. 4. Изменение энергии Гиббса для реакций восстановления оксидов углеродом

(в случае газопламенных печей). В результате окислительные условия в печи сменяются восстановительными, компоненты флюса взаимодействуют с углеродом, образуя металлическую фазу, содержащую железо, марганец и кремний (рис. 4). Появляющиеся металлы реагируют с оксидом фосфора с образованием газообразного и твердого фосфора (см. рис. 2, б), выводя его из шлакового расплава.

Таким образом, наиболее важной с точки зрения дефосфорации шлакового расплава является реакция перевода фосфора в металлическую фазу, которая реализуется именно на данной стадии процесса. Восстановленный металлами фосфор переходит вместе с другими металлами в металлическую фазу и оседает на поддоне печи. При этом основную роль играют температурные и концентрационные условия протекания данного процесса. С одной стороны, реакции промежуточных оксидов марганца типа  $Mn_2O_3$  имеют большую вероятность, с другой — вероятность реакций восстановления оксидов железа превышает возможность восстановления  $MnO$ . Это дает возможность управления процессами потерь марганца в результате перехода его в металлическую фазу. В частности, такое снижение может быть достигнуто за счет полного перевода высших оксидов в низший ( $MnO$ ) на первом и втором этапе плавки.

Кроме этого, углерод восстанавливает фосфор из комплексных соединений на основе оксидов кальция и магния при наличии оксида кремния (рис. 5). Однако некоторые из этих реакций начинают протекать только после  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , а основная их часть — после  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , т. е. на конечном этапе плавки. Образующийся при этом фосфор оседает на подду печи. В электродуговых печах вероятность реакций увеличивается в приэлектродных областях. Выделяющийся при этом оксид углерода способствует гомогенизации шлакового расплава.

Полнота удаления оксида фосфора из шлакового расплава определяется наличием металлической фазы. Условия плавки можно подобрать, таким образом, что она будет в основном состоять из железа, а переход кремния и марганца будет

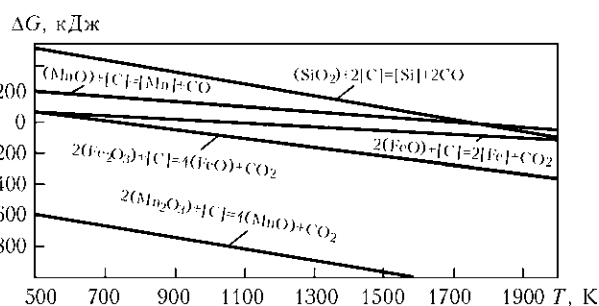


Рис. 5. Изменение энергии Гиббса для восстановления фосфатов углеродом и оксидом кремния

минимальным. Температурный интервал последнего этапа плавки определяется технологически возможными возможностями дуговых печей. Для газопламенных печей он завершается при температуре  $1470\text{ }^\circ\text{C} (\pm 10)$ , а для флюсоплавильных — при  $1800...1900\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Выводы

1. На основе анализа температурно-временных условий плавки сварочных флюсов в электродуговых и газопламенных печах определена возможность применения законов равновесной термодинамики для анализа физико-химических реакций. При этом необходимо учитывать теплоемкость элементов и их соединений, а сам расчет проводить по формуле Улиха.

2. В результате термодинамического анализа реакций компонентов шихты, используемых при изготовлении сварочных флюсов, установлено, что:

- реакции разложения сульфидов не протекают и для их удаления необходимы окислительные условия;

- реакции разложения фосфидов протекают во всем температурном интервале, но в окислительных условиях образуется оксид фосфора, который переходит в трудноудаляемые комплексные соединения;

- при наличии углерода в шлаковом расплаве протекают обменные реакции, в результате которых образуются металлы, восстанавливающие фосфор из оксида до металлического и газообразного состояния, и оксиды этих же металлов, т. е. данная группа реакций взаимосвязана и должна рассматриваться как одна термодинамическая система;

- в результате обменных реакций с участием углерода, оксида кремния и фосфатов, находящихся в комплексных соединениях, на третьем этапе плавки протекают реакции восстановления фосфора с одновременным образованием оксида углерода. На одну молекулу  $P_4$  приходится десять молекул  $CO$ , что должно способствовать удалению газообразного фосфора из расплава. Моноксид углерода доокисляется в расплаве шлака,



способствуя снижению окислительной способности готового флюса.

3. Пути управления процессами рафинирования шлаковых расплавов заключаются в следующем:

— создании окислительных условий на начальном этапе плавки за счет введения высших оксидов переменной валентности для перевода серы в газообразные оксиды;

— раздельном введении компонентов шихты, в частности оксида кремния, отдельно от остальной массы шихты для предотвращения образования комплексных соединений в шлаковом расплаве, препятствующих удалению фосфора;

— необходимом совместном введении на заключительной стадии процесса плавки углерода и оксида кремния для разложения фосфатов, находящихся в комплексных соединениях;

— необходимом наличии металлической фазы, образующейся за счет реакций восстановления оксидов железа, марганца и кремния углеродом, для удаления твердого фосфора из шлакового расплава. Причем возможно создание таких концен-

трационных и температурных условий, при которых металлическая фаза будет состоять в основном из железа и фосфора, а переход в нее марганца будет минимальным.

1. Подгаецкий В. В., Люборец И. И. Сварочные флюсы. — Киев: Техніка, 1984. — 167 с.
2. Подгаецкий В. В. Производство флюса АН-3 для автоматической сварки. — Киев, 1947. — 40 с.
3. Термические константы веществ: Справочник в 10 вып. / Под ред. В. П. Глушко. — М.: АН СССР ВИНТИ, 1965–1982. — 6554 с.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Отв. ред. В. П. Глушко.: В 4 т. — М.: Наука, 1978. — 4000 с.
5. Казачков Е. А. Расчеты по теории металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1988. — 288 с.
6. Сырьевая и топливная база черной металлургии / Л. И. Леонтьев, Ю. С. Юсфин, Т. Я. Малышева и др. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. — 304 с.
7. Залкин В. М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. — М.: Металлургия, 1987. — 152 с.
8. Савин В. С., Михалева О. В., Зубова Ю. А. Диффузия атомов из жидкой фазы в твердую при контактном плавлении // Журн. техн. физики. — 2007. — 33, вып. 10. — С. 27–32.

Applicability of equilibrium thermodynamic laws for analysis of physico-chemical reactions was established proceeding from analysis of temperature-time conditions of melting of welding fluxes in electric-arc and open gas furnaces. Thermodynamic analysis of reactions of charge components used in welding flux manufacture was conducted. Techniques to control the processes of slag melt refining are determined.

Поступила в редакцию 10.07.2012

## НОВАЯ КНИГА

В издательстве МГТУ им. Н. Э. Баумана вышло в свет учебное пособие М. А. Кузьмина, Д. Л. Лебедева, Б. Г. Попова «Расчеты на прочность элементов многослойных композитных конструкций».

Данное пособие из серии «Прочность, жесткость, устойчивость элементов конструкций. Теория и практикум» содержит описание методов расчета на прочность стержневых конструкций, пластин и оболочек с использованием метода конечных элементов. Приведены формулировки и алгоритмы решения задач статики, динамики, устойчивости и теплопроводности. Представлены примеры решения практических задач.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, а также аспирантов, преподавателей и проектировщиков.

