



УДК 669.187.2

КОНТРОЛЬ МЕТОДОМ ЭСА-ИСП ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФЛЮСОВ ДЛЯ СПЕЦИАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ И СВАРКИ

Л. Н. Чубов, Г. М. Григоренко, В. В. Лакомский

Рассмотрены методические возможности определения химического состава флюсов для специальной электрометаллургии и сварки методом ЭСА-ИСП. Показано, что применение этого метода позволяет с большой достоверностью контролировать не только элементный состав флюсов, но и содержание в них оксидов и фторидов, что другими методами пока не удастся сделать.

Methodical capabilities of determination of chemical composition of fluxes of special electrometallurgy and welding using the ESA-ISP method are considered. It is shown that the application of this method allows control at a high validity not only the element composition of fluxes, but also the content of oxides and fluorides in them that is impossible by using other methods.

Ключевые слова: флюсы; химический состав; методы определения

В XXI веке металлические материалы все еще не утратили своего значения в машино- и приборостроении, авиации, космической технике, строительстве сооружений и транспортных систем.

Для машиностроения, как и других отраслей промышленности, требуется высококачественный металл. Решением этой задачи занимается специальная электрометаллургия — отрасль, возникшая на основе применения сварочных источников нагрева для рафинирования металла и других операций металлургического производства.

Процессы сварки и спецэлектрометаллургии непрерывно развиваются, выдвигаются новые идеи, совершенствуется технология. Все это касается и флюсов, являющихся необходимым элементом технологий большинства способов спецэлектрометаллургии и сварки плавлением.

Флюсы (шлаки) по химическому составу разделяются на три типа: солевые, солеоксидные и оксидные.

Солевые состоят из галоидов металлов и бескислородных химических соединений. Малая химическая активность позволяет использовать их при сварке и рафинирующем переплаве алюминия, титана и других химически активных металлов.

В состав солеоксидных шлаков входят фториды и прочные оксиды. Они используются преимущественно при сварке и рафинирующем переплаве средне- и высоколегированных сталей.

Оксидные шлаки представляют собой в основном оксиды и применяются при сварке углеродистых и низколегированных сталей.

Для технологических процессов сварки и спецэлектрометаллургии главное значение имеют высокотемпературные свойства шлаков, особенно в расплавленном состоянии. К ним относятся физические (вязкость, электропроводность, поверхностное и межфазное натяжения) и физико-химические свойства, определяющие поведение шлака по отношению к расплавленному металлу. Данные свойства шлаков в значительной степени зависят от химического состава шлакового расплава.

Важнейшей функцией шлака является сорбция (поглощение) вредных примесей — серы, фосфора и некоторых других элементов. Сорбционная способность шлака по отношению к примесям зависит от его состава, температуры и раскисленности системы металл-шлак. Для удаления различных примесей требуются различные условия. Так, удаление серы полнее происходит в раскисленной системе, фосфора — наоборот, в окислительной среде.

Для процессов, протекающих в дуговых печах и других открытых агрегатах, важную роль играют защитные (покровные) свойства шлака. Проница-

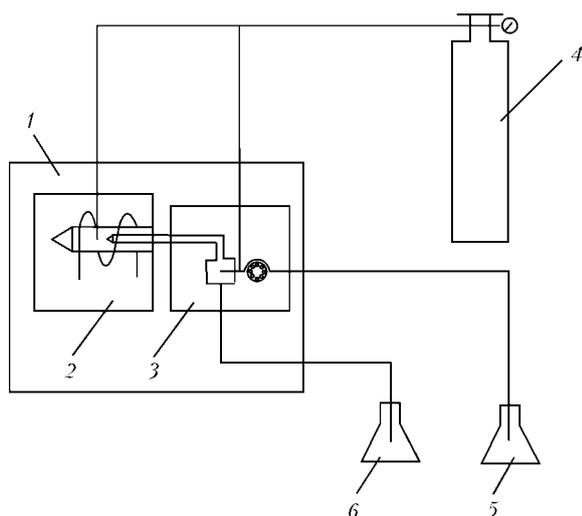


Рис. 1. Принципиальная схема спектрометра ЭСА-ИСП: 1 — электронно-оптический блок; 2 — блок горелки с индуктором; 3 — распылительный блок с перистальтическим насосом; 4 — баллон с аргоном; 5 — раствор пробы; 6 — слив

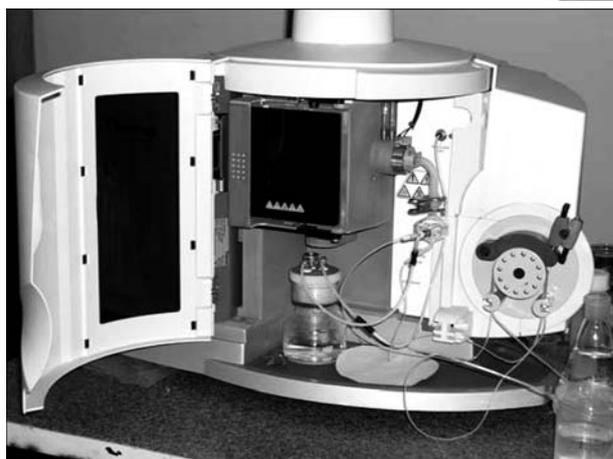


Рис. 2. Внешний вид спектрометра ЭСА-ИСП

емость шлака по отношению к азоту, водороду и кислороду, содержащимся в атмосфере, в значительной мере определяет газонасыщенность металла и развитие процессов окисления. Массоперенос в шлаке связан с диффузионной подвижностью примесей, вязкостью шлака и особенно с его составом.

Шлаки могут выполнять ряд других функций, в зависимости от специфики конкретных процессов — поддержание заданного теплового режима, обеспечение хорошей поверхности слитка, стабилизация электрических дуг и др.

Наиболее важной технологической характеристикой шлака является его основность, мерой которой в общем случае служит соотношение сумм концентраций основных и кислотных оксидов, в простейшем случае — CaO/SiO_2 .

В литературе можно встретить большое количество других способов выражения основности, более удобных в тех или иных конкретных случаях. Однако следует иметь в виду, что не существует универсальной шкалы основности и следует пользоваться по возможности более простыми критериями.

Вместе с тем понятие основность оказалось очень удобным и широко используется в практической металлургии и сварке в качестве простой обобщающей характеристики.

Высокоосновные шлаки характеризуются хорошей сорбционной способностью по отношению к примесям, жидкоподвижностью, газопроницаемостью, способствуют стабилизации электрических дуг. Это «короткие» шлаки, т. е. имеющие короткий температурный интервал перехода от жидкоподвижного к твердому состоянию.

Кислые шлаки в тех же условиях являются более вязкими, отличаются хорошими изолирующими свойствами, большим интервалом перехода от жидкого к твердому состоянию («длинные»).

Все это свидетельствует о важности контроля химического состава используемого флюса (шлака).

Для анализа флюсов разработаны стандартные химические методики [1], возможно определение состава посредством рентгенофлуорисцентного анализа [2]. Последний является более экспрессным, но не всегда пригоден из-за отсутствия стандартных образцов на флюсы.

Мало изучена возможность применения эмиссионной спектроскопии для анализа флюсов с возбуждением индуктивно-связанной плазмой (ЭСА-ИСП), конструктивная реализация которой показана на рис. 1 и 2.

Традиционные достоинства ЭСА-ИСП (возможность использования для калировки приборов многоэлементных стандартных растворов, большой интервал линейности градуировочных графиков, незначительное межэлементное влияние) позволяют эффективно использовать метод в количественном анализе нестандартных по составу образцов, содержащих наряду с заранее известными примесями неуставленных элементов [3].

К недостаткам ЭСА-ИСП можно отнести отсутствие в настоящее время возможности определять такие элементы, как кислород, азот, ряд галогенов. Неоспоримым преимуществом метода применительно к нашим задачам является скорость проведения количественного анализа — не более 1... 2 ч, в то время как полный анализ по стандартным методикам раздельного определения элементов [1] занимает 2... 3 сут.

Плавленные сварочные флюсы состоят из оксидов постоянного состава и плавикового шпата CaF_2 , содержание которого достигает 30, а в флюоритовом концентрате — 80 мас. %. Поскольку сначала мы определяем концентрацию абсолютного большинства элементов, включая примесные, а затем находим содержание их оксидов, открывается возможность достаточно точно установить массовую долю CaF_2 расчетным путем по остаточной разности.

Перспективность рассматриваемой методики аналитического контроля флюсов подтверждается, во-первых, тем, что прямое количественное определение фтора сопряжено с проведением продолжительного анализа на энергоемком оборудовании, ко-

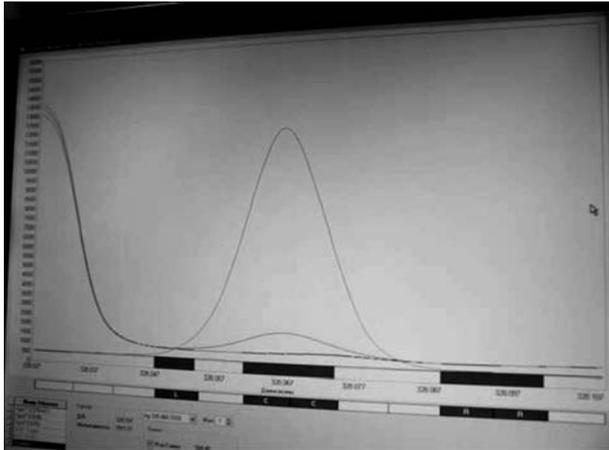


Рис. 3. Изображение на экране монитора градуировочной кривой и показаний прибора после обработки результатов анализа

торое при $\text{CaF}_2 > 60$ мас. % дает заниженные результаты, достигающие 4 мас. %. Во-вторых, установленная погрешность нашей методики определения CaF_2 составляет $\pm 1,5$ мас. %, что при изменении в большинстве марок флюсов содержания CaF_2 в пределах $\pm(1...3)$ мас. % следует считать вполне удовлетворительным.

Для отработки методики использовали стандартные флюсы АН-20П, ОСЦ-45, АНФ-6, компоненты которых достаточно полно охватывают диапазон таковых в однотипных материалах.

Аналитическая часть работы состояла из пробоподготовки и собственно измерения. Навеску пробы массой до 0,2 г растворяли в смеси кислот HNO_3 и HF в соотношении 10:1. Взаимодействие происходило в стеклогуглеродных стаканах с добавлением 100 мл дистиллированной воды при постоянном ки-

пячении. Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу и доводили водой до метки.

При наличии нерастворившейся взвеси раствор делили на 2...3 части, в каждую из которых добавляли по 30 мл HClO_4 , 50 мл воды и снова кипятили до полного растворения. После того, как растворы становились прозрачными, их количественно смешивали в мерной колбе на 500 мл. Непосредственно для выполнения спектрального анализа из полученных растворов отбирали по 2...3 аликвоты по 25 мл каждая. Для их разбавления выбирали мерные колбы такого объема, чтобы значение концентрации определяемых элементов находилось в пределах линейного участка калибровки.

Количественное растворение алюмосиликатных материалов предусматривает обязательное использование плавиковой кислоты либо ее соли. При отработке пробоподготовки была решена проблема минимизации погрешности в анализе кремния, вызванной растворением стеклянных частей распылительной системы спектрометра ЭСА-ИСП в среде F^- -ионов. Для устранения негативного влияния их избытка в растворы проб непосредственно перед спектральным анализом вносили необходимое количество H_3BO_3 . Ионы бора связывали фтор в слабодиссоциирующее соединение BF_3 .

При определении оптимального диапазона измеряемых концентраций установлена зависимость линейности калибровочных графиков от изменения рН растворов. Для поддержания кислотности анализируемых растворов на уровне рН стандартов и уменьшения избыточной концентрации F^- -ионов, а также бора исходные растворы разбавляли и при необходимости в них вносили по 1...2 мл HNO_3 .

Сравнительная оценка содержания компонентов в стандартизированных образцах флюсов						
Вид компонента	Массовая доля компонентов в стандартных образцах, %					
	ОСЦ-45		АН-20П		АНФ-6	
	Нормативная	Определенная и рассчитанная	Нормативная	Определенная и рассчитанная	Нормативная	Определенная и рассчитанная
SiO_2	41,7	41,1	23,0	24,0	2,06	2,21
Al_2O_3	2,14	2,33	29,9	30,2	24,6	23,5
CaO по общему содержанию Ca	9,86	10,02	23,9	23,1	52,9	52,6
MnO	42,73	42,5	0,43	0,45	–	–
MgO	0,82	0,84	11,4	11,1	–	1,22
Fe_2O_3	0,83	0,78	0,84	0,80	0,13	0,19
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	–	0,40	2,36	2,30	–	0,44
Сера	0,009	0,01	0,030	0,027	0,020	0,015
Фосфор	0,085	0,09	0,012	0,014	0,013	0,016
CaF_2	7,02	6,92	28,1	28,3	68,7	69,97
CaO из сырья	4,80	5,05	3,75	2,73	3,60	2,37
BaO	–	0,80	–	–	–	–
SrO	–	–	–	0,08	–	0,15



Спектрометрию элементов, входящих в состав флюсов в количествах свыше 1 % и отнесенных к нормируемым показателям, осуществляли по 3... 5 линиям (рис. 3). Содержание элементов-примесей определяли по 1... 2 линиям. Выбирали линии, максимально свободные от взаимного влияния.

По результатам статистической оценки содержания элементов в двух пробах образца флюса и трех параллельных разбавлениях каждой пробы установлено, что относительное среднее квадратичное отклонение концентрации Sr (%) зависит от абсолютного значения последней и может изменяться в следующих пределах: Ca — 0,15... 0,30; Si — 0,15... 0,30; Al — 0,25... 0,45; Mg — 0,3... 0,6; Mn — 0,3... 0,5; Fe — 1,5... 3,0.

Сравнение полученных результатов с приведенными для рентгенофлуоресцентного анализа флюоритового концентрата [2] показало, что ЭСА-ИСП имеет в 2... 5 раз меньшее расхождение данных параллельных измерений. В результате точность расчетного нахождения CaF_2 близка к таковой его прямого определения рентгенофлуоресцентным методом.

Указанные отклонения с учетом возможного как регулярно повышенного, так и заниженного определения кремния (не более 10 мас. % в пересчете на SiO_2) позволили в расчетах содержания CaF_2 снизить абсолютную ошибку до 1,5 мас. % (таблица).

Из полученных результатов следует, что при снижении содержания флюорита разность систематически уменьшается. Анализ проб позволил установить наличие не приведенных в описании стандартов примесей соединений бария и стронция, что подтвердило перспективность использования рассматриваемого метода при анализе флюсов и родственных материалов, изготавливаемых из сырья непостоянного состава.

Таким образом, приведенные результаты исследований свидетельствуют о целесообразности использования данной методики при полномасштабном анализе состава сварочного флюса.

1. ГОСТ 22974.0-96; ГОСТ 22974.13-96. Флюсы сварочные плавные. Методы анализа. — Киев: Госстандарт Украины, 1996. — 292 с.
2. Михайлова Л. В., Крючкова Г. К. Контроль химического состава флюорита в производстве шлакообразующих смесей // Завод. лаб. диагностика материалов. — 1999. — 65, № 11. — С. 64-65.
3. Зильберштейн Х. И. Высокочастотный индуктивно-связанный плазменный разряд в эмиссионном спектральном анализе: Сб. науч. тр. — Л.: Наука, 1987. — 223 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 20.12.2010



KYIV TECHNICAL TRADE SHOW 2011 МЕЖДУНАРОДНЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ ВЫСТАВКИ

12-14 апреля 2011 г.



СВАРКА. РОДСТВЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ-2011 ТРУБОПРОВОДНЫЙ ТРАНСПОРТ-2011 НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ-2011

Оргкомитет: ООО «ТДС-ЭКСПО»
Тел./факс: (+38044) 596-93-08, 596-91-84, 596-92-20
E-mail: olga@welding.kiev.ua, exhibit@welding.kiev.ua