

# ТЕРМОДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ ПРОГНОЗУВАННЯ УТВОРЕННЯ ШПІНЕЛЕЙ НА МІЖФАЗНІЙ ГРАНИЦІ МЕТАЛ – ШЛАК ПРИ ЕЛЕКТРОДУГОВОМУ ЗВАРЮВАННІ ТА НАПЛАВЛЕННІ

*Разработана термодинамическая модель прогнозирования образования комплексных соединений – шпинелей на межфазной границе шлак – металл на основе принципов равновесной термодинамики. Представлена концепция алгоритма для определения системы уравнений образования оксидов, которые могут входить в структурный тип шпинелей. Для прогнозирования образования комплексных соединений – шпинелей создана модель процессов, которые протекают на межфазной границе металл – шлак в низкотемпературной («хвостовой») части реакционной зоны. Термодинамическая модель вероятности образования комплексных соединений оксидов основана на современных представлениях про ионное строение шлаковых расплавов, где соответственно в их составе происходит образование наномицел, кластеров, квазинейтральных молекул.*

*Метод не имеет ограничения на состав шлаковой системы, присадочных материалов или способ сварки и может быть применен для прогнозирования образования комплексных соединений – шпинелей с целью обеспечения гарантированной отделенности шлаковой корки.*

*The thermodynamics model of prognostication formation complex connections – spinels on border slag – metal on the basis of principles thermodynamics. Presented conception algorithm of determination the system equalizations formation oxides which can be included in the structural type spinels. For prognostication formation complex connections – spinels created model of processes which flow on border a slag – metal in low temperature ("tail") part of reactionary area. Thermodynamic model probability formation complex oxide compounds based on modern ideas about the structure of slag melts ion, where according to their structure formation occurs nanomitsel, clusters kvazineytralnyh molecules.*

*The method has no restrictions on the composition of the slag system, filler materials, or welding method and can be used to predict the formation complex compounds – spinels in order to ensure guaranteed separation of slag crust.*

## Вступ

Одним з основних факторів, який визначає ефективність технології при електродуговому зварюванні та наплавленні під флюсом є гарантована віддільність шлакового покриття з поверхні металу шва. Пов'язано це з технологією наплавлення зношених деталей, яка передбачає перекриття попереднього шару, де може виникнути порушення технологічного процесу в зв'язку із затрудненням забезпечення самовільного відокремлення шлакової корки при підвищених температурах. Тому актуальною є задача забезпечення гарантованої віддільності шлакової корки при нагріванні деталей до високих температур (600-700 °C).

Прогнозування відділення шлакової корки від поверхні металу шва можливе при врахуванні значної кількості взаємопов'язаних факторів: фізико-хімічні властивості флюсу, режими зварювання, геометричні параметри зразка, хімічний склад зварювальних матеріалів [1-5]. Встановлено, що процес відділення шлакової корки залежить від трьох основних факторів: різниці коефіцієнтів термічного розширення металу та шлаку, термодформації металу та наявності макрокомплексних з'єднань, які виникають на границі шлак-метал на основі елементів, що входять в склад металу та оксидів шлаку – шпінелі [5, 6]. Вирішальним фактором для високотемпературного відділення шлакової корки є наявність комплексних з'єднань типу шпінелі на поверхні металу шва.

## Постановка задачі

Проведений термодинамічний аналіз [6] та експериментальне дослідження [7] для шлакової системи  $TiO_2$ - $MnO$ - $SiO_2$ - $MgO$ - $FeO$ - $Al_2O_3$  дозволили отримати модельне утворення шпінелі на основі таких оксидів, як  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $MnO$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO$ ,  $TiO_2$ ,  $TiO_3$ ,  $Ti_2O_3$ . Регулювання процесу утворення шпінелі на міжфазній границі шлак – метал при зварюванні та наплавленні може бути здійснено на основі прогнозування фізико-хімічних властивостей шлакових розплавів, зокрема реакцій на міжфазній границі шлак-метал. Характер і особливості протікання таких реакцій і, як результат, можливе утворення комплексних з'єднань типу шпінелі на міжфазній границі визначаються часом існування металевого й шлакового розплавів та їх концентраційними умовами і активністю компонентів. Для забезпечення гарантованої віддільності актуальною стає необхідність створення концепції на основі якої враховуючи хімічний склад присадкових матеріалів та основного металу можливо розрахувати вірогідність утворення шпінелі.

**Термодинамічна модель утворення комплексних з'єднань – шпінелі на міжфазній границі шлак – метал**

Раніше було показано [6, 7], що одним із основних факторів, що визначають утворення шпінелі на поверхні металу шва є наявність на міжфазній границі шлак – метал оксидів на основі таких елементів:  $Mg$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Ni$ ,  $Co$ ,  $Al$ ,

*V*, *Cr*, *Ti*. Найбільш повно процес утворення шпінелей можна проаналізувати за допомогою рівноважної термодинаміки. Термодинамічні розрахунки дозволяють отримати дані, що характеризують не тільки можливість проходження тієї чи іншої реакції, а й отримувати кількісні показники, які характеризують речовини, що реагують.

Для можливості прогнозування утворення комплексних з'єднань – шпінелей на міжфазній границі шлак – метал створена модель процесів, що протікають у низькотемпературній («хвостовій») частині реакційної зони (рис.1). Структура шпінелей визначається хімічним складом присадкових матеріалів та основного металу.

До з'єднань типу шпінелей відносять:  $MgAl_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $MgTiO_4$ ,  $FeV_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $FeCr_2O_4$  і т.д. Виходячи з відсутності характеристичних термодинамічних функцій ( $H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$ ,  $C_p^{298}$ ) для комплексних з'єднань оксидів типу шпінель в методику розрахунку запропоновано ввести певне спрощення, сутність якого полягає в прописанні об'єднаної системи реакції утворення оксидів, що можуть входити до складу шпінелей.

Для запропонованої термодинамічної моделі прогнозування утворення шпінелей були прийняті наступні принципи:

- область утворення комплексних з'єднань – шпінелей низькотемпературна («хвостова») частина реакційної зони;
- взаємодія металу шва, що затвердів та рідкого шлаку визначається температурним інтервалом, що обмежений температурою кристалізації металу (1400-1600 °C) та температурою затвердіння шлакової корки (900-1400 °C);
- комплексні макроз'єднання оксидів утворюються в результаті хімічної взаємодії на міжфазній границі шлак - метал;
- шпінелі утворюються при наявності на міжфазній границі шлак – метал елементів, що визначають структурний тип шпінелей: *Mg*, *Mn*, *Fe*, *Ni*, *Al*, *V*, *Cr*, *Ti* (рис. 1).
- вірогідність утворення комплексних з'єднань оксидів основана на сучасних уявленнях про іонну будову шлакових розплавів, де відповідно в їх складі відбувається утворення наноміцел, кластерів, квазінейтральних молекул.

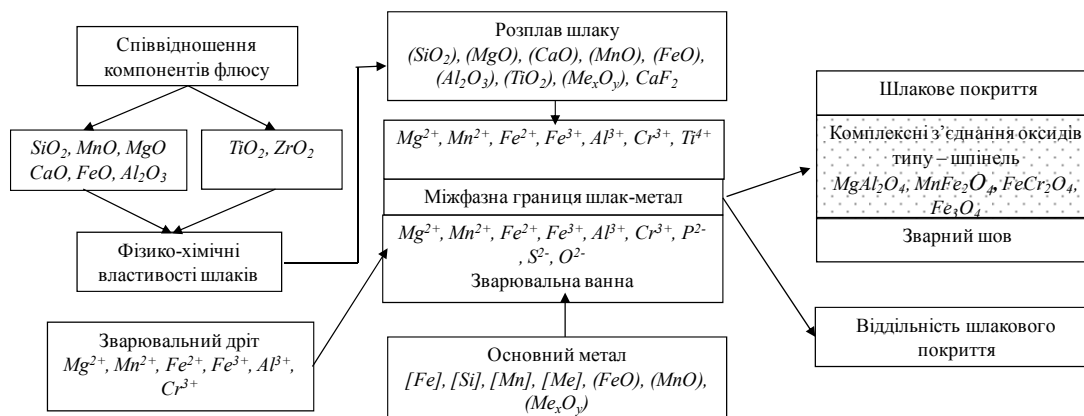


Рис. 1. Структурна схема утворення шпінелей на міжфазній границі шлак - метал

Метод не має обмеження на склад шлакової системи, присадкових матеріалів і може бути застосований для прогнозування утворення шпінелей з метою забезпечення гарантованої віддільності шлакової корки.

Термодинамічна характеристика, що визначає ступінь повноти перетворення вихідних речовин у продукти, є константа хімічної рівноваги. Знання цієї характеристики дозволяє розрахувати величину безпосередньо зв'язану з кількістю речовини, що вступає у хімічну реакцію та утворюється у ході її протікання. Для розрахунку імовірного складу шпінелей найбільш доцільно застосувати схему, за якою кожна наступна реакція залежить від попередньої і цей взаємозв'язок виражається через зрівнювання коефіцієнтів реагуючих речовин.

Методика розрахунку полягає у наступному:

1. Для кожного елемента, який може спричинити утворення шпінелей, записуються всі можливі реакції утворення його оксидів в кристалічному стані  $[Me] + (O) = (Me_xO_y)$ .
2. Для кожної реакції визначається константа рівноваги  $(K_p) = (Me_xO_y)/[Me] \times (O)$ .
3. Для кожної сукупності констант рівноваги одного з'єднання визначається залежність у вигляді проміжного рівняння.
4. Всі залежності проміжних рівнянь зводяться в об'єднану систему рівнянь вірогідності утворення оксидів типу шпінелей.

На прикладі одного елемента – заліза розглянемо детальніше термодинамічну модель розрахунку прогнозування утворення комплексних з'єднань – шпінелей. Виходячи з існуючих принципів рівноважної хімічної термодинаміки, як метода дослідження хімічних процесів на міжфазній границі шлак – метал, складаються можливі реакції утворення оксидів з врахуванням хімічного складу присадкових матеріалів та основного металу, які в подальшому визначають структурний тип шпінелей.

Схему розрахунку наведено на прикладі реакції  $[Fe] + (O) = (FeO)$ . Оскільки в склад шпінелі можуть входити різні оксиди одного елемента, то відповідно складається сукупність реакцій для даного елемента. Схема сукупності рівнянь показує зв'язок кожної наступної реакції від попередньої.





| Реакції<br>[Me] + (O) = (Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ) |                                                                                | Константа рівноваги<br>(K <sub>p</sub> ) = (Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> ) / [Me] × (O)                                                | Визначення проміжних реакцій                                                                                                          | Система рівнянь вірогідності утворення оксидів, які визначають склад шпінелей                                                                                                                                   |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| N                                                         | Реакції                                                                        | Константа рівноваги                                                                                                                      | Визначення проміжних реакцій                                                                                                          | Загальні рівняння                                                                                                                                                                                               |
| 1.1                                                       | [Fe] + (O) = (FeO)                                                             | (K <sub>p</sub> <sup>1.1</sup> ) = FeO / [Fe] × (O)                                                                                      | (FeO) = K <sub>p</sub> <sup>1.1</sup> × [Fe] × (O)                                                                                    | $Fe_3O_4 = \frac{K_p^{1.3}}{(K_p^{1.1})^3 \times (K_p^{1.2})^3} \times \frac{(FeO)^3 \times (Fe_2O_3)^{1/2}}{[Fe]^3}$                                                                                           |
| 1.2                                                       | 2(FeO) + (O) = (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                               | (K <sub>p</sub> <sup>1.2</sup> ) = (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / (FeO) <sup>2</sup> × (O)                                          | (O) = (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / K <sub>p</sub> <sup>1.2</sup> × (FeO) <sup>2</sup>                                          |                                                                                                                                                                                                                 |
| 1.3                                                       | 3(FeO) + (O) = (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )                               | (K <sub>p</sub> <sup>1.3</sup> ) = (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) / (FeO) <sup>3</sup> × (O)                                          | (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) = K <sub>p</sub> <sup>1.3</sup> × (FeO) <sup>3</sup> × (O)                                          |                                                                                                                                                                                                                 |
| 2.1                                                       | [Mg] + (O) = (MgO)                                                             | (K <sub>p</sub> <sup>2.1</sup> ) = (MgO) / [Mg] × (O)                                                                                    | (MgO) = K <sub>p</sub> <sup>2.1</sup> × [Mg] × (O)                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                 |
| 3.1                                                       | $\frac{2}{3}(Al) + (O) = \frac{1}{3}(Al_2O_3)$                                 | (K <sub>p</sub> <sup>3.1</sup> ) = (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>1/3</sup> / [Al] <sup>2/3</sup> × (O)                          | (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = (K <sub>p</sub> <sup>3.1</sup> ) <sup>3</sup> × [Al] <sup>2</sup> × (O) <sup>3</sup>              |                                                                                                                                                                                                                 |
| 4.1                                                       | $\frac{2}{3}(Cr) + (O) = \frac{1}{3}(Cr_2O_3)$                                 | (K <sub>p</sub> <sup>4.1</sup> ) = (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>1/3</sup> / [Cr] <sup>2/3</sup> × (O)                          | (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = (K <sub>p</sub> <sup>4.1</sup> ) <sup>3</sup> × [Cr] <sup>2</sup> × (O) <sup>3</sup>              | $MgO = K_p^{2.1} \times [Mg] \times (O)$ $Al_2O_3 = (K_p^{3.1})^3 \times [Al]^2 \times (O)^3$ $Cr_2O_3 = (K_p^{4.1})^3 \times [Cr]^2 \times (O)^3$                                                              |
| 5.1                                                       | [Ti] + (O) = (TiO)                                                             | (K <sub>p</sub> <sup>5.1</sup> ) = (TiO) / [Ti] × (O)                                                                                    | (TiO) = K <sub>p</sub> <sup>5.1</sup> × [Ti] × (O)                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                 |
| 5.2                                                       | (TiO) + (O) = (TiO <sub>2</sub> )                                              | (K <sub>p</sub> <sup>5.2</sup> ) = (TiO <sub>2</sub> ) / (TiO) × (O)                                                                     | (O) = (TiO <sub>2</sub> ) / K <sub>p</sub> <sup>5.2</sup> × (TiO)                                                                     |                                                                                                                                                                                                                 |
| 5.3                                                       | 2(TiO) + (O) = (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                               | (K <sub>p</sub> <sup>5.3</sup> ) = (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / (TiO) <sup>2</sup> × (O)                                          | (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) = K <sub>p</sub> <sup>5.3</sup> × (TiO) <sup>2</sup> × (O)                                          |                                                                                                                                                                                                                 |
| 5.4                                                       | 3(Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) + (O) = 2(Ti <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )  | (K <sub>p</sub> <sup>5.4</sup> ) = (Ti <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>2</sup> / (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>3</sup> × (O) | (O) = (Ti <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>2</sup> / K <sub>p</sub> <sup>5.4</sup> × (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>3</sup> |                                                                                                                                                                                                                 |
| 5.5                                                       | 2(Ti <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) + (O) = (Ti <sub>10</sub> O <sub>13</sub> ) | (K <sub>p</sub> <sup>5.5</sup> ) = (Ti <sub>10</sub> O <sub>13</sub> ) / (Ti <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>2</sup> × (O)            | (Ti <sub>10</sub> O <sub>13</sub> ) = K <sub>p</sub> <sup>5.5</sup> × (Ti <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ) <sup>2</sup> × (O)            | $Ti_5O_7 = \frac{(K_p^{5.1})^3 \times (K_p^{5.2})^3 \times (K_p^{5.3})^3 \times [Ti]^3 \times (Ti_2O_3)^2 \times (Ti_5O_7)^2 \times (O)^3}{(K_p^{5.3})^3 \times (K_p^{5.4})^3 \times (TiO)^6 \times (TiO_2)^3}$ |
| 6.1                                                       | [Mn] + (O) = (MnO)                                                             | (K <sub>p</sub> <sup>6.1</sup> ) = (MnO) / [Mn] × (O)                                                                                    | [Mn] = (MnO) / K <sub>p</sub> <sup>6.1</sup> × (O)                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                 |
| 6.2                                                       | $\frac{1}{2}[Mn] + (O) = \frac{1}{2}(MnO_2)$                                   | (K <sub>p</sub> <sup>6.2</sup> ) = (MnO <sub>2</sub> ) <sup>1/2</sup> / [Mn] <sup>1/2</sup> × (O)                                        | (O) = (MnO <sub>2</sub> ) <sup>1/2</sup> / K <sub>p</sub> <sup>6.2</sup> × [Mn] <sup>1/2</sup>                                        |                                                                                                                                                                                                                 |
| 6.3                                                       | 2(MnO) + (O) = (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )                               | (K <sub>p</sub> <sup>6.3</sup> ) = (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / (MnO) <sup>2</sup> × (O)                                          | (MnO) = (Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>1/2</sup> / K <sub>p</sub> <sup>6.3</sup> × (O) <sup>1/2</sup>                         |                                                                                                                                                                                                                 |
| 6.4                                                       | 3(MnO) + (O) = (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )                               | (K <sub>p</sub> <sup>6.4</sup> ) = (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) / (MnO) <sup>3</sup> × (O)                                          | (Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) = (MnO) <sup>3</sup> × K <sub>p</sub> <sup>6.4</sup> × (O)                                          |                                                                                                                                                                                                                 |
|                                                           |                                                                                |                                                                                                                                          |                                                                                                                                       | $Mn_3O_4 = \frac{(K_p^{6.2})^3 \times K_p^{6.4}}{(K_p^{6.1})^{1.5} \times (K_p^{6.3})^{1.5}} \times \frac{(MnO)^{1.5} \times (Mn_2O_3)^{1.5} \times (O)}{(MnO)^{1.5}}$                                          |

Рис. 2. Послідовність операцій при написанні об'єднаної системи рівнянь розрахунку вірогідності утворення оксидів, що входять в структуру шпінелі

На основі законів рівноважної термодинаміки визначаємо константу хімічної рівноваги:

$$(K_p^{1.1}) = FeO / [Fe] \times (O)$$

$$(K_p^{1.2}) = (Fe_2O_3) / (FeO)^2 \times (O)$$

$$(K_p^{1.3}) = (Fe_3O_4) / (FeO)^3 \times (O)$$

Наступний етап передбачає виведення загального рівняння, яке взаємопов'язує існуючу сукупність можливих реакцій даного елемента:

$$(Fe_3O_4) = \frac{K_p^{1.3} \times (K_p^{1.1})^3}{(K_p^{1.2})^3} \times \frac{[Fe]^3 \times (Fe_2O_3) \times (O)^3}{(FeO)^2}$$

Викладений у попередньому прикладі шлях рішення зручно представити в табличній формі (рис.2). В подальшому складається система рівнянь вірогідності утворення оксидів типу шпінелей:

Розраховуємо мольний склад флюсів ( $C\_M\_MeO$ ) виходячи з його процентного складу (n), зокрема для таких флюсів, що традиційно використовуються при наплавленні і містять у своєму складі сполуки оксидів  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $FeO$ ,  $Al_2O_3$  за формулою:

$$C\_M\_MeO = \frac{C\_MeO}{M} = \frac{C\_Al_2O_3}{101.96} + \frac{C\_MnO}{70.973} + \frac{C\_CaO}{56.079} + \frac{C\_FeO}{71.839} + \frac{C\_MgO}{40.304} + \frac{C\_SiO_2}{60.083} + \frac{C\_TiO_2}{79.898}$$

де  $C\_MeO$  - це процентна доля оксиду металу у флюсі;  $C\_M\_MeO$  - мольна доля оксиду металу у флюсі;  $M$  - молярна маса відповідного оксиду металу, г/моль.

Знаючи мольну долю компонента ( $[n]$ ) урівнюємо коефіцієнти в рівняннях утворення оксидів. Приймаючи  $(n) = [n] = C\_M\_MeO_xO_y$  на прикладі реакції утворення  $[n]FeO$ :  $(n) = [n] = C\_M\_FeO = 0.0045$  і відповідно отримаємо загальне рівняння такого виду:

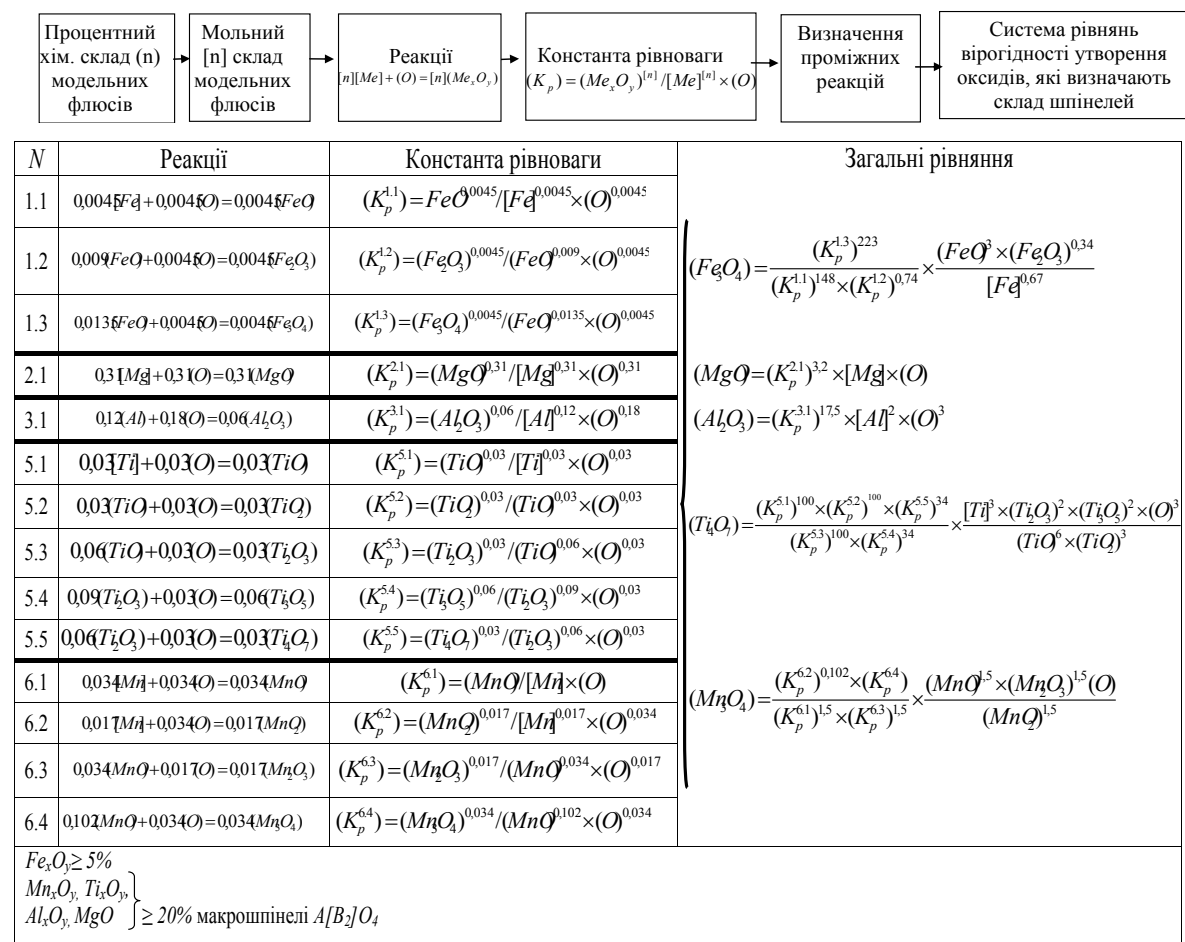


Рис. 3. Послідовність операцій при написанні об'єднаної системи рівнянь розрахунку вірогідності утворення оксидів, що входять в структуру шпінелі з урахуванням процентної концентрації флюсу

$$(Fe_3O_4) = \frac{(K_p^{1.3})^{223}}{(K_p^{1.1})^{148} \times (K_p^{1.2})^{0,74}} \times \frac{(FeO)^3 \times (Fe_2O_3)^{0,34}}{[Fe]^{0,67}}$$

Подальша реалізація алгоритму передбачає врахування мольної долі компонента (рис. 3). Прогнозування утворення шпінелей виконується на основі розв'язання системи рівнянь утворення оксидів, що можуть входити до структури шпінелей, з врахуванням процентного складу присадкових матеріалів та основного металу. За наявності зміни складу присадкових матеріалів та основного металу здійснюється кореляція відповідних рівнянь системи і розрахунок здійснюється заново.

#### Висновки

1. На основі сучасних уявлень про іонну будову шлакових розплавів запропонований механізм утворення комплексних з'єднань на міжфазній границі шлак – метал.
2. Вперше на основі запропонованого механізму створена термодинамічна модель розрахунку вірогідності утворення шпінелей для можливості прогнозування високотемпературної віддільності шлакового покриття від поверхні металу шва.

#### Список літератури

1. Жданов Л.А., Стреленко Н.М. Основні методи керування процесом відокремлення шлакової корки. // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції „Проблеми сварки, родственных процессов и технологии”. Миколаїв, 14-17 жовтня 2009р. - С. 52.
2. Якобашвили С.Б. Поверхностные свойства сварочных флюсов и шлаков. – К. : Техніка, 1970. 206 с.
3. Рабкин Д.М. Об отделимости шлаковой корки с поверхности шва // Автоматическая сварка. – 1974. - №5.
4. Моравецкий С.И. Отделимость шлаковой корки при дуговой сварке (Обзор) // Автоматическая сварка. – 2011. - №1. С.32-36.
5. Жданов Л.А., Стреленко Н. М. Зворикін К.О., Сливінський О.А. Фізико-хімічні особливості відділення шлакової корки з поверхні металу шва та методологічна база способів оцінки // Технологические системы. – 2010. - №1. - С. 109-115.
6. Стреленко Н.М., Жданов Л.А., Зворикін К.О. Застосування рівноважної термодинаміки при врахуванні вірогідності утворення шпінелей. // Технологические системы. – 2010. - №2. С. 83-86.
7. Стреленко Н.М., Жданов Л.А., Зворикін К.О. Дослідження особливостей віддільності шлакового покриття в умовах наявності шпінелей за допомогою растрової електронної мікроскопії. // Технологические системы. - №4. - 2010р. – С. 73- 76.