

Старцев Е. А., Бахматов П. В.
E. A. Startsev, P. V. Bakhmatov

АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И ИЗМЕНЕНИЯ МАССЫ СВАРОЧНЫХ ФЛЮСОВ И ШЛАКОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

ANALYSIS OF PHASE TRANSITIONS AND MASS CHANGES OF WELDING FLUXES AND SLAGS AT HIGH TEMPERATURES

Старцев Егор Андреевич – старший преподаватель кафедры «Технология сварочного и металлургического производства имени В. И. Муравьева» Комсомольского-на-Амуре государственного университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре); тел. 8(914)188-05-45. E-mail: egorstarts@inbox.ru.

Egor A. Startsev – Senior Lecturer, Department of Technology of Welding and Metallurgical Production named after V. I. Muravyov, Komsomolsk-na-Amure State University (Russia, Komsomolsk-on-Amur); tel. 8(914)188-05-45. E-mail: egorstarts@inbox.ru.

Бахматов Павел Вячеславович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Технология сварочного и металлургического производства им. В. И. Муравьева» Комсомольского-на-Амуре государственного университета (Россия, Комсомольск-на-Амуре); тел. 8(914)160-76-54. E-mail: mim@knastu.ru.

Pavel V. Bakhmatov – PhD in Engineering, Associate Professor, Head of the Department of Technologies of Welding and Metallurgical Production named after V. I. Muravyev, Komsomolsk-na-Amure State University (Russia, Komsomolsk-on-Amur); tel. 8(914)160-76-54. E-mail: mim@knastu.ru.

Аннотация. В статье представлен анализ термических свойств сварочных флюсов и шлаков при высоких температурах. Цель исследования заключалась в изучении фазовых переходов и изменений массы стандартного флюса АН-42, разработанного экспериментального флюса, металлургического шлака и шлаковых корок. Методами термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) были исследованы температурные зависимости массы и тепловые эффекты. Установлено, что металлургический шлак обладает наивысшей термостабильностью, а разработанный экспериментальный флюс демонстрирует повышенные показатели термической стабильности по сравнению со стандартным флюсом АН-42. Выявленные особенности фазовых переходов и изменения массы имеют практическое значение для оптимизации состава сварочных материалов и улучшения их эксплуатационных характеристик в условиях высоких температур.

Summary. The article presents an analysis of the thermal properties of welding fluxes and slags at high temperatures. The purpose of the study was to study the phase transitions and mass changes of the standard AN-42 flux, the developed experimental flux, metallurgical slag and slag crusts. Thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) methods were used to study the temperature dependences of the mass and thermal effects. It has been established that metallurgical slag has the highest thermal stability, and the developed experimental flux demonstrates increased thermal stability compared to the standard AN-42 flux. The revealed features of phase transitions and mass changes are of practical importance for optimizing the composition of welding materials and improving their performance at high temperatures.

Ключевые слова: сварочные флюсы, металлургический шлак, шлаковые корки, фазовые переходы, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, высокие температуры, металлургические процессы.

Key words: welding fluxes, metallurgical slag, slag crusts, phase transitions, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, high temperatures, metallurgical processes.

УДК 669.054.8;621.791.04

Введение. Производство сварочных материалов занимает важное место в современной промышленности, обеспечивая надёжные решения для производства металлоконструкций в различных отраслях [1–3]. К таким материалам относятся сварочные флюсы, которые выполняют защитные, очистительные и стабилизирующие функции в процессе сварки.

Одним из перспективных направлений развития создания сварочных материалов является использование вторичных ресурсов [4–6], таких как шлаки электросталеплавильного производства [7], для создания флюсов с оптимальными технологическими свойствами. Эти шлаки содержат широкий спектр оксидов (железа, кальция, кремния, магния и др.), которые представляют собой основу сварочных материалов [8–10]. Такой подход позволяет не только сократить себестоимость производства, но и создать материалы с улучшенными характеристиками, в том числе теплофизическими [11–14], отвечающими требованиям современных сварочных процессов.

Целью данного исследования является изучение термических свойств шлака электросталеплавильного производства, экспериментального флюса, разработанного на его основе, стандартного флюса АН-42, а также шлаковых корок, образующихся при сварке. Исследование выполнено методами термогравиметрического анализа (TG) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), что позволило выявить основные закономерности фазовых переходов, изменения массы и тепловых эффектов материалов при высоких температурах.

На рис. 1 представлены данные, полученные в результате термодинамического анализа стандартного флюса АН-42. Диаграмма DSC показывает наличие нескольких эндотермических пиков, свидетельствующих о фазовых переходах, происходящих в материале при нагреве. Основной пик наблюдается в диапазоне температур 1100...1300 °С, что указывает на плавление легкоплавких компонентов флюса. Наблюдаемые изменения массы на термогравиметрической кривой TG минимальны, что указывает на устойчивость состава к испарению или химическим реакциям в данном температурном диапазоне.

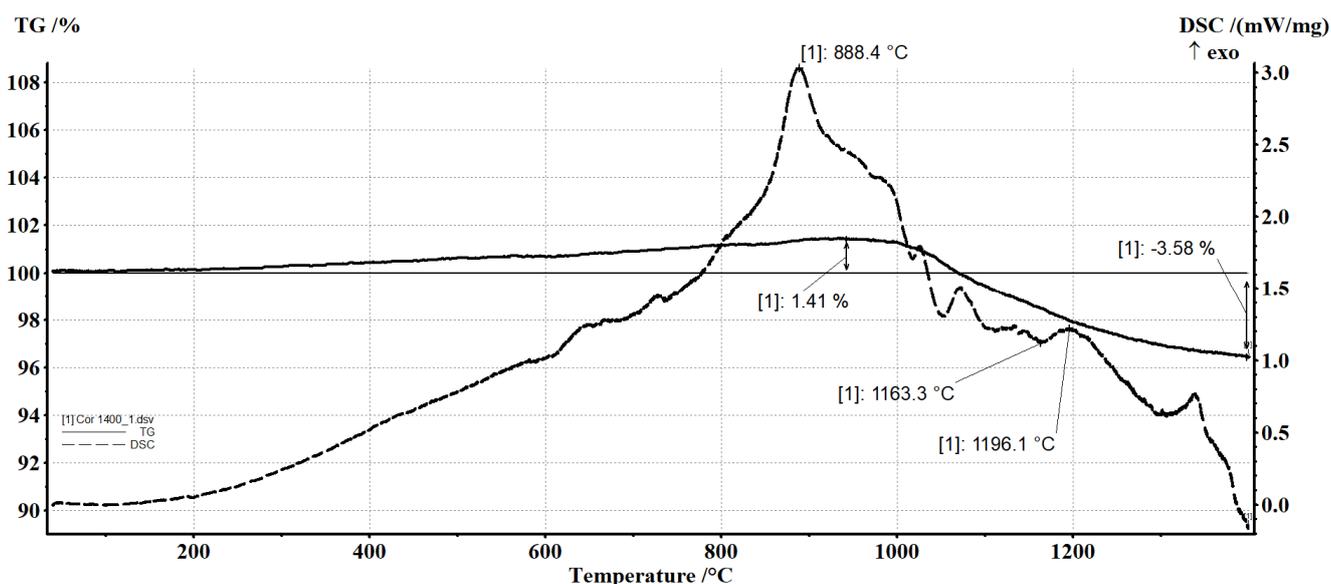


Рис. 1. Результат измерения фазовых переходов во флюсе АН-42 при нагреве до 1400 °С

На рис. 2 представлена обратная реакция материалов флюса АН-42 при охлаждении. Появление экзотермических пиков свидетельствует о кристаллизации или фазовом переходе. Основной экзотермический пик зафиксирован при температуре около 1100 °С, что указывает на обратное преобразование фаз, наблюдавшееся при нагреве. Это говорит о хорошей обратимости процесса и стабильности флюса при циклических изменениях температуры. Подобное поведение благоприятно для использования в металлургических процессах с частыми изменениями температурных условий.

Основной пик фазового перехода был зафиксирован при температуре 1196 °С, что указывает на характерное плавление основного компонента флюса (возможно, силиката или алюмината), типичного для этого состава.

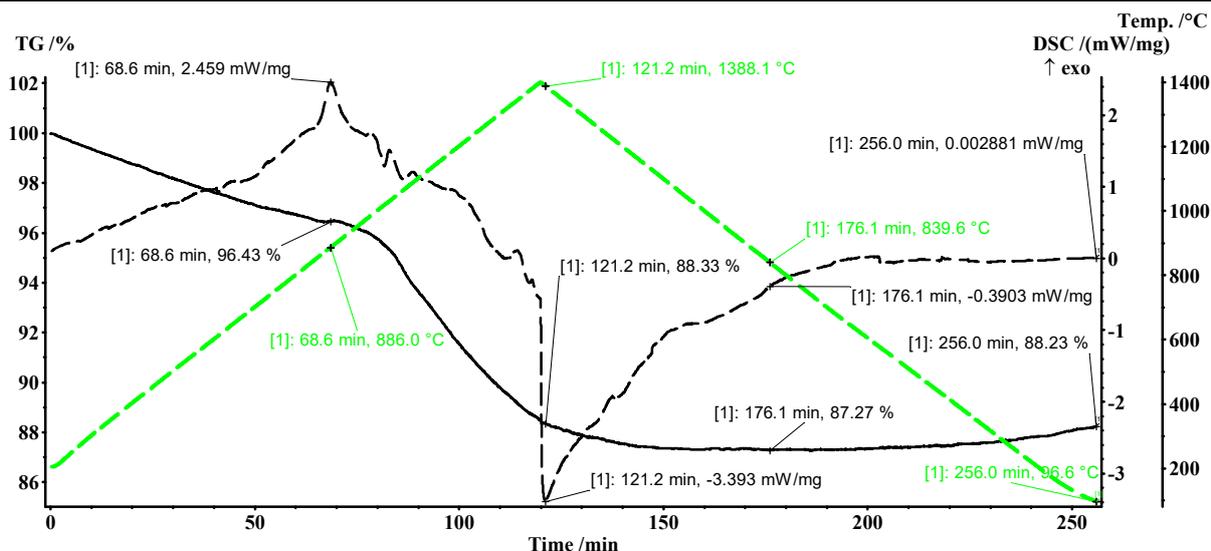


Рис. 2. Результат измерения фазовых переходов во флюсе АН-42 при нагреве до 1400 °С и дальнейшем охлаждении

Диаграмма DSC показала несколько меньших эндотермических пиков, свидетельствующих о локальных фазовых переходах или частичном разложении примесей. Наличие этих пиков указывает на многокомпонентность структуры флюса и сложность фазовых взаимодействий при нагреве.

Изменение массы составляет $-3,58\%$, что является незначительным уменьшением массы и указывает на стабильность данного состава в условиях высоких температур. Это говорит о том, что основные компоненты флюса сохраняют свою целостность и не подвержены испарению или разложению.

Проведённый анализ разработанного флюса (см. рис. 3) демонстрирует более выраженные термодинамические изменения по сравнению со стандартным составом. На DSC-кривой отмечается резкий эндотермический пик при температуре 1200 °С, что свидетельствует о переходе в жидкое состояние основного компонента. Это подтверждается значительным изменением массы на TG-кривой, что указывает на частичное испарение или разложение компонентов флюса. Высокая интенсивность эндотермического пика говорит о необходимости дополнительной стабилизации состава для предотвращения деградации при более высоких температурах.

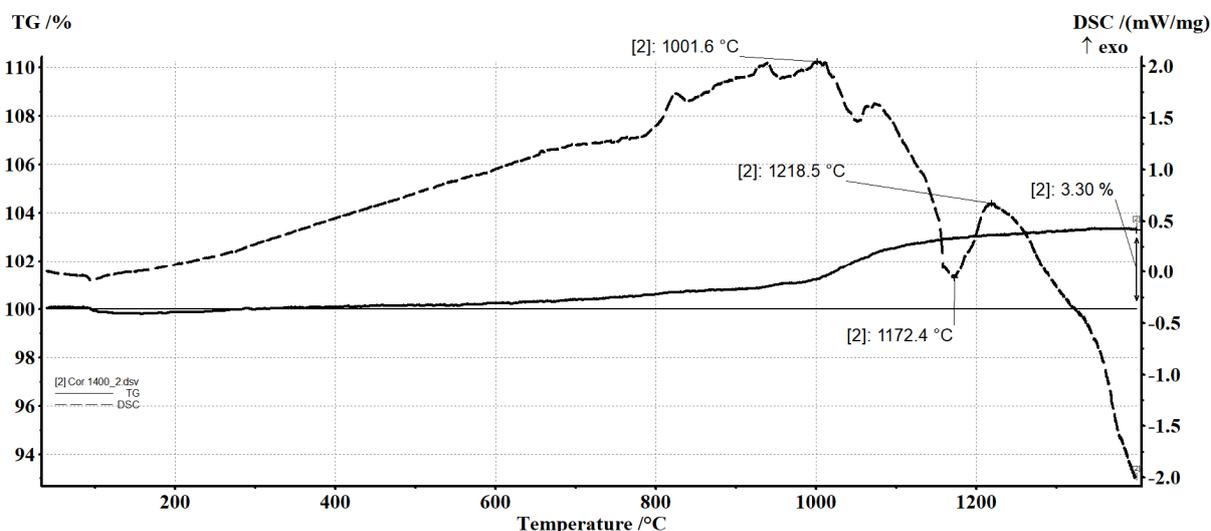


Рис. 3. Результат измерения фазовых переходов в разработанном флюсе при нагреве до 1400 °С

Охлаждение разработанного флюса (см. рис. 4) сопровождается появлением двух основных экзотермических пиков в диапазоне температур 800...1100 °С. Это указывает на сложный характер кристаллизации и образование новых фаз при охлаждении. Разработанный состав демонстрирует высокую чувствительность к изменениям температуры, что может ограничивать его применение при нестабильных термических условиях. Кривые TG также свидетельствуют об увеличении массы, что может быть следствием реакций с кислородом или другими атмосферными компонентами.

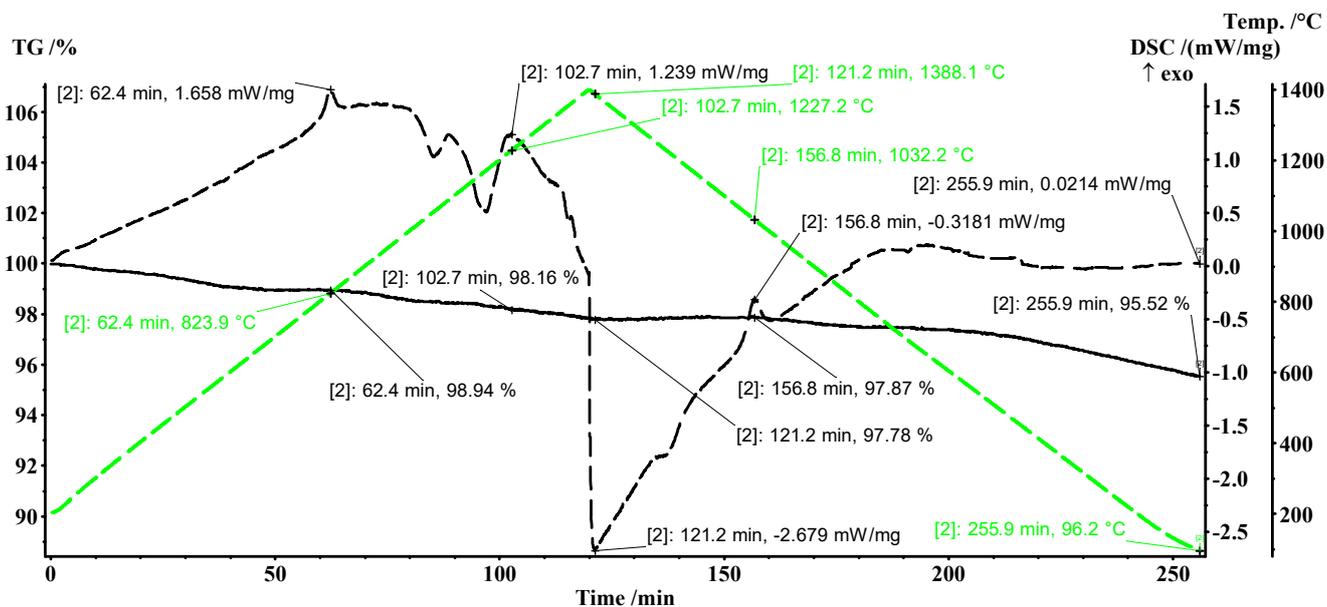


Рис. 4. Результат измерения фазовых переходов в разработанном флюсе при нагреве до 1400 °С и дальнейшем охлаждении

Экспериментальный флюс продемонстрировал фазовый переход при 1218 °С, что свидетельствует о более высокой термостабильности по сравнению со стандартным флюсом. Температура плавления этого состава находится на более высоком уровне, что указывает на его пригодность для использования в условиях высоких температур.

Изменение массы составило 3,30 %, что указывает на интенсивное взаимодействие с атмосферой при нагреве. Это может быть следствием реакции компонентов флюса с кислородом.

Металлургический шлак (см. рис. 5) продемонстрировал гораздо более высокую термостабильность, чем флюсы. На DSC-кривой наблюдается широкий эндотермический пик при температуре 1350 °С, что соответствует плавлению тугоплавких компонентов, таких как оксиды или карбиды. Термогравиметрический анализ показывает незначительные изменения массы, что указывает на инертность шлака к высоким температурам. Данный материал может рассматриваться как термостойкая добавка для улучшения свойств стандартных флюсов.

При охлаждении металлургического шлака (см. рис. 6) наблюдается лишь один выраженный экзотермический пик при 1300 °С, что свидетельствует о высоком уровне стабильности фаз. Это поведение обусловлено химическим составом шлака и его низкой реакционной способностью. Подобная стабильность позволяет использовать данный материал в качестве защитного покрытия или добавки в высокотемпературные процессы, где важно сохранять форму и свойства материала в условиях термических циклов.

Металлургический шлак проявил высокую термостабильность с фазовым переходом при температуре 1365 °С, что значительно выше, чем у флюсов. Это указывает на присутствие тугоплавких компонентов, таких как оксиды железа и магния.

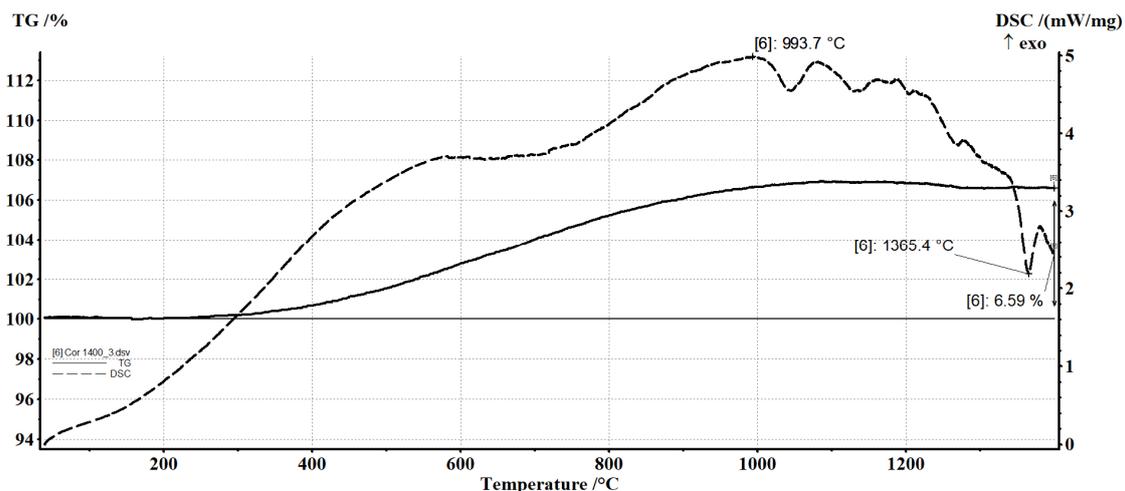


Рис. 5. Результат измерения фазовых переходов в металлургическом шлаке при нагреве до 1400 °С

Изменение массы составило 6,59 %, что свидетельствует о частичном разложении или окислении компонентов шлака. Вероятно, это связано с испарением летучих компонентов или реакцией оксидов с окружающей атмосферой при высокой температуре.

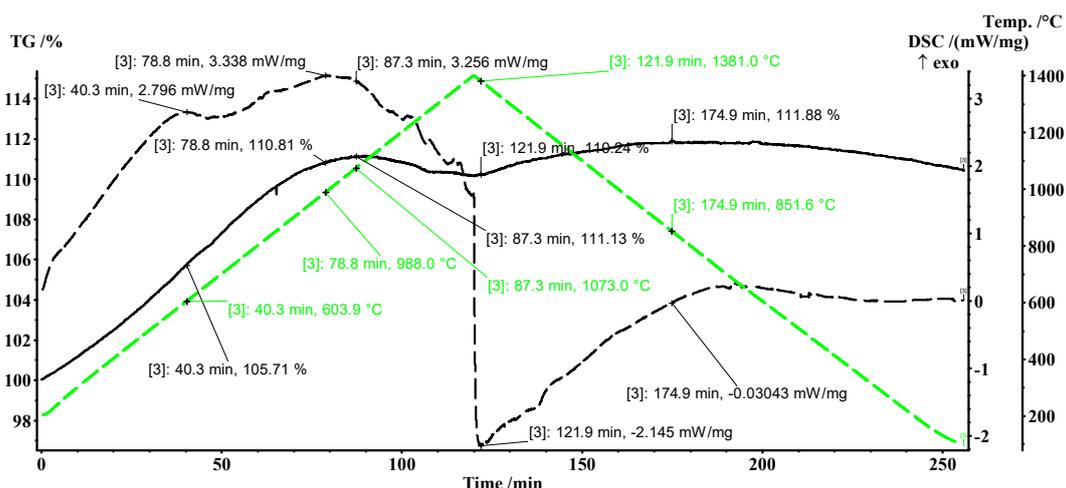


Рис. 6. Результат измерения фазовых переходов в металлургическом шлаке при нагреве до 1400 °С и дальнейшем охлаждении

Шлаковая корка (см. рис. 7), сформированная на поверхности экспериментального флюса, показывает выраженные эндотермические пики при температуре 1250 °С. Это указывает на формирование новых фаз при высоких температурах, что может быть результатом взаимодействия шлака с атмосферой или металлическими компонентами. Термогравиметрический анализ выявил уменьшение массы, что свидетельствует о выделении летучих компонентов, таких как водород или углекислый газ.

Шлаковая корка проявляет фазовый переход на температуре 1374 °С, что указывает на повышенную температуру плавления по сравнению с исходным флюсом. Это свидетельствует о формировании более стабильной структуры, вероятно, за счёт образования новых фаз на основе оксидов и силикатов.

Увеличение массы на 1,89 % указывает на взаимодействие компонентов корки с окружающей средой, что может быть вызвано окислением металлов или адсорбцией кислорода. Это указывает на потенциальное образование окисных фаз на поверхности корки.

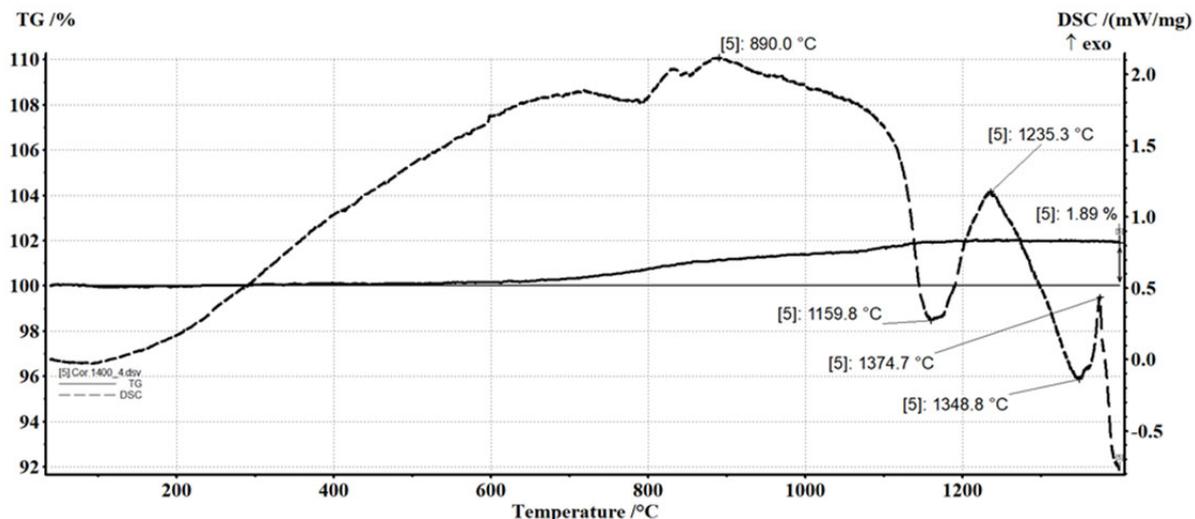


Рис. 7. Результат измерения фазовых переходов в шлаковой корке образца № 1 при нагреве до 1400 °С

Анализ шлаковой корки от стандартного флюса АН-42 (см. рис. 8) показал аналогичные эндотермические пики, однако температурные точки начала фазовых переходов смещены на более низкие значения (1150...1200 °С). Это говорит о большей чувствительности корки данного состава к температурным изменениям. Термогравиметрическая кривая указывает на стабилизацию массы после начального уменьшения, что говорит о завершении реакций и переходе состава в устойчивое состояние.

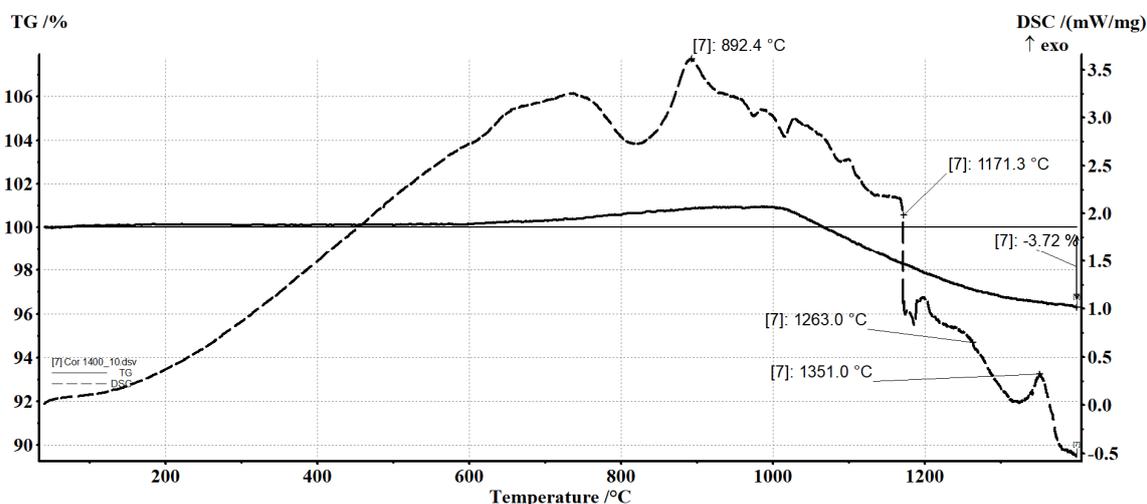


Рис. 8. Результат измерения фазовых переходов в шлаковой корке образца № 8 (флюс АН-42) при нагреве до 1400 °С

Шлаковая корка стандартного флюса демонстрирует фазовые переходы при температуре 1351 °С, что аналогично стандартному флюсу, но с большей термостабильностью. Это указывает на более стабильную кристаллическую структуру, которая формируется при повторном плавлении и кристаллизации.

Изменение массы составляет -3,72 %, что указывает на деградацию структуры корки и выделение летучих компонентов, таких как газы или легкоплавкие примеси.

Общие результаты анализа фазовых переходов и изменения массы представлены на рис. 9 и в табл. 1. Установлено, что каждый из анализируемых составов имеет уникальные точки фазовых

переходов и изменения массы, зависящие от исходного состава и условий обработки. Metallургический шлак показал наивысшую термостабильность, в то время как шлаковые корки и флюсы продемонстрировали высокую реакционную способность и чувствительность к изменениям температуры. Это подчёркивает необходимость выбора оптимального состава флюсов в зависимости от условий эксплуатации.

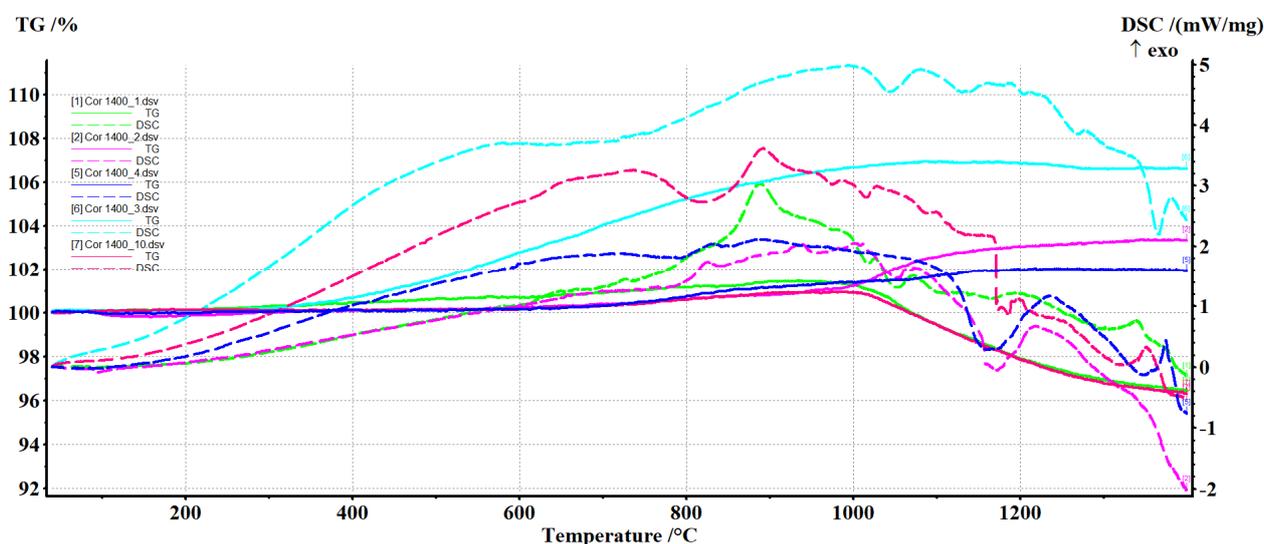


Рис. 9. Общий результат измерения фазовых переходов во флюсах, шлаке и шлаковых корках при нагреве до 1400 °C

Таблица 1

Температурно-весовые показатели шлака и флюсов

Образец	Температура максимума по DSC, °C	Температура начала изменения массы, °C	Температура фазового перехода, °C		Изменение массы, %
			1	2	
№ 1 (Флюс стандартный)	888,4	200	1196,1	1325	-3,58
№ 2 (Экспериментальный флюс)	1001,6	550	1080	1218,5	3,30
№ 3 (Metallургический шлак)	993,7	200	1300	1365,4	6,59
№ 4 (Шлаковая корка от экспериментального флюса (образец № 1))	890	550	1159,8	1374,7	1,89
№ 10 (Шлаковая корка от стандартного флюса (образец № 8))	892,4	600	1171,3	1351	-3,72

Разработанный экспериментальный флюс демонстрирует повышенную устойчивость к высоким температурам. Температура максимального теплового эффекта и начало изменения массы для данного флюса выше, чем у стандартного флюса АН-42. Это свидетельствует о его более высокой термической стабильности и возможности применения при высоких температурах, что является важным фактором для metallургических процессов.

Metallургический шлак характеризуется наиболее интенсивным приростом массы среди всех исследованных образцов, что связано с высоким содержанием оксида железа и его активным окислением в условиях нагрева. Данный эффект необходимо учитывать при разработке новых сварочных материалов для минимизации нежелательных изменений массы и структуры.

Шлаковые корки экспериментального и стандартного флюсов обладают схожими термическими характеристиками, однако динамика изменения массы указывает на различие в их восста-

новительных свойствах. Это различие обусловлено особенностями химического состава и различным поведением оксидов в процессе сварки.

Фазовые переходы в диапазоне температур выше 1000 °С определяют основные изменения структуры материалов и оказывают значительное влияние на их термическую стабильность. Выявленные точки фазовых переходов являются ключевыми параметрами для оптимизации состава сварочных флюсов и шлаков, а также режимов сварки (вводимой погонной энергии) с целью повышения эксплуатационных характеристик свариваемых материалов.

Выводы. Установлено, что температура максимума на кривой DSC составляет порядка 890 °С для образцов № 1, 4, 10 и порядка 1000 °С для образцов № 2 и 3. Наблюдается изменение массы во всех образцах от указанных температур до максимальной температуры нагрева 1400 °С. Установлено, что в образце стандартного флюса происходит уменьшение массы, а в металлургическом шлаке и разработанном флюсе – прирост массы в различном температурном диапазоне начала процесса. Наибольший прирост массы обнаруживается в металлургическом шлаке (6,59 %) из-за большого содержания оксида железа, окисляющегося при нагреве в воздушной среде. В разработанном флюсе прирост массы на 36 % меньше, что обусловлено восстановлением железа в процессе сварки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Теория сварочных процессов: учеб. пособие / В. М. Неровный, А. В. Коновалов, Б. Ф. Якушин [и др.]; под ред. В. М. Неровного. – 2-е изд. – М.: МГТУ им. Баумана, 2016. – 702 с.
2. Технология автоматической сварки под флюсом: [Обзор / Н. Н. Потапов]. – М.: НИИЭинформэнергомаш, 1980. – 27 с.
3. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / под ред. акад. Б. Е. Патона. – М.: Машиностроение, 1974. – 767 с.
4. Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками чёрной металлургии: моногр. / К. Г. Пугин, Я. И. Вайсман, Б. С. Юшков, Н. Г. Максимович. – Пермь: Перм. гос. техн. ун-т, 2008. – 316 с.
5. Глазов, В. М. Фазовые превращения в оксидных системах / В. М. Глазов, В. А. Киселев, Ю. А. Степанов. – М.: Металлургия, 1991. – 256 с.
6. Захаров, В. Е. Физико-химические основы сварочных процессов / В. Е. Захаров, А. Н. Петров. – М.: Машиностроение, 2004. – 320 с.
7. Bakhmatov, P. V. Impact and effect study of submerged-arc welding conditions on structural changes in weld metal / P. V. Bakhmatov, E. A. Startsev, V. M. Sobolev // Lecture Notes in Networks and Systems. – 2021. – Vol. 200. – P. 65-76.
8. Sampson C., Glover D., Patel S. High-Temperature Phase Transformations in Slag Systems // Journal of Metallurgical Science. – 2019. – Vol. 56, No. 3. – P. 112-128.
9. Jones P. T., Blanpain B. Thermophysical Properties of Slags and Fluxes in Welding Processes // Metallurgical Transactions B. – 2018. – Vol. 49, No. 5. – P. 2211-2230.
10. Murakami H., Tanaka M. Differential Scanning Calorimetry for Investigating Phase Transitions in Welding Fluxes // Welding Journal. – 2020. – Vol. 99, No. 7. – P. 45-52.
11. Плетнев, Н. О. Воздействие температуры зоны термического влияния на деформацию при импульсной лазерной сварке / Н. О. Плетнев, П. А. Полейчук // Учёные записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. Науки о природе и технике. – 2024. – № I (73). – С. 107-110.
12. Исследование влияния термической обработки на физико-механические свойства сэндвич-конструкций / А. Е. Проценко, Д. П. Малышева, В. В. Петров, А. М. Шпилев // Учёные записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. Науки о природе и технике. – 2018. – № IV-1 (36). – С. 100-105.
13. Абашкин, Е. Е. Влияние упаковки компонентов термитного наполнителя порошковой проволоки на процессы электродугового переплава / Е. Е. Абашкин, С. Г. Жилин, О. Н. Комаров // Учёные записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. Науки о природе и технике. – 2018. – № I-1 (33). – С. 96-104.
14. Разработка наплавочной порошковой проволоки ильменито-карбонатно-флюоритного типа / В. М. Макиенко, П. В. Соколов, Д. Г. Перваков, И. О. Романов // Учёные записки Комсомольского-на-Амуре государственного технического университета. Науки о природе и технике. – 2016. – № II-1 (26). – С. 47-55.