

ŽELEZARSKI ZBORNIK

IZDAJAJO ŽELEZARNE JESENICE, RAVNE, ŠTORE IN METALURŠKI INSTITUT

LET 8

LJUBLJANA

DECEMBER 1974/4

Vzpostavljanje navideznega ravnotežja med žlindro in kovino pri dezoksidaciji jekla in varjenju*

DK: 669.046.557 : 621.791

ASM/SLA: D11r, Kla

Rajko Kejžar

Za dezoksidacijo jekla pri varjenju je karakterističen zelo kratek čas, ki je na razpolago za potek reakcij. Med žlindro in varom se vzpostavi navidezno ravnotežje, iz taline vara pa se uspe izločiti le del oksidnih vključkov, ki so dezoksidacijskega in žlindrnega izvora.

Potek fizikalno-kemičnih procesov med varjenjem z oplaščenimi elektrodami je v članku pojasnjen na osnovi matematične obdelave rezultatov raziskav. Ugotovljene so zakonitosti glede prenosa kisika iz plinske faze v talino žlindre in talino vara in zakonitosti redukcije varilne žlindre (vzpostavljanja navideznega ravnotežja).

Opisane zakonitosti poteka reakcij med varjenjem omogočajo izračunavanje optimalne sestave oplaščenja za elektrode glede na postavljene zahteve.

UVOD

Pri dezoksidaciji jekla poteka med raztaljeno žlindro in kovinsko talino vrsta oksidacijsko reduksijskih reakcij, ki teže k vzpostavljanju ravnotežja.

$$/\text{Fe}/ + /O/ \rightleftharpoons (\text{FeO}) ; K_{\text{Fe}} = \frac{(\text{FeO})}{/\text{Fe}/ /O/} = \frac{(\text{FeO})}{/O/}$$

$$/\text{Si}/ + 2 /O/ \rightleftharpoons (\text{MnO}) ; K_{\text{Mn}} = \frac{(\text{MnO})}{/\text{Mn}/ /O/}$$

$$/\text{Mn}/ + /O/ \rightleftharpoons (\text{SiO}_2) ; K_{\text{Si}} = \frac{(\text{SiO}_2)}{/\text{Si}/ /O/}$$

$$/\text{C}/ + /O/ \rightleftharpoons \{\text{CO}\} ; K_c = \frac{\{\text{CO}\}}{/\text{C}/ /O/} = \frac{\geq 1}{/\text{C}/ /O/}$$

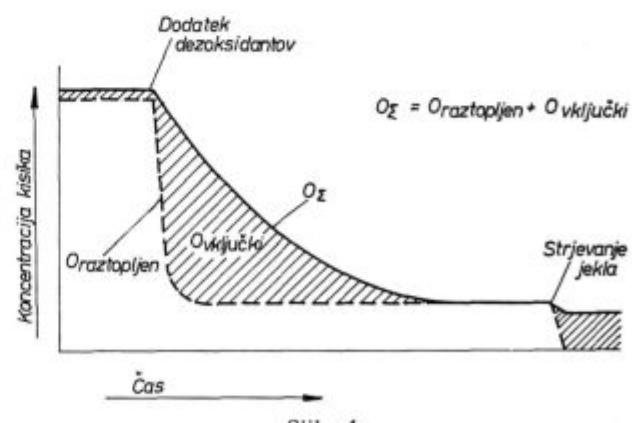
Vzpostavljanje ravnotežja poteka v skladu z naslednjo ravnotežno enačbo:

$$/O/ = \frac{(\text{FeO})}{K_{\text{Fe}}} = \frac{(\text{MnO})}{K_{\text{Mn}}/\text{Mn}/} = \sqrt{\frac{(\text{SiO}_2)}{K_{\text{Si}}/\text{Si}/}} = \frac{\geq 1}{K_c/\text{C}/} \quad (\text{en. 1})$$

I. DEZOKSIDACIJA JEKLA IN VARJENJE Z OPLAŠČENIMI ELEKTRODAMI

Za spremljanje količine kisika v jeklu — študij poteka dezoksidacije jekla v odvisnosti od časa — je bistvenega pomena, da ločimo celotno vsebnost kisika v jeklu na kisik, ki je raztopljen v jeklu, in na kisik, ki je v vključkih (glej sliko 1**).

Po dodatku dezoksidantov v talino jekla se koncentracija raztopljenega kisika v jeklu hitro zniža, celotna vsebnost kisika v jeklu, ki je od-



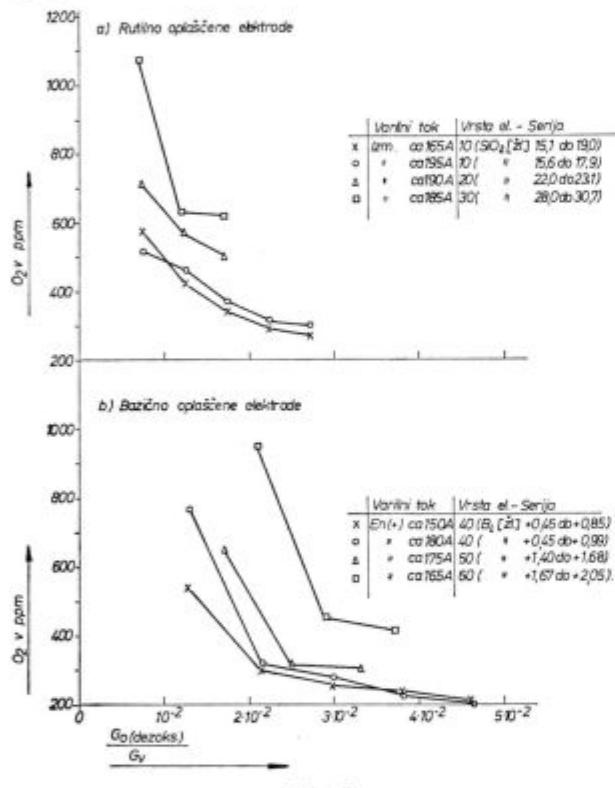
Slika 1
Potek dezoksidacije jekla

* Članek je povzetek predavanja z enakim naslovom, ki ga je imel dr. mag. Kejžar Rajko, dne 4. 9. 1974 na jesenskem srečanju slovenskih metalurgov v Portorožu in izvleček iz doktorske disertacije na Metalurškem odseku Oddelka za montanistiko Fakultete za NT Univerze v Ljubljani z naslovom »Vpliv dezoksidantov na prenos kisika, pri varjenju z oplaščenimi elektrodami«, ki jo je avtor članka obrnil 3. 7. 1974.

** I. N. Golikov / G. M. Ickovič: Stalj (1973), št. 7, str. 591—616

visna tudi od hitrosti izločanja dezoksidacijskih vključkov, pa znatno počasneje.

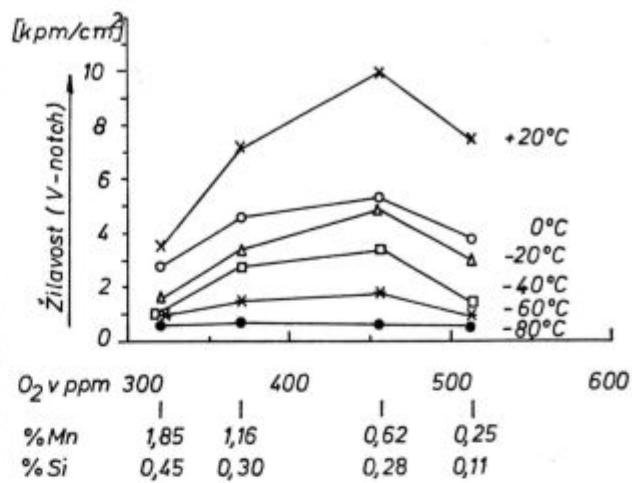
Za dezoksidacijo vara pri varjenju z oplaščenimi elektrodami so karakteristične visoke temperature, intenzivno mešanje kopeli pod elektrodo in zelo kratek čas, ki je na razpolago za potek reakcij. Od raztalitve do zamrznjenja vara, ko so reakcije možne, je le 3 do 8 sekund. Reakcije ne potečejo do ravnotežja — vzpostavi se navidezno ravnotežje. Iz taline vara se izloči le del oksidnih vključkov, ki so dezoksidacijskega in žlindrnega izvora. Ti preostali oksidni vključki so vzrok za visoke vsebnosti kisika v varih. Pri visoki vsebnosti dezoksidantov v elektrodi nadaljnji dodatek dezoksidantov v elektrodno oblogo le malenkostno vpliva na znižanje celotne vsebnosti kisika v varu (glej sliko 2).



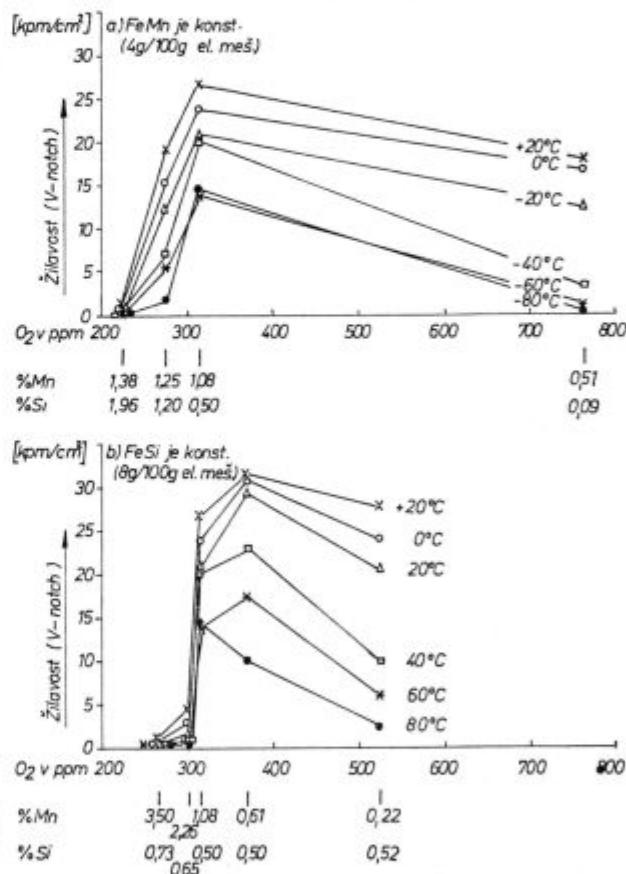
Slika 2
Vpliv dodatka dezoksidantov v elektrodni oblogi na celotno vsebnost kisika v varu

Previsoka vsebnost dezoksidantov v elektrodi pa je vzrok tudi za poslabšanje žilavosti vara (glej slike 3 in 4).

Na sliki 3 je prikazan vpliv dezoksidacije na žilavost vara pri varjenju z rutilno oplaščenimi elektrodami, na sliki 4 pa vpliv dezoksidacije na žilavost vara pri varjenju z bazično oplaščenimi elektrodami. Z zviševanjem vsebnosti dezoksidantov v elektrodni oblogi, ki povzroči znižanje kisika v varu, se najprej žilavost vara zvišuje ter doseže pri neki določeni vsebnosti kisika v varu optimalno vrednost. Nadaljnje zviševanje vsebnosti dezoksidantov pa povzroči poslabšanje žilavosti zaradi legiranja vara s Si in Mn.



Slika 3
Vpliv dezoksidacije na žilavost vara pri varjenju z rutilno oplaščenimi elektrodami



Slika 4
Vpliv dezoksidacije na žilavost vara pri varjenju z bazično oplaščenimi elektrodami

II. POTREBE PO DEZOKSIDANTIH PRI VARJENJU Z OPLAŠČENIMI ELEKTRODAMI

Količina dezoksidantov, ki mora biti v elektrodi, da dobimo po varjenju optimalno žilavost vara, je odvisna predvsem od sestave in debeline oplaščenja.

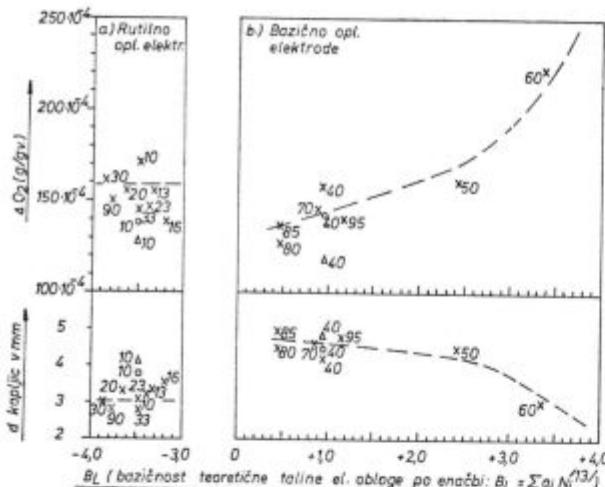
Med varjenjem poteka oksidacija elementov (dezoksidantov) le s kisikom, ki pride iz plinske faze v talino žlindre in talino vara, ter s kisikom, ki vstopa v reakcije vzpostavljanja navideznega ravnotežja zaradi redukcije varilne žlindre, to je redukcija Fe in Mn-oksidov ter SiO_2 in TiO_2 .

1.) Prenos kisika — reakcije s plinsko fazo

Prenos kisika iz plinske faze v talino žlindre in talino vara ima najpomembnejši vpliv na porabo dezoksidantov. Ker je vezan na nastanek feritov, na prenos vodika v var in na oksidacijo površine kapljice, je odvisen predvsem od sestave in debeline oplaščenja ter jakosti varilnega toka.

Vzrok za velik vpliv sestave elektrodne obloge na »prenos kisika« je predvsem bazičnost nastajajoče varilne žlindre. Zvišanje bazičnosti, to je povečanje koncentracije prostih disociiranih O_2^- -ionov v talini varilne žlindre, ima za posledico pospešitev reakcij s plinsko fazo.

Bazičnost teoretične taline elektrodne obloge, to je žlindre, ki nastaja ob nastanku kapljic, je eden najpomembnejših pokazateljev za oceno prenosa kisika iz plinske faze v talino žlindre in talino vara (glej sliko 5).



- x označuje srednje vrednosti za $\Delta\text{O}_2/\text{g}/\text{gv}$ in d kapljic v mm za:
 - a) rutilno oplaščene elektrode, ki so sušene pri temp. 250°C in smo z njimi varili z izmeničnim tokom
 - b) bazično oplaščene elektrode, ki so sušene pri temp. 450°C in smo z njimi varili z enosmernim tokom na + pol
 - o označuje srednje vrednosti pri znižani jakosti el. toka
 - označuje srednje vrednosti pri zmanjšanem f-oplastičenju (zmanjšano razmerje $G_{\text{ZL}}/G_{\text{V}}$ in znižana jakost toka)
- Opštevila ob tački pomeni serijo el. obloge

Slika 5

Prenos kisika iz plinske faze v talino žlindre in kovine v odvisnosti od sestave elektrodne obloge (bazičnosti) in odtaljevanja

Zelo pomembno vlogo pri »prenosu kisika«, ki je v veliki meri vezan na oksidacijo površine kapljice, pa ima tudi odtaljevanje. Povečanje velikosti kapljic, ki ima za posledico zmanjšanje površine na enoto teže kapljic, povzroči zmanj-

šanje prenosa kisika iz plinske faze v talino žlindre in talino vara. Ta razloga pojasnjuje vpliv debeline oplaščenja in jakosti varilnega toka na »prenos kisika«. V diagramu na sliki 5 je to prikazano s serijama elektrod 10 in 40. Vpliv odtaljevanja pa pojasnjuje tudi sorazmerno visok »prenos kisika« pri varjenju z rutilno oplaščenimi elektrodami.

2.) Vzpostavljanje navideznega ravnotežja med žlindrom in varom

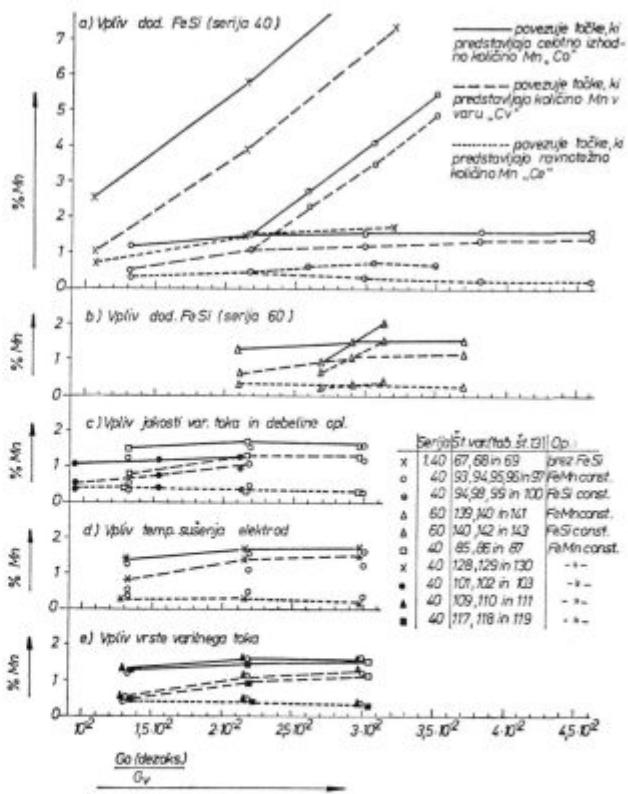
Zaradi redukcije varilne žlindre je razmerje med količino žlindre in količino vara ($G_{\text{ZL}}/G_{\text{V}}$) tudi zelo pomembno za porabo dezoksidantov. Potrebe po dezoksidantih se povečujejo z naraščanjem količine žlindre na enoto vara.

Redukcija varilne žlindre — vzpostavljanje navideznega ravnotežja — poteka v skladu z naslednjo ravnotežno enačbo:

$$\frac{\text{a}/\text{O}}{\text{O}} = \frac{\text{a}(\text{FeO})}{\text{K}_{\text{Fe}}^{\text{a}}} = \frac{\text{a}(\text{MnO})}{\text{K}_{\text{Mn}}^{\text{a}} \cdot \text{a}_{/\text{Mn}}} = \sqrt{\frac{\text{a}(\text{SiO}_2)}{\text{K}_{\text{Si}}^{\text{a}} \cdot \text{a}_{/\text{Si}}}} \quad (\text{en. 2})$$

Ker pa reakcije med raztaljeno žlindrom in kovinsko talino vara ne potečejo do ravnotežja, moramo pri razlagi fizikalno-kemičnih procesov med varjenjem upoštevati tudi njihovo hitrost.

Oksidacija Mn in Si pri varjenju z bazično oplaščenimi elektrodami je prikazana na dia-



Oksidacija Mn pri varjenju z bazično oplaščenimi elektrodami

mih na slikah 6 in 7, oksidacija Mn pri varjenju z rutilno oplaščenimi elektrodami pa na diagramih na sliki 8.

Reakciji med Mn in kisikom ter Si in kisikom, ki so raztopljeni v kovinski kopeli, sta hitri ter potečeta skoraj do ravnotežja. Pri elektrodah, ki vsebujejo nizek dodatek dezoksidantov, je namreč razlika med začetno (C_0) in dejansko (C_v) koncentracijo Mn in Si v varu majhna (glej slike 6, 7 in 8).

Pri ostalih bazično oplaščenih elektrodah (slike 6 in 7) je oksidacija Mn in Si med varjenjem vezana na razapljanje kisika (FeO) v kovinski talini. Razlika med začetno (C_0) in dejansko (C_v) koncentracijo Mn in Si v varu ostane zato kljub do-

dajanju dezoksidantov v elektrodno oblogo skoraj nespremenjena. Spremeni pa se s spremembou bazičnosti, ki povzroči spremembo v prenosu kisika iz plinske faze v talino žlindre in talino varu, in ob prisotnosti drugih dezoksidantov, ki tudi reagirajo z raztopljenim kisikom v varu (glej slike 6 in 7). To je vzrok tudi za zmanjšanje navidezne hitrosti oksidacije Mn in Si pri varjenju z elektrodami, ki so sušene pri nižji temperaturi (glej slike 6 in 7 diagrama »d« — Posledica sušenja pri nižji temperaturi je preostanek višje vsebnosti ogljika v elektrodni oblogi).

Pri rutilno oplaščenih elektrodah (slika 8) pa je oksidacija Mn med varjenjem vezana na razapljanje kisika (FeO) v kovinski talini in na redukcijo SiO_2 in TiO_2 v varilni žlindri (Redukcija SiO_2 in TiO_2 je pri žlindrah rutilno oplaščenih elektrod izrazitejša zato, ker je aktivnost SiO_2 in TiO_2 v teh žlindrah bistveno višja kot v žlindrah bazično oplaščenih elektrod).

Zaradi redukcije SiO_2 in TiO_2 se pri varjenju z rutilno oplaščenimi elektrodami razlika med začetno (C_0) in dejansko (C_v) koncentracijo Mn v varu povečuje z zviševanjem vsebnosti FeMn v elektrodni oblogi (glej sliko 8).

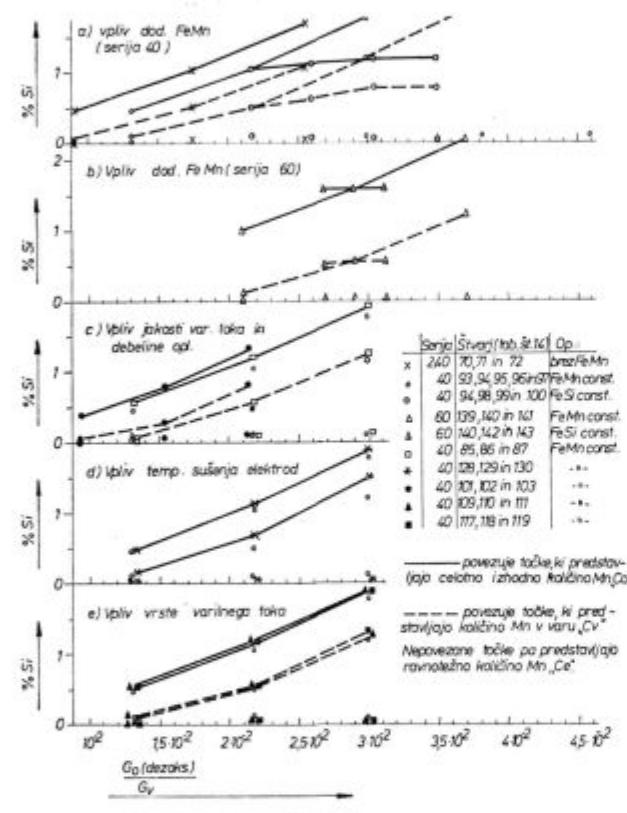
V diagramih na slikah 2, 6, 7 in 8 sem dodatek dezoksidanta v elektrodni oblogi prikazoval kot $\text{GO}(\text{dezoks}) / \text{G}_v$, to je kot količino kisika, ki jo teoretično lahko vežejo dezoksidanti v elektrodni oblogi na enoto varu. Tako sem poenotil prikazovanje, to je izravnal razlike, ki nastopajo pri elektrodah zaradi razlik v izbiri in količini dezoksidantov ter sestavi in debelini oplaščenja.

Pri računanju ravnotežnih koncentracij sem v vseh primerih upošteval aktivnosti prisotnih sestavin. Koeficiente termodinamične aktivnosti elementov v jeklu sem računal s pomočjo konstant medsebojnega vpliva, koeficiente termodinamične aktivnosti sestavin žlinder pa po enačbah, ki sem jih izpeljal za varilne žlindre na osnovi ionske teorije in termodinamike žlinder v skladu s teoretskimi izpeljavami Kožeurova.

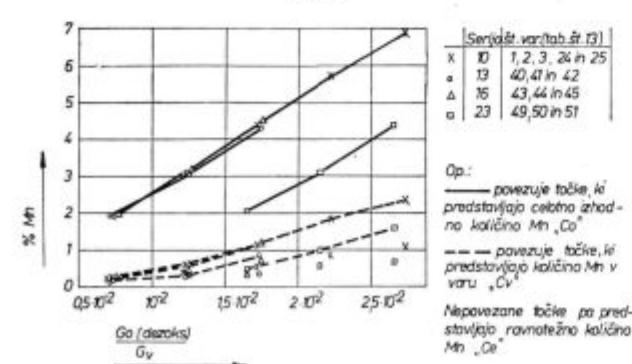
Izpeljava enačb temelji na enačbah notranje energije, entropije in proste energije večkomponentnega sistema.

$$\begin{aligned} F(\text{prosta energija}) = E - TS &= \sum_{i=1}^K X_i \cdot F_i + \\ &+ RT \sum_{i=1}^K X_i \cdot \ln X_i + \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K X_i \cdot X_j \cdot Q_{ij} \\ X_i &= \frac{v_i \cdot n_i}{\sum_{i=1}^K v_i \cdot n_i} \end{aligned} \quad (\text{en. 3})$$

X_i — ionski ulomek komponente »i«
 n_i — koncentracija komponente »i« v g-molih
 v_i — število kovinskih atomov v molekuli komponente »i«



Slika 7
Oksidacija Si pri varjenju z bazično oplaščenimi elektrodami



Slika 8
Oksidacija Mn pri varjenju z rutilno oplaščenimi elektrodami

Iz enačbe za kemijski potencial izbrane komponente lahko izrazimo enačbo za izračunavanje koeficienta termodinamične aktivnosti te komponente v raztaljeni žlindri.

$$\mu_L = \frac{\partial F}{\partial n_L} = v_L \cdot (F_L + RT \ln X_L + \sum_{i=1}^{L-1} X_i \cdot Q_{il} + \\ + \sum_{i=L+1}^K X_i \cdot Q_{li} - \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K X_i \cdot X_j \cdot Q_{ij}) = v_L (F_L + \\ + RT \ln X_L + RT \ln f_L) \quad (\text{en. 4})$$

$$RT \ln f_L = \sum_{i=1}^{L-1} X_i \cdot Q_{il} + \sum_{i=L+1}^K X_i \cdot Q_{li} - \\ - \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K X_i \cdot X_j \cdot Q_{ij} \quad (\text{en. 5})$$

Enačbe 3, 4 in 5 veljajo le za bazične žlindre. Pri kislih žlindrah pa moramo zaradi polimerizacije upoštevati še povečanje notranje in proste energije s členom, ki ima nekoliko poenostavljen v primeru varilnih žlinder naslednjo obliko:

$$[2(X_5 + X_6) - \sum_{i=1}^3 X_i - 0,5 X_4]^2 \cdot \sum_{i=1}^4 X_i \cdot q_i$$

Op.: $X_1, X_2 \dots X_4 \dots$ do X_9 so ionski ulomki komponent varilne žlindre. Označil sem jih s številkami od 1 do 9 v naslednjem vrstnem redu: $\text{FeO}, \text{MnO}, \text{CaO}, (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}), \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ in CaF_2 .

Enačba proste energije, prirejena za varilne žlindre, ki je bila izhodišče za izpeljavo enačb za izračunavanje koeficientov termodinamične aktivnosti, je imela torej naslednjo obliko:

$$F^i = F \sum_{i=1}^9 v_i n_i = \sum_{i=1}^9 v_i \cdot n_i \cdot F_i + RT \sum_{i=1}^9 v_i \cdot n_i \cdot \ln X_i + \\ + \frac{\sum_{i=1}^8 \sum_{j=1+i}^9 v_i \cdot v_j \cdot n_i \cdot n_j \cdot Q_{ij}}{\sum_{i=1}^9 v_i \cdot n_i} + \\ + \left[\frac{2(v_4 n_5 + v_6 n_6) - \sum_{i=1}^3 v_i n_i - 0,5 v_4 n_4}{\sum_{i=1}^9 v_i \cdot n_i} \right]^2 \cdot \\ \cdot \sum_{i=1}^4 v_i \cdot n_i \cdot q_i \quad (\text{en. 6})$$

(Z enačbami od 3 do 6 je na kratko prikazana izpeljava enačb za izračunavanje koeficientov termodinamične aktivnosti komponent v talinah varilnih žlinder).

V skladu z ravnotežno enačbo (en. 2) in ugotovitvami glede hitrosti poteka fizikalno-kemičnih procesov med varjenjem smo z obdelavo rezultatov raziskav (kemičnih analiz) na računalniku IBM 360/30 ugotovili, da velja v območju raziskav (od 0,02 do 0,1 ut % celotne vsebnosti kisika v varu) linearna zveza med celotno vsebnostjo kisika v varu ($[\text{O}]$) ter naslednjimi členi:

$$(\% \text{FeO}^*), \frac{(\% \text{MnO})}{(\% \text{Mn})} \text{ in } \sqrt{\frac{(\% \text{SiO}_2)}{(\% \text{Si})}}$$

$$\text{Op.: } (\% \text{FeO}^*) = (\% \text{FeO}) + 1,35 (\% \text{Fe}_2\text{O}_3); \\ \frac{M_{\text{FeO}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \cdot 3 = 1,35$$

Pri izpeljavi enačb sem vpliv aktivnosti sestavin in vpliv navidezne hitrosti vzpostavljanja ravnotežja upošteval tako, da sem ločeno obdelal bazično in rutilno oplaščene elektrode ter da sem enačbe izpeljal s členoma $\% \text{SiO}_2$ in B_L (bazičnost varilne žlindre), ki sta v zvezi z redukcijo žlindre in prenosom kisika iz plinske faze v talino žlindre in talino vara ter zato odločilno vplivata na navidezno hitrost vzpostavljanja ravnotežja med žlindro in varom.

Bazično oplaščene elektrode

$$(\% \text{FeO}^*) = 4,72 + 78,7 \cdot [\text{O}] - 0,114 \% \cdot \text{SiO}_2 - \\ - 0,32 B_L; \quad 93,1 \%-\text{na korelacija} \quad (\text{en. 7})$$

$$\frac{(\% \text{MnO})}{(\% \text{Mn})} = 1,76 + 176,0 \cdot [\text{O}] - 0,144 \% \cdot \text{SiO}_2 - \\ - 1,55 B_L; \quad 94,7 \%-\text{na korelacija} \quad (\text{en. 8})$$

$$\sqrt{\frac{(\% \text{SiO}_2)}{(\% \text{Si})}} = 5,53 + 179,3 \cdot [\text{O}] -$$

$$- 0,264 \% \cdot \text{SiO}_2; \quad 93,8 \%-\text{na korelacija} \quad (\text{en. 9})$$

Redukcija TiO_2 je neznatna

Op. Enočbe 7, 8 in 9 veljajo za elektrode, ki so osušene na temperaturi 450°C , za varjenja z enosmernim tokom na + pol

Rutilno oplaščene elektrode

$$(\% \text{FeO}^*) = 6,83 + 179,6 \cdot [\text{O}] - 0,33 \% \cdot \text{SiO}_2 \\ ; \quad 86,4 \%-\text{na korelacija} \quad (\text{en. 10})$$

$$\frac{(\% \text{MnO})}{(\% \text{Mn})} = 11,49 + 688,7 \cdot [\text{O}] - 1,00 \% \cdot \text{SiO}_2 \\ ; \quad 84,9 \%-\text{na korelacija} \quad (\text{en. 11})$$

$$\sqrt{\frac{(\% \text{SiO}_2)}{(\% \text{Si})}} = 3,36 + 121,3 \cdot [\text{O}]$$

$$; \quad 87,0 \%-\text{na korelacija} \quad (\text{en. 12})$$

Redukcija TiO_2 :

$$\Delta \text{O}_2 (\text{red. } \text{TiO}_2 \text{ v g/g v}) = 10^{-4} \cdot (51,7 -$$

$$- 440,3 \cdot [\text{O}] + 163,2 \frac{G_{\text{ZI}}}{G_v} - 3,49 \frac{Q}{G_v} - 0,52 \% \cdot \text{TiO}_2) \\ ; \quad 91,6 \%-\text{na korelacija} \quad (\text{en. 13})$$

Op.: Enačbe 10, 11, 12 in 13 veljajo za elektrode, ki vsebujejo do okoli 10 % kaolina v elektrodni oblogi in so osušene pri temperaturi 250°C, za varjenja z izmeničnim tokom.

Legenda oznak v podanih enačbah:

% FeO, % Fe₂O₃, % MnO, % SiO₂ in % TiO₂ — sestava varilne žlindre (ut. %)

% Mn in % Si — sestava vara (ut. %)

[O] — celotna vsebnost kisika v varu (ut. %)

G_{žl} in G_v — količina žlindre in vara v g (računano na eno elektrodo)

Q = I · U · t — porabljena energija v KWs (računano na eno elektrodo)

B_L = Σ a_iN_i — bazičnost varilne žlindre

Δ O₂ (red. TiO₂ v g/gv) — količina kisika, ki odgovarja redukciji TiO₂ (računano na 1 gram vara)

III. PRAKTIČNA UPORABNOST UGOTOVITEV PRI VARJENJU IN IZPOPOLNJEVANJU VARILNIH OPLASCENIH ELEKTROD

Ugotovljene odvisnosti med oplaščenjem in »prenosom kisika«, izpeljane zakonitosti redukcije TiO₂ in zakonitosti vzpostavljanja navideznega ravnotežja med žlindro in varom ter poznavanje poteka reakcij, ki se odvijajo že pri sušenju elektrod, nam omogočajo, da lahko že na osnovi izbranega izkoristka varjenja, količine žlindre ter sestave vara in sestave žlindre (glede na njene fizičalne lastnosti) izračunamo optimalno sestavo oplaščenja za elektrodo glede na postavljene zahteve.

Izkoristek varjenja ter količino in sestavo varilne žlindre izberemo na osnovi zahtevanih varilno tehničnih lastnosti, ki jih mora imeti elektroda.

Izbrana sestava vara je le orientacija za računanje. Z računom namreč ugotovimo tudi, kakšna bo optimalna sestava vara v izbranem primeru (izbran izkoristek varjenja ter količina in sestava varilne žlindre).

Teoretično izračunavanje optimalne sestave in debeline oplaščenja glede na zahtevane lastnosti, ki jih mora imeti elektroda, omogoča hiter razvoj in izpopolnjevanje varilnih oplaščenih elektrod ter s tem hitro prilaganje zahtevam tržišča.

Literatura

- Koch: »Handbuch der Schweißtechnologie Lichtbogenschweißen« (Deutscher Verlag für Schweißtechnik — DVS — GMBH, Düsseldorf 1961).
- D. Seferijan: »Metalurgija zavarivanja« (Građevinska knjiga, Beograd 1969).
- M. Beckert, A. Neumann: »Grundlagen der Schweißtechnik« (VEB Verlag Technik, Berlin 1969).
- V. D. E.: »Die physikalische Chemie der Eisen und Stahlerzeugung« (Verlag Stahleissen M. B. H., Düsseldorf 1964).
- J. F. Elliott, M. Gleiser: »Thermochemistry for Steelmaking—II« (Addison-Wesley Publishing Co INC, London 1960).
- Ernest M. Levin, Howard F. Mc Murdie, F. P. Hall: »Phase Diagrams for Ceramists« (The American Ceramic Society, Ohio 1956).
- Walter J. Moore: »Fizička hemija« (Naučna knjiga, Beograd 1962).
- I. Kušer, A. Moljk: »Fizika — 3« (Državna založba Slovenije, Ljubljana 1963).
- P. Štular: »Študij varjenja pod žlindro — I.« (Poročilo Zavoda za varjenje SRS — Ljubljana 1968).
- M. G. Frohberg, M. L. Kapoor: »Schweissen und Schneiden 24 (1972), št. 8, str. 293/295.
- J. H. Palm: »Welding Journal 51 (1972), št. 7, str. 358—360-s.
- Segawa, Tsunetomi, Nakamura, Katayama: »Transactions Iron and Steel Inst. Japan 9 (1969), št. 2, str. 96—99.
- Eiichi Tsunetomi, Haruo Fujita: »Soud. Techn. conn 26 (1972), št. 3/4, str. 125/139.
- H. Miska, M. Wahlster: »Arhiv für das Eisenhüttenwesen 44 (1973), št. 1, str. 19/25.
- E. Grethen, L. Philippe: »Revue de Metallurgie 68 (1971), št. 10, str. 647/654.
- G. Pomey, B. Trentini: »Revue de Metallurgie 68 (1971), št. 10, str. 603/623.
- A. A. Erohin, G. N. Kotov: Avtomatičeskaja svarka (1970), št. 2, str. 68/69.
- A. A. Erohin: Fizika i hemija obrabotki materialov (1969), št. 5, str. 56/61.
- V. A. Beshlebnij, L. K. Lešinskij: Svaročnoe proizvodstvo (1972), št. 4, str. 11/13.
- N. F. Rjižov, K. V. Bagrijanskij: Svaročnoe proizvodstvo (1972), št. 3, str. 11/12.
- V. M. Panovko, E. G. Bloškin: Svaročnoe proizvodstvo (1970), št. 8, str. 33/35.
- A. N. Bjikov, A. A. Erohin: Svaročnoe proizvodstvo (1965), št. 7, str. 25/28.
- A. N. Bjikov, A. A. Erohin: Svaročnoe proizvodstvo (1963), št. 7, str. 1/4.
- A. N. Bjikov, A. A. Erohin: Avtomatičeskaja svarka (1961), št. 9, str. 10/19.
- A. A. Erohin, A. N. Bjikov, O. M. Kuznecov: Avtomatičeskaja svarka (1961), št. 8, str. 13/19.
- A. A. Erohin: Svaročnoe proizvodstvo (1957), št. 12, str. 5/9.
- A. N. Bjikov: Svaročnoe proizvodstvo (1968), št. 12, str. 6/8.
- A. A. Erohin, G. N. Kotov: Avtomatičeskaja svarka (1967), št. 10, str. 16/20.
- I. K. Pohodnja, I. R. Javdošin, G. G. Korickij, A. P. Paljević: Avtomatičeskaja svarka (1969), št. 1, str. 18/22.
- I. V. Ljahovaja, D. M. Kušnerev, V. V. Podgaekij: Avtomatičeskaja svarka (1972), št. 9, str. 31/35.
- V. A. Beshlebnij, K. V. Bagrijanskij, L. F. Lavrik, L. K. Lešinskij: Svaročnoe proizvodstvo (1968), št. 12, str. 9/10.
- I. G. Noskov: Avtomatičeskaja svarka (1970), št. 12, str. 36/39.
- J. Heuschkel: Ekspress informacija — Svarka (1971), št. 10, str. 1/46; Weld. J. 48 (1969), št. 8, str. 328/347.
- A. A. Erohin, O. M. Kuznecov: Avtomatičeskaja svarka (1972), št. 2, str. 72/73.
- V. S. Bender, V. S. Tokarev, V. I. Galinič, V. V. Podgaekij: Avtomatičeskaja svarka (1972), št. 7, str. 69.
- Kl. A. Olejničenko, N. G. Zavarika, K. A. Olejničenko: Avtomatičeskaja svarka (1971), št. 1, str. 74/75.
- I. K. Pohodnja, I. R. Javdošin: Avtomatičeskaja svarka (1971), št. 10, str. 21/23.
- J. Ruge, V. Jürgens, R. Müller: Technische Mitteilungen 64 (1971), št. 7, str. 301/304.

39. W. Hummitzsch: Schweißen und Schneiden 13 (1961), št. 5, str. 187/195.
40. W. Hummitzsch, L. Hense: Schweißen und Schneiden 14 (1962), št. 5, str. 201/210.
41. F. Rapatz, W. Hummitzsch: Stahl und Eisen 65 (1945), št. 9/10, str. 109/118 in 141/148.
42. A. Prešeren: Metalurgija 11 (1972), št. 2, str. 3/12.
43. R. Killing: Draht-Welt 58 (1972), št. 5, str. 259/266.
44. W. Hummitzsch: Schweißtechnik 4 (1950), št. 11, str. 1/10.
45. W. Röll: Der Praktiker (1971), št. 12, str. 254/256.
46. R. Kejžar: Železarski zbornik 6 (1972), št. 1, str. 47–63.
47. I. K. Pohodnja, I. R. Javdošin: Avtomatičeskaja svarka (1972), št. 3, str. 9/12.
48. G. G. Korickij, I. K. Pohodnja: Avtomatičeskaja svarka (1970), št. 7, str. 17/19.
49. I. K. Pohodnja, G. G. Korickij: Svaročnoe proizvodstvo (1970), št. 8, str. 32/33.
50. I. K. Pohodnja, A. E. Marčenko, B. A. Kostenko: Avtomatičeskaja svarka (1965), št. 5, str. 8/10.
51. V. V. Stepanov, B. E. Lopaev: Avtomatičeskaja svarka (1965), št. 11, str. 28/30.
52. B. E. Lopaev, A. A. Pliševskij, V. V. Stepanov: Avtomatičeskaja svarka (1966), št. 1, str. 27/29.
53. P. P. Evseev: Avtomatičeskaja svarka (1967), št. 11, str. 42/45.
54. A. I. Sergienko: Avtomatičeskaja svarka (1965), št. 6, str. 26/31.
55. A. I. Bočorišvili, S. B. Jakobašvili: Svaročnoe proizvodstvo (1968), št. 10, str. 13/15.
56. S. B. Jakobašvili, T. G. Mudžiri, A. V. Skljarov: Avtomatičeskaja svarka (1965), št. 8, str. 44/45.
57. H. J. Klingelhöfer, P. Mathis, A. Choudhury: Arhiv für das Eisenhüttenwesen 42 (1971), št. 5, str. 299/306.
58. M. Beckert, U. Franz, N. Neschanjan: Schweißtechnik 21 (1971), št. 6, str. 245/247.
59. V. Schmidt: Schweißen und Schneiden 23 (1971), št. 1, str. 22/24.
60. W. Hummitzsch: Draht-Welt 51 (1965), št. 7, str. 362/365.
61. F. Erdmann-Jesnitzer, D. Rehfeldt, H. Kroker: Schweißtechnik 26 (1972), št. 8, str. 169/175.
62. F. Erdmann-Jesnitzer, D. Rehfeldt: Technische Mitteilungen 63 (1970), št. 11, str. 566/573.
63. O. Becken: Schweißen und Schneiden 22 (1970), št. 11, str. 478/479.
64. G. Rabensteiner, H. Rettenbacher: Schweißtechnik 25 (1971), št. 1, str. 17/24.
65. H. E. Weinschenk: Beitrag zur Veränderung des Abschmelzcharakters von ummantelten Elektroden durch den elektrischen Anschlusskreis (Akademie-Verlag, Berlin 1960).
66. Jevdjič Krsto: Diplomsko delo »Izdelava in umerjanje viskozimetra« (Ljubljana 1962).
67. L. Knez: Priročnik za upotrebu dodatnog materijala kod zavarivanja topiljenjem (Železarna Jesenice 1964).
68. Spravočnik himika I. (Gosudarstvennoe naučno-tehnicheskoe izdateljstvo himičeskoj literaturi, Leningrad-Moskva 1962).
69. Spravočnik himika II. (Gosudarstvennoe naučno-tehnicheskoe izdateljstvo himičeskoj literaturi, Leningrad-Moskva 1963).
70. Metalurški priročnik (Tehniška založba Slovenije, Ljubljana 1972).
71. Laboratorijski priročnik (Slovensko kemijsko društvo, Ljubljana 1967).
72. D. Ja. Povolockij: Razkislenie stali (Izdateljstvo »Metallurgija«, Moskva 1972).
73. W. Hinz: Silikate (VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1963).
74. H. Salmang: Die Keramik (Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958).
75. K. Konopicky: Feuerfeste Baustoffe (Verlag Stahleisen M. B. H., Düsseldorf 1957).
76. V. A. Kožeurov: Termodynamika metallurgičeskih šlakov (Gosudarstvennoe naučno-tehnicheskoe izdateljstvo literaturi po černoj i cvetnoj metallurgii — Sverdlovskoe otdelenie, Sverdlovsk 1955).
77. A. A. Kazakov: Kislorod v židkoj stali (Izdateljstvo »Metallurgija«, Moskva 1972).

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Desoxydation des Schweißgutes beim Schweißen mit ummantelten Elektroden ist charakteristisch, dass eine sehr kurze Zeit für den Verlauf der Reaktionen zur Verfügung ist. Die Reaktionen zwischen der erschmolzenen Schweisschlacke und der Schmelze des Schweißgutes verlaufen nicht bis zu dem Gleichgewicht. Zwischen der Schmelze und Schlacke stellt sich ein scheinbares Gleichgewicht auf. Aus der Schweißgutschmelze scheidet sich nur ein Teil der oxydischen Einschlüsse aus, welche als Desoxydationsprodukte entstanden sind, oder von der Schweisschlacke her stammen. Diese verbliebenen oxydischen Einschlüsse sind die Ursache, dass mit einer grösseren Menge der Desoxydationselemente der Gesamtäusserstoffgehalt im Schweißgut nur bis zu einer bestimmten Grenze erniedrigt werden kann. Eine zu grosse Menge der Desoxydationselemente in der Schweisselektrode verursacht das Verschlechtern der Zähigkeit wegen des Legierens des Schweißgutes mit Si und Mn.

Während des Schweißens verläuft die Oxydation der Desoxydationselemente nur mit Sauerstoff, welcher aus der Gasphase in die Schlacken und Stahlschmelze und mit dem Sauerstoff, welcher in die Reaktionen bei der Einstellung des scheinbaren Gleichgewichtes aus der Reduktion der Schweisschlacke, das heißt, der Fe und Mn Oxide des SiO_2 und TiO_2 übergeht.

Den wichtigsten Einfluss auf den Verbrauch der Desoxydationsmittel beim Schweißen mit umhüllten Elektroden hat der Übergang des Sauerstoffes aus der Gaspha-

se in die Schlacken und Stahlschmelze, welcher wieder von der Zusammensetzung und der Ummantelungsdicke, und der Stromstärke abhängig ist.

Ein Richtwert für die Bewertung des Sauerstoffüberganges ist die Basizität der theoretischen Schmelze, der Elektrodenummantelung (Schlacke beim Entstehen der Tropfen). Eine wichtige Rolle bei dem Sauerstoffübergang hat auch das Abschmelzen (die Grösse der Tropfen welche beim Schweißen abschmelzen).

Der Desoxydationsmittelverbrauch ist auch von dem Verhältnis zwischen der Schlackenmenge und der Schweißgutmenge ($G_{\text{sl}}/G_{\text{g}}$) abhängig. Der Desoxydationsmittelverbrauch wird grösser beim wachsen dieses Verhältnisses. Der Grund dafür ist die Reduktion der Schweisschlacke — das Einstellen des scheinbaren Gleichgewichtes. Diese Reaktionen verlaufen in Übereinstimmung mit der folgenden Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{a/\text{O}}{a/\text{O}} = \frac{a(\text{FeO})}{K_{\text{Fe}}^a} = \frac{a(\text{MnO})}{K_{\text{Mn}}^a \cdot a/\text{Mn}/} = \sqrt{\frac{a(\text{SiO}_2)}{K_{\text{Si}}^a \cdot a/\text{Si}/}}$$

Da diese vor der Gleichgewichtseinstellung einfrieren, muss bei der Erläuterung der physikalisch-chemischen Prozesse während des Schweißens auch deren Geschwindigkeit berücksichtigt werden. Für die Verständigung des Einstellens des scheinbaren Gleichgewichtes zwischen der

Schlacke und Schweissgut sind folgende Feststellungen von besonderer Wichtigkeit:

— Die Reaktionen zwischen Mangan und Sauerstoff, und Silizium und Sauerstoff, welche im Metallbad gelöst sind, verlaufen schnell und fast bis zum Gleichgewicht.

— Die Oxydation des Mangans und Siliziums während des Schweißens ist nur von der Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in der Stahlschmelze abhängig (die langsamste Reaktion). Diese ist von der Schweißtemperatur, von der Reduktionsfähigkeit der entstehenden Schweißschlacke und vom Übergang des Sauerstoffes aus der Gasphase in die Schlacken und Stahlschmelze abhängig, das heißt, von der Basizität der entstehenden Schweißschlacke und des Abschmelzens.

Mit der Berücksichtigung der Aktivität der Bestandteile und der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung bei dem Reaktionsverlauf während des Schweißens mit ummantelten Elektroden, wird in Übereinstimmung

mit der Gleichgewichtsgleichung im Bereich der Untersuchungen (von 0.02 bis 0.1 Gewichtsprozent des Gesamtsauerstoffes im Schweißgut eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Gesamtsauerstoffgehalt im Schweißgut ([O]) und folgenden Gliedern erreicht:

$$(\% \text{ FeO}^*), \frac{(\% \text{ MnO})}{(\% \text{ Mn})} \text{ und } \sqrt{\frac{(\% \text{ SiO}_2)}{(\% \text{ Si})}}$$

Mit der Auswahl des Schweißausbringens, der Schlackenmenge, der Schweißgutzusammensetzung und der Schlackenzusammensetzung im Bezug auf deren physikalische Eigenschaften, kann auf Grund der beschriebenen Gesetzmäßigkeiten (Diagramme und ausführliche Gleichungen) bei dem Reaktionsverlauf beim Schweißen, eine optimale Zusammensetzung der Elektrodenummantelung im Bezug auf die vorgeschriebenen Eigenschaften ausgerechnet werden.

SUMMARY

Deoxidation of the weld in welding coated electrodes is characterized by a very short time available for reactions. No equilibrium is achieved between the welding slag and the molten metal. Only a part of oxide inclusions precipitates from the melt. They are originated either from the slag or due to deoxidation. The oxide inclusions which do not precipitate cause that oxygen content can be reduced only to a certain degree though the amount of deoxidizing agents in the electrode is increased. Too high content of deoxidizing agents reduces toughness because the Si and Mn content in weld increases.

Oxidation of elements during welding is caused only by the oxygen which comes from the gaseous phase into the molten slag or metal phase and by the oxygen from the reduction of iron and manganese oxides, and of SiO_2 and TiO_2 , when quasi-equilibrium is reached.

The consumption of deoxidizing agents in welding with coated electrodes is in greater part influenced by the oxygen transfer from the gaseous phase into the molten slag and metal which depends mainly on the composition and thickness of the electrode coating and the intensity of the welding current. Basicity of theoretical melt of the electrode coating (i.e. slag which is formed at the formation of drops) can be an indicator for "the oxygen transfer". Also the melting rate (size of drops in welding) cannot be neglected.

Consumption of deoxidizing agents depends further also on the ratio between the amount of slag and the amount of weld ($G_{\text{sl}}/G_{\text{w}}$). The consumption increases with the increased amount of slag per weld unit. It is caused by the reduction of welding slag — establishing of a quasi-equilibrium. The reactions follow the equilibrium equation:

$$\frac{a(\text{FeO})}{K_{\text{Fe}}^a} = \frac{a(\text{MnO})}{K_{\text{Mn}}^a \cdot a(\text{Mn})} = \sqrt{\frac{a(\text{SiO}_2)}{K_{\text{Si}}^a \cdot a(\text{Si})}}$$

Because the system freezes before the equilibrium is established the rate of chemical processes must be taken in account when the physico-chemical processes in welding are to be explained. To understand the establishing the quasi-equilibrium between the slag and the metal the following findings are essential:

— reactions between manganese and oxygen, and silicon and oxygen which are dissolved in metal bath are fast and they nearly reach the equilibrium,

— oxydation of manganese and silicon during welding depends only on the dissolution rate of oxygen in molten steel (the slowest step) which further depends on the welding temperature, reducibility of the formed welding slag, and on the oxygen transfer between the gaseous phase and the molten slag and metal, i.e. on the basicity of the formed welding slag and the melting rate.

A linear relationship between the total oxygen content in the weld, ([O]), and the terms $(\% \text{ FeO}^*)$, $\frac{(\% \text{ MnO})}{(\% \text{ Mn})}$, and

$\sqrt{\frac{(\% \text{ SiO}_2)}{(\% \text{ Si})}}$ was obtained in the region of investigations (total oxygen content in the weld varied from 0.02 to 0.1 wt. %) when activities of components and the rate of establishing the equilibrium during welding with coated electrodes were taken in account. The relationship corresponds to the equilibrium equation. When welding yield, amount of slag, weld composition, and the composition of the welding slag according to its physical properties are known the optimal composition of the electrode coatings can be calculated according to the previously described relationships.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При раскислении сварочного шва при сварке с покрытыми электродами примечательно очень короткое время, которое в распоряжении для течения реакции. Реакция между расплавленным спарочным шлаком и расплавом спарочного шва не заканчивается с равновесием. Между шлаком и спарочным швом восстанавливается кажущееся равновесие. Из расплава спарочного шва выделяется только часть оксидных включений как результат окисления и шлака. Эти остаточные включения оксидов причиной того, что несмотря на добавку увеличенного количества раскислителей в электроде, уменьшение содержания кислорода в спароч-

ном шву удается лишь до определённой границы. Слишком высокое содержание раскислителей в электроде уменьшает вязкость шва вследствие легирования шва с Si и Mn.

Во время сварки процесс окисления элементов (раскислителей) происходит только вследствие действия кислорода, который переходит в расплав шлака и расплав шва из газовой фазы, также и с кислородом который вступает в реакцию восстановлением кажущегося равновесия вследствии реакции спарочного шлака, т. е. редукции оксидов железа и марганца и SiO_2 и TiO_2 .

Самое большое значение на расход раскислителей при сварки с покрытыми электродами представляет собой передача кислорода из газовой фазы в расплав шлака и металла; это же зависит главным образом от состава и от толщины обмазки электродов и от напряженности сварочного тока.

Показатель для оценки «передачи кислорода» представляет собой основность теоретического расплава электродной обмазки (шлака, который получается при образовании капель). Важную роль при «передаче кислорода» имеет также расплавление (величина капель, которые расплавляются во время сварки).

Расход раскислителей зависит также от отношения между количеством шлака и количеством сварочного шва (ГпА/Гсш). Расход раскислителей увеличивается с увеличением количества шлака на единицу сварочного шва. Причина этого: редукция сварочного шлака-восстановление кажущегося равновесия.

Эти реакции протекают в согласии с следующим уравнением равновесия:

$$\frac{a/O}{K_{Fe}^a} = \frac{a(MnO)}{K_{Mn}^a \cdot a/Mn} = \sqrt{\frac{a(SiO_2)}{K_{Si}^a \cdot a/Si}}$$

Так как замерзание наступает до восстановления равновесия, надо при объяснении физико-химических процессов учесть также ихнюю быстроту. Для понимания процесса восстановления кажущегося равновесия между шлаком и сварным швом важны следующие констатации:

— Реакция между марганцем и кислородом а также кремнием и кислородом, которые находятся в расплавленном состоянии в расплаве металла, проходит быстро, почти до равновесия,

— Окисление марганца и кремния во время сварки зависит только от быстроты расплавления кислорода в расплаве стали (самая медленная реакция). Быстрота окисления этих элементов зависит от температуры сварки, восстановляемости сварного шлака и от передачи кислорода из газовой фазы в расплав шлака и металла, т. е. од основности образованного сварочного шлака и от расплавления.

Взяв во внимание активность составных компонент и быстроту восстановления равновесия при процессе реакций во время сварки с покрытыми электродами, получим в согласии с уравнением равновесия в области исследований (между 0.02 до 0.1 вес. % общего содержания кислорода в сварочном шву) линейную связь между общим содержанием кислорода в сварочном шву /O/ и следующими членами:

$$(\% FeO^*), \frac{(\% MnO)}{/ \% Mn /} \text{ и } \sqrt{\frac{(\% SiO_2)}{/ \% Si /}}$$

Выбором: выхода сварки, количества шлака, состава сварочного шва, состава сварочного шлака что касается его физических качеств, можно на основании описанных закономерностей (диаграммов и выполненных уравнений) тока реакций во время сварки вычислить оптимальный состав обмазки для электродов взяв во внимание предписанные требования.