

CaO—CaF₂ 渣系焊条气渣反应中固体微粒沉淀规律

李小刚, 于启湛, 薛继仁

(大连铁道学院 材料系, 辽宁 大连 116028)

摘 要: 用抽取法测定了电弧气氛固体微粒, 分析了 CaO—CaF₂ 渣系电弧气氛中固体微粒含量与药皮成分之间的关系, 结果表明, 无论是气相中的熔渣冶金产物 NaF 的蒸发量, 还是无明显冶金反应的药皮组成物 SiO₂、MnO 自身的蒸发量, 都与药皮组成物有密切的关系, 并经非线性及线性回归建立了数学模型。NaF 与(萤石)的 n 次方成正比, 其中比例系数与大理石含量呈直线关系降低, SiO₂、MnO 的蒸发量与其在药皮中的含量呈直线关系增加。

关键词: 气渣反应; CaO—CaF₂ 渣系

中图分类号: TG401 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253—360X(2002)03—67—04



李小刚

0 序 言

众所周知, 焊接冶金是一个高温状态下发生的十分复杂的化学、物理过程。焊接材料、焊接方法和焊接规范都对这一过程发生重大影响^[1,2]。由于处于高温环境, 参与反应的物质十分复杂, 又是多相反应, 因此, 给研究工作带来诸多不便, 对其过程规律的研究尚不多见。但是, 从实用出发, 重视和运用这一过程的结果而非过程, 就可以对这一过程引起的结果进行研究。

对于一个具体的焊接过程来说, 在稳定的焊接条件下, 焊接体系内的物理量及化学量将是动态平衡的, 即焊接体系内(包括熔池、电弧、熔滴、金属、气体、熔渣等)都处于动态平衡状态^[3], 这样, 就可以根据焊接冶金原理, 对这一过程进行研究, 并得出相应的规律。

由于焊接过程的复杂性, 全面、完整地研究这一过程是困难的。现就焊条电弧焊时 CaO—CaF₂ 渣系中熔渣和气相反应结果与药皮成分间的关系进行研究, 通过分析找出气相与熔渣反应固体微粒的规律, 为研制低环境污染的焊条提供理论依据。

1 试 验

试验所用的材料为自行研制的大理石—萤石为

主要药皮组成物的碱性焊条, 焊芯为 4 mm 的 H08 钢丝。焊接规范为 24 V, 170 A, 药皮重量系数为 0.37~0.38, 钠水玻璃的模数为 2.89, Na₂O 含量为 9.24%, 水玻璃湿度为药皮干粉的 1/4。

研究采用抽取法分析了电弧气氛中在室温下固体物质含量。

2 试验结果

熔渣物, 熔渣反应生成物及气化后得到的部分物质的分析结果见表 1 及表 2。

3 试验结果分析

3.1 焊接体系内物质的动态平衡

由于焊接体系是处于一个动态平衡体系中, 所以液态熔渣成分(包括反应生成物及非反应生成物)被蒸发成气体的蒸发速度与蒸发的气体从气相扩散入周围空气(脱离焊接体系)的离散速度是相同的, 即, 蒸发速度=离散速度, 这些离散的物质可以收集起来加以分析。但焊接气氛中的蒸发物质可以是药皮组成物, 也可以是焊接过程中的反应生成物。

焊接体系可以用图 1 所示的模型表示。被蒸发物质 i 是一个匀质的浓度为 C_i 的液体(即熔渣, 可认为它等于药皮中的含量), 其饱和蒸气压压力为

表 1 药皮中大理石, 萤石及气相中 NaF 含量(质量分数, %)
Table 1 Content of marble, fluorite in coat and NaF in gas phase

Content of marble in coat			Content of fluorite in coat and NaF in gas phase						
36	Fluorite	5.0	8.0	13.0	15.0	18.0	20.0	23.0	26.0
	NaF	5.2	6.5	7.3	7.6	8.2	8.5	9.0	9.2
40	Fluorite	5.0	8.0	14.0	16.0	18.0	20.0	23.0	25.0
	NaF	5.1	6.5	7.2	7.5	8.0	8.5	8.8	9.0
46	Fluorite	5.0	8.0	13.0	15.0	18.0	20.0	23.0	26.0
	NaF	4.5	6.2	6.7	7.0	7.4	7.6	8.0	8.8
52	Fluorite	4.0	8.0	11.0	13.0	15.0	18.0	20.0	23.0
	NaF	4.2	5.0	5.3	5.8	6.0	6.2	7.6	7.8
56	Fluorite	5.0	8.0	13.0	15.0	18.0	21.0	23.0	26.0
	NaF	4.1	4.8	5.3	5.6	5.8	6.0	7.0	7.6

表 2 SiO₂ 和 MnO 在药皮及气相中含量(质量分数, %)
Table 2 Content of SiO₂ and MnO in coat and gas phase

SiO ₂ / MnO	Coat/ gas phase	Content of SiO ₂ and MnO						
SiO ₂	Coat	3	5	7	10	12	15	17
	Gas phase	3.4	5.0	6.7	9.8	11.3	15.6	16.7
MnO	Coat	2	4	6	8	10	12	14
	Gas phase	4.8	5.6	6.0	7.8	9.5	11.5	13.0

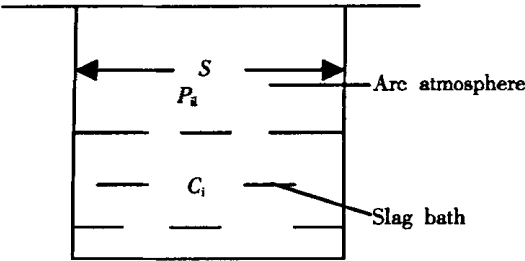


图 1 焊接体系模型
Fig. 1 Welding system model

p_i , 而外界(空气)中该物质的分压为 p_{i0} , 在焊接体系内该物质在气相中的分压为 p_{i1} 。 S 为反应面积。这样, i 物质从体系内向外界的发散速度为:

$$\frac{dm_i}{dt} = kS(p_i - p_{i1}) \tag{1}$$

而在焊接体系内, i 物质从液态熔渣向气相中蒸发的速度为

$$\frac{dm_i'}{dt} = DS(p_i - p_{i1}) \tag{2}$$

由于 i 物质不断地从焊接体系(气相)向外界空气中扩散离去, 因此, 总保持 $p_i > p_{i1}$ 。

又由于蒸发速度等于离散速度, 才能保持焊接体系的动态平衡, 于是

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{dm_i'}{dt} \tag{3}$$

$$p_{i1} = \frac{kp_i + Dp_{i0}}{k + D} \tag{4}$$

则 $w_i = \frac{dm_i}{dt} = \frac{dm_i'}{dt} = \frac{Dk}{D+k} S(p_i - p_{i0})$ 。空气中可认为 i 物质的分压为 $p_{i0} = 0$, 所以, 式(4)可整理成为

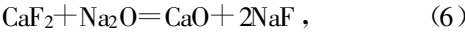
$$w_i = \frac{dm_i}{dt} = \frac{dm_i'}{dt} = K_i C_i \tag{5}$$

即离散物质(亦即蒸发物质)在数值上与该物质在药皮中的浓度成正比。

3.2 结果分析

3.2.1 反应生成物

在碱性焊条中, 熔渣反应中的典型的生成物是 NaF。



则

$$K = \frac{CaO \cdot (NaF)^2}{CaF_2 \cdot Na_2O} \tag{7}$$

于是

$$(NaF)^2 = K \frac{CaF_2 \cdot Na_2O}{CaO} \tag{8}$$

由于药皮中无 NaF, 故令其反应生成物 NaF 克分子量为 ψ , 则

$$\psi = K \frac{(CaF_2 - \psi)(Na_2O - \psi)}{CaO + \psi} \tag{9}$$

于是得出生成物 NaF 与其它物质之间存在幂次方关系。若将表 1 所列数据作图也将是一种非线性关系。因此, 从质量关系上可以为生成物 NaF 与其它三种物质间存在幂次方关系。文中主要研究 NaF 与 CaF_2 (萤石)之间的关系, 于是在数量上可写为幂次方关系(尽管在克分子量上为平方关系)。

$$NaF = K(CaF_2)^n \tag{10}$$

对表 1 中数据经非线性回归可得出表 3。

表 3 表 1 中数据经一次非线性和二次线性回归结果

Table 3 First order non linear and second order linear regression results from data in table 1

Content of marble in coat (mass fraction %)		36	40	46	52	56
Non-linear regression	Function	3. 057 4 $\psi^{0.343\ 3}$	3. 048 $\psi^{0.335\ 8}$	2. 689 7 $\psi^{0.353\ 9}$	2. 555 3 $\psi^{0.326\ 6}$	2. 310 5 $\psi^{0.337\ 4}$
	R	99. 4208%	98. 6676%	97. 4195%	96. 6442%	96. 0826%
	Function	$K=4.495\ 2-0.038\ 3\ \psi$		$n=0.358\ 6-0.000\ 419\ \psi$		
Linear regression	R _a			97. 95%		
	R _b			34. 30%		

从表 3 可以看出,二次回归后幂指数 n 对大理石含量的相关系数较低,仅为 34.30%,亦即大理石含量对幂次影响较小,它主要影响 K 。于是可认为 n 是常数,取其平均值 $n=0.334\ 9$ 。若以萤石为 CaF₂ 并设其含量为 X ,且设大理石含量为 Y ,则

$$\text{NaF}=(4.495\ 2-0.038\ 3Y)X^{0.339\ 4}。 \tag{11}$$

表 4 为根据一次回归式,二次回归式,式(11)的计算值与试验数据比较。可见,它们与试验值有良好的一致性。可以认为,回归结果是可信的。为方

便计,可用式(11)。

另外,上述试验及分析可知,萤石含量相同时,随药皮中大理石含量增多,气相中 NaF 含量成线性减少。这一现象说明可由式(11)来描述不同大理石含量下气相中的 NaF 与药皮中萤石含量之间的关系。

3.2.2 非反应生成物

分析表 2 药皮中 SiO₂ 和 MnO 含量与气相中含量的实测结果。

表 4 不同大理石与萤石含量下的 NaF 试验与计算值(质量分数, %)

Table 4 The tested and calculated value of NaF content in various content of marble and fluorite

Marble content	Fluorite content	5.0	8.0	13.0	15.0	18.0	20.0	23.0	26.0
	Tested value	5.2	6.5	7.3	7.6	8.2	8.5	9.0	9.2
	Value from the first order regression	5.3	6.2	7.4	7.8	8.3	8.6	9.0	9.4
	Value from the second order regression	5.4	6.4	7.5	7.9	8.4	8.7	9.1	9.5
	Calculated value from equation (11)	5.4	6.3	7.4	7.8	8.3	8.6	9.0	9.4
36 NaF	Fluorite content	5.0	8.0	14.0	16.0	18.0	20.0	23.0	26.0
	Tested value	5.3	6.5	7.2	7.5	8.0	8.5	8.8	9.0
	Value from first order regression	5.2	6.1	7.4	7.7	8.1	8.3	8.7	9.0
	Value from second order regression	5.1	6.0	7.3	7.6	8.0	8.3	8.7	8.9
	Calculated value from equation (11)	5.1	6.0	7.3	7.6	8.0	8.2	8.6	8.8
40 NaF	Fluorite content	5.0	8.0	13.0	15.0	18.0	20.0	23.0	26.0
	Tested value	4.5	6.2	6.7	7.0	7.4	7.6	8.0	8.8
	Value from first order regression	4.8	5.6	6.7	7.0	7.5	7.8	8.2	8.5
	Value from second order regression	4.7	5.5	6.5	6.9	7.3	7.6	7.9	8.3
	Calculated value from equation (11)	4.7	5.5	6.5	6.9	7.3	7.6	7.9	8.3
46 NaF	Fluorite content	4.8	8.0	11.0	13.0	15.0	18.0	20.0	23.0
	Tested value	4.2	5.0	5.3	5.8	6.0	6.2	7.6	7.8
	Value from first order regression	4.0	5.0	5.6	5.9	6.20	6.6	7.8	7.1
	Value from second order regression	4.0	5.0	5.6	5.9	6.20	6.6	7.9	7.2
	Calculated value from equation (11)	4.0	5.1	5.7	6.0	6.30	6.7	7.9	7.3
52 NaF	Fluorite content	5.0	8.0	13.0	15.0	18.0	20.0	23.0	26.0
	Tested value	4.1	4.8	5.3	5.6	5.8	6.0	7.0	7.3
	Value from first order regression	4.0	4.7	5.5	5.8	5.8	6.4	6.7	7.0
	Value from second order regression	4.0	4.7	5.6	5.8	6.2	6.4	6.7	7.0
	Calculated value from equation (11)	4.1	4.8	5.6	5.9	6.3	6.5	6.8	7.1

由于药皮中未加入 Si—Fe 及 Mn—Fe, 而用 Ti—Fe 作为还原剂。故药皮中的 SiO₂ 和 MnO 很少, 可认为不参与氧化还原过程, 只参与造渣及造气(蒸发)过程, 所以可认为气相中 SiO₂ 和 MnO 含量与药皮中该物质含量成直线关系。利用直线回归可分别得出下式:

$$(MnO)_{气}=2.8031+0.7084(MnO)_{药}, R=98.15\%$$
$$(SiO_2)_{气}=0.0799+0.9846(SiO_2)_{药}, R=99.63\%。$$
 (12)

从试验结果及回归后可看出, 由于是碱性熔渣, 根据分子理论, 渣中的 SiO₂ 易形成复合物, 使熔点降低而大量蒸发, 因此系数较大。Mn 作为金属中的重要元素, 又易于挥发。因此, 在药皮中不加入 MnO 时, 气相中仍有一定的 MnO 含量。

4 结 论

(1) 药皮化学反应生成物 NaF 的蒸发量, 与药

皮组成物萤石的含量成指数关系, 而与药皮中大理石的含量成线性关系。

(2) 药皮中组成物的蒸发与药皮组成物的含量成线性关系。

(3) 所建立数学模型与试验值有良好的相关性。

参考文献:

[1] 张文钺. 金属熔焊原理及工艺(上)[M]. 北京: 机械工业出版社, 1981.89~90.
[2] 于启湛. Ar+CO₂ 混合气体保护焊缝金属中的气体[J]. 焊接, 1986 (10): 4~8.
[3] 哈尔滨焊接研究所. 测尘[R]. 测氢培训班讲义, 1980.

作者简介: 李小刚, 男, 1966 年 2 月出生, 博士, 副教授。主要从事喷涂材料及焊接材料研究。已发表论文 9 篇。

Email: lxg75@online.ln.cn

[上接第 55 页]

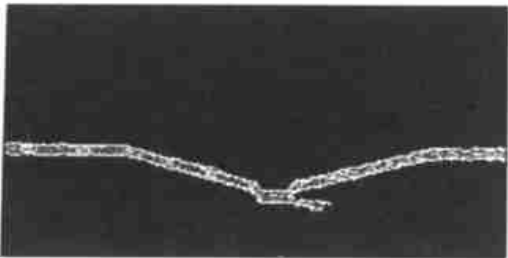


图 10 分割滤波后的图像

Fig. 10 Image after treating by segment filter

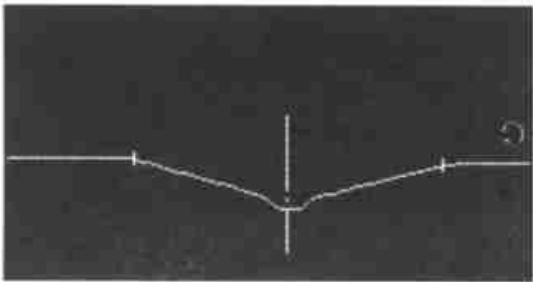


图 11 提取特征点后的图像

Fig. 11 Image after feature extracting

通过大量试验表明, 上述图像处理方法的抗干扰性强, 精度较高, 能满足一般精度的焊接跟踪要求。

3 结 论

(1) 在焊接图像的处理过程中, 电弧光和飞溅

是焊接图像的主要干扰源。

(2) 根据飞溅速度急快的特点, 可以采用多幅图像进行“与”操作的方法来去除飞溅的干扰。

(3) 根据线结构光光带宽恒定和连续的特点, 可以采用 LOG 滤波和图像分割滤波的方法来去除电弧光的干扰。

(4) 上述图像处理方法的抗干扰性强, 精度较高, 能满足一般精度的焊接跟踪要求。

参考文献:

[1] Cook G E. Robotic arc welding; research in sensor feedback control [J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 1983, 30(3): 252~268.
[2] 李自泉, 李耀通. 弧焊机器人视觉系统[J]. 机器人, 1992, 14(2): 58~64.
[3] Oxford Sensor Technology. New vision system for automated welding adds extra dimension[J]. Welding and Metal Fabrication, 1998, 11/12: 22.
[4] Wilfried Fabes, Jorg Demus, Halle. Seam tracking sensors—an aid to complex applications[J]. Welding Research Abroad, 1997, 43(3): 43~47.
[5] Ferguson C R, Kline M D. Adaptive welding for shipyards[J]. Industrial Robot, 1997, 24(5): 349~358.

作者简介: 孙立新, 男, 1964 年 2 月生, 博士, 教授, 研究方向为机器人视觉。发表论文 30 多篇。

Email: lixin.sun@eyou.com