

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБЕСПЕЧЕНИЯ НИЗКИХ СОДЕРЖАНИЙ ДИФфуЗИОННОГО ВОДОРОДА ПРИ СВАРКЕ ЭЛЕКТРОДАМИ ОСНОВНОГО ТИПА

А.П. ПАЛЬЦЕВИЧ

ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины. 03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича (Боженко), 11.

E-mail: office@paton.kiev.ua

В работе рассмотрены механизмы предотвращения поглощения водорода с участием CaF_2 и SiO_2 при сварке под флюсом и покрытыми электродами, которые приводят к образованию HF, базирующиеся на термодинамических расчетах. Экспериментально установлено образование SiF_4 и HF в пробах воздуха в зоне дуги. По мнению исследователей HF является термически стойким соединением в дуговом промежутке и, таким образом, снижающим Pn в зоне дуги. Критерием эффективности данного механизма служило снижение и устранение пористости швов при сварке под флюсом. Дальнейшие работы и точные данные о термических свойствах газов HF, H_2 , H_2O , N_2 и др. при высоких температурах, а также результаты экспериментов с измерением содержания $[\text{H}]_{\text{диф}}$ в швах показали, что указанный выше механизм не обеспечивает сверхнизкие содержания $[\text{H}]_{\text{диф}}$. В настоящей работе проведены исследования по влиянию CaF_2 и влагосодержания в покрытии на содержание $[\text{H}]_{\text{диф}}$, определено содержание примесей воды в компонентах электродных покрытий при нагреве до 1000 °С. Показано, что предварительная термообработка компонентов обеспечивает снижение уровня $[\text{H}]_{\text{диф}} \leq 3\text{-}2$ мл/100 г в зависимости от состава покрытия. Библиогр. 19, табл. 3, рис. 5.

Ключевые слова: дуговая сварка, покрытые электроды, потенциальный водород, диффузионный водород, фторид кремния, фтористый водород, диссоциация газов, компоненты электродных покрытий, хроматографический анализ водорода, исследования

Водород является нежелательной примесью в металле сварных швов, так как приводит к образованию пористости и является одной из причин возникновения холодных трещин в сварных соединениях высокопрочных низколегированных сталей.

В соответствии с нормами Международного института сварки (МИС), электроды классифицируют по содержанию вносимого или диффузионного водорода в наплавленный металл $[\text{H}]_{\text{диф н.м.}}$: до 5 мл/100 г — очень низкое, до 10 мл/100 г — низководородное, до 15 мл/100 г — средневодородное содержание. В соответствии с нормами AWS уровни содержания $[\text{H}]_{\text{диф н.м.}}$ составляют 2, 4, 8, 16 мл /100 г. Методы анализа: по стандарту ИСО 3690-2000E: ртутно-вакуумный первичный (primary), хроматографический — экспрессный, благодаря сокращению времени анализа до 6 часов за счет температуры анализа 150 °С; по стандарту ANS/AWS-A.4-93 — хроматографический — 6 ч, температура анализа 150 °С. Необходимо отметить, что применение спиртовой или глицериновой проб не дает реального представления о содержании $[\text{H}]_{\text{диф н.м.}}$, поскольку эти методики дают заниженные результаты.

Проблема обеспечения уровня $[\text{H}]_{\text{диф н.м.}} < 5$, а тем более ≤ 3 и 2 мл/100 г, окончательно не решена и является актуальной. Ряд мер, принимае-

мых к используемым электродам при сварке: повторная прокатка, в том числе и с повышенной температурой, хранение электродов в термопеналах, а также обеспечение чистоты кромок свариваемых соединений не всегда могут обеспечить низкие уровни содержания водорода. Как известно, содержание растворенного водорода в железе по закону Сивертса определяется парциальным давлением водорода в газовой фазе. Источником водорода в металле сварного шва является электродное покрытие и водяной пар окружающей атмосферы. В качестве газошлакообразующих компонентов в электродное покрытие входят карбонаты CaCO_3 , MgCO_3 , обеспечивающие защиту зоны дуги от окружающей атмосферы, плавиковый шпат, кварцевый песок, рутил, алюмосиликаты и др., а также легирующие компоненты, раскислители и технологические добавки. Минеральные компоненты содержат в своем составе различные количества примеси воды в различной форме [1, 2], легирующие компоненты — водород [2]. Вместе с влагой сухого остатка жидкого стекла общее содержание водорода в покрытии определяют как потенциальный водород $(\text{H})_{\text{п}}$.

При нагреве покрытия в зоне горения дуги наряду с диссоциацией карбонатов происходит процесс шлакообразования, ряд реакций в газовой фазе и поглощение водорода металлом сварочной ванны [3]. Как было установлено эксперименталь-

но и термодинамическими расчетами [4, 5] при сварке под кремнемарганцевыми флюсами заметное развитие получает реакция CaF_2 и SiO_2 с образованием SiF_4 и последующей реакцией SiF_4 с H_2O и H_2 с образованием фтористого водорода HF . Вначале было выдвинуто предположение, что HF очень стойкое соединение в газовой фазе дуги вплоть до температуры $\sim 6000^\circ\text{C}$, которое позволяет связывать водород и, тем самым, снижать склонность швов к образованию пор, вызванных водородом. Используя новые термодинамические данные о свойствах веществ И.И. Фрумид [5] отметил, что HF термически более устойчив к диссоциации чем H_2 , H_2O и OH и таким образом может приводить к снижению содержания водорода в сварочной ванне. С применением масс-спектрального метода [6] И.К. Походня с сотрудниками установили наличие SiF_4 и HF в пробах газов, выделяющихся при сварке порошковыми проволоками, и образование HF в дуговом разряде в вакууме при использовании электрода, содержащего CaF [7]. В работе [8] был выполнен анализ влияния температуры дуги на прочность двухатомных молекул HF , O_2 , H_2 к диссоциации и показано, что при $T_d > 3000\text{ K}$ HF диссоциирует и устойчив на периферии дуги, где и может происходить связывание водорода.

Данные о термической диссоциации молекул газа, рассчитанные на основе спектроскопических измерений, из работы [9] и энергии разрыва связей D_0 из работы [10] представлены в табл. 1. Из них следует, что степень термической диссоциации HF в зависимости от температуры несколько ниже в сравнении с молекулами O_2 и H_2 , но существенно выше чем N_2 и CO .

Молекула N_2 более устойчива к диссоциации в сравнении с HF . Однако и азот и водород ощутимо растворяются в железе начиная с температуры $\sim 600^\circ\text{C}$. По данным работ [11, 12] при столкновении молекул H_2 и N_2 с поверхностью при соответствующей ориентации за счет силового поля ненасыщенных связей поверхностных атомов железа существенно облегчается диссоциация молекул и переход H и N к растворению в решетке. Таким образом, на периферии столба дуги также возможен процесс растворения водорода, находящегося в соединении со фтором, если сопоставить энергии разрыва связей D_0 и зависимости диссоциации HF и N_2 от температуры.

По приведенным в табл. 1 данным наиболее прочной молекулой является окись углерода. Степень ее диссоциации α при $T = 6000\text{ K}$ составляет $9,59 \cdot 10^{-2}$, то есть при температуре столба дуги [13] CO практически не диссоциирована. Эксперименты при дуговой сварке в среде CO [14] показали, что коэффициент перехода элементов в металл

Таблица 1. Данные о термической диссоциации молекул газа и энергии разрыва связей

Диссоциация молекулы	Степень диссоциации α при $T = 3500\text{ K}$	Энергия связи D_0 , Кдж/моль
$\text{H}_2 = \text{H} + \text{H}$	0,282	438
$\text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}$	0,331	484
$\text{O}_2 = \text{O} + \text{O}$	0,236	494
$\text{HF} = \text{H} + \text{F}$	$7,2 \cdot 10^{-2}$	565
$\text{N}_2 = \text{N} + \text{N}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	941
$\text{CO} = \text{C} + \text{O}$	$\sim 1,010 \cdot 10^{-10}$	1071

шва равен $0,9 \dots 1$, то есть высокая энергия связи $\text{C}-\text{O}$ практически обеспечивает ее нейтральность к металлу сварочной ванны подобно Ag или He .

Термодинамический анализ образования SiF_4 и его дальнейшая реакция с парами воды и водородом показывают возможность снижения содержания водорода в металле шва. Эффективность снижения содержания $[\text{H}]_{\text{диф. н.м.}}$ исследовали введением CaF_2 и слюды мусковит, содержащей $\sim 4,5\%$ H_2O , в состав покрытия опытных электродов при содержании мрамора $46 \dots 50\%$, кварцевого песка и слюды мусковит в сумме 28% . Прокалка электродов выполнялась при $T = 420^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Сварку образцов выполняли на постоянном токе 160 A обратной полярности. Содержание $[\text{H}]_{\text{диф. н.м.}}$ измеряли по ГОСТ 23338 хроматографическим методом. Результаты опытов приведены на рис. 1.

По полученным данным видно, что с увеличением содержания CaF_2 в составе покрытия при различных уровнях введенной влаги содержание $[\text{H}]_{\text{диф. н.м.}}$ снижается. Степень снижения содержания $[\text{H}]_{\text{диф. н.м.}}$ с ростом содержания CaF_2 уменьшается. Подобный характер зависимости содержания $[\text{H}]_{\text{диф. н.м.}}$ от содержания CaF_2 получен в работах [15, 16] и объясняется снижением активности кремнезема с ростом содержания CaF_2 .

При отсутствии слюды мусковит и CaF_2 в составе покрытия содержание $[\text{H}]_{\text{диф. н.м.}}$ составило $8,5\text{ мл}/100\text{ г}$. Парциальное давление водорода P_{H} (H_2 , H , OH , H_2O) в газовой фазе дугового промежутка обусловлено наличием $(\text{H})_{\text{п}}$ в покры-

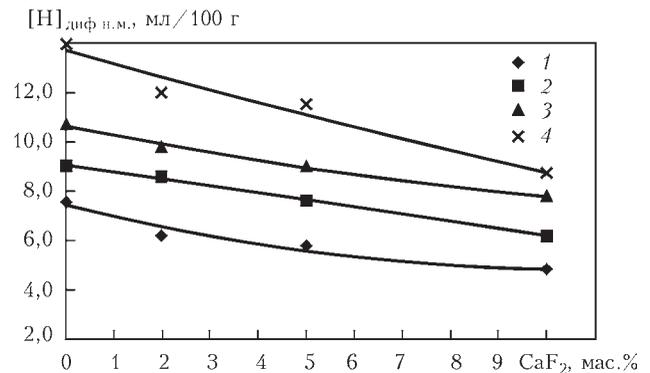


Рис. 1. Зависимость содержания $[\text{H}]_{\text{диф. н.м.}}$ от содержания CaF_2 , мас. % покрытий электрода: 1 — 0% CaF_2 ; 2 — 2% CaF_2 ; 3 — 5% CaF_2 ; 4 — 10% CaF_2

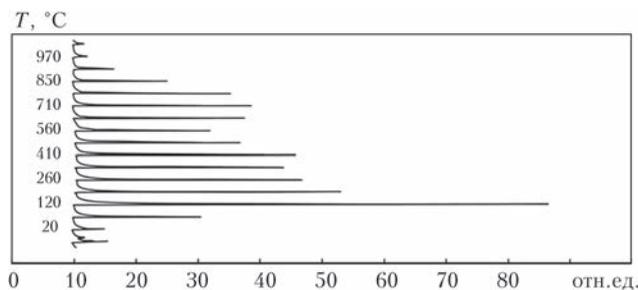


Рис. 2. Термодесорбция водорода из плавикошпатового концентрата

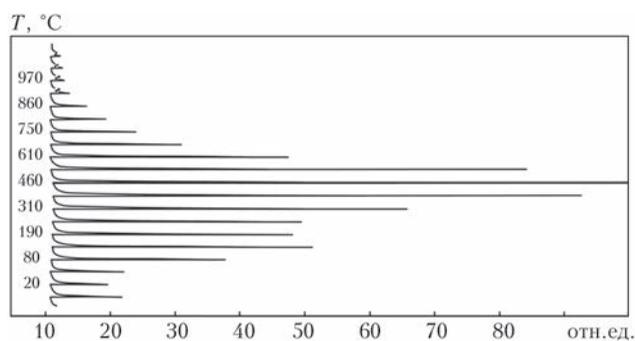


Рис. 3. Термодесорбция водорода из рутилового концентрата

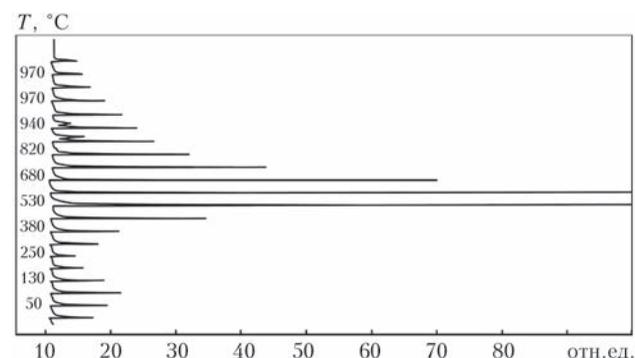


Рис. 4. Термодесорбция водорода из кварцевого песка

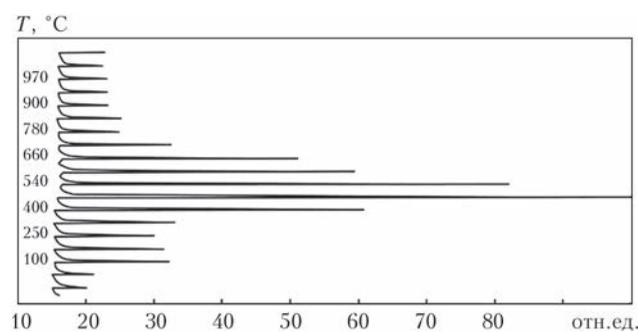


Рис. 5. Термодесорбция водорода из сухого остатка Na стекла

Таблица 2. Содержание (H)_п в компонентах электродного покрытия

Компонент	Содержание (H) _п в состоянии поставки, мл/100 г	Содержание (H) _п после прокали 950...1000 °С, мл/100 г
Кварцевый песок	175	~ 10
Плавикошпатовый концентрат	340	~15
Рутиловый концентрат	490	~ 10

тии электрода, продуктами диссоциации CaCO₃, а также парами компонентов шлакового расплава. При введении в состав покрытия 10 мас. % CaF₂ происходит снижение содержания [H]_{диф н.м.} до 4,8 мл/100 г. В этом случае P_н дополнительно уменьшается благодаря образованию SiF₄ за счет реакции CaF₂ и SiO₂ и образованию HF, который снижает способность водорода к растворению в жидком металле по сравнению с H₂ и H₂O исходя из величин D₀. Однако следует отметить, что в реакции образования SiF₄ участвует лишь небольшая доля начального количества CaF₂ и SiO₂ [17].

Для изучения возможности снижения (H)_п покрытия электродов и [H]_{диф н.м.} была исследована термодесорбция водорода из ряда компонентов электродных покрытий с применением хроматографического метода [18]. На рис. 2–5 представлены результаты исследований термодесорбции водорода из кварцевого песка, плавикошпатового концентрата, рутилового концентрата и сухого остатка Na стекла с модулем, равным 3. Скорость нагрева образцов составляла 5...7 °С/мин. Содержание (H)_п в компонентах электродного покрытия представлено в табл. 2.

Содержание (H)_п в сухом остатке жидкого стекла, полученном после его сушки и прокали при 400 °С, составило 530 мл/100 г. Содержание (H)_п в мраморе двух месторождений приведено в работе [19]. Очевидно, что содержание воды в минералах может зависеть от месторождений и технологической обработки.

Содержание (H)_п в минералах составляет существенную долю (H)_п сухого остатка жидкого стекла. Температура прокали электродов ограничена, как правило, 400...450 °С, поэтому из приведенных данных на рис. 2–5 видно, что высокотемпературная составляющая (H)_п также будет служить источником водорода. Термообработка

Таблица 3. Влияние термообработки компонентов электродного покрытия на снижение [H]_{диф н.м.}

Электрод	Состояние компонентов для изготовления электродов	Содержание [H] _{диф н.м.} мл/100 г
48XH-5АН	Поставка	(4,8, 4,8, 4,8) 4,8
	После термообработки	(3,3, 3,7, 3,6, 2,9) 3,3
Опытный 1	Поставка	(3,9, 3,9, 3,7) 3,8
	После термообработки	(2,9, 2,9, 3,1) 3,0
Опытный 2	Поставка	(2,7, 2,6, 2,6) 2,6
	После термообработки	(2,0, 2,0, 2,3) 2,1

Примечание. В скобках приведены результаты отдельных измерений, без скобок — среднее значение.

компонентов при 900...1000 °С позволяет снизить $(H)_п$ (табл. 2).

Эффективность термообработки компонентов была испытана при разработке электродов, предназначенных для сварки ВПНЛ сталей. Результаты испытаний приведены в табл. 3. Сварку выполняли постоянным током 150...160 А обратной полярности. Температура прокали электродов — 450 °С в течение 1 ч. Представленные результаты показывают влияние термообработки компонентов на снижение $(H)_п$ и возможность обеспечения $[H]_{диф. н.м.}$ 2...3 мл/100 г в зависимости от состава покрытий.

Выводы

1. Эффективность снижения содержания $[H]_{диф. н.м.}$ в сварных швах введением CaF_2 в состав покрытия электрода падает по мере увеличения его содержания и уменьшения $(H)_п$ покрытия электрода.

2. Энергия связи D_0 молекулы HF может быть недостаточной для предотвращения растворения водорода, находящегося в соединении со фтором, из дугового промежутка.

3. Примеси воды в компонентах не удаляются полностью при прокалке электродов и являются препятствием обеспечения ультранизких содержаний водорода в металле сварных швов.

4. Снижение содержания $[H]_{диф. н.м.}$ в сварных швах до уровня 3, 2 мл/100 г возможно уменьшением $(H)_п$ компонентов электродных покрытий термообработкой.

1. *Бетехтин А.Г.* Минералогия. – М.: Госгеологиздат, 1950. – 956 с.
2. *Лушков Н.А., Раздуй Ф.И., Шнейцман В.М.* Водород в сварных швах и борьба с ним. – Л.: Судпромгиз, 1959. – 56 с.
3. *Металлургия дуговой сварки. Процессы в дуге и плавление электрода / И.К. Походня, В.Н. Горпенюк, С.С. Миличенко и др. // Под ред. И. К. Походни; АН УССР.*

- Ин-т электросварки им. Е.О. Патона. – Киев: Наук.думка, 1990. – 224 с.
4. *Кирдо И.В., Подгаецкий В.В.* О влиянии флюсов на пористость автоматного шва, вызываемую ржавчиной // Труды по автоматической сварке под флюсом. – 1949. – № 6. – С. 36–62.
 5. *Фруммин И.И.* Предупреждение пор при сварке и наплавке под флюсом // Автомат. сварка. – 1956. – № 6. – С. 1–30.
 6. *Масс-спектрометрические исследования газообразных фторидов, выделяющихся при дуговой сварке / И.К. Походня, В.И. Швачко, В.Г. Устинов и др. // Там же. – 1972. – № 6. – С. 10–12.*
 7. *Походня И.К., Швачко В.И.* Образование фтористого водорода в дуговом разряде // Там же. – 1981. – № 2. – С. 11–13.
 8. *Походня И.К., Швачко В.И., Уткин С.В.* Расчетная оценка поведения водорода в дуговом разряде // Там же. – 1998. – № 9. – С. 4–7, 11.
 9. *Справочник химика.* – М.-Л.: Химия, 1964. – Т. 3 – 1005 с.
 10. *Гурвич Л.В.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. – М.: Наука, 1974. – 351 с.
 11. *Курс физической химии / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Еремин и др.* – М.: Химия, 1966. – Т. 2. – 656 с.
 12. *Лакомский В.И.* Феноменологическая теория сорбции металлом диаатомных газов из электродуговой плазмы // Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. – Київ: Наук. думка, 1998. – С. 261–273.
 13. *Пентегов И.В.* Обобщенная формула К.К. Хренова для определения температуры плазмы сварочной дуги // Автомат. сварка. – 2004. – № 8. – С. 50–51.
 14. *Замрякин Л.К., Галактионов А.Т.* Электродуговая сварка в окиси углерода // Там же. – 1967. – № 6. – С. 74–75.
 15. *Влияние газообразных фторидов на содержание водорода в швах при сварке высокопроизводительными электродами с покрытием основного вида / И.К. Походня, Б.В. Юрлов, В.И. Швачко и др. // Там же. – 1990. – № 11. – С. 1–6.*
 16. *Пути снижения содержания водорода в металле шва типа 03X12H8M2ГСТ при дуговой сварке / Э.Л. Демченко, В.В. Снисарь, В.Н. Липодаев и др. // Там же. – 1991. – № 10. – С. 23–27.*
 17. *Кузьменко В.Г.* Особенности реакции взаимодействия фтористого кальция и кремнезема при 800...1900 °С // Там же. – 1980. – № 6. – С. 33–35.
 18. *Пальцевич А.П.* Хроматографический способ определения содержания водорода в компонентах электродных покрытий // Там же. – 1999. – № 6. – С. 46–48.
 19. *Металлургия дуговой сварки. Взаимодействие металла с газами / И.К. Походня, И.Р. Явдошин, А.П. Пальцевич и др. // Под ред. И.К. Походни. – Киев: Наук. думка, 2004. – 441 с.*

Поступила в редакцию 29.12.2015

НОВАЯ КНИГА

О. Г. Левченко. Сварочные аэрозоли и газы: процессы образования, методы нейтрализации и средства защиты. – Киев: Наукова думка, 2015. – 248 с.

В монографии рассмотрены процессы образования аэрозолей и газов при электродуговой сварке, методики их исследований, санитарно-гигиенические характеристики ручной дуговой сварки покрытыми электродами, сварки под флюсом и механизированной сварки в защитных газах. Приведены данные о химической классификации сварочных аэрозолей, методах их нейтрализации и минимизации выделений. Описаны информационные системы гигиенических характеристик сварочных материалов, современные средства местной вентиляции для рабочих мест сварщиков и индивидуальной защиты органов дыхания.

Для научных и инженерно-технических работников, занимающихся разработкой сварочных материалов и технологий, вопросами охраны труда и экологии в сварочном производстве, современными средствами местной вентиляции и индивидуальной защиты сварщиков.

