



О ФОРМЕ СУЩЕСТВОВАНИЯ ВОДОРОДА В СВАРОЧНЫХ ПЛАВЛЕННЫХ ФЛЮСАХ

И. А. ГОНЧАРОВ, инж., А. П. ПАЛЬЦЕВИЧ, канд. техн. наук, В. С. ТОКАРЕВ, инж.

(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),

Т. С. ВЕБЛАЯ, инж., Н. П. ХАРЧЕНКО, канд. техн. наук (Киев. нац. гос. ун-т им. Тараса Шевченко)

Исследованы формы существования водорода в сварочном плавленом флюсе АН-348А методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и газовой хроматографии. При этом в качестве модельных веществ использовали цеолит NaA и каолин. Показано существенное отличие флюса АН-348А от цеолита по характеру термической десорбции водорода. Установлено, что основная часть последнего растворяется в исследуемом флюсе в процессе плавки в печи в форме гидроксила и удаляется при нагреве свыше 800 °С.

Ключевые слова: водород, вода, гидроксил, плавленый флюс, цеолит, каолин, термическая десорбция

Водород является причиной образования пор в швах при сварке под флюсом, а также холодных трещин в сварных соединениях конструкций из низколегированных высокопрочных сталей. Сварочный флюс является одним из основных источников водорода [1]. Вместе с тем получение качественных швов возможно при условии применения сварочных материалов, обеспечивающих содержание диффузионного водорода в наплавленном металле не более 5 см³/100 г металла [2]. С этой целью необходимо исследовать как содержание потенциального водорода, так и формы его существования в сварочных флюсах. Имеющиеся сведения по этому вопросу весьма ограничены. Так, в работе Ю. Д. Брусницына [3] изучалось удаление воды из флюсов путем нагрева и измерения потери массы навески флюсов 48-ОФ-6 и 48-ОФ-10 соответственно шлаковых систем CaF₂-Al₂O₃-CaO и CaF₂-Al₂O₃-MgO-SiO₂, склонных к образованию кристаллических структур. На основании характера удаления было сделано заключение о преимущественном присутствии во флюсах цеолитной воды, которая адсорбируется при их изготовлении на этапе мокрой грануляции независимо от строения зерен (пемзовидного, камневидного, стекловидного) и удаляется в температурном интервале 200...1100 °С. В работах [4, 5] этот вывод распространен на все сварочные флюсы, в том числе кислые шлаковой системы MnO-SiO₂-CaF₂.

Однако, по данным [6], при нагреве природных и синтетических цеолитов до температуры порядка 400 °С вода, адсорбированная в структурных пустотах, практически полностью удаляется. Вместе с тем, согласно данным И. А. Новохатского [7], при нагреве удаление растворенной воды из металлургических шлаков, в которых она находится в виде гидроксильных групп OH⁻, заметно начиная с 750 °С и выше. Известно также [6], что водород, содержащийся в алюмосиликатах в форме гидроксильных анионов OH⁻, при нагреве удаляется в виде воды, температура десорбции которой в зависимо-

сти от связи анионов OH⁻ с катионами алюмосиликатов может достигать более 900 °С.

Применяемая Ю. Д. Брусницыным модель существования воды в минералах [3] не учитывает контакт шлака с водяным паром при его плавке в печи. В более поздней работе [8] этот же автор, объясняя присутствие воды во флюсе сухой грануляции, признает возможность ее растворения в шлаковом расплаве в процессе плавки. По его мнению [8], определение содержания воды по потере массы навески, которое использовалось им в [3], не может дать надежных результатов, так как при этом могут вноситься большие искажения, обусловленные образованием летучих фтористых соединений и окисления отдельных компонентов.

В работах [9, 10] авторы пришли к выводу, что в плавленых флюсах большое количество водорода содержится в форме гидроксила OH⁻. Однако там не указаны технология производства и состав флюсов. Кроме того, последние в работе [9] исследовали после проковки при 600 °С, что не дает возможности судить о полном содержании в них водорода.

С целью выяснения форм существования и содержания водорода в плавленых флюсах нами были исследованы флюс АН-348А, а также каолин и синтетический цеолит NaA (в качестве модельных веществ, содержащих воду в различных формах). Флюс АН-348А, относящийся к шлаковой системе MnO-SiO₂-CaF₂, имеет плотное стекловидное строение зерен, в которых практически отсутствуют внутренние полости. Синтетический цеолит NaA состоит из чередующихся тетраэдров SiO₄ и AlO₄, соединенных друг с другом вершинами. Цеолит NaA имеет каркас с соотношением Si/Al = 1 и полостями диаметром около 0,4 нм. Молекулы воды, заполняющие эти пустоты, связаны с каркасом адсорбционными силами. В каолине водород входит в его структуру в форме OH-групп [6].

Исследования форм существования водорода выполнялись методом ИК-спектроскопии с применением спектрофотометра Specord M-80. Образцы готовили в виде суспензии растертых зерен вещества в очищенном вазелиновом масле и наносили на подложку из бромистого калия. Термодесорбцию воды

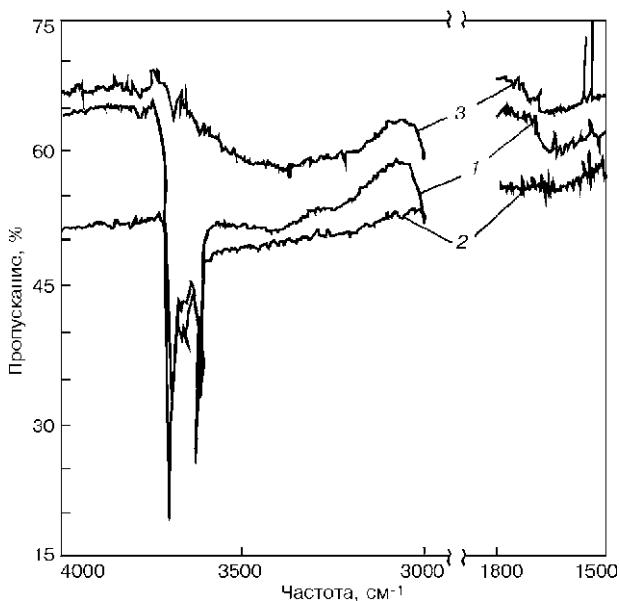


Рис. 1. ИК-спектр пропускания образца каолина в исходном состоянии (1) прокаленного при 170 °С в течение 4 ч (2), а также при 650 °С в течение 2 ч и выдержки на воздухе (3)

из веществ проводили методами термогравиметрического анализа и газовой хроматографии [11].

Для О–Н связи молекулярной воды и гидроксила характерно возникновение различных характеристических полос поглощения при прохождении ИК-лучей через вещество. Это связано с возбуждением валентных и деформационных колебаний атомов (движений атомов соответственно вдоль валентной связи и с изменением угла между двумя связями).

В области валентных колебаний ОН-групп на ИК-спектре образца каолина (рис. 1) присутствуют узкие интенсивные полосы пропускания свободных гидроксильных групп (не связанных водородными связями с другими гидроксилами или молекулами воды) при частоте 3620 и 3696 см⁻¹ и широкая менее

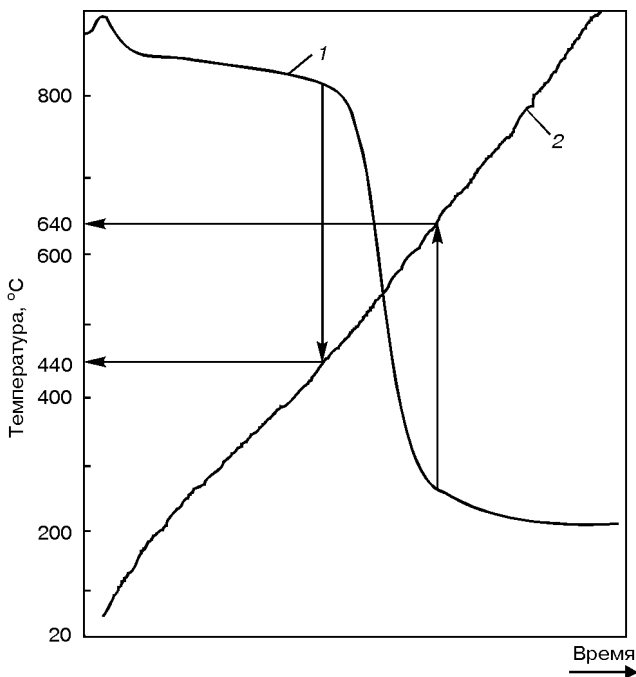


Рис. 2. Дериватограмма образца каолина: 1 — кривая потери массы; 2 — нагрева

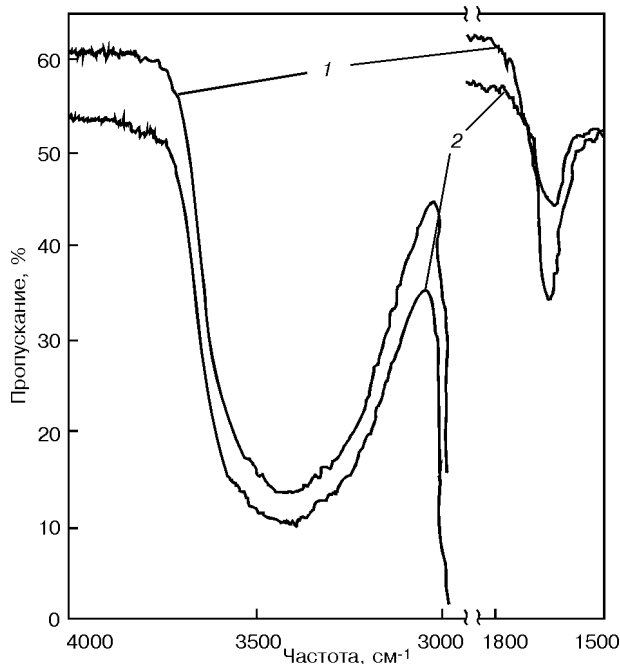


Рис. 3. ИК-спектр пропускания образца цеолита NaA: 1 — прокаленного при 170 °С в течение 4 ч; 2 — с последующей выдержкой на воздухе в течение 14 сут

интенсивная полоса пропускания в интервале частот 3072... 3575 см⁻¹. Последняя соответствует валентным колебаниям ОН-групп молекулярной воды, адсорбированной на поверхности каолина. В ИК-спектре каолина, прокаленного при 170 °С в течение 4 ч, эта полоса исчезает. Кроме того, отсутствуют полосы пропускания в области деформационных колебаний ОН-групп (1500... 1700 см⁻¹), свойственные только для молекулярной воды, о чем сообщалось в [12]. После прокалки каолина в течение 2 ч при 650 °С и выдержки его на воздухе в ИК-спектре отсутствуют узкие интенсивные полосы валентных колебаний свободных гидроксильных групп, ранее входивших в структуру каолина. После его дальнейшей выдержки на воздухе эти полосы не восстанавливаются — появляются только слабые широкие, соответствующие валентным и деформационным колебаниям адсорбированной воды.

Термогравиметрический анализ образца каолина проводили с использованием дериватографа Q-1500D. Установлено, что в интервале 440... 640 °С (рис. 2) происходит потеря массы (около 14 %), связанная с выделением воды. Эти результаты хорошо согласуются с полученными в [11], где с помощью метода газовой хроматографии показано, что существующий в каолине в форме гидроксила водород выделяется в виде воды при температуре 550... 620 °С.

Образец цеолита NaA просушивали в течение 4 ч при 170 °С, а затем после остывания исследовали его спектр пропускания (рис. 3). В нем в области валентных колебаний ОН-групп присутствует интенсивная широкая полоса частотой 3040... 3584 см⁻¹ с максимумом при 3384 см⁻¹. В области деформационных колебаний ОН-групп наблюдается еще одна интенсивная широкая полоса в диапазоне частот 1500... 1800 см⁻¹ с максимумом при 1652 см⁻¹. Указанные полосы соответствуют водородной связи во-

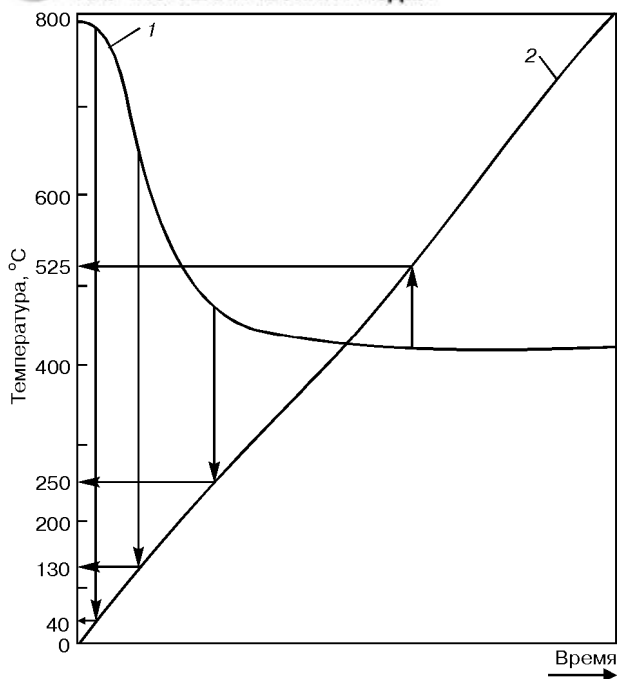


Рис. 4. То же, что на рис. 2, но образец цеолита NaA

дорода молекул воды с ионами кислорода из каркаса цеолита. Это объясняется усиленной адсорбцией воды из воздуха поверхностью образца во время охлаждения перед анализом. Последующая выдержка цеолита на воздухе в течение 14 сут не приводит к усилению интенсивности полос в области валентных и деформационных колебаний. Это свидетельствует о том, что гидратация цеолитом воды из воздуха наиболее сильно протекает в первые минуты его контакта с атмосферной влагой, а затем снижается по мере заполнения пустот каркаса молекулами воды.

Согласно дериватограмме цеолита NaA (рис. 4) потеря его массы за счет термической десорбции молекул воды из образца начинается при температуре около 40 °С, достигает максимума при 130 °С, несколько снижается при 250 °С, а затем практически полностью прекращается при 525 °С. Общая потеря массы цеолитом (относительная влажность) составляет 32,4 %.

Хроматограмма термической десорбции воды из цеолита NaA при нагреве со скоростью 12... 14 °С/мин приведена на рис. 5. Для нее характерно наличие максимума при температуре 190 °С и окончание процесса выделения воды при 535 °С. По-видимому, такой неравновесный нагрев обусловил образование небольшого количества десорбируемой воды при

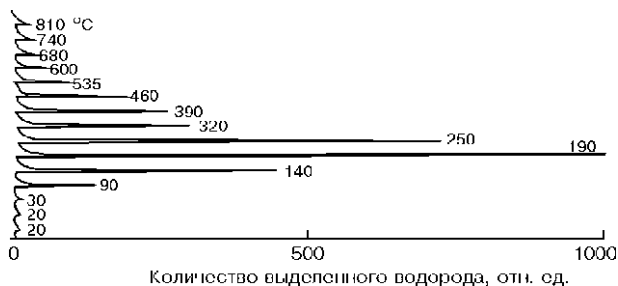


Рис. 5. Хроматограмма термической десорбции водорода из образца цеолита NaA

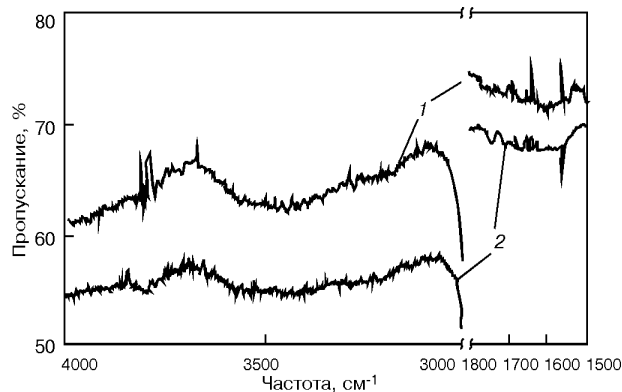


Рис. 6. ИК-спектр пропускания флюса АН-348А: 1 — исходный; 2 — после прокалки при 800 °С в течение 2 ч

680 °С. Температурный ход десорбции воды совпадает с данными, полученными методом термогравиметрического анализа (рис. 4). При этом общее содержание водорода в пробе цеолита составляет 22200 см³/100 г.

ИК-спектр флюса АН-348А (рис. 6) сильно отличается от ранее рассмотренных для каолина и цеолита. В нем присутствует слабая размытая полоса пропускания валентных колебаний ОН-групп в интервале частот 3100... 3700 см⁻¹. В ИК-спектре флюса, прокаленного при 800 °С в течение 2 ч, эта полоса несколько уменьшается, но полностью не исчезает. По-видимому, это связано с контактом прокаленного флюса с атмосферной влагой воздуха во время подготовки пробы к анализу (происходит адсорбция воды на ее поверхности).

Спектральная область частот 3100... 3700 см⁻¹ характеризуется валентными колебаниями ОН-групп, соответствующими как воде, адсорбирован-

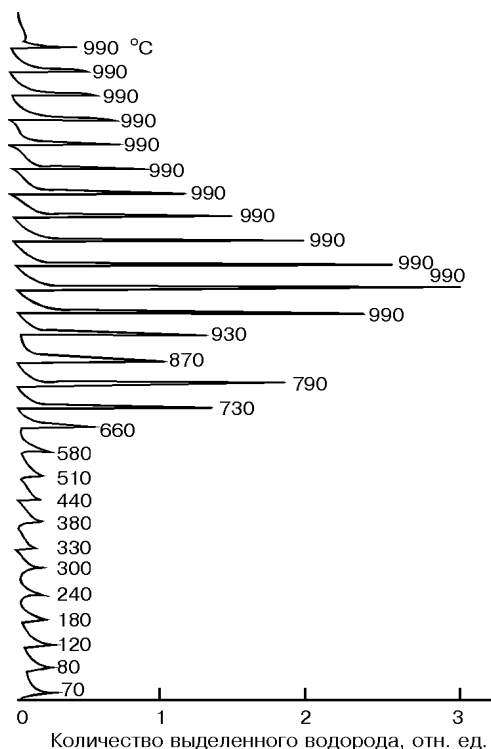


Рис. 7. Хроматограмма термической десорбции водорода из флюса АН-348А

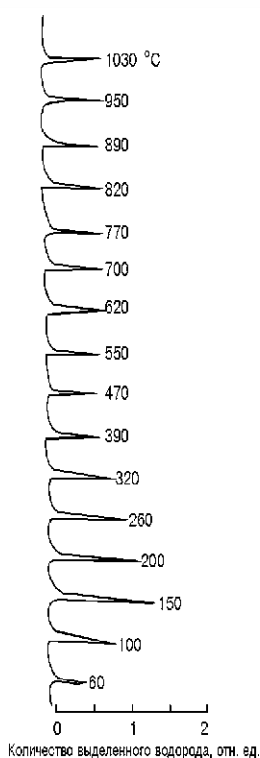


Рис. 8. Хроматограмма термической десорбции водорода из флюса АН-348А, прокаленного при 800 °С в течение 2 ч

ной поверхностью и капиллярами, так и гидроксильным группам, связанным со структурой вещества с различной степенью прочности. Раздельная идентификация форм водорода в плавных флюсах, имеющих значительно более низкие его массовые содержания (менее 0,1 %), по сравнению с цеолитом и каолином затруднительна. В работе [12] отмечается, что в области валентных колебаний невозможно однозначно разделить полосы, относящиеся к валентным колебаниям структурных гидроксидов и молекул воды. В области частот 1500... 1700 см⁻¹ деформационных колебаний ОН-групп, специфичных только для молекулярной адсорбции Н₂О, на ИК-спектре флюса АН-348А полосы пропускания присутствуют, но они очень слабы. Исследование этого флюса методом термогравиметрии не проводилось, так как в процессе нагрева марганцевосиликатных флюсов одновременно с потерей массы, связанной с выделением воды, наблюдаются и ее увеличение, связанное с окислением марганца, а также потери, обусловленные выделением тетрафторида кремния. Последние происходят в результате взаимодействия входящих в состав флюса диоксида кремния и фторида кальция.

Важную информацию о формах водорода в плавных флюсах может дать исследование кинетики выделения водорода из флюсов при их нагреве с применением метода газовой хроматографии.

На рис. 7 приведена хроматограмма термической десорбции воды из флюса АН-348А. Характер этого процесса существенно отличается от термодесорбции цеолита NaA (см. рис. 4, 5). Количество гигроскопической влаги, удаляемой при нагреве до 200 °С, составляет до 5 % ее общего массового содержания, а при нагреве до 600 °С — около 15 %. При дальнейшем нагреве количество удаляемой во-

ды возрастает. Первый максимум при температуре 790 °С совпадает с экзотермическим эффектом на кривой дифференциального термического анализа флюса АН-348А [13], обусловленным ростом кристаллов. В результате происходит «скачкообразное» выделение воды. Этим объясняется наличие на хроматограмме двух пиков. Основное количество воды выделяется в интервале 930... 990 °С. Высокотемпературный характер ее выделения имеет место при нагреве слюды мусковит до 1000 °С, в которой водород находится в виде гидроксильной группы ОН⁻ [11]. Общее содержание водорода в исследуемой пробе флюса АН-348А составило 32 см³/100 г.

Для подтверждения предположения о том, что десорбируемая из флюса АН-348А вода растворялась в нем при высоких температурах в процессе плавки в печи в форме ОН-групп, на рис. 8 представлена хроматограмма термической десорбции водорода из пробы флюса АН-348А, прокаленного при 800 °С в течение 2 ч и выдержанного на воздухе в течение месяца. На ней видно, что после прокаливания в пробе флюса отсутствует высокотемпературная фракция воды, которая могла растворяться в нем при выплавке. Различие в значениях температур десорбции воды на хроматограммах (рис. 7 и 8), по-видимому, обусловлено неравновесным характером нагрева при проведении анализа по сравнению с прокалкой при 800 °С в течение 2 ч и низким коэффициентом диффузии ОН-групп [7]. Водород, содержание которого в прокаленном флюсе АН-348А составило около 8 см³/100 г, в основном находился в виде влаги, адсорбированной на поверхности флюса во время его выдержки после прокаливания.

Выводы

1. Проведено исследование плавного флюса АН-348А, цеолита NaA и каолина с применением методов термогравиметрии, ИК-спектроскопии и газовой хроматографии.
2. Сварочный плавный флюс АН-348А отличается от цеолитов общим содержанием и кинетикой термической десорбции водорода. Существующее представление о преимущественном присутствии в плавных флюсах «цеолитной» воды ошибочно.
3. На поверхности зерен стекловидного плавного флюса АН-348А имеется незначительное количество адсорбированной воды. Основное количество водорода выделяется в виде влаги при нагреве свыше 800 °С. Наиболее вероятно, что это водород, который растворяется во флюсе в процессе его плавки в печи и находится в форме гидроксильных ОН-групп.

1. Кирдо И. В. О составе газов, окружающих дугу при сварке под флюсом // Автомат. сварка. — 1950. — № 1. — С. 50–59.
2. Технологические и металлургические методы снижения адсорбции водорода при сварке / И. К. Походня, А. П. Пальцевич, В. Г. Головкин, А. С. Котельчук // Состояние и перспективы развития сварочных материалов в странах СНГ: Сб. докл. I Междунар. конф. по сварочным материалам стран СНГ (Краснодар, 22–26 июня 1998 г.). — М.: ОАО «АО Спецэлектрод», 1998. — С. 24–30.
3. Брусицын Ю. Д. О гидратации сварочных плавных флюсов // Сварка. — 1958. — Вып. № 1. — Л.: Судпромгиз, 1958. — Вып. 1. — С. 215–231.



4. *Потатов Н. Н.* Основы выбора флюсов при сварке сталей. — М.: Машиностроение, 1979. — 168 с.
5. *Ковач Я., Петров Г. Л.* Исследование гидратации и дегидратации кислых флюсов для автоматической дуговой сварки сталей // Сварочные флюсы и шлаки. — Киев: Наук. думка, 1974. — С. 47–55.
6. *Бетехтин А. Г.* Минералогия. — М.: Гостеологтехиздат, 1950. — 956 с.
7. *Новохатский И. А.* Газы в окисных расплавах. — М.: Металлургия, 1975. — 168 с.
8. *Брусицын Ю. Д., Витоль Э. И.* Об определении воды в сварочных флюсах // Сварка. — 1963. — Вып. 6. — Л.: Судпромгиз. — С. 130–139.
9. *Фролов Ю. В.* Плавленный флюс как источник водорода при сварке // Автомат. сварка. — 1981. — № 6. — С. 57–58.
10. *Tsuboi J., Terashima H.* The behaviour of hydrogen in arc welding // J. Jap. Weld. Soc. — 1973. — 42, № 6. — P. 544–553.
11. *Пальцевич А. П.* Хроматографический метод определения содержания водорода в компонентах электродных покрытий // Состояние и перспективы развития сварочных материалов в странах СНГ: Сб. докл. I Междунар. конф. по сварочным материалам стран СНГ (Краснодар, 22–26 июня 1998 г.). — М.: ОАО «АО Спецэлектрод», 1998. — С. 50–57.
12. *Зарифьянц Ю. А., Киселев В. Ф., Хрусталева С. В.* Об инфракрасных спектрах гидратного покрова окислов // Связанная вода в дисперсных системах. — Изд-во МГУ, 1974. — Вып. № 3.
13. *Влияние метода грануляции на структуру сварочного флюса / Т. С. Вебляя, Н. П. Харченко, Л. А. Шевченко и др. // Хим. технология. — 1981. — № 3. — С. 61–62.*

The way of hydrogen detection in welding fused flux AN-348A was examined using the methods of IR-spectroscopy, thermogravimetry and gas chromatography. As a model substances the zeolite NaA and kaolin were used. A significant difference of flux AN-348A from the zeolite is shown by a nature of a thermal hydrogen desorption. It is established that the main part of the latter is dissolved in the flux examined in the process of melting in furnace in the form of a hydroxyl and removed at heating from above 800 °C.

Поступила в редакцию 27.09.2000

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВАРНЫЕ РОТОРЫ ГАЗОВЫХ ТУРБИН

В двигателях, использующих газовую турбину, применяют роторы с механическим креплением лопаток к диску. Более простым и экономичным способом соединения является сварка, поскольку исключается высокоточная механическая обработка. Одновременно повышается усталостная прочность и эксплуатационная надежность ротора.

Высокая технологичность и надежность сварных роторов высокофорсированных турбопоршневых двигателей (из Fe–Ni сплавов) подтверждена многолетним опытом производства их в Украине и эксплуатации в различных климатических зонах.

Новый более высокотемпературный ротор (до $T_p = 1000^\circ\text{C}$) из жаропрочных никелевых сплавов создан также с использованием сварки (рисунок). Литые лопатки из обладающего улучшенной свариваемостью никелевого сплава (6 % Al, Nb, W, Mo) и кованный диск из жаропрочного никелевого сплава соединены жаропрочным никелевым швом (3 % Al, W, Mo). Соединение выполнено механизированной аргонодуговой сваркой.

Механические характеристики сплава лопаток следующие:

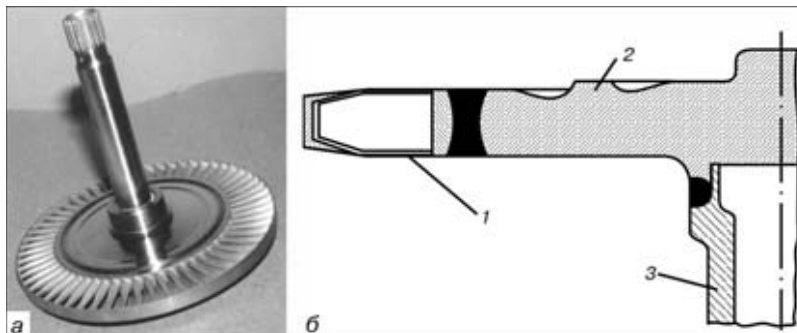
при $T = 20^\circ\text{C}$: $\sigma_b = 950 \dots 1100$ МПа; $\sigma_t = 850 \dots 950$ МПа;

при $T = 800^\circ\text{C}$: $\sigma_b = 900 \dots 1000$ МПа; $\sigma_t = 860 \dots 950$ МПа.

Размеры ротора: $D_n = 252$ мм, толщина соединения «лопатки–диск» — 16 мм.

Область применения роторов: сверхфорсированные турбопоршневые двигатели с удельной мощностью до 90 л.с./л и малоразмерные газотурбинные двигатели.

Сварные роторы успешно прошли натурные испытания в турбинах двигателей транспортных средств в различных климатических условиях. Используются в серийном производстве двигателей предприятия «Завод имени Малышева».



Общий вид (а) и схема (б) сварного ротора: 1 — лопатка; 2 — диск; 3 — вал

Харьковское конструкторское бюро по двигателестроению (ХКБД), г. Харьков, ХКБД,
тел.: (0572) 27-48-01, факс: (0572) 50-40-10.
Институт электросварки им. Е. О. Патона, г. Киев,
тел.: (044) 227-74-46, факс: (044) 268-04-86