

УДК 621.791:621.762

Гринь А. Г., Свиридов А. В., Кузнецов А. А.

### ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАСКИСЛИТЕЛЕЙ ПРИ СВАРКЕ МЕДИ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКОЙ

Одним из характерных процессов, протекающих при сварке плавлением, является окисление металла. Источниками окисления металла при сварке открытой дугой являются:

- а) свободный кислород в газовой фазе – кислород воздуха, наличие сложных газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) способных при диссоциации выделять кислород;
- б) оксиды, находящиеся на электродном металле и кромках свариваемого;
- в) оксиды, находящиеся в шлаке и растворяющиеся в металле;
- г) химически активные шлаки, отдающие кислород металлу в результате обменных окислительно-восстановительных реакций.

Использование высоких температур при сварке плавлением с одной стороны ведет к снижению термодинамической устойчивости оксидов, с другой – скорость их образования высока и за небольшое время сварочного цикла металлы поглощают значительное количество кислорода. Поглощенный кислород может находиться в металле в растворенном состоянии, в виде растворимых оксидов либо в виде свободных нерастворимых оксидов, образующих в металле неметаллические включения [1, 2], и то, и другое значительно снижает пластичность металла шва. Термодинамический анализ показывает, что любые малые концентрации кислорода в газовой фазе при сварке меди приводят к окислению жидкой меди, вследствие чего ни одна из разновидностей электродуговой сварки не позволяет избежать окисления металла шва [3]. Медь, обладает способностью растворять то или иное количество кислорода. Растворимость его в жидкой фазе больше, чем в твердой, и увеличивается с повышением температуры.

Активность раскислителя можно оценить по величине его остаточной концентрации в металле при температуре, необходимой для получения определенной степени раскисления меди:

$$[\% \text{Cu}_2\text{O}] \times [\% \text{Me}]^n = f(T). \quad (1)$$

Наибольшую раскисляющую способность при сварке меди имеют цирконий, титан и алюминий, которые сохраняют ее и в области высоких температур. Хорошо раскисляют ванну также церий и тантал [1, 3]. При выборе раскислителей важное значение имеют вопросы удаления неметаллических включений из металла шва. Свойства сварных соединений зависят не только от полноты протекания реакции восстановления заиси меди, но и от того насколько полно продукты реакций раскисления удалены из жидкого металла. Элементы, обладающие высокой раскисляющей способностью, дают, как правило, тугоплавкие оксиды с большой плотностью (Zr, Ce, La) [3]. Удаление таких включений из сварочной ванны затруднено. Оксиды же Al, Ti обладают также высокой раскисляющей способностью, но имеют гораздо меньшую плотность. Эффективно удаляются оксиды Si, Mn [3], имеющие относительно низкую температуру плавления и малый удельный вес, но наличие этих элементов в металле снижает электро- и теплопроводность сварного шва по сравнению с медью. Наибольший эффект в удалении образующихся неметаллических включений из металла достигается при его комплексном раскислении [6, 7]. Исходя из выше сказанного, для связывания кислорода в процессе сварки меди порошковыми проволоками в состав шихты должны быть введены активные раскислители (Zr, Ce, La, Ti, Al, Mn, Si) [3].

Информации о газонасыщенности медных швов с добавками указанных раскислителей в литературе недостаточно.

Целью настоящей работы является оценка термодинамических реакций с участием раскислителей, как критерия оптимизации условий защиты сварного шва на меди.

В связи с этим были проведены экспериментальные исследования по оценке влияния перечисленных раскислителей на газонасыщенность металла сварного шва, выполненного на меди марки М1 толщиной 20 мм опытными составами прессованных порошковых проволок, а также расчетная оценка эффективности реагентов.

Для определения диффузионного водорода производились наплавки прессованной порошковой проволокой диаметром 5 мм на составной образец из меди М1 закрепленный в массивной медной форме. Режим наплавки:  $I_{св} = 500 - 550$  А;  $U_{д} = 30 - 32$  В;  $V_{св} = 17$  м/ч, вылет электрода – 30 мм. Ток постоянный, полярность обратная. Источник питания – выпрямитель ВДУ – 1000. Проволоку перед сваркой прокаливали при температуре 150 °С, в течение 2 ч. Предварительный подогрев образца – 150 °С.

Наплавки извлекались из формы, охлаждались в проточной воде и после сушки в струе горячего воздуха помещались в эвдиометры с дибутилл фтолатом для определения диффузионного водорода. Время, затрачиваемое на подготовку образца, с момента выключения сварочного тока до помещения в эвдиометр составляло во всех случаях 40–60 с, а время выдержки образцов в эвдиометрах – 72 ч. Температура дибутилл фтолата поддерживалась в пределах 60 °С. Образцы имели примерно одинаковый вес 65–70 г.

Для определения остаточного водорода, кислорода и азота из таких же наплавки изготавливались образцы диаметром 7 мм и длиной 22 мм. Содержание кислорода и остаточного водорода определялось методом вакуумного плавления на газовом анализаторе. Азот определялся химическим анализом в виду того, что, при наличии в металле нитридообразующих элементов, этот метод дает более достоверные результаты [1].

При сварке, кроме окисления элемента – основы сплава, может происходить и окисление примесей в растворе, и зависит от температурных условий.

В общем случае окисление металла свободным кислородом газовой фазы происходит согласно реакции:



Если металл и окисел являются конденсированными фазами (твердой или жидкой), то константа такой реакции окисления определяется только парциальным давлением кислорода  $P_{O_2}$ , соответствующим упругости диссоциации окисла при данной температуре.

Для удаления свободного кислорода или восстановления оксидов металлов используют элементы, обладающие большим сродством к кислороду. Оценку степени сродства элементов к кислороду проводят по величине энергии Гиббса образования оксидов:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T;$$
$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (3)$$

где  $\Delta G_T$  – энергия Гиббса реакции, кДж/моль;  $\Delta H_T$  – энтальпия реакции, кДж/моль;  $\Delta S_T$  – энтропия реакции, Дж/мольК;  $\Delta C_p$  – изменение теплоемкости в ходе реакции.

Результаты расчетов энергии Гиббса реакции образования оксидов выбранных раскислителей в исследуемом интервале температур приведены в табл. 1.

Таблица 1

Термодинамические функции реакций, протекающих при температуре сварки

Предполагаемая реакция	$\Delta H_{p-цнн}$ , кДж/моль			$\Delta S_{p-цнн}$ , Дж/моль			$\Delta G_{p-цнн}$ , кДж/моль		
	Температура, К								
	2000	2500	3000	2000	2500	3000	2000	2500	3000
Средство раскислителей к кислороду									
$4 Al + 3 O_2 = 2 Al_2O_3$	-1089	-1094	-210	-213	-219	-221	-663	-549	-512
$Ti + O_2 = TiO_2$	-932	-185	-591	-940	-170	-512	-591	-480	-428
$Zr + O_2 = ZrO_2$	-1079	-790	-790	-1072	-176	-631	-790	-631	-547
$Si + O_2 = SiO_2$	-830	-815	-781	-164	-142	-459	-521	-459	-391
$2Mn + O_2 = 2MnO$	-710	-920	-830	-215	-180	-485	-420	-380	-140
Восстановления водорода из паров воды									
$Al_{(r)} + H_2O_{(п)} \leftrightarrow Al_2O_{3(r)} + H_{2(r)}$	-702	-1316	-1446	-503	-204	-295	-250	-390	-559
$Zr_{(ж)} + H_2O_{(п)} \leftrightarrow ZrO_{2(r)} + H_{2(r)}$	-1001	-431	-571	-432	-216	-291	120	212	302

«—» реакции не идут при данных температурах.

Графическая интерпретация термодинамических расчетов приведена на рис. 1, видно, что при температурах до 2500 К элементы раскислители расположены в такой последовательности: Zr, Al, Ti, Si, Mn.

С повышением температуры до 3000 К средство к кислороду изменяется и элементы раскислители располагаются в следующей последовательности: Zr, Ti, Si, Al, Mn.

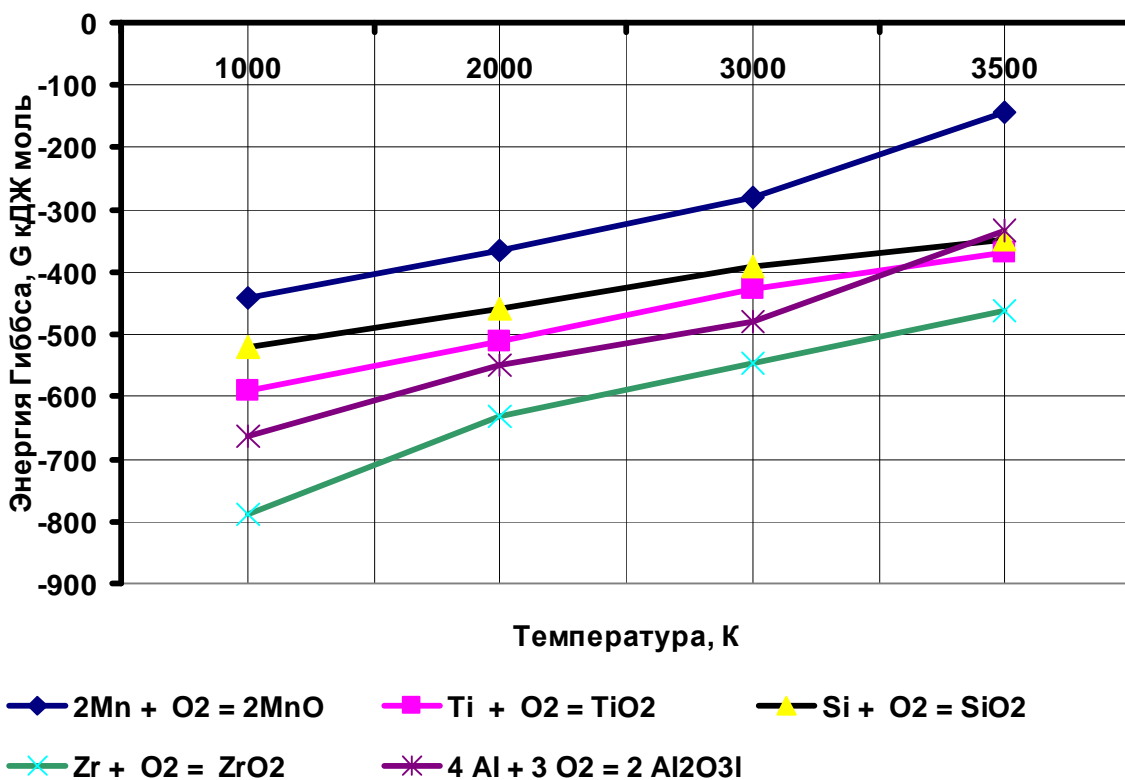


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G$  реакций раскисления металлов, протекающих при сварке меди, прессованной порошковой проволокой, от температуры T

Как видно из полученных данных, все элементы-раскислители способствуют уменьшению кислорода в металле шва, при этом, чем выше концентрация раскислителя, тем ниже содержания кислорода в металле. Экспериментальные данные по содержанию  $O_2$  в металле шва хорошо согласуются с данными по химическому средству элементов раскислителей, например, наибольшим средством к кислороду при температурах 2000–3500 К у циркония и соответственно содержание кислорода минимальное – 0,001 % [8].

Проведенные экспериментальные и теоретические исследование влияния алюминия на раскисленность сварочной ванны показали его неоднозначное воздействие. Так, при концентрации Al 0,5 %, содержание кислорода в металле шва 0,0085 %, в то же время при аналогичной концентрации других раскислителей содержание кислорода в металле шва значительно меньше, например, при введении 0,5 % марганца содержание кислорода в металле шва 0,0062 %, а для 0,5 % Ti содержание кислорода в металле шва 0,0022 % [8]. Это объясняется тем, что наличие высоких температур при сварке плавлением с одной стороны влияет на повышение парциального давления кислорода, а с другой стороны – на образование паров металла. На рис. 2 показана зависимость парциального давления чистого алюминия и алюминия над медным сплавом.

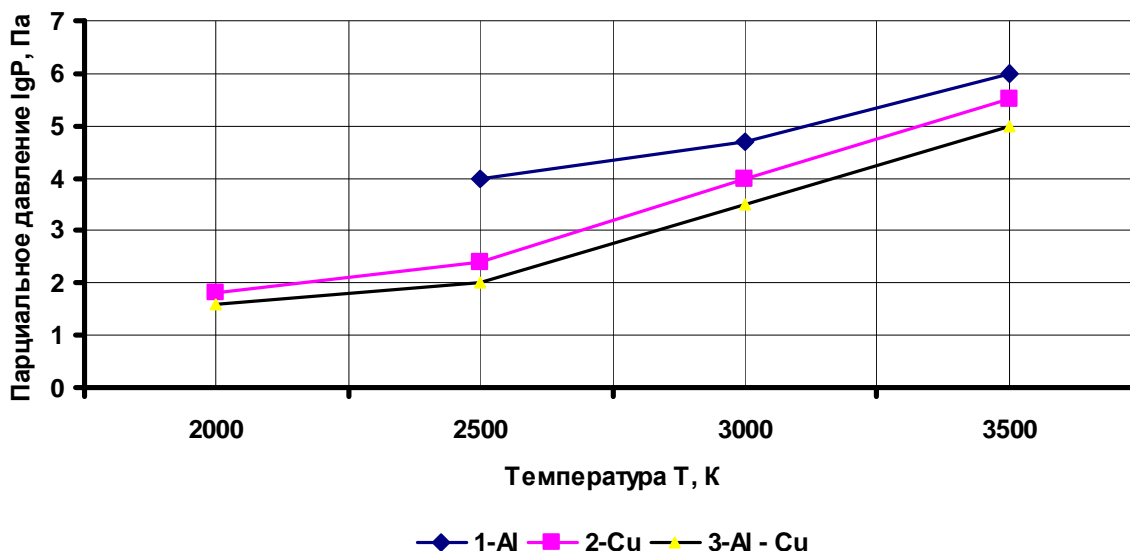
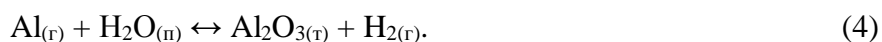


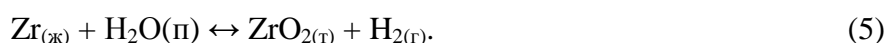
Рис. 2. Зависимость парциального давления паров металла при различных температурах

Так как давление паров алюминия достаточно высокое, то можно допустить возможность протекания реакции алюминия с парами воды в газовой фазе по схеме:



Для подтверждения возможности протекания данной реакции была рассчитана энергия Гиббса (табл. 1). Данные по энергии Гиббса, которые представлены на рис. 3, показывают, что реакция между парами алюминия и воды термодинамически возможна. Таким образом, средство к кислороду у газообразного алюминия при температуре от 2700 до 3000 К значительно выше, чем у водорода.

Парциальное давление в газовой фазе других исследуемых элементов-раскислителей в силу того, что они являются высококипящими, незначительно. Остается вероятность протекания гетерогенной реакции между раскислителями в жидкой сварочной ванне и парами воды в газовой фазе по схеме:



Однако расчет энергии Гиббса для гетерогенного процесса показал, что на границе раздела фаз реакция для данных элементов (Zr, Ti, Si, Mn) термодинамически невозможна.

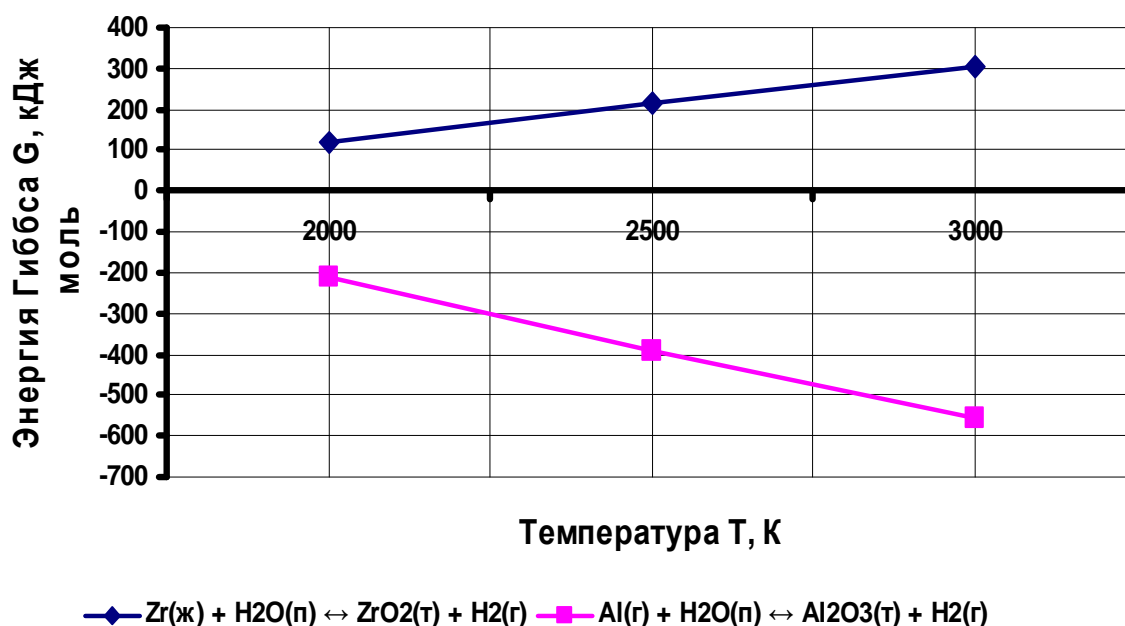


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса  $\Delta G$  реакций раскислителей металлов, протекающих при сварке меди при восстановлении паров воды в газовой фазе

Данные термодинамических расчетов подтверждают тот факт, что алюминий взаимодействует с парами воды с образованием водорода, об этом также свидетельствуют экспериментальные данные по определению содержания водорода в металле шва [8]. Вследствие этого можно отметить, что с повышением концентрации алюминия в шихте порошковой проволоки содержание водорода возрастает.

Газовая полость, в которой горит дуга, заполнена парами металла, продуктами различных химических реакций, дегазации металла. Высокая температура дуги вызывает интенсивный процесс испарения металла, переносимого через дугу, в связи с чем в газовой фазе, окружающий металл, в условиях сварки появляется значительное количество паров, снижающих парциальное давление других газов, присутствующих в дуговом промежутке. Для определения возможного давления паров металла при различных температурах можно использовать упрощенное уравнение Клапейрона – Клаузиуса [5]:

$$\lg P = -\frac{\Delta H}{4,575T} + B, \quad (6)$$

где  $P$  – давление паров над жидким металлом, Па;

$\Delta H$  – теплота испарения, принимая упрощенно постоянной;

$T$  – абсолютная температура, К;

$B$  – постоянная, зависящая от свойств металла и принятых единиц измерения давления;

Значение  $\Delta H$  и  $B$  в уравнение Клапейрона – Клаузиуса приведены в табл. 2.

Металлическая фаза, как правило, представляет собой сплав нескольких элементов. Из них наиболее сильно испаряется тот элемент, который имеет наименьшую упругость пара. Для разбавленных растворов (при незначительной концентрации легирующих элементов в сплаве) расчет давления паров над жидкостью можно произвести по закону Рауля:

$$Pa = Pa^0 \times Na, \quad (7)$$

где  $Pa$  – давление пара жидкости в растворе;

$Pa^0$  – давление пара чистой жидкости;

$Na$  – молярная доля жидкости в растворе.

Таблица 2

Значение  $\Delta H$ ,  $B$ , и  $T_{исп}$  для некоторых металлов [9]

Металл	Al	Mn	Cu
Теплота испарения, кал/моль	61020	55150	72800
Постоянная $B$ (для расчета $P$ в атм)	5,727	4,975	5,552
Температура кипения, К	2773	2423	2863

В действительности парциальное давление паров алюминия значительно меньше. Это связано с тем, что формулы для определения парциального давления паров (закон Клапейрона – Клаузиуса, закон Рауля) получены для равновесного состояния, что практически недостижимо для процессов испарения, протекающих во время сварки. Однако зависимости сохраняются и поэтому в первом приближении могут быть применимы. Зависимость парциального давления чистого алюминия и меди от температуры (кривые 1, 2), а также зависимость парциального давления алюминия над расплавом алюминия в меди (кривая 3) представлена на рис. 2.

Остальные исследуемые раскислители цирконий, титан, кремний, марганец, которые не взаимодействуют с парами воды, не приводят к увеличению водорода.

## ВЫВОДЫ

1. Полученные расчетные данные свидетельствуют о том, что эффективным реагентом для удаления кислорода при сварке меди могут служить такие раскислители как титан, цирконий, марганец, кремний, алюминий, а их комплексное применение в составе шихты проволоки обеспечит удаление кислорода в широком интервале температур (1000–3500 К).

2. Алюминий в составе порошковой проволоки необходимо ограничивать, так как в области высоких температур 2500 К и более он способствует восстановлению водорода из паров воды и тем самым повышает его содержание в металле шва.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Походня И. К. *Металлургия дуговой сварки* / И. К. Походня. – К. : Наукова думка, 2004. – 430 с.
2. Фролов В. В. *Теоретические основы сварки* / В. В. Фролов. – М. : Высшая школа, 1970. – 592 с.
3. Абрамович В. Р. *Сварка плавлением меди и сплавов на медной основе* / В. Р. Абрамович. – Л. : Машиностроение, 1988. – 335 с.
4. Шлепаков В. Н. *Самозащитные порошковые проволоки* / В. Н. Шлепаков, С. М. Наумейко // Третья Междунар. конф. по сварочным материалам стран СНГ. Сварочные материалы. Разработка. Технология. – Днепропетровск. – 2004. – С. 123–131.
5. Самсонов Г. В. *Физико-механические свойства окислов* / Г. В. Самсонов. – М. : Металург 1969. – 456 с.
6. Фролов В. В. *Особенности металлургических процессов при сварке меди под керамическими флюсами* / В. В. Фролов // Межвузовская конференция по сварке : сб. по результ. конф. – М. : Машгиз, 1975. – С. 172–188.
7. Глушко В. Я. *Взаимодействия кислорода с медью при сварке в окислительных средах* / В. Я. Глушко, И. И. Джевага. – 1972. – № 1. – С. 14–15.
8. Гринь А. Г. *Разработка состава наполнителя прессованной порошковой проволоки для сварки меди* / А. Г. Гринь, А. В. Свиридов, К. П. Шаповалов // Вестник ДГМА. – 2006. – № 2(4) – С. 47–51.
9. Петров Г. Л. *Теория сварочных процессов* / Г. Л. Петров, А. С. Тумарев. – М. : Высшая школа, 1967.