

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 (CO_2 , H_2O) 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; $U_d = 30 - 32$ 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 ΔG_T – энергия Гиббса реакции, кДж/моль; ΔH_T – энтальпия реакции, кДж/моль; ΔS_T – энтропия реакции, Дж/мольК; ΔC_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	$\Delta H_{p-ции}$, кДж/моль			$\Delta S_{p-ции}$, Дж/моль			$\Delta G_{p-ции}$, 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.

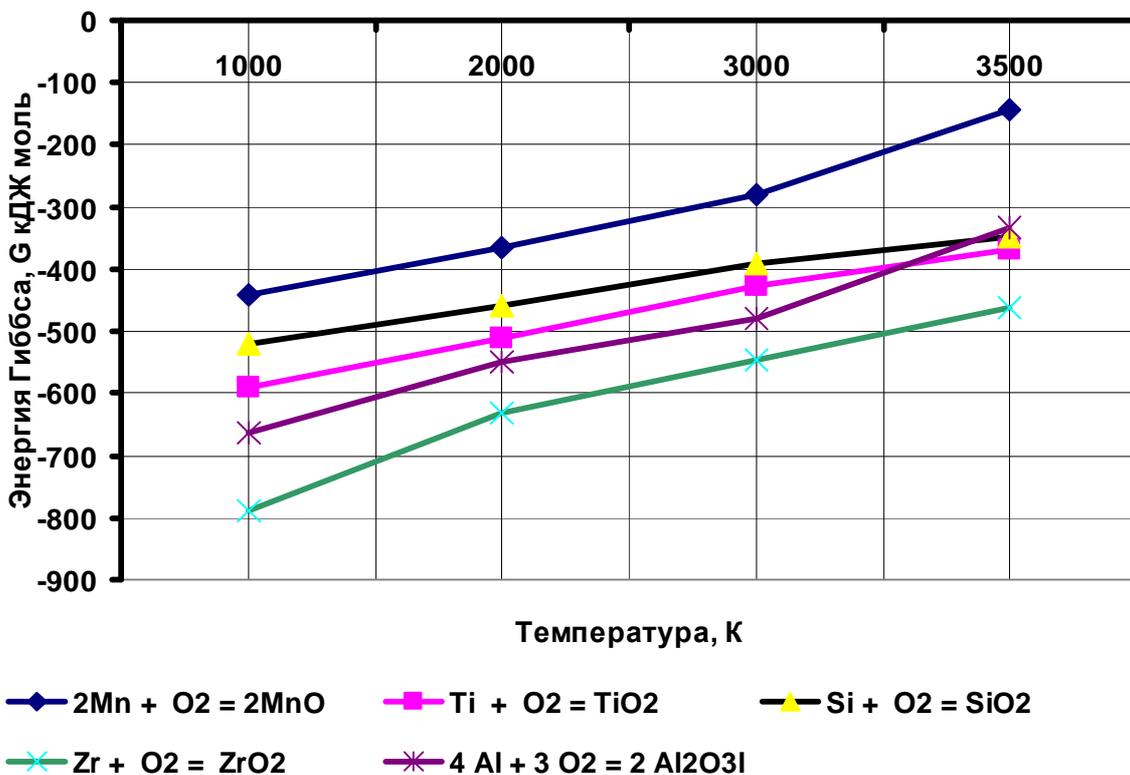


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса ΔG реакций раскисления металлов, протекающих при сварке меди, прессованной порошковой проволокой, от температуры T

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.

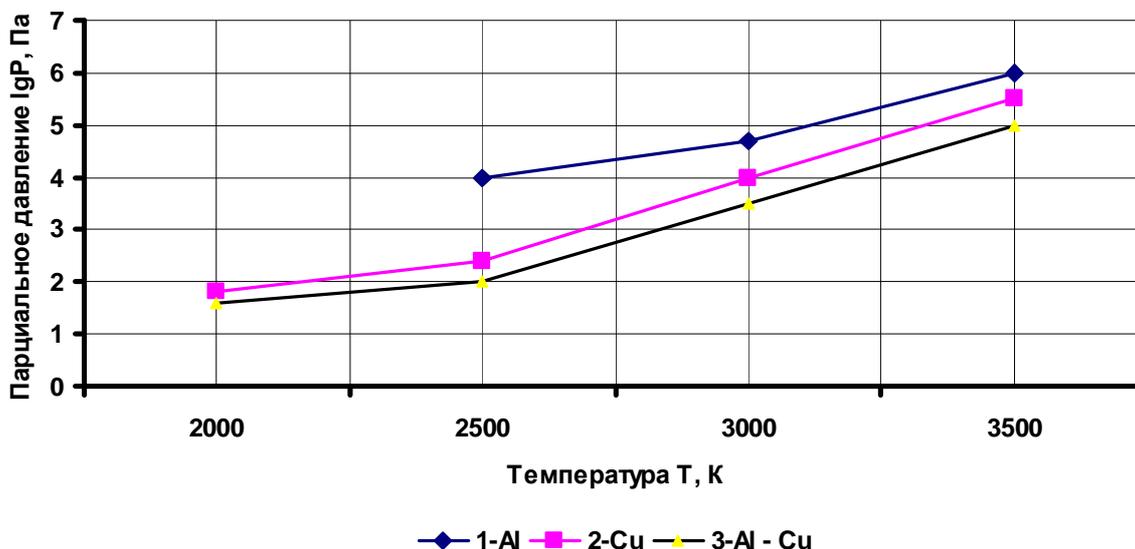


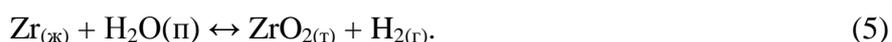
Рис. 2. Зависимость парциального давления паров металла при различных температурах

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.

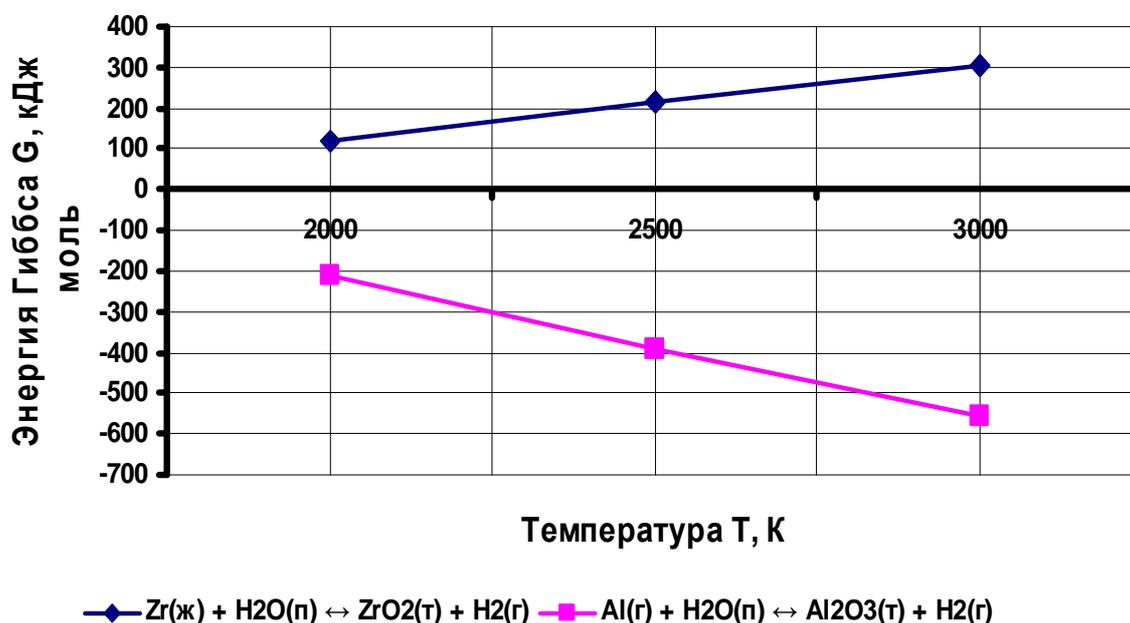


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса ΔG реакций раскислителей металлов, протекающих при сварке меди при восстановлении паров воды в газовой фазе

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;

ΔH – теплота испарения, принимая упрощенно постоянной;

T – абсолютная температура, К;

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

Значение ΔH 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 ΔH , 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.