



ОТДЕЛИМОСТЬ ШЛАКОВОЙ КОРКИ ПРИ ДУГОВОЙ СВАРКЕ (Обзор)

Ч. 1. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКОГО СЦЕПЛЕНИЯ ШЛАКОВОЙ КОРКИ С МЕТАЛЛОМ ШВА

С. И. МОРАВЕЦКИЙ, инж. (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Обзор посвящен анализу существующих представлений о механизме химического сцепления шлаковой корки с металлом шва при дуговой сварке. Сделана попытка детализировать указанный механизм с учетом имеющихся данных о влиянии фазового состава шлаковой корки на него. Отмечено, что устранение химического сцепления шлаковой корки с металлом шва может быть достигнуто подбором оптимального сочетания химического состава шлака и его окислительного потенциала.

Ключевые слова: автоматическая дуговая сварка под флюсом, многопроходная сварка, узкая разделка, легированные стали, шлаковая корка, отделимость, химическое сцепление, фазовый состав, химический состав, окислительный потенциал

При разработке технологий сварки выбор сварочных материалов осуществляется с учетом комплекса сварочно-технологических свойств, из числа которых отделимость шлаковой корки является ключевым.

Плохая отделимость шлаковой корки снижает производительность сварочных работ и повышает вероятность образования экзогенных неметаллических включений в металле многопроходного шва. Характер отделимости шлаковой корки иногда определяет практическую возможность технологии сварки, в частности получения толстостенных стыковых соединений в узкую разделку. Исходя из этого определение причин плохой отделимости шлаковой корки и поиск способов улучшения этого процесса были предметом основательных исследований на протяжении последних 60 лет.

Настоящий обзор преследует цель выбора принципиального подхода к разработке флюса для сварки толстостенных стыковых соединений легированных сталей в узкую разделку, применение которого может обеспечить удовлетворительную отделимость шлаковой корки.

В ряде работ [1, 2] в качестве одной из причин, обуславливающих трудное удаление шлаковой корки с поверхности сварного соединения, рассматривается химическое сцепление шлака с металлом шва. Механизм этого явления описан в работе [1], где предполагается его единство с известным механизмом сцепления оксидных систем с металлом, например, при эмалировании сосудов

или образовании пригара на поверхности слитков, отлитых в керамические формы. Одной из характерных особенностей указанного механизма является образование на поверхности металла тонкой пленки оксидов элементов металлической фазы [1, 3–5]. Еще одним процессом, который обуславливает сцепление шлаковой корки с металлом шва при сварке, часто считают эпитаксиальную кристаллизацию на оксидной пленке как на подложке фаз шлака, которые отвечают принципу структурного, ориентационного и размерного соответствия (СОРС) по отношению к оксидной пленке [1, 6, 7]. СОРС кристаллических веществ обеспечивается одинаковым типом их кристаллической решетки при условии, если размеры элементарной ячейки отличаются незначительно. Таким образом, согласно [1, 6, 7] при сварке сталей химическое сцепление шлаковой корки с металлом шва можно устранить, используя шлак с минимальной окислительной способностью, не содержащий соединений, которые отвечали бы принципу СОРС по отношению к оксидам на поверхности металла шва, выполненного на стали (например, шпинелей).

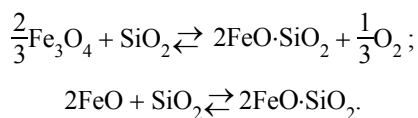
Проведены многочисленные исследования с целью определения наличия корреляции между фазовым (химическим) составом шлаковой корки и характером ее отделимости [8–12]. Из указанных работ следует, что в случаях неудовлетворительной отделимости шлаковой корки фазовые составляющие в ней не отвечают принципу СОРС по отношению к наиболее типичным оксидам, образующимся на поверхности металла шва. И наоборот, при хорошей отделимости почти всегда можно определить, какие фазы в шлаковой корке соответствуют принципу СОРС. Данные работы [13] о влиянии содержания рутила в шлаке системы $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ на отделимость шлаковой корки противоречат полученным результа-



там [9]. Анализ результатов исследований [9–13] показал, что далеко не всегда можно установить четкую взаимосвязь между фазовым составом шлаковой корки и ее отделимостью от металла шва.

Одним из условий эпитаксиального роста оксидов на поверхности металла шва являются весьма малая скорость реакции [14], а также особенности прохождения диффузионных и релаксационных процессов в приповерхностных контактирующих слоях металла и шлака [15]. Эпитаксиальный рост оксидов — это следствие того, что химическое превращение на поверхности металла шва происходит при несущественных изменениях в конфигурации ионов в новой (оксидной) фазе по сравнению с исходной (металлической) фазой [14]. Некоторое несоответствие размеров их решеток компенсируется упругим подравниванием сросшенных граней кристаллов либо возникновением в зоне контакта дислокаций несоответствия [15], что является причиной, как правило, прочного сцепления тонких оксидных пленок с металлами. Однако можно предположить, что разнообразие условий окисления при сварке [8] и ее режимов [1] приводит к появлению в составе оксидной пленки высших оксидов с решетками различного типа, а также к значительному изменению толщины оксидной пленки. Все эти факторы способствуют сколу пленки и улучшению отделимости шлаковой корки. Следовательно, близость металла и сопряженных оксидов по принципу СОРС не всегда является предпосылкой для ухудшения отделимости шлаковой корки при сварке.

Необходимым условием соединения металлических материалов с оксидными системами авторы работы [16] считают установление на поверхности контактирующих материалов преимущественно координационно-ковалентных химических связей. При этом реагентами могут быть основные и кислые оксиды. Технология соединения металла со стеклом [17, 18] предусматривает образование на поверхности металла пленки основных оксидов, активных к главному компоненту стекла — ковару SiO_2 . Соединение стекла с коваром происходит при $T \cong 873 \dots 1473 \text{ K}$, при которой стекло размягчается. Из компонентов ковары основные оксиды, реагирующие с SiO_2 , образуют железо. Из работы [17] следует, что прочное соединение стекла с коваром обеспечивается следующими химическими реакциями:



Учитывая сходство физико-химических условий формирования высококачественных стекло-

металлических соединений и условий, имеющих место на поверхности контакта металла шва с размягченным шлаком при дуговой сварке, можно предполагать, что химическое сцепление шлаковой корки и металла могут в значительной степени обуславливать реакции, аналогичные указанным ниже. Кроме SiO_2 , флюсы, как правило, содержат и другие компоненты, реагирующие с Fe_2O_3 и FeO с образованием сложных оксидов типа $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}$, $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ и пр.

Обнаружено, что при плохой отделимости шлаковой корки поверхность шва, контактирующая со шлаком, приобретает характерный микрорельеф [10, 19]. Выступы образуются зернами металла шва, а их границам отвечают впадины. Зернограничные участки металла обогащены элементами, которые присутствуют в виде оксидов лишь во флюсе — алюминием, кальцием, магнием и натрием. Обнаружено также повышенное содержание активных элементов, перешедших из металла шва (титан, хром, ниобий, ванадий). При использовании шлаков, которые обеспечивают хорошую отделимость шлаковой корки, обогащения границ элементами, содержащимися только в шлаке, сегрегации легирующих элементов шва и наличия микрорельефа поверхности шва не наблюдалось. Основываясь на этих фактах, авторы работы [19] допускают, что химически сросшенная с поверхностью металла шлаковая корка закреплена локально: основной ее массив имеет отщепления из неметаллического вещества, «укоренившиеся» на некоторую глубину в границы поверхностных зерен (рис. 1). При этом между шлаком и телом зерна (вдали от границ) сцепление отсутствует.

Свойства оксидной пленки определяются отношением объема оксида к объему металла, израсходованного на образование оксида, V_o/V_m [3–

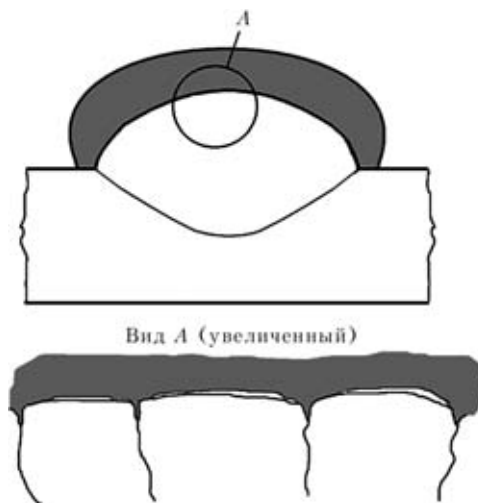


Рис. 1. Схема сцепления шлаковой корки с металлом шва вследствие опережающего окисления зернограничной фазы металла с «укоренением» неметаллического вещества в границы зерен

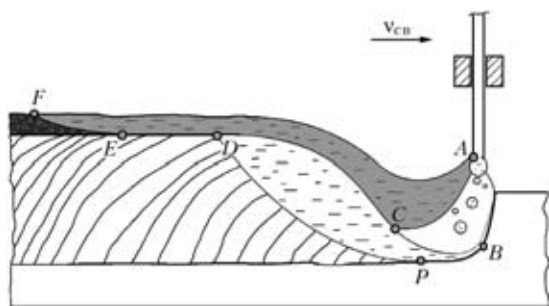


Рис. 2. Схема зон взаимодействия шлака и металла шва: *ABPC* — зона высокотемпературных химических реакций между шлаком и металлом; *ABC* — зона горения дуги и реакций между шлаком и металлом на стадии капли; *DPC* — зона низкотемпературных реакций на стадии сварочной ванны; *DP* — фронт кристаллизации сварочной ванны; *FE* — фронт затвердевания шлаковой ванны; *DC* — поверхность контакта расплавленного шлака и расплавленного металла; *ED* — поверхность контакта расплавленного шлака и закристаллизованного металла

5, 14]. Для многих металлов, которые могут быть компонентами сталей, $V_o/V_m = 1,5...2,0$ и более [3]. Поэтому с ростом толщины оксидная пленка может отслаиваться вследствие увеличения сдвиговых напряжений. У сталей, претерпевающих $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения, существенно изменяются параметры кристаллической решетки. Например, размер параметра a нелегированного γ -Fe при 900 °C составляет 0,3645 нм, тогда как у α -Fe при комнатной температуре $a = 0,28606$ нм. Эти и другие факторы, очевидно, не способствуют усилению физической связи оксидной пленкой с металлом шва.

Известно, что для границ зерен металла характерна аномально высокая диффузионная проницаемость веществ. Соотношение коэффициентов диффузии на границе и в объеме зерна Δ'/Δ достигает $1 \cdot 10^3...1 \cdot 10^5$, а при повышении температуры оно уменьшается. Для α - и γ -Fe существенное превышение значения Δ' над Δ сохраняется до температуры 1200 °C. Известно также об образовании на границах зерен канавок теплового травления вследствие поверхностных натяжения и диффузии [20, 21]. С учетом упомянутых выше фактов и результатов экспериментов [11] гипотеза о локальном характере закрепления шлаковой корки на металле шва [19] представляется весьма вероятной.

Исследования поверхности контакта шлак–металл шва микрорентгеноструктурным и электронографическим методами анализов показали, что тонкая (0,2 мкм) промежуточная оксидная прослойка, образующаяся между металлом шва и шлаковой коркой при плохой ее отделимости, может состоять из TiO , $(Fe, Mn)O \cdot Cr_2O_3$, $(Fe, Mn)O \cdot V_2O_3$, $(Fe, Mn, Ni)O \cdot (Cr, Fe)_2O_3$ и др. При хорошей отделимости шлаковой корки наличие промежуточной окисленной прослойки на поверхности металла шва не обнаружено [7, 8].

Аналогичные исследования, проведенные методом масс-спектрометрии вторичной ионной эмиссии, при сварке под флюсом АН-348-А стали со значительным содержанием ванадия, выявили, что промежуточная прослойка состоит из VO . Довольно высокая интенсивность потока таких ионов, как MnO^+ , Mn^+ , Fe^+ , FeO^+ , связана с дефектной структурой этой прослойки и «недостатком катионов ванадия» [22]. На поверхности шлаковой корки, сопряженной с металлом шва, интенсивность потока ионов Si^+ , FeO^+ , Mn^+ , выше, чем на внешней ее поверхности соответственно в 1,8, 3,7 и 9,7 раза. Это позволяет предположить наличие в прослойке комплексных оксидных соединений типа ванадатов, манганатов, силикатов, шпинелей и др.

Если шов легирован элементами с более высоким, чем у железа, сродством к кислороду (марганцем, хромом, ванадием и титаном), то оксидная пленка в зоне контакта размягченного шлака с закристаллизованным металлом образуется вследствие преимущественного окисления шлаком наиболее активного из легирующих элементов, что сопровождается формированием возле поверхности металла шва относительно широкой зоны с низким содержанием этого элемента [23]. В шве углеродистой стали при окислении шлаком возникают зоны, обедненные углеродом, марганцем и кремнием [1].

На основе приведенных выше результатов исследований механизм образования прочного соединения шлака с наплавленным металлом представляется следующим образом. На поверхности контакта размягченного шлака с закристаллизованным металлом шва (участок *ED* на рис. 2) за счет излишнего содержания ионов O^{2-} происходит реакция преимущественного окисления наиболее активных легирующих элементов сплава. Скорость диффузионных потоков катионов металла и анионов кислорода на границах зерна значительно выше, чем в теле зерна с относительно совершенной структурой, вследствие чего происходит опережающее окисление именно зернограничной фазы металла с образованием «укорененный» неметаллического вещества на некоторую глубину в границы зерен. Процесс образования оксидов сопровождается диффузией наиболее активных легирующих элементов из срединных объемов к границе металла шва со шлаком и образованием в металле зоны со сниженной концентрацией этих элементов. В поверхностных зернах существуют также диффузионные потоки из тела зерна к его границе, что и объясняет конечное распределение активного легирующего элемента, описанное в работе [10].

Одновременно с образованием оксиды одноактно реагируют с другими избыточными ионами шлаковой фазы. Продуктом взаимодействия яв-



ляются комплексные оксидные соединения (например, $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$, $\text{MeO} \cdot \text{MeO}_2$). Первая составляющая такого комплекса принадлежит оксидной пленке на металле шва, а вторая — содержит компонент шлаковой фазы. В свою очередь на поверхности прослойки, состоящей из комплексных оксидных соединений, формируется прочно с ним связанный основной массив шлаковой корки.

Несомненный интерес представляет связь между новообразованной прослойкой из комплексных оксидов и металлом шва. Можно предположить, что прочность этой связи определяется в значительной мере принципом СОРС.

У фаз, которые по принципу СОРС существенно отличаются от стального металла шва (например, титанатов $\text{MeO} \cdot \text{MeO}_2$), связь с последним нарушается или ослабевает сразу после образования оксидов, т. е. при температуре около 1100°C .

В процессе охлаждения металла шва действуют многие упомянутые выше факторы, способствующие отслоению промежуточной комплексно-оксидной прослойки. Поэтому на значительной площади поверхности зерен (вдали от их границ) имеет место нарушение или существенное ослабление связи между шлаковой коркой и металлом шва. Особенно это касается прослойки, содержащей большое количество фаз, которые по своей структуре отличаются от металла шва. Однако «укоренения» оксидного вещества могут надежно удерживаться в зернограницных впадинах, поскольку объем оксида всегда больше объема металла, израсходованного на образование оксида, $V_o/V_m > 1$. Такой характер закрепления шлаковой корки на поверхности металла шва (практически за счет механического заклинивания «укоренений» оксидного вещества в зернограницных впадинах) является, по-видимому, дополнительной причиной плохой отделимости шлаковой корки при сварке независимо от соотношения структурно-физических параметров металла и комплексно-оксидной прослойки.

В случае, если новообразовавшаяся фаза по структуре подобна металлу шва (например, шпинель $\text{MeO} \cdot \text{Me}_2\text{O}_3$), прочность ее связи с металлом мало изменяется в сравнении с прочностью тонкой оксидной пленки и остается высокой. Некоторое несоответствие между решетками γ -фазы и шпинелей при высокой температуре может компенсироваться без ущерба для прочности связи за счет увеличения степени несовершенства решеток обеих фаз в зоне контакта.

Если энергия связи промежуточной прослойки с металлом шва выше, чем энергия, необходимая для возникновения дислокаций несоответствия в поверхностном слое металла, то в процессе охлаждения последнего (а также в ходе $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения) будет происходить увеличение плотнос-

ти дислокаций в тонком слое металла шва у поверхности его контакта со шлаковой коркой [15]. По-видимому, этот процесс компенсирует различие в термическом сокращении металла и прослойки, а также резкое изменение параметров решетки металла в ходе $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения, в результате чего связь между прослойкой и металлом шва сохраняется, обуславливая тем самым плохую отделимость корки.

Но и в последнем случае, по-видимому, определенное сочетание особенностей дефектной структуры комплексно-оксидной прослойки, диффузия и активность кислорода в шлаке и легирующих элементов в металле шва, взаимная растворимость оксидов и другие факторы могут способствовать развитию на границе шлака с металлом шва процессов, конкурентных образованию шпинелей. Таким процессом может стать, например, образование высших оксидов типа Me_2O_3 , решетка которых по принципу СОРС отличается от металла шва. Последнее приводит к нарушению первоначально прочной связи шпинельной прослойки с металлом шва, а следовательно, улучшает отделимость шлаковой корки.

Выводы

1. С помощью общепринятой трактовки механизма химического сцепления шлаковой корки с металлом шва не во всех случаях можно объяснить ее плохую отделимость. В частности, значение структурно-размерного соответствия фаз шлака и оксидной пленки в металле шва, а также условия и роль эпитаксиальной кристаллизации фаз шлака требуют дальнейшего изучения и уточнения.

2. Фазовый состав шлака может быть неоднородным по высоте шлаковой корки. При сравнении фаз шлака и металла шва на предмет СОРС следует принимать во внимание не интегральный фазовый состав шлака, а его фазовый состав на поверхности шлаковой корки, контактирующей с металлом шва.

3. Целенаправленно влиять на механизм сцепления шлаковой корки и металла шва можно путем изменения прочности химической связи между промежуточной прослойкой и металлом шва, толщины и фазового состава промежуточной прослойки, что может быть достигнуто изменением химического состава шлака и его окислительного потенциала.

1. Об отделимости шлаковой корки при автоматической сварке под флюсом / Д. М. Рабкин, Ю. Н. Готальский, Е. С. Куделя, В. В. Подгаецкий // Автомат. сварка. — 1950. — № 3. — С. 10–27.
2. Подгаецкий В. В. Механическое удерживание шлака на шве при автоматической сварке // Там же. — 1950. — № 6. — С. 30–40.
3. Баландин Г. Ф., Васильев В. А. Физико-химические основы литейного производства. — М.: Машиностроение, 1971. — 224 с.



4. Цибрик А. Н. Физико-химические процессы в контактной зоне металл-форма. — Киев: Наук. думка, 1977. — 212 с.
5. Литвинова Е. И. Металл для эмалирования. — М.: Металлургия, 1975. — 208 с.
6. Готальский Ю. Н., Стретович А. Д. Способ улучшения отделимости шлаковой корки при газэлектрической сварке аустенитной проволокой // Свароч. пр-во. — 1975. — № 9. — С. 22–23.
7. Готальский Ю. Н., Стретович А. Д. О механизме сцепления шлаковой корки с металлом шва // Там же. — 1977. — № 10. — С. 48–50.
8. Механизм сцепления шлаковой корки с поверхностью шва / И. К. Походня, И. Р. Явдошин, В. И. Карманов, В. Г. Войткевич // Автомат. сварка. — 1974. — № 5. — С. 5–9.
9. Wittung L. Some physical and chemical properties of welding slags and their influence on slag detachability // Weld pool chemistry and metallurgy: Intern. conf., London, Apr. 15–17, 1980. — London, 1980. — Vol. 1. — P. 83–92.
10. Уточнение механизма сцепления шлаковой корки с наплавленным металлом / А. В. Ершов, Ю. С. Волобуев, Н. Н. Потапов, Ю. В. Бобриков // Автомат. сварка. — 1983. — № 8. — С. 48–50.
11. Исследование отделимости шлака при антикоррозионной наплавке ленточным электродом / Ю. С. Волобуев, А. В. Ершов, Н. Н. Потапов, Ю. В. Бобриков // Свароч. пр-во. — 1984. — № 6. — С. 30–32.
12. Отделимость шлаковой корки от аустенитного металла шва / И. В. Павлов, А. А. Косенко, В. И. Гуревич, А. Ю. Мышкин // Там же. — 1986. — № 7. — С. 37–38.
13. Мойсов Л. П., Митряшин Л. Л., Бурылев Б. П. Влияние фазового состава шлака на его отделимость // Автомат. сварка. — 1990. — № 9. — С. 70–71.
14. Окисление металлов. Т. 1. Теоретические основы / Под ред. Ж. Бенара. — М.: Металлургия, 1967. — 499 с.
15. Походня И. К., Карманов В. И., Войткевич В. Г. Исследование особенностей механизма сцепления шлаковой корки с металлом шва, легированного титаном и ванадием // Автомат. сварка. — 1976. — № 6. — С. 1–4.
16. Шориоров М. Х., Красулин Ю. Л. О природе физико-химических явлений в сварных и паяных соединениях // Свароч. пр-во. — 1967. — № 12. — С. 1–3.
17. Хоменко Н. Н., Котельников Д. И. Подготовка поверхности ковара к сварке-пайке со стеклом // Автомат. сварка — 1978. — № 7. — С. 63–65.
18. Бачин В. А., Казаков Н. Ф. Распределение элементов в зоне соединения при диффузионной сварке металлов с керамикой и стеклом // Там же. — 1985. — № 9. — С. 39–41.
19. К вопросу о влиянии температурного коэффициента линейного расширения на отделимость шлаковой корки / О. С. Волобуев, Н. Н. Потапов, Ю. С. Волобуев, А. В. Ершов // Свароч. пр-во. — 1989. — № 8. — С. 37–39.
20. Шьюмон П. Диффузия в твердых телах. — М.: Металлургия, 1966. — 196 с.
21. Металловедение и термическая обработка стали: В 3 т. Т. II. Основы термической обработки / Под ред. М. Л. Бернштейна, А. Г. Рахштадта. — М.: Металлургия, 1983. — 368 с.
22. Исследование границы раздела шлак-металл методом масс-спектрометрии вторичной ионной эмиссии / И. К. Походня, В. Г. Устинов, В. И. Карманов, В. Г. Войткевич // Автомат. сварка. — 1976. — № 5. — С. 16–18.
23. Кинетика образования промежуточного слоя между металлом шва и шлаковой коркой / И. К. Походня, Л. И. Демченко, И. Р. Явдошин и др. // Там же. — 1977. — № 2. — С. 1–4.

The paper gives a review of works on studying the mechanism of chemical adhesion of slag to weld metal in arc welding. An attempt has been made to make it more detailed, taking into account the available data on phase composition influence on this mechanism. It is noted that elimination of chemical adhesion of the slag crust to weld metal can be achieved by selection of an optimum combination of slag composition and its oxidizing potential.

Поступила в редакцию 06.09.2010



«ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ЭЛС-2011» II Санкт-Петербургская научно-техническая конференция

23–26 мая 2011

г. Санкт-Петербург

Основные направления конференции:

1. Технологии ЭЛС
2. Работоспособность сварных конструкций
3. Оборудование для ЭЛС
4. Моделирование физических процессов ЭЛС и работы электронно-оптических систем установок
5. Экономические аспекты применения ЭЛС

Санкт-Петербургское общество
научно-технических знаний

Центр дополнительных образовательных программ
191023 С.-Петербург, Невский просп., 54

тел. (812) 570-59-23, 571-18-71, тел./факс: 570-55-58, 394-14-61

E-mail: techonvalb@yandex.ru ontz@peterlink.ru, www.ontz.kop.ru