

# ПУТИ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПРИ СВАРКЕ ПОД ФЛЮСОМ

**В. В. ГОЛОВКО**, канд. техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Описаны результаты термодинамических расчетов возможных металлургических реакций при сварке под агломерированными флюсами, способствующими снижению парциального давления водорода в зоне горения сварочной дуги и подавлению диффузионной подвижности водорода в сварном шве. Они хорошо согласуются с экспериментальными данными. Сделан вывод о целесообразности использования плавленых полупродуктов при изготовлении сварочных флюсов с целью снижения содержания водорода в металле швов.

*Ключевые слова:* дуговая сварка, низколегированная сталь, сварные соединения, водород в швах, флюс, металлургические процессы

При сварке низколегированных сталей больших толщин предупреждение образования холодных трещин продолжает оставаться актуальной проблемой. Методы, применяемые сегодня, как правило, предусматривают подогрев свариваемых кромок или применение специальных сварочных материалов аустенитного класса. Однако в ряде случаев применение подогрева нецелесообразно, а зачастую даже невозможно, поэтому основное внимание уделяют использованию специальных сварочных материалов, обеспечивающих низкое содержание водорода в сварных швах благодаря своей металлургической активности.

На сегодня известно три основных металлургических пути снижения содержания водорода в металле низколегированных швов:

связывание водорода в стойкие газообразные соединения, которые являются нерастворимыми в жидком металле;

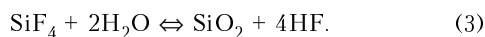
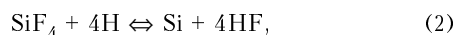
разбавление атмосферы дуги газами, которые не растворяются в металле сварочной ванны;

связывание водорода в гидриды, стойкие при высоких температурах.

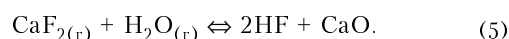
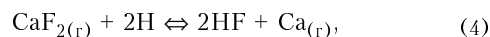
С целью реализации первого из указанных направлений в металлургии сварочных процессов часто используют реакции образования четырехфтористого кремния как промежуточного звена при связывании водорода во фторид водорода, растворимость которого в жидкой стали значительно меньше, чем у атомарного водорода. Одной из наиболее вероятных является реакция типа



Летучий тетрафторид кремния в газовой фазе реагирует с водородом или с водяным паром в соответствии с реакциями



Кроме того, возможны реакции прямого взаимодействия фторида кальция с водородом или с водяным паром в газовой фазе



Для термодинамической оценки вероятности протекания этих реакций воспользуемся приближенным расчетом свободной энергии в соответствии с известной формулой

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0,$$

где  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$  — соответственно алгебраическая сумма стандартных теплосодержаний продуктов реакции и стандартных энтропий, взятых со знаком плюс, и исходных веществ со знаком минус.

Рассматриваемая формула не учитывает энтальпии фазовых и полиморфных превращений, однако позволяет качественно оценить возможность протекания тех или иных реакций. Реакция (1), которая исследована в [1], в зависимости от температурного интервала протекает с различной интенсивностью. С точки зрения насыщения металла шва водородом наиболее значимым параметром является концентрация водорода на границе с расплавленным металлом, поэтому исходя из данных работы [2] выберем в качестве расчетной среднюю температуру сварочной ванны ( $1770 \pm 100$  °С). Тогда для приведенных реакций можно определить значение свободной энергии:

$$\Delta G_1^0 = -3375 \text{ кДж}; \quad \Delta G_2^0 = -342,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_3^0 = -3561,5 \text{ кДж}; \quad \Delta G_4^0 = +442,5 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_5^0 = -64 \text{ кДж}.$$

Видно, что реакция образования тетрафторида кремния требует участия достаточно больших количеств  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . Образовавшийся  $\text{SiF}_4$  наиболее эффективно будет связывать водород в соответствии с реакциями (3) и (5), развитие реакции (4) при данных температурах маловероятно.

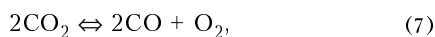


Шихтовыми компонентами, за счет которых осуществляется протекание реакций (1)... (5), служат, как правило, плавиковошпатовый концентрат и кварцевый песок. Повышенные требования к уровню холодо- и трещиностойкости металла сварных швов высокопрочных низколегированных (ВПНЛ) сталей могут быть обеспечены только при низком содержании в них фосфора [3]. При сварке под флюсом отсутствует возможность заметного снижения концентрации фосфора в металле швов в результате металлургических реакций, поэтому к сварочным материалам предъявляются высокие требования по содержанию последнего. С этой точки зрения плавиковошпатовый концентрат, который в соответствии с ДСТУ 4421 может содержать до 0,15 % фосфора, имеет определенные ограничения при использовании во флюсах для сварки ВПНЛ сталей.

Другим важным требованием к качеству металла швов является содержание в нем неметаллических включений. В результате выполнения специальных исследований [4, 5] установлено, что оптимальным для сварных швов ВПНЛ сталей является содержание 0,02...0,04 % кислорода, а основную массу неметаллических включений должны составлять оксиды титана и алюмосиликаты марганца [6, 7]. Для получения такого состава включений необходимо проведение специальных мероприятий по подавлению кремнийвосстановительного процесса. Одно из них заключается в снижении содержания свободного кремнезема в составе сварочных флюсов. При этом то ограниченное количество диоксида кремния, которое необходимо для обеспечения сварочно-технологических свойств флюса, вводится в виде комплексных силикатов кальция или марганца.

Таким образом, ограничения в использовании плавиковошпатового концентрата и кремнезема во флюсах, предназначенных для сварки ВПНЛ сталей, не позволяют в достаточной мере использовать метод связывания водорода в газообразные гидриды с целью уменьшения содержания диффузионного водорода в металле швов. Практика использования как плавящихся, так и агломерированных флюсов подтверждает такой вывод [8].

Вторым возможным путем снижения содержания водорода в металле швов является использование в составе сварочных материалов компонентов, способных разбавлять атмосферу дуги газами, имеющими пониженную растворимость в жидкой стали ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{OH}^-$ ). Однако, кроме снижения парциального давления водорода в результате разбавления атмосферы в зоне горения сварочной дуги, углекислый газ может вступать в реакцию с водородом:



Кроме того, высшие оксиды металлов при их введении в состав сварочных материалов разлагаются под влиянием тепла сварочной дуги с вы-

делением кислорода, который также реагирует с водородом.

Используя приведенную выше методику, рассчитаем значение свободной энергии для реакций (6)... (8):

$$\Delta G_6^0 = +360 \text{ кДж}; \Delta G_7^0 = -925 \text{ кДж}; \Delta G_8^0 = -240 \text{ кДж}.$$

Полученные данные показывают, что в данном температурном интервале может получить развитие только реакция диссоциации диоксида углерода и окисления атомарного водорода (7) и (8), протекание реакции (6) энергетически невозможно, следовательно, для снижения парциального давления водорода в атмосфере сварочной дуги целесообразно использовать в составе флюсов карбонаты. Введение соединений, разлагающихся при нагреве с выделением кислорода, позволит снизить парциальное давление водорода, но протекание при этом реакций в газовой фазе между кислородом и водородом с образованием иона  $\text{OH}^-$  маловероятно.

С целью исследования возможности снижения содержания диффузионного водорода в металле швов в результате разбавления атмосферы дуги были изготовлены опытные флюсы, в состав которых входили примеси железорудного концентрата ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) или мрамора ( $\text{CaCO}_3$ ) (рис. 1). Основной флюсов служила шлаковая система  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$ . Определение содержания диффузионного водорода в металле проводили по методике, изложенной в ДСТУ 17745. Параллельно отбирали образцы металла и получали результаты по методике, изложенной в ГОСТ 23338. Оба эти метода показали хорошую сходимость результатов.

Из приведенных данных видно, что введение в шихту флюса 4 % мрамора позволяет снизить содержание диффузионного водорода до  $2,0 \text{ см}^3$  на 100 г металла шва. Влияние железорудного концентрата на этот процесс значительно менее эффективно, что соответствует сделанным оценочным расчетам. Снижение парциального давления водорода в атмосфере сварочной дуги происходит в результате выделения кислорода (в случае введения высших оксидов железа) или диоксида углерода (в случае введения карбоната) за счет реакции диссоциации компонентов-примесей. При этом в наплавленном металле увеличивается содержание кислорода и неметаллических включений. В случае введения 4 % железорудного концентрата содержание кислорода в наплавленном металле составляет 0,056, а неметаллических включений — 0,44 %. При введении в состав флюса 4 % мрамора содержание кислорода в наплавленном металле составляет 0,038, а неметаллических включений 0,35 %. На основании полученных результатов можно сделать вывод о нецелесообразности введения в состав флюсов примесей железорудного концентрата, так как это приводит к повышению загрязнения металла швов неметаллическими включениями. Содержание последних в швах, выполненных под флюсами, содержащими добавки мрамора, немного ниже, но и оно превышает приемлемое в таких случаях значение

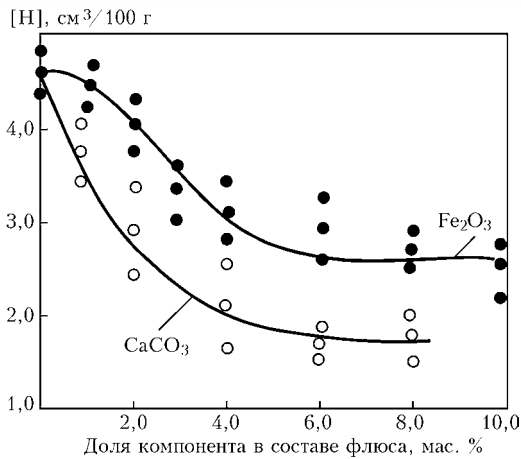
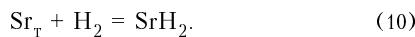
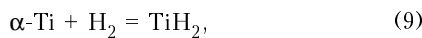


Рис. 1. Влияние мрамора и железорудного концентрата в составе агломерированных флюсов на содержание водорода в металле швов

0,25 %. Кроме того, наличие добавок мрамора в шихте флюсов ухудшает его сварочно-технологические свойства.

Исходя из приведенных соображений были выполнены исследования по изучению возможности использования третьего пути снижения содержания диффузионного водорода в металле швов. С этой целью в состав флюсов вводили добавки компонентов, способствующих образованию гидридов как в металле сварочной ванны, так и в металле сварного шва в процессе его охлаждения (Ti, Sr, PЗМ):



Рассчитаем значение свободной энергии реакций (9) и (10) для температурного диапазона существования двухфазной области затвердевающего металла сварных швов низколегированных сталей:

$$\Delta G_9^0 = -77,5 \text{ кДж}; \Delta G_{10}^0 = -46 \text{ кДж}.$$

Из расчета видно, что наиболее эффективным с точки зрения снижения содержания водорода в металле швов должно быть введение в состав флюсов соединений титана. В связи с тем, что при высоких температурах, характерных для существования жидкого металла в сварочной ванне, легирующие элементы, участвующие в реакциях (9) и (10), имеют высокое сродство к кислороду и азоту в качестве добавок использовали не только лигатуры и ферросплавы, но и оксиды и фториды металлов.

Введение в состав флюсов добавок оксидов титана, алюминия и бора не повлияло на содержание диффузионного водорода, но при введении в шихту 8 % оксидов PЗМ содержание диффузионно-подвижного водорода в металле шва удалось снизить до 3,2... 3,5 см³/100 г. Значительно более действенным с этой точки зрения оказалось использование фторидов PЗМ. При введении 8 % такого компонента содержание диффузионного водорода снизилось до 1,3... 1,5 см³/100 г металла шва (рис. 2). К сожалению, использовать в полной мере полученный эффект оказалось невозможным,

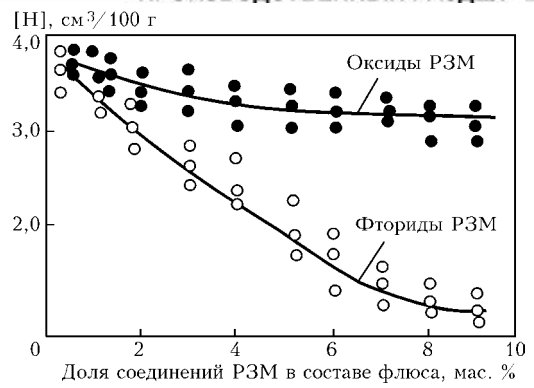


Рис. 2. Влияние соединений PЗМ в составе агломерированных флюсов на содержание водорода в металле швов

так как фториды PЗМ имеют повышенную токсичность и использование их при изготовлении сварочных материалов вызывает серьезное осложнение технологического процесса.

С целью введения в состав флюсов металлических добавок использовали ферротитан, ферробор и комплексный модификатор, содержащий 15 % PЗМ, 10 % Al, 15 % Ca и остальное — Fe (АКЦе-0). Результаты исследований, приведенные на рис. 3, показывают, что введение 3 % комплексного модификатора в состав флюса позволило снизить содержание диффузионного водорода в металле швов до 1,5... 1,8 см³. Следует отметить, что при этом повысилось содержание остаточного водорода в металле швов до уровня 0,0003 %. Использование в качестве добавок ферротитана и ферробора дало наиболее заметный эффект при их совместном введении в состав флюса. При содержании во флюсе 2,5 % ферротитана и 0,5 % ферробора количество диффузионного водорода в наплавленном металле находилось на уровне 2,5 см³/100 г.

Таким образом, для снижения содержания диффузионно-подвижного водорода в металле сварных швов ВПНЛ сталей в качестве добавок в составе флюса можно использовать либо комплексный модификатор, используемый при выплавке специальных марок электросталей, либо ферротитан в сочетании с ферробором. Первый вариант предусматривает использование достаточно дорогос-

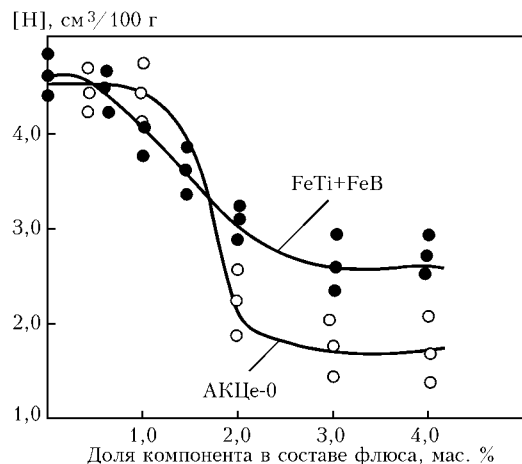


Рис. 3. Влияние ферротитана и ферробора, а также лигатуры АКЦе-0 в составе агломерированных флюсов на содержание водорода в металле швов

**Таблица 1. Содержание влаги в компонентах агломерированных флюсов, см на 100 г компонента**

Компонент	Состояние поставки	После термической обработки при 900 °С
Корунд	92	13
Кварцевый песок	240	15
Плавиновый шпат	340	15
Магнезит	6300	1080

**Таблица 2. Химический состав опытных образцов синтетических шлаков, мас. %**

Обозначение шлака	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	CaF <sub>2</sub>	S	P
ШСМ	27,52	3,45	16,96	7,66	38,79	1,23	3,67	0,038	0,024
ШСС	26,00	1,75	20,07	6,44	41,02	1,10	3,40	0,019	0,012

тоящего и дефицитного компонента — комплексного модификатора, способствующего повышению содержания остаточного водорода в металле швов, а второй не позволяет снизить содержание диффузионного водорода ниже 2,5 см<sup>3</sup>/100 г металла шва.

Технология изготовления агломерированных флюсов предусматривает введение компонентов в состав флюсов без высокотемпературной обработки или плавления, поэтому для флюсов этого типа большое значение имеет содержание влаги в исходных компонентах. Основными исходными компонентами флюсов шлаковой системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub> являются обожженный магнезит, электроплавленный корунд, кварцевый песок и плавиновошпатовый концентрат. Содержание влаги в этих компонентах в состоянии поставки и после термообработки при температуре 900 °С определяли методом хроматографического анализа (табл. 1).

Как видно из приведенных данных, один из основных компонентов агломерированных флюсов высокой основности (магнезит) включает большое количество влаги, причем удалить ее полностью даже при его высокотемпературной термообработке не удастся. Такое явление может быть объяснено тем, что обожженный магнезит активно адсорбирует влагу из окружающего воздуха с образованием гидроксида Mg(OH)<sub>2</sub>, способного удерживать влагу при высоких температурах. Кроме того, магнезит имеет в своем составе определенную часть свободного оксида кальция, который также является активным адсорбентом влаги.

Наиболее радикальный путь снижения содержания влаги в компонентах агломерированных флюсов — использование компонентов, прошедших операцию плавления. Для этого были выплавлены опытные образцы синтетических шлаков, химический состав которых приведен в табл. 2.

The article gives results of thermodynamic calculations of probable metallurgical reactions in submerged-arc welding using agglomerated fluxes, which lead to decrease in partial pressure of hydrogen within the arc zone and suppress diffusivity of hydrogen in the weld. They are in good agreement with experimental data. It is concluded that the use of fused intermediate products is indicated for production of welding fluxes in order to decrease the hydrogen content of the weld metal.

Шлак ШСМ после выплавки был гранулирован «мокрым» методом, т. е. в воду, а ШСС — «сухим», на стальную плиту. По результатам хроматографического анализа установлено, что в шлаке ШСМ содержится 303, а в ШСС — 241 см<sup>3</sup>/100 г шлака. С использованием синтетических шлаков изготовлены опытные партии агломерированных флюсов, в состав которых входило 78...82 % синтетических шлаков. Анализ образцов металла, наплавленного под этими флюсами, показал, что они содержат 1,3...1,5 см<sup>3</sup> водорода на 100 г наплавленного металла. Таким образом, была подтверждена целесообразность построения шлакообразующей части высокоосновных агломерированных флюсов на базе синтетических шлаков с высоким содержанием оксидов магния и алюминия.

В заключение следует отметить, что условия работы сварных соединений ВПНЛ сталей требуют дальнейшего повышения их стойкости против хрупкого разрушения, что связано в первую очередь со снижением содержания водорода в металле сварных швов. Существуют несколько вариантов снижения содержания водорода в металле швов, базирующихся на металлургических характеристиках сварочных флюсов, каждый из которых имеет свои ограничения. Наиболее перспективным является комплексный подход, при котором в качестве шихтовых материалов используются плавленые шлаковые полупродукты с пониженным содержанием влаги в сочетании с компонентами, способствующими снижению парциального давления водорода на границе металл — шлак и содержания диффузионного водорода в металле сварного шва.

1. Кузьменко В. Г. Особенности реакции взаимодействия фтористого кальция и кремнезема при 800...1900 °С // Автомат. сварка. — 1980. — № 6. — С. 33–35.
2. Фрумпи И. И., Походня И. К. Исследование средней температуры сварочной ванны // Там же. — 1955. — № 4. — С. 13–30.
3. Влияние фосфора на ударную вязкость и химическую микронеоднородность металла сварных швов / И. К. Походня, В. Г. Войткевич, А. А. Алексеев и др. // Там же. — 1992. — № 2. — С. 3–7.
4. Widgery D. J. Deoxidization practice for mild steel weld metal // Welding J. — 1976. — № 3. — P. 57–68.
5. Notch toughness of low oxygen content submerged arc deposits / T. H. North, H. B. Bell, A. Koukabi, I. Craig // Ibid. — 1979. — № 12. — P. 343–354.
6. Liu S., Olson D. L. The role of inclusions in controlling HSLA steel weld microstructures // Ibid. — 1986. — № 6. — P. 139–149.
7. Chemical composition and crystal structure of oxide inclusions promoting acicular ferrite transformation in low alloy submerged arc weld metal / Y. Horii, K. Ichikawa, S. Ohkita et al. // Quart. J. Jap. Weld. Soc. — 1995. — 13, № 4. — P. 500–507.
8. Davidson J. L. Advances in hydrogen management: the science based design of low hydrogen consumables for the future // Australian Welding J. — 1998. — 43. — P. 33–39.

Поступила в редакцию 17.10.2005