

УДК 621.791:621.762

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

## ВЛИЯНИЕ ФТОРИДОВ НА УДАЛЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ СВАРКЕ МЕДИ ПОРОШКОВОЙ ПРОВОЛОКОЙ

Основные затруднения при сварке меди обусловлены ее способностью интенсивно поглощать кислород и водород, а также высокой теплопроводностью. Первое вызывает появление пор, оксидных включений, трещин, в сварном шве, что влияет на его качество.

При поглощении кислорода медью образуется закись меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  и окись  $\text{CuO}$ . Эти оксиды практически не растворимы в меди и затрудняют процесс сварки. При нагреве медь поглощает водород и  $\text{CO}$ , которые диффундируют в металл. Поглощенные газы взаимодействуют с кислородом меди и образуют пары воды и  $\text{CO}_2$ , нерастворимые в металле и стремящиеся выделиться из него.

Взаимодействие металлического расплава, газовой и шлаковой фаз, в процессе сварки определяется, в общем случае, химическим сродством элементов друг к другу, и зависит от температуры и соотношения концентраций компонентов. Сварка меди характеризуется температурами 1100–3000 К [1]. При таких температурах в газовой фазе происходит многостадийный, процесс диссоциации газов по реакциям:



При высоких температурах образующиеся двухатомные газы  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  диссоциируют до атомарного состояния, при этом повышается их активность, и они растворяются в расплавленном металле. Растворенные в жидком металле газы существенно ухудшаются механические свойства сварного соединения, и стойкость швов против порообразования и горячих трещин [2].

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

В физической химии при рассмотрении равновесия считается, если константа равновесия  $K_p < 10^{-10}$ , то диссоциация воды практически не происходит, а, следовательно, можно предположить, что водород не образуется [1]. Приведенная на рис. 1 зависимость  $\lg K_p$  – от температуры  $T$ , показывает, что образование водорода при сварке меди возможно при температуре 2000 К и выше, поэтому диссоциация паров воды возможна только в дуге, на анодном и катодном пятне.

Выбор состава шихты порошковой проволоки для сварки меди необходимо производить с учетом металлургических особенностей ее сварки, т. е. проволока должна содержать компоненты, которые обеспечат необходимую защиту сварочной ванны от насыщения ее водородом в температурном интервале 1000–3000 К.

В известных самозащитных порошковых проволоках [3–4], применяемых для сварки меди и ее сплавов, с целью предупреждения пористости в состав шихты предполагается вводить хлористый натрий 5–10 % и хлористый калий 10–15 % [3], фторопласт до 5 %, плавиковый шпат 10–15 %, кремнефтористый натрий 20–30 % [4], которые способствуют удалению водорода из сварочной ванны.

При разработке сварочных материалов с целью защиты зоны сварки чаще всего отдается предпочтение фтористым соединениям, из которых наибольшее применение находит флюорит.

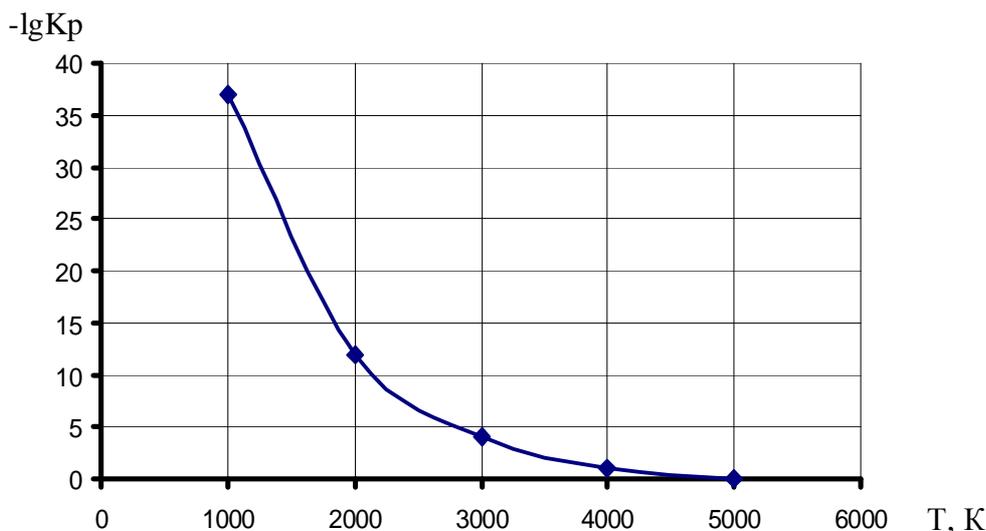
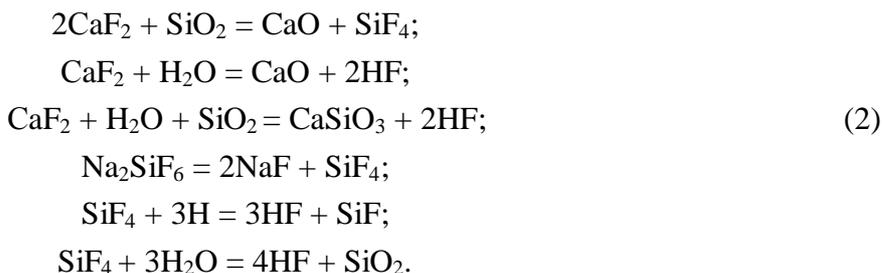


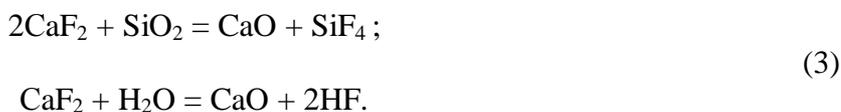
Рис. 1. Зависимость логарифма константы равновесия  $\lg K_p$  рассматриваемых термодинамических реакций от температуры  $T$

Схемы реакций образования фтористого водорода в жидком шлаке приведены авторами [3, 4]:



Образующийся фтористый водород является наиболее термически прочным из всех соединений водорода, не растворяется в жидком металле и обеспечивает интенсивное удаление водорода из металла.

Из приведенных выше реакций практически в ванне жидкого металла могут протекать реакции:



Такое предположение подтверждается термодинамическими расчетами энергии Гиббса для интервала температур  $T = 1100\text{--}3000$  К:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_T &= \Delta H_T - T\Delta S_T; \\
 \Delta H_T &= \Delta H_{298} + \int \Delta C_p dt,
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

где  $\Delta G_T$  – энергия Гиббса реакции, кДж/моль;

$\Delta H_T$  – энтальпия реакции, кДж/моль;

$\Delta S_T$  – энтропия реакции, Дж/моль·К;

Значение энтропии при различных температурах известно [5]. Полученные данные по расчету термодинамических функций состояния рассматриваемых реакций приведены в табл. 1.

Авторы [3, 4] предполагали, что водород, растворяющийся в жидком металле, образуется при распаде воды по реакции (5):



Однако, величина константы равновесия [1] данной реакции при 2000 К составляет  $\lg K_p = 10^{-12}$ . Это свидетельствует о том, что протекание данного процесса незначительно до  $T = 2700$  К.

Таблица 1

Термодинамические параметры 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								
	1000	2000	3000	1000	2000	3000	1000	2000	3000
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-1634	-1632	-137,0	-109	-113	-114	-1744	-1404	-1346
$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	-243	-241	-242	-190	-192	-196	140	142	249
$\text{H}^+ + \text{F}^- = \text{HF}$	-200	-217	-312	-100	-102	-103	142	182	228
$\text{H}_2 + \text{F}_2 = 2\text{HF}$	-540	-547	-546	101	109	114	-700	-763	-834
$2\text{CaF}_2 + \text{SiO}_2 = \text{CaO} + \text{SiF}_4$	347	374	375	-57	-49	-40	-431	-473	-476
$\text{CaF}_2 + \text{CuO} + \text{H}_2 = \text{CaO} + \text{Cu} + 2\text{HF}$	25	34	-12	87	90	83	150	140	219
$\text{MgF}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + 2\text{HF}\uparrow$	210	180	175	121	72	67	89	35	6
$2\text{NaF} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O} + 2\text{HF}$	425	396	380	124	91	65	301	215	166
$2\text{KF} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{O} + \text{HF}_2\uparrow$	471	432	419	131	95	89	339	242	195
$2\text{AlF}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HF}\uparrow$	-155	-126	-67	7	22	78	-163	-171	-265
$\text{Na}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 6\text{HF}\uparrow$	195	223	225	190	207	211	5	-190	-301
$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{HF}\uparrow$	-138	-175	-86	114	77	-25	-253	-329	-268

«-» реакции идут при данных температурах.

Анализ результатов расчета приведенных в табл. 1 позволяет предположить, что основная часть молекул воды диссоциирует по схеме 6:

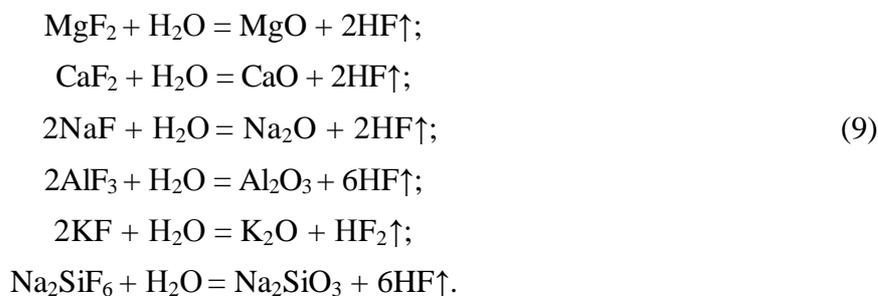


Полученные при этом катионы  $\text{H}^+$  могут взаимодействовать с ионами фтора  $\text{F}^-$ , как продуктом при термической диссоциации фторидов металлов, с последующим образованием  $\text{HF}$ . Процессы, протекающие с образованием фтористого водорода по схеме (7) [3, 4], маловероятны, а предлагаемый механизм удаления водорода из жидкой ванны, не возможен, об этом свидетельствует положительное значение энергии Гиббса для предполагаемой реакции, а также недостаточные условия для окисления ионов фтора:

Проанализировав термодинамические реакции протекающих в жидкой ванне при сварке меди [6, 7], и рассчитав термодинамические функции состояний при различных температурах, можно предположить схему (8) удаления водорода, как производную паров воды, с использованием фторидов металлов:



Исследовано влияние температуры на термодинамические функции (9), для чего предварительно подбирались такие фториды, температура начала диссоциации которых была бы не менее 1000 К, что обусловлено началом температурного интервала активного взаимодействия меди с газами.



Геометрическая интерпретация термодинамических расчетов рис. 2, показывает на избирательное взаимодействие фторидов металлов с парами воды, а, следовательно, способность уменьшать содержание водорода в металле шва.

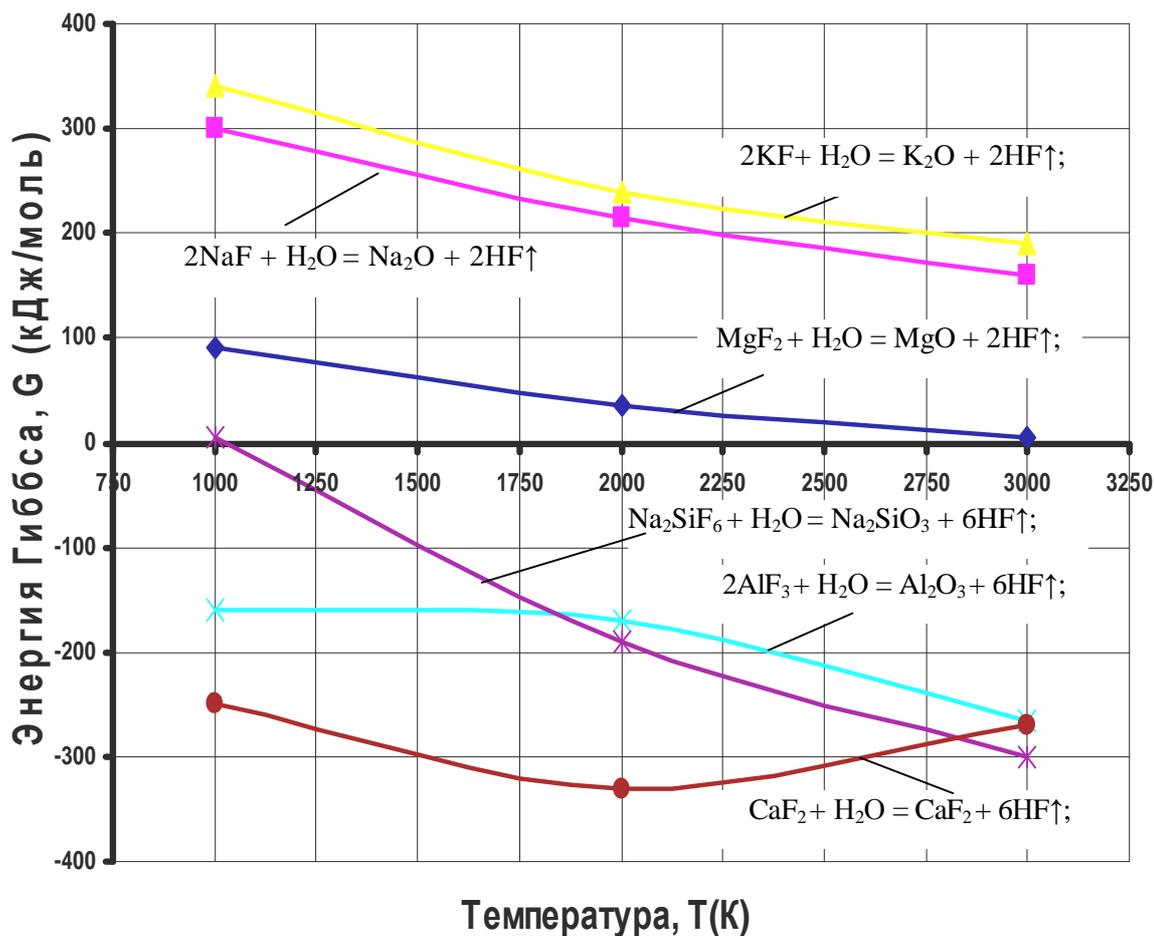


Рис. 2. Термодинамические расчеты реакций фторидов металлов, протекающих при сварке меди, прессованной порошковой проволокой

Для фторидов K, Na, Mg величина энергии Гиббса реакции взаимодействия с водой больше нуля, причем для фторидов щелочных металлов эти значения намного больше, чем для фторида магния, который, как показали расчеты, может использоваться для связывания водорода в области температур, свыше 3000 К. При температурах сварки меди термодинамические реакции взаимодействия фторидов K, Na, Mg с парами воды не возможны, это, по видимому, связано с тем, что данные реакции протекают только в газовой фазе, при температуре 2700 К и выше.

Для фторидов Ca, Al,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  величина свободной энергии реакции взаимодействия этих соединений значительно меньше нуля рис. 2, термодинамическими расчетами подтверждено, что более эффективным фторидом, связывающим водород, является  $\text{AlF}_3$  и  $\text{CaF}_2$ , причем для фторида алюминия с повышением температуры от 2000К до 3000К реакция с парами воды наиболее эффективна. При температурах сварочной ванны 1100–1750 К, наиболее эффективным реагентом для удаления водорода является фтористый кальций (рис. 2), в этом интервале температур минимальное значение  $\Delta G$  характерно именно для данного фторида. Фтористый кальций в количестве 10–15 % в составе проволоки улучшает отделимость шлака и формирование сварного шва. На стадии электродных капель в области температур 3000 К происходит максимальное растворение водорода в жидкой меди. Согласно закону Сивертса при данной температуре протекает процесс диссоциации паров воды с образованием атомарного водорода H (рис. 1). Наиболее эффективным реагентом связывающий водород в данной области температур является кремнефтористый натрий (рис. 2). Оптимальное влияние на сварочно-технологические свойства проволоки при его содержании в шихте 10 – 15%. Этого количество достаточно для связывания водорода в столбе дуги в нерастворимое газообразное соединение HF.

## ВЫВОДЫ

1. Полученные расчетные данные свидетельствуют о том, что эффективным реагентом для удаления водорода могут служить соединения фторидов, а их комплексное применение в составе шихты проволоки обеспечит удаление водорода в широком интервале температур (1000–3000 К).

2. В состав шихты прессованной порошковой проволоки должны входить фторидные соединения, температура диссоциации которых выше температуры ее нагрева в процессе прессования или прокатки.

## 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. Кассов Д. С. *Исследование возможности сварки меди самозащитной порошковой проволоки* / Д. С. Кассов, А. И. Цветков, С. А. Шоно // Конференция по сварке легких, цветных и тугоплавких металлов и сплавов: Сборник 15. – К, 1975. – С. 28–29.
4. Карпенко В. М. *Особенности изготовления крупки для производства прессованной сварочной порошковой проволоки* / В. М. Карпенко, М. В. Старицкий // Удосконалення процесів і обладнання обробки тиском в металургії і машинобудуванні: тематичний збірник наукових праць. – 2001. – С. 98–100.
5. Самсонова Г. В. *Физико-механические свойства окислов*: справочник // Г. В. Самсонова. – М: Металлург, 1969. – 456 с.
6. Фролов В. В. *Особенности металлургических процессов при сварке меди под керамическими флюсами* / В. В. Фролов // Сборник: межвузовская конференция по сварке. – М. Машигиз, 1975. – С. 172–188.
7. Глушко В. Я. *Взаимодействия кислорода с медью при сварке в окислительных средах* / И. И. Глушко. – Джевага, 1972. – № 1.