

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ЖИДКОГО СТЕКЛА НА ПРОЧНОСТЬ ПОКРЫТИЙ НИЗКОВОДОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

А. Е. МАРЧЕНКО<sup>1</sup>, В. В. ТРАЧЕВСКИЙ<sup>2</sup>, Н. В. СКОРИНА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины. 03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

<sup>2</sup>Технический центр НАН Украины. 04070, г. Киев, ул. Покровская, 13. E-mail: tracev@imp.kiev.ua

Изложены результаты исследований прочности покрытий низководородных электродов, прокаленных при 200, 300 и 400 °С, в зависимости от состава жидких Li-, Na- и K-стекол, а также их бинарных смесей. Результаты исследований интерпретированы с позиций эволюции кремнийкислородной структуры жидких стекол в условиях изменяющихся вида и соотношения катионов-модификаторов, а также степени оводненности, сопряженной с параметрами термообработки электродов. Диагностика структурно-функциональной самоорганизации кремнийкислородных анионов (ККА) в составе жидких стекол осуществлена с использованием данных ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Использовался спектр ЯМР<sup>29</sup>Si. Обобщенные результаты рассмотрены с позиций доминирования механизма поликонденсации. Выявлена корреляция между показателями прочности покрытий и соотношением мостиковых Q<sup>4</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>2</sup> и немостиковых Q<sup>1</sup> связностей в структуре ККА. Библиогр. 8, табл. 4, рис. 12.

*Ключевые слова:* дуговая сварка, сварочные электроды, технология изготовления, жидкое стекло, структура жидкого стекла, применение метода ЯМР спектроскопии

Поиск путей повышения механической прочности покрытия низководородных электродов является актуальной технической проблемой:

нарушение сплошности покрытия во время их транспортировки от изготовителя до потребителя является причиной существенного ухудшения качества электродов как промышленной продукции;

отколы и трещины, возникающие в покрытии низкой прочности, вызывают образование пор, подрезов и других опасных дефектов в сварных швах, что приводит, в результате, к ухудшению их качества и снижению эксплуатационной надежности сварных конструкций;

низкая прочность покрытия существенно ограничивает возможности совершенствования металлургических показателей электродов, таких, в частности, как достижение низкого и ультранизкого содержания водорода в наплавленном металле, а также заданной стойкости покрытия к поглощению атмосферной влаги. Этого можно достичь глубокой дегидратацией покрытия, а также использованием жидких стекол, сухой остаток которых негигроскопичен, что, в свою очередь, сопряжено с необходимостью обеспечения его прочности.

Учитывая отмеченные проблемы, уровни требований к прочности покрытия, как и к другим показателям качества электродной продукции, не могут быть установленными. Запросы практики непрерывно ужесточают эти требования. Соответственно должна совершенствоваться и научная

база, на которой зиждутся разработки соответствующих составов покрытий электродов и технологии их изготовления.

Таким образом, необходимо понять природу прочности электродных покрытий, выяснить причины ее эволюции при изменении вещественного состава и обезвоживании жидкого стекла — связующей основы покрытий — при термообработке электродов, а также найти эффективные технологические приемы, исключая проявление указанного недостатка.

Обычно термообработка электродов осуществляется в две стадии (рис. 1): низкотемпературной (воздушная сушка или нагрев электродов до температуры 140...160 °С) и высокотемпературной (нагрев и выдержка при 200 °С для рутиловых и

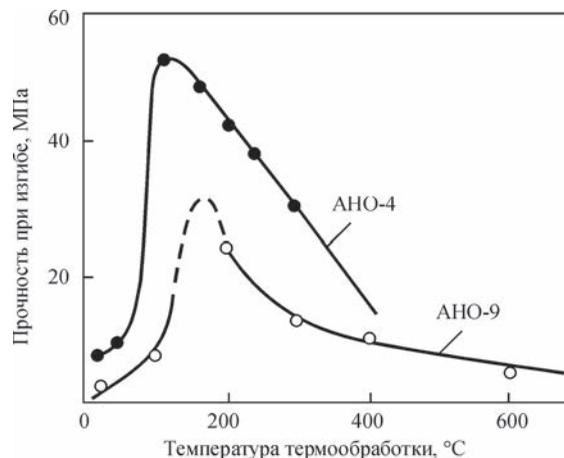


Рис. 1. Зависимость прочности цилиндрических образцов, экструдированных из обмазки электродов марки АНО-4 и АНО-9, от температуры термообработки [1]

при 400 °С для низководородных электродов). На первой стадии процесса покрытие приобретает заданную прочность и водостойкость. Вторая стадия вводится с целью достижения необходимой для понижения содержания водорода в наплавленном металле степени дегидратации. Однако прочность покрытия на этой стадии в значительной степени уменьшается.

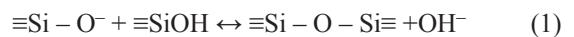
Это может быть вызвано деградацией гидратных форм кремнийкислородных анионов (ККА) в составе жидкостекольного связующего, строение которых определяет их вяжущие свойства.

Суть процессов становления прочности, происходящих в покрытии в течение низкотемпературной стадии, можно представить на примере жидкостекольных цементов — вяжущих композиций щелочной активации, твердость которых определяется молекулярным распределением компонентов жидкого стекла [2]. Образование кремнийкислородного каркаса, объединяющего частицы наполнителя в прочный «силикатный камень», происходит за счет сочленения полимерных фрагментов различной размерности. При обезвоживании необходимо принимать во внимание воду, как изначально введенную в систему в качестве растворителя, так и образующуюся при структурообразовании, обусловленном межмолекулярной и межфрагментной конденсацией.

В классических жидкостекольных цементах для увеличения степени структурирования используются добавки в виде порошков силикатов кальция [3]. Твердению электродных обмазок способствует порошок мрамора — ингредиента покрытия, который взаимодействует с жидким стеклом по реакциям ионного обмена и замещения [4].

При использовании стекла с модулем  $M < 2,5$ , в структуре которого преобладают связности  $Q^1$ , процесс образования «силикатного камня» пред-

ставляют реакциями конденсации фрагментов, содержащих  $\equiv SiO^-$  и  $\equiv SiOH$  группы:



равновесие которых смещено в направлении, противоположном растворению силикатной глыбы. Прочность, приобретенная «силикатным камнем» в ходе прохождения реакций (1) и (2), пропорциональна суммарному содержанию реакционноспособных групп  $\equiv SiO^-$  и  $\equiv SiOH$  (рис. 2).

В жидких стеклах с силикатным модулем  $2,5 < M < 3,0$  преобладают реакционноспособные кремнийкислородные производные со связностями  $Q^2$  и  $Q^3$ , располагающими двумя и одной немостиковыми связями. Умеренная, с точки зрения уровня, сложности и степени возрастания прочности камня, реакционная способность указанных групп ККА компенсируется их концентрацией.

Жидкие стекла с  $M > 3,0$ , содержащие преимущественно связности  $Q^4$ , имеют слабые вяжущие свойства и для этих целей в жидкостекольных цементах не используются. Деградацию вяжущей способности щелочного гидрогеля под влиянием связности  $Q^4$  следует рассматривать в качестве причины понижения прочности покрытий в ходе второй стадии термообработки электродов, когда происходит накопление соответствующих производных.

Поликонденсация ККА сопровождается более глубокой деградацией структуры матрицы и понижением вяжущей способности щелочного гидрогеля. Концентрация ККА со связностью  $Q^4$  в структуре может достигнуть критических значений и обусловить резкое понижение прочности покрытия.

Негативная, с этой точки зрения деградация структуры ККА с накоплением в ней связностей  $Q^4$ , подтверждена экспериментом.

На рис. 3 приведены полученные методом ИК-спектроскопии данные о доле жесткой ( $\equiv Si-O-Si \equiv$ )

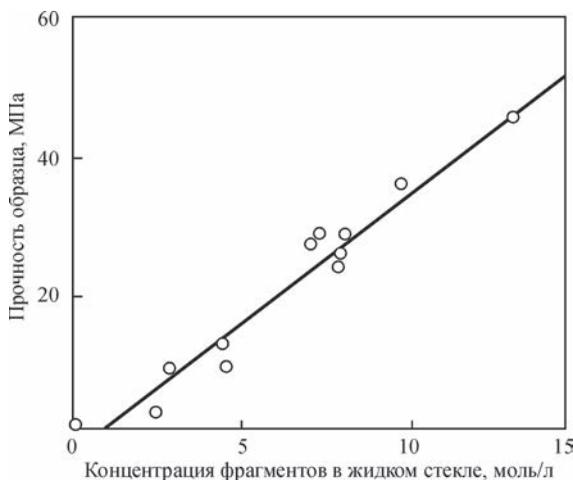


Рис. 2. Зависимость прочности силикатного камня от суммарной концентрации фрагментов  $\equiv SiO^- + \equiv SiOH$  в жидком стекле (наполнитель — кварцевая мука) [2]

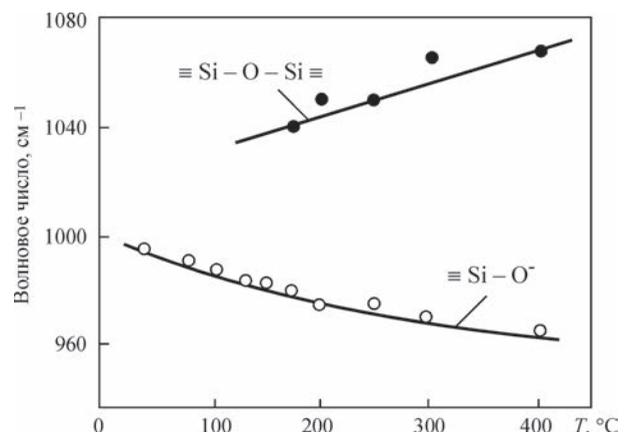


Рис. 3. Влияние температуры гидросиликата натрия  $Na_2O \cdot 2,33SiO_2 \cdot 6H_2O$  на структуру ККА [5]

Таблица 1. Химический состав, плотность и вязкость Li-, Na- и K-жидких стекол [6]

Вид стекла	Модуль	Массовая доля, %				Свойства стекла	
		SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ρ, кг·м <sup>-3</sup>	η, мПа·с
Li	2,77	25,52	4,60	-	-	1313	325
Na	3,09	28,54	-	8,40	1,70	1433	325
K	3,67	26,37	-	1,66	8,93	1422	360

и эластичной ( $\equiv\text{S-O}^-$ ), форм связностей в структуре ККА, выделенных из жидкого стекла гидросиликатов натрия  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,33\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от температуры обезвоживания. Видно, что повышение температуры обезвоживания действительно сопровождается полимеризацией ККА, в результате чего их структура обогащается жесткими и хрупкими элементами за счет понижения в ней доли элементов с эластичными связями.

**Объект и методика исследования.** Для изучения выбраны покрытия опытных низковольтных электродов, изготовленных на основе монощелочных (Li, Na, K) и бинарных (Li,Na-, Li,K- и Na,K-) жидких стекол с различным соотношением щелочных составляющих. Бинарные смеси готовили, применяя монощелочные жидкие стекла (табл. 1). Литиевые стекла синтезировали мокрым способом, а натриевые и калиевые — автоклавным растворением силикатных глыб производственной кондиции.

Вещественный состав, плотность  $\rho$ , вязкость  $\eta$ , приемы приготовления, а также результаты исследований особенностей структуры бинарных стекол с применением ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{29}\text{Si}$ , описаны в работе [6].

Структуру жидких стекол представляли как сочетание доли ( $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$  и  $Q^1$ ) связностей различной сложности в цепях и каркасе ККА, которую определяли по значениям интегральных интенсивностей сигналов ядер атомов  $^{29}\text{Si}$  с характеристическими значениями химических сдвигов, измеренных при комнатной температуре на спектрометре модели AVANSE 400 фирмы BRUKER, Германия [6].

Как видно (табл. 1), монощелочные жидкие Li-, Na- и K- стекла использовались для приготовления образцов, предназначенных для оценки прочности покрытия, с той же консистенцией, что и в работе [6].

В отличие от них бинарные стекла заблаговременно, с целью нивелирования синергетического эффекта, путем разбавления небольшими добавками воды доводили до уровня вязкости исходных монощелочных стекол. У жидких Li,K-стекло, содержащих от 16,3 до 50,0 мас. % калиевой составляющей, в исходном состоянии синергетический всплеск вязкости достигал 20800 мПа·с. Поэтому степень их разбавления была намного больше, чем у остальных стекол.

Образку с дозой жидкого стекла 24 % готовили в интенсивном смесителе. При помощи капилляр-

ного пластометра ОБ 1435 из образцов формировались образцы цилиндрической формы диаметром 4 мм и длиной 40...50 мм, предназначенные для оценки прочности. Консистенция подавляющего большинства образцов позволяла получить экструдат нужного качества. В заготовках экструдата из четырех Li,Na-образцов и двух Li,K-образцов, отличающихся более жесткой консистенцией, были обнаружены трещины. В этом случае образцы экструдата для испытаний прочности отбирали из участков, не пораженных трещинами.

После суточной воздушной сушки цилиндрические образцы выдерживали в печи при  $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ , а затем в течение часа прокаливали поэтапно при температуре 200, 300 и 400  $^\circ\text{C}$ .

Прочность образцов оценивали после охлаждения до комнатной температуры методом трехточечного изгиба с использованием пружинного автопластометра ОБ 2059. Его штатный, с коническим профилем, индентор на время испытаний заменяли пуансоном клинообразной формы. Принципиальная схема устройства для указанных испытаний представлена на рис. 4.

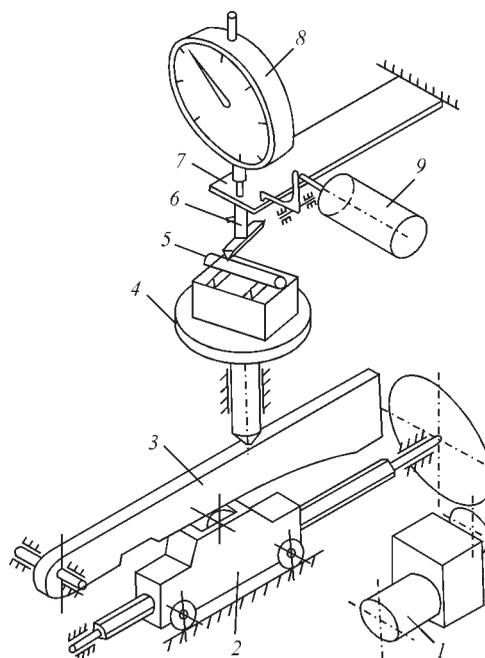


Рис. 4. Принципиальная схема устройства для определения прочности образцов МЭП на основе автопластометра ОБ 2059: 1 — электропривод; 2 — каретка; 3 — копир; 4 — рабочий столик; 5 — образец; 6 — клиновидный индентор; 7 — динамометр; 8 — индикатор перемещения часового типа; 9 — самописец

Испытание образцов именно описанной конфигурации позволило наблюдать изменение прочности в процессе дегидратации материала покрытия в чистом виде без наложения вкладов термоусадочных, термоупругих (коэффициентных) и термических (градиентных) напряжений, обычно возникающих в покрытиях, нанесенных на стержни [7].

**Прочность образцов, изготовленных на жидких Li-, Na- и K-стеклах.** Структурные характеристики монощелочных жидких стекол,  $Q^n$ , и показатели прочности образцов материала электродного покрытия (МЭП), изготовленных на их основе, сопоставлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что уровень прочности МЭП в ходе дегидратации определяют как химический состав жидких стекол, так и степень удаления влаги, достигаемая в ходе термообработки электродов.

Более высокая прочность образцов на натриевой гидросиликатной основе, чем ее литиевых аналогов, объясняется, прежде всего, меньшей долей в стекле жестких связностей  $Q^4$  и одновременно большей долей эластичных связностей  $Q^2$  (содержание структурных элементов  $Q^3$  в жидких стеклах — основе сопоставляемых образцов МЭП, одинакова).

При переходе от Na-жидкостекольной матрицы МЭП к K-матрице доля мостиковых связностей  $Q^4$  в ней уменьшается, а эластичных  $Q^2$  и  $Q^3$  — эквивалентно возрастает. Тем не менее, с точки зрения прочности покрытия такая замена оказалось полезной лишь при подъеме температуры прокаливания образцов до 400 °С.

Наблюдаемый эффект наверняка связан с тем, что гидроксильные группы сохраняются в структуре ККА калиевого стекла до более высокой температуры, чем в Li- и Na-стеклах [8]. Соответственно, задерживается и ресинтез силанольных фрагментов, которые обычно разрушаются реакционноспособными гидроксид-ионами в процессе растворения силикатной глыбы в водной среде.

Метод ЯМРС визуализирует итоговую картину изменения соотношения связностей в структуре ККА под совместным воздействием гидроксил-ионов и катионов-модификаторов гидросиликата. С увеличением температуры прока-

ливания электродов охрупчивающая роль ресинтезированных структур в снижении прочности покрытия может стать решающей.

**Влияние комбинированных стекол на прочность МЭП.** Результаты определения прочности образцов МЭП на основе бинарных жидких стекол приведены на рис. 5.

Как видно, взаимосвязь между составом бинарных щелочных гидросиликатов в пространстве между зернами ингредиентов покрытия и глубиной их дегидроксилирования в ходе термообработки электродов и прочностью МЭП неоднозначна.

Это относится как к характеру, так и к степени указанного влияния.

1. Замещение в составе жидких Li,Na- и Li,K-стекла Li-катионов-модификаторов, имеющих больший энергетический потенциал в сравнении с  $Na^+$  или  $K^+$  (для них характерны меньшие значения  $Z/r$ ), сопровождается значительным повышением прочности образцов МЭП во всем диапазоне температур прокаливания (пунктирные прямые). Чем выше температура прокаливания, тем ниже общий уровень и степень возрастания прочности образцов. В то же время характер изменения прочности образцов МЭП, изготовленных на жидких Na,K-стеклах с различным соотношением Na- и K- составляющих в смесях, зависит от условий термообработки образцов. Так, прочность образцов, прокаленных при 200 °С, понижается, а прокаленных при 300 °С — остается примерно на постоянном уровне, однако, в случае образцов, прокаленных при 400 °С — повышается при увеличении доли K-составляющей в смеси.

2. В интервале между крайними значениями прочность образцов в зависимости от доли замещающего компонента в бинарном связующем изменяется немонотонно. Она отклоняется от аддитивного значения как в меньшую (в левой части диаграммы), так и в большую сторону (в ее правой части).

Минимумы прочности в наибольшей мере выражены у Li,K-композиций, их глубина при этом несколько уменьшается по мере увеличения степени дегидратации образцов, обусловленной повышением температуры их прокаливания.

**Таблица 2. Показатели структуры ККА монощелочных жидких стекол и прочности приготовленных на них образцов МЭП**

Вид стекла	Вязкость, МПа·с	Доля связностей в структуре жидкого стекла, %				Прочность МЭП*, МПа, при температуре прокаливания, °С		
		$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$	200	300	400
$Li_2O-2,77SiO_2$	325	11,2	24,0	38,3	26,5	31,5	21,0	20,5
$Na_2O-3,09SiO_2$	325	13,0	32,9	38,1	16,0	60,0	47,5	37,0
$K_2O-3,67SiO_2$	360	10,1	34,7	41,7	13,5	50,0	47,0	44,0

\* — средние значения из пяти результатов.

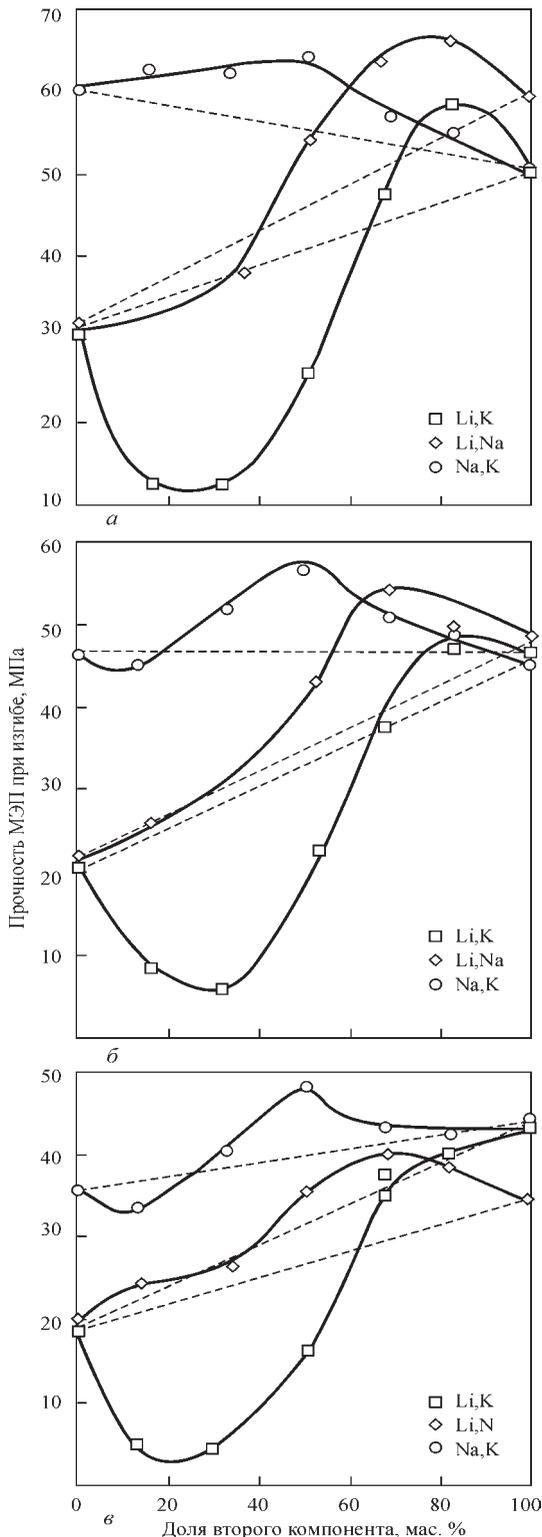


Рис. 5. Влияние состава бинарных жидких Li,Na-, Li,K- и Na,K-стеклол на прочность образцов МЭП, прокаленных при 200 (а), 300 (б) и 400 °С (в)

В наименьшей мере наблюдаемые исходные минимальные значения прочности выражены у Li,Na-композиций. У Na,K-композиций левый, слабо выраженный минимум прочности, наблюдается у образцов, обезвоженных при 300 °С; с повышением степени обезвоживания глубина минимума несколько возрастает.

3. Степень сингулярности максимумов значений прочности в правой части диаграмм тоже зависит от комбинации используемых жидких стеклол и температуры термообработки образцов МЭП. У Na,K-серии образцов значения прочности в максимуме возрастают по мере увеличения  $T_{пр}$ , у Li,Na — понижаются и размываются, а у Li,K — вырождаются вообще.

Указанные конфигурационные особенности прочностных диаграмм электродных композиций, изготовленных на основе бинарных жидких стеклол, можно объяснить наличием широкого набора структурных форм силикатов, которые формируются в конечной кремнийкислородной матрице и определяют прочность композиции, а также сложностью и многообразием процессов, т. е. наличием нескольких направлений взаимного превращения указанных форм.

**Особенности структурно-функциональных превращений, обусловленных вариациями состава бинарных жидких стеклол.** Пользуясь данными спектроскопии ЯМР<sup>29</sup>Si, представленными в обобщенном виде на рис. 6, рассмотрим, прежде всего, как изменяется соотношение структурных форм силикатов в бинарных жидких Li,Na-, Li,K- и Na,K-стеклах.

Так, в структуре жидких Li,Na-стеклол доля связностей  $Q^3$ , в сравнении с другими видами рассмотренных бинарных жидких стеклол, максимальна и находится на уровне 40 % независимо от соотношения литиевой и натриевой составляющих.

Судя по стехиометрии, в структурных превращениях этой группы жидких стеклол возможны обменные реакции



С возрастанием доли натриевой составляющей в смеси концентрация структурных единиц  $Q^2$  монотонно возрастает (от 25 до 35 %), а  $Q^4$  — уменьшается от 25 до 18 %, соответственно.

Для смеси с равными долями Li- и Na-составляющих (массовых и молярных) содержание структурных единиц  $Q^4$  достигает максимального значения, а стехиометрия уравнения (3) выполняется с максимальной точностью. То же относится к уравнению (4) для смесей, содержащих 16,3 и 83,7 мас. % натриевой составляющей.

В жидких Li,K-стеклах при почти постоянном содержании  $Q^1$  (на уровне около 10 %) и  $Q^3$  (на уровне 40 %) доля связностей  $Q^2$  уменьшается по мере обогащения смеси калиевой составляющей от 35 до 25 %.

При этом доля связностей  $Q^4$  вначале немонотонно возрастает от 15 до 25 %, проходя затем через максимум, равный 38 %, при массовой доле 68 %  $K_2O$  в смеси.

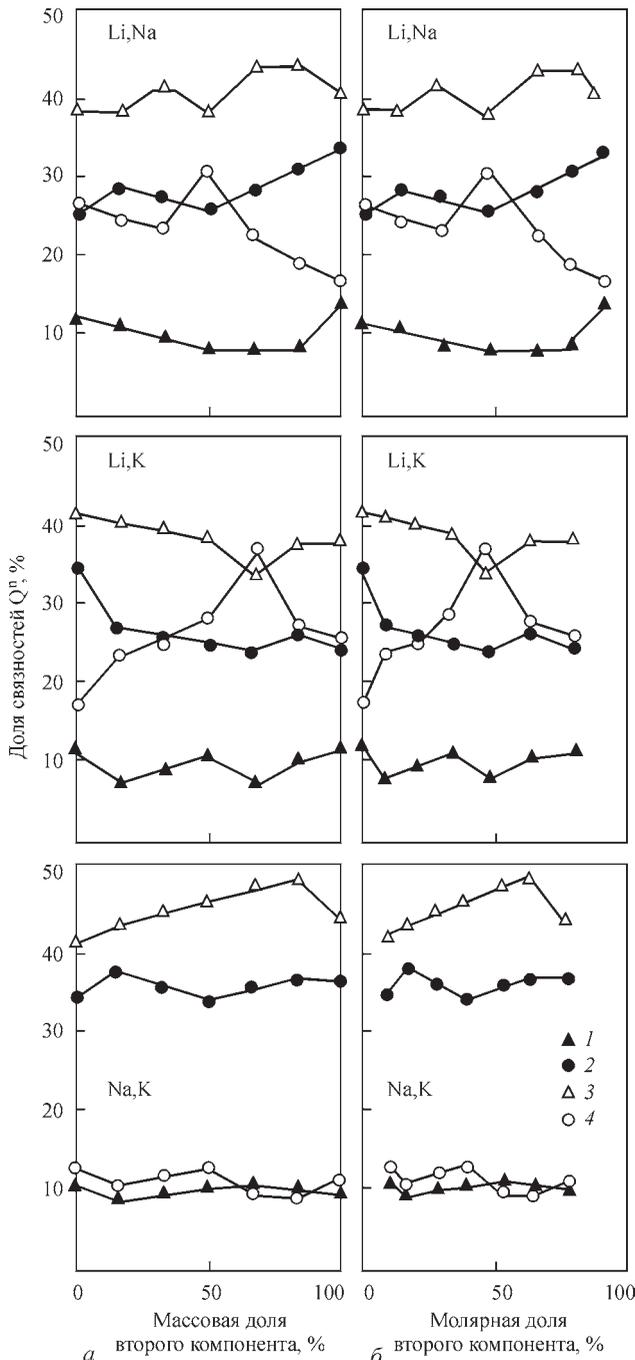


Рис. 6. Эволюция параметров ЯМР<sup>29</sup>Si комбинированных жидких Li,Na-, Li,K- и Na,K-стекол в зависимости от массового (а) и молярного (б) соотношения входящих в их состав монощелочных компонентов (1 — Q<sup>1</sup>; 2 — Q<sup>2</sup>; 3 — Q<sup>3</sup>; 4 — Q<sup>4</sup>)

В некоторых ЯМР<sup>29</sup>Si спектрах образцов этой группы жидких стекол тоже выявлены признаки стехиометрического, согласно уравнениям (3)–(5), протекания обменной реакции между структурными элементами ККА.

Так, из рис. 6 следует, что, как и в предыдущей серии опытов, максимальная доля структурных единиц Q<sup>4</sup> зарегистрирована в смесях стекол с молярным соотношением K<sub>2</sub>O/Li<sub>2</sub>O = 50/50. Ему соответствует самое высокое значение средневзвешенного показателя связности Q<sup>m</sup>. Близкими

к стехиометричности оказались взаимодействия согласно уравнениям (3)–(5) для смесей с долей второй составляющей 50,0; 83,7 и 66,7 мас. %, соответственно.



Наряду с этим установлено, что в составе литиевого стекла и в большинстве изученных в работе бинарных смесей с натриевой и калиевой составляющими протекают обменные реакции с участием низших форм связности Q<sup>1</sup> и Q<sup>2</sup>, которые можно представить уравнением (6).

В жидких Na,K-стеклах зарегистрированы постоянные (на уровне 10 и 12 %) содержания Q<sup>1</sup> и Q<sup>4</sup>, а определяющее влияние на их свойства оказывают связности Q<sup>2</sup> и Q<sup>3</sup>. Доля первой из них не зависит от состава смеси и остается на уровне около 35 %, а доля второй — линейно возрастает от 40 до 48 % по мере увеличения содержания калиевой составляющей в смеси. Затем она понижается до уровня, характерного для исходной калиевой составляющей.

Степень соответствия стехиометричности на уровне 80 % выявлена для взаимодействий, которые описываются уравнениями (4) и (6).

Сравнивая между собой данные рис. 5 и 6, можно предположить, что самый высокий уровень прочности обезвоженных образцов, изготовленных на основе жидких Na,K-стекол, связан с низкой общей долей связностей Q<sup>4</sup>. Суммарная доля связностей Q<sup>2</sup> + Q<sup>3</sup> слабо зависит от соотношения K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O в смеси стекол. Соответственно, мало изменяется и прочность покрытия, которая определяется показателем (Q<sup>2</sup> + Q<sup>3</sup>). На рис. 5 отмечена пунктиром общая тенденция изменения σ<sub>и</sub>, под влиянием второго компонента в смеси: понижается (T<sub>пр</sub> = 200 °C), неизменна (300 °C) или возрастает (400 °C) по мере повышения T<sub>пр</sub>, и определяется, вероятнее всего, особенностями обезвоживания в присутствии калиевой составляющей гидросиликатной матрицы.

Уровень прочности образцов, изготовленных на основе жидких Li,Na- стекол, ниже, чем у предыдущей серии, вследствие меньшей суммарной доли связностей (Q<sup>2</sup> + Q<sup>3</sup>) в жидком стекле. Относительно более значимое нарастание прочности объясняется возрастанием суммарной доли связностей (Q<sup>2</sup> + Q<sup>3</sup>) за счет эквивалентного уменьшения доли связностей Q<sup>4</sup>-типа в жидком стекле.

Наиболее низкие показатели прочности обезвоженных образцов наблюдаются в серии опытов с Li,K-стеклами, особенно изготовленных на смесях с небольшим содержанием второй составляющей.

**Особенности молекулярно-массового распределения элементов ККА.** Рассмотрим взаимосвязь между средневзвешенным показателем

Таблица 3. Взаимосвязь прочности образцов МЭП со структурными показателями ККА бинарных жидких стекол (группы I-IV).

Индекс опыта	Группа опытов	Состав жидкого стекла	Доля связностей, %				$Q^m$ , ppm	$\sigma_{и}$ , МПа
			Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>		
Na,K-15	I	0,48 Na <sub>2</sub> O-0,52K <sub>2</sub> O-3,40 SiO <sub>2</sub>	10,3	34,4	47,0	9,0	-93,5	42,8
Na-2		0,88 Na <sub>2</sub> O-0,12K <sub>2</sub> O-3,10 SiO <sub>2</sub>	13,1	32,9	38,1	16,0	-94,5	36,9
Li,Na-8		0,85Na <sub>2</sub> O-0,52Li <sub>2</sub> O-2,83 SiO <sub>2</sub>	11,0	27,8	37,8	23,4	-96,7	23,8
Li-1		Li <sub>2</sub> O-2,77 SiO <sub>2</sub>	11,2	24,0	38,3	26,5	-97,3	20,4
Li,K-11		0,65 Li <sub>2</sub> O-0,35 K <sub>2</sub> O-3,13SiO <sub>2</sub>	10,6	24,1	38,4	26,9	-97,3	16,3
Li,K-13		0,89 Li <sub>2</sub> O-0,11K <sub>2</sub> O-2,90SiO <sub>2</sub>	7,0	25,1	40,5	27,3	-97,9	4,6
Li,K-12		0,78Li <sub>2</sub> O-0,22K <sub>2</sub> O-3,00SiO <sub>2</sub>	8,5	25,1	40,0	26,4	-97,6	2,9
Na,K-16	II	0,59Na <sub>2</sub> O-0,41K <sub>2</sub> O-3,31 SiO <sub>2</sub>	9,6	32,4	45,3	12,6	-94,7	49,8
Li,Na-5		0,36 Li <sub>2</sub> O-0,64Na <sub>2</sub> O-3,00SiO <sub>2</sub>	7,5	27,2	43,3	22,0	-97,0	39,2
Li,K-9		0,37Li <sub>2</sub> O-0,53K <sub>2</sub> O-3,42SiO <sub>2</sub>	10,5	26,7	37,8	25,0	-96,8	41,3
Li,Na-6		0,53Li <sub>2</sub> O-0,47Na <sub>2</sub> O-2,94SiO <sub>2</sub>	7,2	25,1	36,9	30,8	-98,3	37,0
Li,Na-5	III	0,36 Li <sub>2</sub> O-0,64Na <sub>2</sub> O-3,00SiO <sub>2</sub>	7,5	27,2	43,3	22,0	-98,0	39,6
Li,K-10	IV	0,52Li <sub>2</sub> O-0,0,48K <sub>2</sub> O-3,27SiO <sub>2</sub>	6,6	23,5	33,0	36,9	-99,5	35,5

$Q^m = \sum x_i Q_i^n$  и молекулярно-массовым распределением элементов ККА в изученных щелочно-силикатных системах, где  $Q_i^n$  — текущее значение  $Q^n$ , а  $x_i$  — их доля в суммарном количестве связностей.

Из рис. 7 следует, что прочность образцов МЭП обратно пропорциональна отрицательному значению структурного показателя  $Q^m$ . Значения прочности стратифицируются на 4 группы, смещенные друг относительно друга вдоль оси абсцисс. Первая, самая многочисленная группа, обозначенная индексом I, большей частью представлена образцами Li,Na-, Li,K- и Na,K- серий.

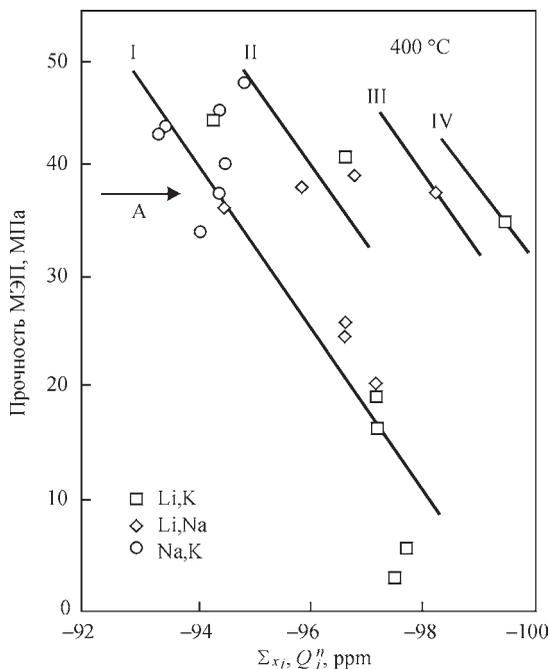


Рис. 7. Взаимосвязь между прочностью образцов МЭП, изготовленных на бинарных жидких Li,Na-, Li,K- и Na,K-стеклах и средневзвешенными значениями связностей в структуре ККА (обозначения см. в тексте)

Остальные образуют малочисленную II группу, а также одиночные III и IV группы. Оценка вещественного и молекулярно-массового составов жидких стекол, а также значения прочности изготовленных на их основе обезвоженных обмазок приведена в табл. 3.

Максимальное значение прочности (50 МПа) достигнуто на образце покрытия Na,K-16 в группе II. Выше указано, что он изготовлен на основе жидкого стекла с 50 мас. % калиевой составляющей. Его структура представляется следующим образом: 10 % вклада связностей Q<sup>4</sup>, а доля связностей Q<sup>3</sup> и Q<sup>2</sup> достигает 45 и 35 %, соответственно. Отклонение соотношения щелочных составляющих от оптимума незначительно отражается на прочности покрытий этой группы и несущественно влияет на соотношения структурных образований в составе ККА жидких стекол. Значение прочности покрытия редко опускается ниже 35 МПа.

Минимальные значения прочности (2,5...5,0 МПа) выявлены у образцов Li,K-12 и Li,K-13 из I группы, изготовленных на основе жидких Li,K-стекла, в составе которых доля калиевой составляющей изменяется в пределах 10...25 % смеси. В структурном распределении ККА этих стекол 40 % приходится на связности Q<sup>3</sup> и по 25 % — на связности Q<sup>2</sup> и Q<sup>4</sup>. Этот результат обращает внимание по следующим причинам:

указанная прочность в 4...8 раз ниже прочности образцов, изготовленных на основе монощелочного литиевого жидкого стекла;

доля связностей Q<sup>4</sup> в структуре ККА почти такая же, как и в случае литиевого стекла (около 25 %). Самая большая суммарная доля связностей (Q<sup>3</sup> + Q<sup>4</sup> ≈ 65 %), выявлена в составе именно тех

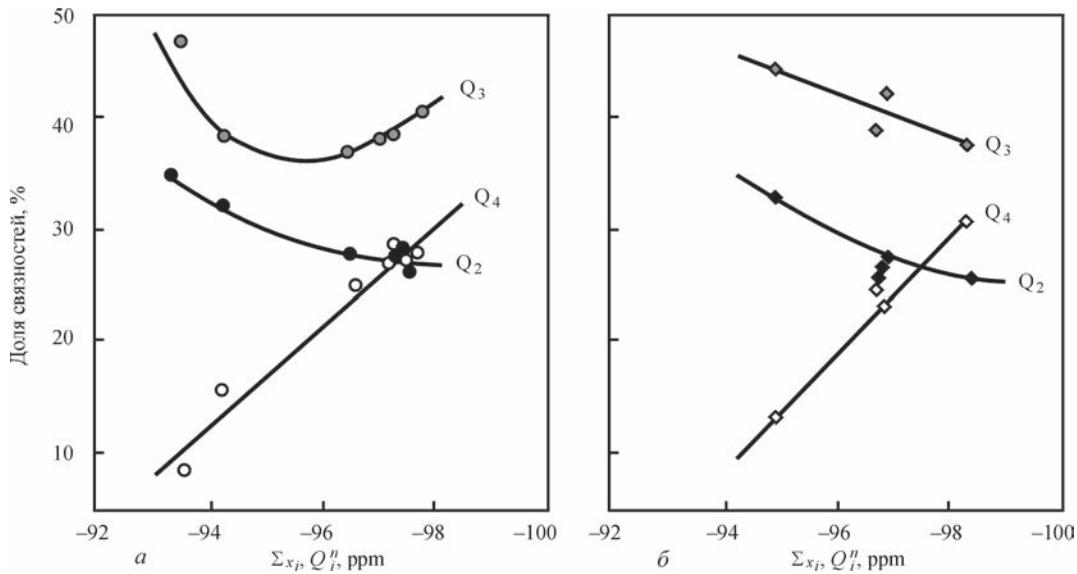


Рис. 8. Распределение химических сдвигов  $Q^n$  в жидких стеклах, использованных для приготовления покрытий в группах опытов, обозначенных индексами I (а) и II (б) (см. табл. 3)

бинарных жидких Li,K-стекло, которые обуславливают самую низкую прочность покрытий;

в структуре некоторых комбинаций литиевого стекла с калиевым и натриевым жидкими стеклами (например, опыты Li,Na-6 и Li,K-10) доля связей  $Q^4$  в структуре ККА достигает 30 и 37 %, соответственно. При этом суммарная доля связей ( $Q^3 + Q^4$ ) достигает 65...70 %. В мощелочных жидких стеклах столь значительное преобладание пространственно-многообразных структурных связей над немостиковыми не встречается вообще [2]. Следовательно, их формирование является результатом одновременного разномаршрутного взаимодействия между компонентами бинарных смесей. Несмотря на это, прочность указанных образцов МЭП не опускается ниже значений 35 МПа.

Таким образом, основной причиной понижения прочности покрытия следует считать увеличение доли сложных форм связи (в группе I она возрастает в 3 раза, достигая значения 27 %, в серии II — в 2,5 раза, достигая значения 30,8 %). Происходит это за счет уменьшения суммарной доли связей ( $Q^2 + Q^3$ ). Как следует из рис. 8 эта трансформация структур ККА в сопоставляемых группах происходит по-разному.

В группе I, в которой изначально значение  $Q^m$  ниже, а доля мостиковых связей выше, чем во II группе, возрастание вклада  $Q^4$  происходит за счет снижения общего содержания групп ( $Q^2 + Q^3$ ). Однако при  $Q^m$ , с  $\delta < -96$  ppm изменение доли  $Q^2$  становится более плавным, а понижение содержания  $Q^3$  сменяется его существенным нарастанием, в результате чего общая доля связей ( $Q^3 + Q^4$ ) достигает 70 %. Это, вероятнее всего, и провоцирует катастрофическое падение прочности образцов Li,K-серии с индексами 11, 12 и 13.

Структура жидких стекол у образцов из II группы изменяется более плавно. Общее нарастание количества связей  $Q^4$  полностью компенсируется суммарным понижением доли более эластичных видов  $Q^2$  и  $Q^3$ .

Синхронное изменение соотношения связей имеет место при формировании структуры образцов Li,Na-5 и Li,K-10 (см. табл. 3).

Выявлен еще один вариант взаимосвязи структуры ККА с прочностью МЭК: как и в сериях опытов, обозначенных индексами II-IV, деградация гидросиликатной связки за счет увеличения доли связей  $Q^4$  демпфируется изменением количества связей  $Q^2$  и  $Q^3$  (табл. 4; рис. 9).

При этом доля эластичных связей  $Q^2$  понижается непрерывно, а менее эластичной  $Q^3$  —

Таблица 4. Прочность образцов МЭП группы А

Индекс опыта	Состав жидкого стекла	Доля связей, %				$Q^m$ , ppm	$\sigma_{МЭП}$ , МПа
		$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$		
Na-2	0,88 Na <sub>2</sub> O-0,12K <sub>2</sub> O-3,10 SiO <sub>2</sub>	13,1	32,9	38,1	16,0	-94,5	36,9
Li,Na-4	0,19Li <sub>2</sub> O-0,81Na <sub>2</sub> O-3,05SiO <sub>2</sub>	7,9	30,3	43,4	18,4	-96,1	38,7
Li,Na-5	0,36 Li <sub>2</sub> O-0,64Na <sub>2</sub> O-3,00SiO <sub>2</sub>	7,5	27,2	43,3	22,0	-97,0	39,2
Li,Na-6	0,53Li <sub>2</sub> O-0,47Na <sub>2</sub> O-2,94SiO <sub>2</sub>	7,2	25,1	36,9	30,8	-98,3	37,0
Li,K-10	0,52Li <sub>2</sub> O-0,0,48K <sub>2</sub> O-3,27SiO <sub>2</sub>	6,6	23,5	33,0	36,9	-99,5	35,5

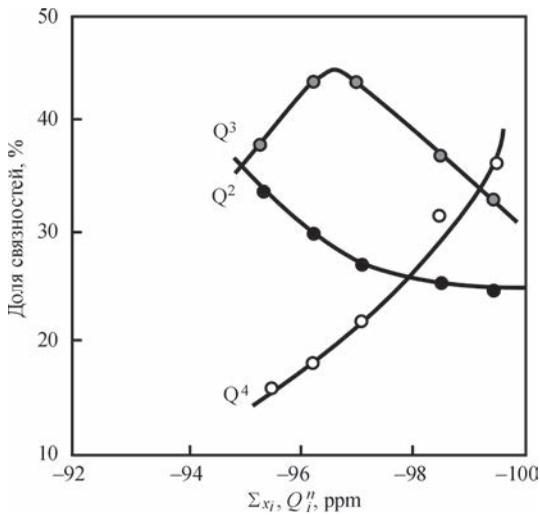


Рис. 9. Распределение связностей  $Q_i^n$  в жидких стеклах группы опытов, обозначенных индексом А (см. табл. 4)

после того, как в сумме со связностью  $Q^4$  она достигнет критического, с точки зрения прочности покрытия, значения.

**Взаимосвязь между вещественным составом, степенью дегидроксилирования щелочесиликатной связки и ММР ККА, а также прочностью покрытия.** Механическая прочность электродного покрытия формируется в условиях совместного действия на структуру ККА катионов-модификаторов и гидроксид-ионов в составе жидкого стекла. Соотношение катионов задается составом жидкого стекла. Оно может улучшать или ухудшать структуру ККА в жидком стекле и, следовательно, повышать или понижать прочность покрытия. Концентрация гидроксид-ионов определяется степенью дегидратации ККА при термообработке электродов. Наряду с температурой на нее влияет водоудерживающая способность ККА, которая, в свою очередь, зависит

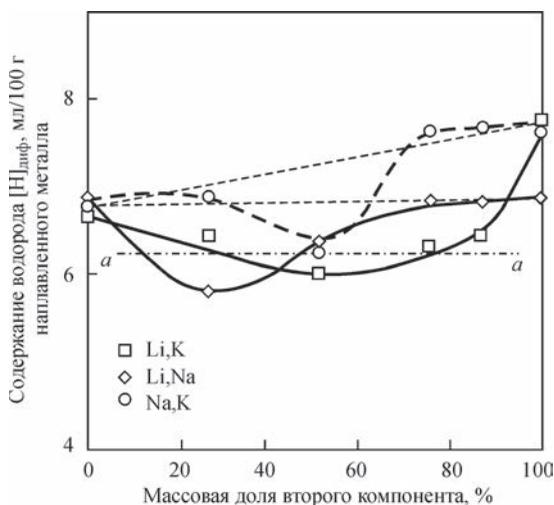


Рис. 10. Сравнение содержания водорода в металле, наплавленном электродами, изготовленными на основе жидких Li,Na-, Li,K- и Na,K-стекло (температура прокатки электродов 400 °С)

от их структуры, определяемой соотношением входящих в их состав катионов-модификаторов. При температурах прокаливания, характерных для производства низководородных электродов, как правило, превалирует деградация прочности покрытия.

Совокупное действие на структуру ККА и прочность покрытия катионов-модификаторов в составе щелочных гидросиликатов, с одной стороны, и степени их дегидроксилирования при прокатке электродов, с другой стороны, можно разграничить, используя, вместо показателя влажности покрытия, которое в работе еще не исследовалось, ее «сивертский эквивалент» в виде содержания водорода в наплавленном металле.

Результаты сравнения содержания диффузионного водорода в металле, наплавленном электродами, изготовленными на основе жидких Na,K-, Li,Na- и Li,K- стекло, приведены на рис. 10.

Из данных рис. 10 видно, что содержание водорода в наплавленном металле изменяется в зависимости от состава исследованных жидкостекольных связок электродного покрытия в пределах от 5,7 до 7,7 мл/100 г наплавленного металла. Наблюдаемое понижение (в минимуме) аналогично для всех серий стекол, в то время как положение и протяженность экстремума вдоль оси концентраций существенно меняется для образцов при переходе между сериями, а кривые, отображающие изменение содержания водорода в наплавленном металле, пересекаются в точке, соответствующей равным массовым долям компонентов бинарных смесей. Для Li,Na-серии образцов точка пересечения кривых приближается, а для Na,K- и Li,K-серий — точно соответствуют минимуму [H] в пересчете на наплавленный металл.

Как следует из рис. 7, прочность образцов МЭП, изготовленных на основе жидких Na,K-16, Li,Na-6 и Li,K-11 стекло, изменяется от 16 до 50 МПа, т. е. в 3 раза. Учитывая одинаковое содержание водорода в наплавленном металле, можно полагать, что влажность исходных электродных покрытий неизменна. Следовательно, трехкратное изменение прочности МЭП обусловлено динамикой структурных составляющих ККА связующей композиции под влиянием соотношения катионов-модификаторов. Это подтверждается данными рис. 11.

Образец покрытия Na,K-16 наиболее безвреден. Тем не менее, он является самым прочным в Na,K-серии. Это свидетельствует о том, что понижение прочности структуры МЭП в ходе дегидратации бинарного связующего может компенсироваться такой трансформацией структуры ККА под влиянием изменения соотношения содержания щелочных модификаторов, которая бу-

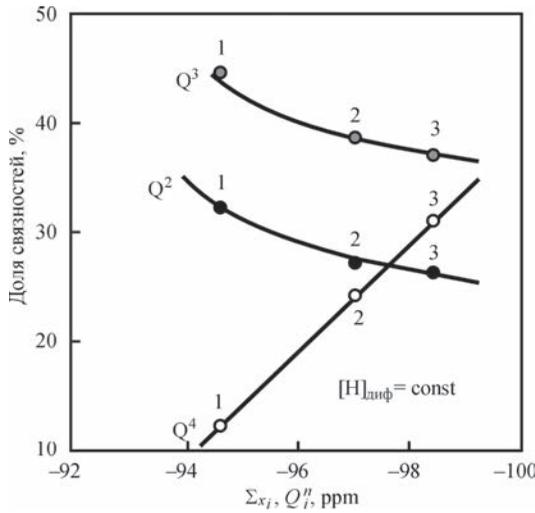


Рис. 11. Распределение связностей  $Q_i^n$  в жидких стеклах, использованных для изготовления МЭП с индексами Na,K-16 (1), Li,Na-6 (2) и Li,K-11(3)

дет благоприятной для формирования прочности. Для одного состава связующего указанная трансформация частично, для другого — полностью компенсирует, а для третьего — даже превышает понижение прочности, вызванное дегидратацией щелочной силикатной связки.

На рис. 12 представлена зависимость прочности образцов МЭП, изготовленных на основе жидких Na,K-, Li,Na- и Li,K-стекло, от содержания водорода в наплавленном металле.

При этом видно, что фигуративные точки, отражающие значение  $\sigma_{и}$ , стратифицировались на три слоя, обозначенные индексами *a*, *b* и *c*, предположительно связанные с изменением средневзвешенного значения  $Q^m$ , которое вызывается деградацией структуры ККА: чем больше  $Q^m$ , тем больше смещение соответствующей кривой вдоль оси абсцисс. Символами В, Г и Н обозначены результаты экспериментов, располагающиеся вдоль прямых, ориентированных перпендикулярно, параллельно и наклонно относительно оси абсцисс.

Результаты испытаний, ориентированные вдоль вертикали, характеризуют прочность образцов покрытия, имеющих одинаковую влажность. Следовательно, их прочность определяется исключительно соотношением вкладов связностей, зависящих от химического состава и структуры ККА. Среди них и рассмотренные выше образцы Na,K-16, Li,Na-6 и Li,K-11, которые на рис. 12 обозначены затененными точками. В их структуре доля связностей  $Q^4$  возрастает пропорционально уменьшению как угла наклона кривой, характеризующей выход связностей ( $Q^3 + Q^2$ ), на рис. 11, так и прочности МЭП. Такая же закономерность обнаруживается в экспериментах с остальными образцами этой группы.

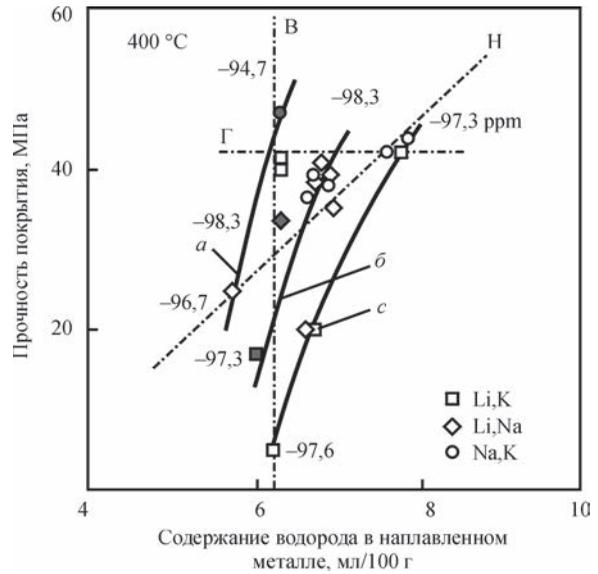


Рис. 12. Взаимосвязь прочности низководородных электродных покрытий, изготовленных на Na,K-, Li,Na- и Li,K-жидких стеклах, с водородным эквивалентом их влагосодержания; температура прокали электродов 440 °С (обозначения см. в тексте)

У образцов, размещающихся вдоль горизонтали,  $\sigma_{и} = \text{const}$ , следовательно, уменьшение (увеличение) прочности, определяемое возрастанием (понижением) их влажности, полностью компенсируется корректирующим изменением структуры ККА, связанным с влиянием соотношения катионов, обуславливающего формирование прочности. Цифрами возле кривых  $\sigma_{и} = f([H])$  отражен характер изменения показателя  $Q^m$ .

Зависимости, представленные линиями *a*, *b*, *c* и Н, характеризуют равнодействующую показателей изменения структуры ККА и  $\sigma_{и}$ , сопряженных с динамикой химического состава и одновременной дегидратацией жидкого стекла в интервале между значениями В и Г.

**Выводы**

1. Прочность электродных покрытий, как и других видов наполненных композиций, представляющих собой объекты силикатных технологий, определяется вязущими свойствами гидросиликатной матрицы. Указанный параметр зависит от вещественного и структурного состава жидкого стекла, использованного в качестве связующего, а также степени его обезвоживания при термообработке электродов. При этом химический состав щелочных гидросиликатных матриц электродных покрытий, взаимосвязанный с изменением структуры и водоудерживающей способности гидросиликатной связки, определяет особенности формирования прочности покрытия, в то время как термообработка электродов приводит к деградации структуры и понижению прочности покрытий вследствие дегидратации.

2. Максимально высокий уровень прочности покрытия обеспечивают системы комбинированных жидких натриево-калиевых стекол, в структуре которых доля жестких и хрупких кремний-кислородных (мостиковых) связей редко превышает 10 %, а основу структурной матрицы (около 80 %), как правило, представляют эластичные связи ( $Q^2 + Q^3$ ).

3. Наиболее низкий уровень прочности покрытия наблюдается при использовании в качестве связующего литиево-калиевые стекла с 10...40%-содержанием калиевой составляющей, влияние которой обычно демонстрируется значительным синергетическим всплеском вязкости. Прочность покрытий, изготовленных на основе жидких стекол такого состава, даже ниже, чем покрытий на основе чистого литиевого стекла.

4. Открываются перспективы решения проблем, возникающих в связи с низкой прочностью покрытий, изготовленных на основе литиевых жидких стекол, путем использования комбинированных жидких Li-, Na-, K-стекол.

#### Список литературы

1. Горпенюк В. Н., Походня И. К., Марченко А. Е. (1971) О методике оценки прочности электродного покрытия. *Сварочное производство*, **8**, 45–46.
2. Брыков А. С. (2009) *Силикатные растворы и их применение: Учебное пособие*. СПб, СПбГТИ(ТУ).
3. Лукьянова О. И., Уварова И. Ю. (1967) К исследованию взаимодействия высокоосновных силикатов кальция и высококремнеземистых силикатов натрия. *Доклады АН СССР*, **172**, **3**, 645.
4. Марченко А. Е., Скорина Н. В., Ворошило В. С., Шевченко Л. А. (1979) О некоторых технологических проблемах, вызванных межфазными процессами, при производстве сварочных электродов. СЭВ. *Координационный центр по проблеме «Развитие науч. основ...»: информационные материалы*, **1**, 50–157.
5. Uchino T., Sakka T., Iwasaki M.-J. (1991) Interpretation of hydrated states of sodium silicate glasses by infrared and Raman analysis. *Am. Ceram. Soc.*, **74**, **2**, 306–313.

6. Марченко А. Е., Скорина Н. В., Киселев М. О., Трачевский В. В. (2017) Исследование структуры жидких стекол для сварочных электродов методом ядерной магнитной спектроскопии. *Автоматическая сварка*, **1**, 49–53.
7. Марченко А. Е. (2010) О физико-химической природе прочности электродных покрытий и технологических путей ее обеспечения. *Сборник докладов V Международной конференции «Сварочные материалы. Технологии. Производство. Качество. Конкуренентоспособность», посвященной 20-летию ассоциации «Электрод» (7–11 июня 2010 г., Артемовск, Донецкой обл.)*. Киев, сс. 78–99.
8. Марченко А. Е., Скорина Н. В., Супрун С. А. (2012) Водоудерживающая способность щелочных силикатов и ее влияние на дегидратацию электродных покрытий. *Сборник «Металлургия дуговой сварки и сварочные материалы»*. Киев, Академперіодика, сс. 290–302.

#### References

1. Gorpenyuk, V.N., Pokhodnya, I.K., Marchenko, A.E. (1971) About procedure of evaluation of electrode coating strength. *Svarochn. Proizvodstvo*, **8**, 45-46 [in Russian].
2. Brykov, A.S. (2009) *Silicate solutions and their application: Manual*. St.-Petersburg, St.-PGTI (TU) [in Russian].
3. Lukyanova, O.I., Uvarova, I.Yu. (1967) To study of interaction between high-basic calcium silicates and high-silica sodium silicates. *Doklady AN SSSR*, **172** (3), 645 [in Russian].
4. Marchenko, A.E., Skorina, N.V., Voroshilo, V.S., Shevchenko, L.A. (1979) On some technological problems caused by interphase processes in production of welding electrodes. *CMEA, Coordination Center on Problem of Development of Scient. Principles... Information documents*. Kiev, Naukova Dumka, **1**, 50-157 [in Russian].
5. Uchino, T., Sakka, T., Iwasaki, M.-J. (1991) Interpretation of hydrated states of sodium silicate glasses by infrared and Raman analysis. *Am. Ceram. Soc.*, **4**(2), 306-313.
6. Marchenko, A.E., Skorina, N.V., Kiselev, M.O. et al. (2017) Nuclear magnetic spectroscopy study of the structure of liquid glasses for welding electrodes. *The Paton Welding J.*, **1**, 41-45 [in Russian].
7. Marchenko, A.E. (2010) On physical-chemical nature of electrode coating strength and technological means of its assurance. In: *Proc. of 5th Int. Conf. dedicated to 20th of Association «Electrode» on Welding Consumables. Technologies. Production. Quality. Competitiveness (7-11 June 2010, Artyomovsk, Donetskaya Reg.)*. Kiev, pp. 78-99.
8. Marchenko, A.E., Skorina, N.V., Suprun, S.A. (2012) Water-retaining capacity of alkaline silicates and its effect on dehydration of electrode coatings. *Arc welding metallurgy and welding consumables*. Kiev, Akadempіodіka, pp. 290-302 [in Russian].

## ВПЛИВ СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ РІДКОГО СКЛА НА МІЦНІСТЬ ПОКРИТТІВ НИЗЬКОВОДНЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ

А. Є. МАРЧЕНКО<sup>1</sup>, В. В. ТРАЧЕВСЬКИЙ<sup>2</sup>, М. В. СКОРИНА<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

<sup>2</sup>Технічний центр НАН України. 04070, м. Київ, вул. Покровська, 13. E-mail: tracev@imp.kiev.ua

Викладено результати досліджень міцності покриттів низьководневих електродів, прожарених при 200, 300 і 400 °С, в залежності від складу рідкого Li-, Na- і K-скла, а також їх бінарних сумішей. Результати досліджень інтерпретовані з позицій еволюції кремнійкисневої структури рідкого скла в залежності від виду і співвідношення катіонів-модифікаторів, а також ступеня оводненості, поєднаної з параметрами термообробки електродів. Діагностика структурно-функціональної самоорганізації кремнійкисневих аніонів (ККА) у складі рідкого скла здійснена з використанням даних ядерного магнітного резонансу (ЯМР). Використовувався спектр ЯМР<sup>29</sup>Si. Узагальнені результати розглянуті з позицій домінування механізму поліконденсації. Виявлено кореляцію між показниками міцності покриттів і співвідношенням місткових Q<sup>4</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>2</sup> і немісткових Q<sup>1</sup> зв'язностей в структурі ККА. Бібліогр. 8, табл. 4, рис. 12.

*Ключові слова*: дугове зварювання, зварювальні електроди, технологія виготовлення, рідке скло, структура рідкого скла, застосування методу ЯМР спектроскопії

## INFLUENCE OF LIQUID GLASS COMPOSITION AND PROPERTIES ON THE STRENGTH OF LOW-HYDROGEN ELECTRODE COATINGS

A. E. MARCHENKO<sup>1</sup>, V. V. TRACHEVSKIY<sup>2</sup>, N. V. SKORINA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>E.O.Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

<sup>2</sup>Technical Center of NSU, 13 Pokrovskaya Str., 04070, Kyiv, Ukraine. E-mail: tracev@imp.kiev.ua

The paper presents the results of investigations of the strength of coatings of low-hydrogen electrodes, baked at 200, 300 and 400 °C, depending on the composition of liquid Li, Na and K-glasses, as well as their binary mixtures. Investigation results were interpreted from the viewpoint of evolution of silicon-oxygen structure of liquid glasses under the conditions of changing kind and ratio of cations-modifiers, as well as the level of water content, related to the parameters of electrode heat treatment. Diagnostics of structural-functional self-organization of silicon-oxygen anions (SOA) in the liquid glass composition was performed with application of the data of nuclear magnetic resonance (NMR). NMR29SI spectrum was used. The generalized results were considered in terms of dominance of polycondensation mechanism. A correlation was established between the values of coating strength and ratio of bridge Q4, Q3, Q2 and non-bridge Q1 connectivities in SOA structure. 8 Ref., 4 Tabl., 12 Fig.

*Keywords: arc welding, welding electrodes, manufacturing technology, liquid glass, liquid glass structure, application of NMR spectroscopy method*

Поступила в редакцию 13.04.2018

Національна академія наук України  
Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона  
Українське товариство неруйнівного контролю та технічної діагностики  
Міжнародна Асоціація «Зварювання»



XXII МІЖНАРОДНА КОНФЕРЕНЦІЯ

# СУЧАСНІ МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ НЕРУЙНІВНОГО КОНТРОЛЮ І ТЕХНІЧНОЇ ДІАГНОСТИКИ

10–14 вересня 2018

Одеса, Аркадія, готель «Курортний»

Присвячується 100-річчю  
Національної академії наук України

Генеральний спонсор  
ПрАТ «УкрНДІНК»



**ОРГАНІЗАТОР КОНФЕРЕНЦІЇ**  
Міжнародна Асоціація «Зварювання»  
вул. Казимира Малевича 11, м. Київ, 03150  
тел. (+38044) 200-82-77, 205-22-49  
journal@paton.kiev.ua; posypaiko.yurii@gmail.com;  
<http://pwi-scientists.com/rus/nktd2018>