

# ЗАВИСИМОСТЬ ГИГРОСКОПИЧНОСТИ ПОКРЫТИЙ НИЗКОВОДОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ОТ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ЖИДКОГО СТЕКЛА

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 гигроскопичности покрытий низководородных электродов в зависимости от состава жидких Li-, Na- и K-стекло, а также их бинарных смесей, которые интерпретированы с позиций эволюции кремний-кислородной структуры в процессе стеклообразования под влиянием изменяющихся вида и соотношения катионов щелочных металлов. Проведенная диагностика структурно-функциональной самоорганизации кремнекислородных анионов в составе жидких стекол осуществлена на основе данных ядерного магнитного резонанса. Использовались спектры ядерного магнитного резонанса <sup>29</sup>Si. Обобщенные данные рассмотрены с учетом доминирования механизма поликонденсации. Выявлена корреляция между показателями гигроскопичности покрытий и соотношением мостиковых Q<sup>4</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>2</sup> и немостиковых Q<sup>1</sup> связей в структуре кремнекислородных анионов. Библиогр. 19, табл. 2, рис. 12.

*Ключевые слова:* дуговая сварка, сварочные электроды, гигроскопичность покрытия, технология изготовления, жидкое стекло, структура жидкого стекла, спектроскопия ядерного магнитного резонанса

Атмосфера всегда содержит какое-то количество водяного пара, т. е. обладает относительной влажностью. При достижении насыщения водяной пар конденсируется в виде росы, тумана, инея, снежинок или дождевых капель в зависимости от температуры окружающей среды.

В ходе штатной термообработки электродов в диапазоне температур 150...400 °С влажность (влагосодержание) электродного покрытия доводится до уровня, более низкого, чем равновесное влагосодержание среды, т. е. покрытие гигроскопично и характеризуется способностью сорбировать влагу как и многие другие обезвоженные капиллярно-пористые и коллоидные материалы.

Проникнув в покрытие, влага со временем инициирует химические превращения его составляющих. При достижении определенной концентрации, характерной для того или иного состава покрытия, поглощенная влага вызывает существенное ухудшение сварочно-технологических характеристик электродов, сопряженное с изменением внешнего вида, образованием дефектов, понижением прочности покрытия, а впоследствии с образованием пористости шва и околовольных трещин (табл. 1).

На выявление, удаление, восстановление дефектных участков швов и подтверждение качественного выполнения

ремонтных работ, сварочное производство тратит огромные средства [1, 2].

Для поддержания кондиции электродов по влажности на уровне нормативных требований используются специфические виды их упаковки, а для восстановления кондиции и последующего хранения электродов вплоть до применения в производстве используется парк сушильно-прокалочных установок. Выполнение реанимационных процедур, перечень и последовательность выполнения которых представлены на рис. 1, тоже требует вовлечения огромных ресурсов.

Для преодоления проблем возникла необходимость разработки технологических приемов в производстве электродов, позволяющих коренным образом улучшить влагостойкость покрытия. Одна из задач: добиться сохранения такого состояния покрытия извлеченных из упаковки

**Таблица 1. Виды и место возникновения несоответствий, вызываемых гигроскопической влажностью покрытия**

Объект контроля	Вид и характер возникающих несоответствий
Внешний вид электродов	Пятна на поверхности покрытия
	Пузыри в покрытии
	Коррозия стержня
Покрытие электрода	Понижение прочности
Сварочно-технологические свойства электродов	Ухудшение стабильности горения дуги
	Чрезмерное разбрызгивание расплавленного металла
	Неудовлетворительное формирование шва
	Плохая отделимость сварочной корки
Сварной шов	Пористость
	Водородная хрупкость
	Холодные трещины



Рис. 1. Схема управления подготовкой к сварке и применением электродов с низководородным покрытием

электродов, при котором на протяжении, по крайней мере, восьмичасовой рабочей смены, содержание водорода в наплавленном металле оставалось в нормативных пределах. Причем, не в ущерб сварочно-технологическим, металлургическим и санитарно-гигиеническим характеристикам электродов.

Решением проблемы занимались такие электроизготавливающие фирмы, как ESAB [3, 4], Smith weld [5], Oerlikon [6], Metrode Product [7], Quasy Arc [8, 9], Thyssen Draht, Kobelco, Lincoln Electric и др., а также ряд отечественных НИИ, включая ИЭС им Е. О. Патона [10, 11].

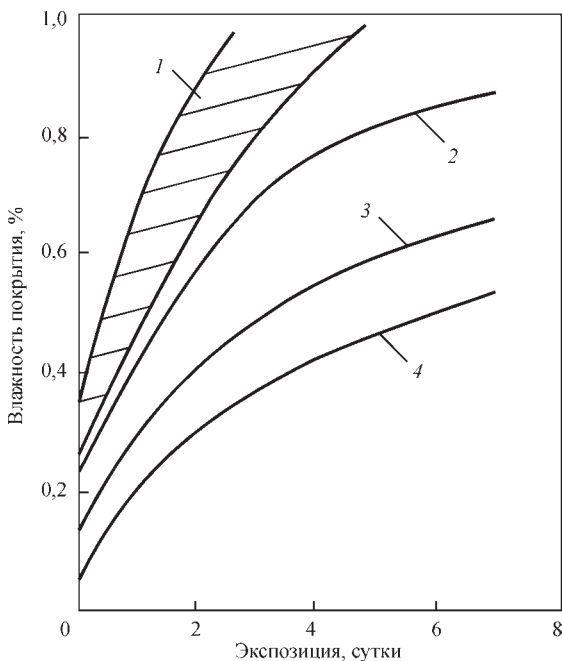


Рис. 2. Гигросорбционная стойкость электродных покрытий в зависимости от метода регулирования полимерного состояния кремнекислородных анионов в жидком стекле ( $\varphi = 75 \%$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; обозначения 1–4 см. в тексте) [7]

В итоге разработан ряд технологических приемов повышения гигросорбционной стойкости электродных покрытий. Важнейшие из них основаны на регулировании степени полимеризации щелочных силикатов в бинарном жидком стекле. По эффективности их можно разделить на 3 группы (рис. 2).

Цифрой 1 обозначены обычные электроды, цифрой 2 — электроды, изготовленные на бинарных NaK жидких стеклах с соотношением щелочных ионов-модификаторов, обеспечивающим минимальную гигросорбционную способность щелочного гидросиликатного связующего. Цифрой 3 отмечены электроды с покрытием на NaK стекле, модуль которого увеличен путем регулирования молярного соотношения  $\text{SiO}_2/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ , в том числе путем добавления в жидкое стекло аммонийного силиката. Цифрой 4 отмечены электроды с самой низкой гигроскопичностью покрытия, достигнутой благодаря дополнительному модифицированию структурной сетки высокомолекулярного силиката катионом-стеклообразователем.

Электроды с высокой гигросорбционной стойкостью покрытия маркируют знаками R, MR, EMR, HMR или LMA. Обозначенные этими знаками электроды удовлетворяют изложенным выше требованиям к гигросорбционной стойкости покрытия и позволяют получить существенный экономический результат благодаря снижению температуры подогрева, уменьшению расходов на ремонт сварных швов, повторную прокатку и содержание прокаленных электродов [1, 5, 11].

**Причины гигроскопичности электродных покрытий** неоднозначны. Известно шесть типов изотерм адсорбции, каждой из которых или их определенной комбинацией можно охарактеризовать индивидуальные особенности любого природного адсорбента, включая показатели кинетики поглощения и пределы их насыщения влагой (равновесные влажностные содержания). К ним относятся приведенные на рис. 3 моно- или бипараметрические изотермы Генри ( $x = kP$ ), Ленгмюра ( $x = kP/(1 + kP)$ ), Фрейдриха ( $x = kP^{1/n}$ ), БЭТ, Зигмонди и гистерезисной формы.

Гигросорбционные характеристики электродных покрытий не совпадают по форме ни с одной из приведенных изотерм. Это объясняется тем, что в покрытии электродов имеется несколько видов сорбционных центров. К ним относятся:

- зерна минеральных газшлакообразующих материалов, ферросплавов-раскислителей и железного порошка;
- сухой остаток жидкого стекла в виде щелочных гидросиликатов, заключенных в пространстве между ними;
- частицы минеральных пластификаторов в виде каолина, бентонита, слюды, талька, карбона-

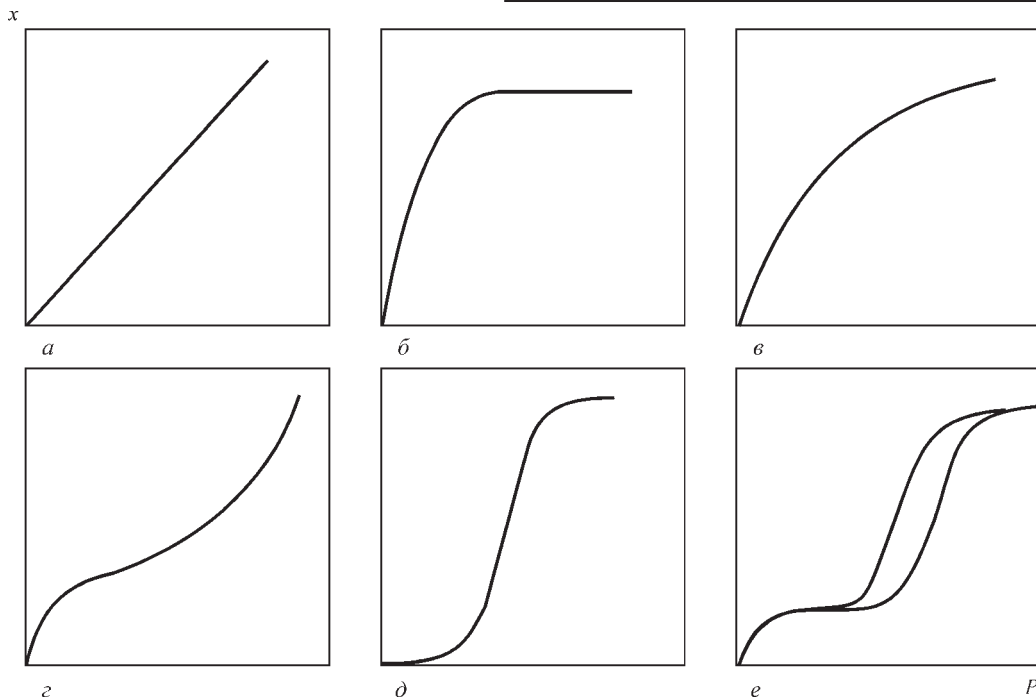


Рис. 3. Типичные виды абсорбционных изотермических кривых [12]: а — Генри; б — Ленгмюра; в — Фрейндлиха; з — БЭТ; д — Зигмонди; е — гистерезисный

тов Na и K, а также альгинатов, КМЦ и других органических гидроколлоидов;

- зольные остатки термоокислительной деградации органических гидроколлоидов.

Наибольшей гигросорбционной способностью в составе покрытия отличаются сухие остатки жидких стекол, сода, поташ и зольные остатки гидроколлоидов.

Влага, поглощенная из атмосферы, с течением времени изменяет свое физико-химическое состояние в покрытии, постепенно превращаясь из капиллярной в химически связанную форму.

Поскольку влагосорбционные изотермы электродных покрытий не приводятся к линейному виду, позволяющему определить параметры, необходимые для сопоставления разных покрытий по гигроскопичности, их сравнивают по общему виду гигросорбционных кривых, полученных в стандартизированных условиях.

**Методика.** Основанные на этом методики определения гигроскопичности электродных покрытий делятся на 3 группы по назначению, а именно:

- для исследований природы и характеристик гигросорбционного процесса;
- для классификационных (сертификационных) испытаний электродов по способности их покрытий сопротивляться поглощению атмосферной влаги;
- для технологического контроля электродной продукции.

В любом случае оборудование включает климатическую камеру, предназначенную для поддер-

жания заданных (или стандартных, если речь идет о классификационных тестированиях) климатических условий, в которых экспонируют электроды в ходе испытаний. Она состоит из гигростата и термостата.

*Гигростат* — это выполненный из стекла, пластика или другого инертного материала бокс, в котором размещаются:

- штатив с тестируемыми электродами, уложенными на него без соприкосновения друг с другом;
- термометр;
- открытая емкость с насыщенным соляным раствором, гарантированно обеспечивающим влажность атмосферы с заданным значением парциального давления влаги (относительной влажности  $\phi$ ). Измерение  $\phi$  в ходе тестирования не допускается, поскольку во время замеров провоцировалась бы циркуляция воздуха в гигростате, которая, следовательно, привела бы к нарушению воспроизводимости результатов.

*Термостат* изготавливается в виде надежно теплоизолированной и плотно закрывающейся камеры, в которой терморегулятор по сигналу датчика автоматически, с точностью  $\pm 1$  °C, поддерживает заданную температуру, а встроенный вентилятор равномерно распределяет ее по рабочему пространству камеры.

Международные институты сварки (МИС) и стандартизации (ИСО) разработали стандарты, регламентирующие условия, порядок проведения классификационных испытаний и сертификации низководородных электродов на стойкость покрытия против поглощения атмосферной влаги.

В первом из них классификационным признаком является предельная влажность покрытия, при достижении которой электрод должен пройти термообработку, восстанавливающую его кондицию. Во втором таким признаком является допустимое содержание водорода в наплавленном металле, которое в результате адсорбции влаги покрытием в регламентируемых стандартом климатических условиях ( $\phi = 80 \%$ ,  $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ ч}$ ) ни в коем случае не должно быть превышенным. Для поддержания таких условий используется насыщенный раствор сульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Стандарт МИС одновременно регламентирует условия подготовки электродов к испытаниям, сохранения достигнутой гигросорбционной влажности покрытия в течение тестирования, что обеспечивается использованием переносных герметичных ампул для электродов, а также порядок обращения с электродами на протяжении процедуры измерения содержания водорода в наплавленном металле, соответствующей положениям ISO 3650 [13].

В ИЭС им. Е. О. Патона используется методика оценки гигросорбционной способности электродных покрытий, максимально приближенная к этим требованиям. Оценивается кинетика сорбции влаги покрытием непосредственно после термообработки электродов. Используется краткосрочная (8 ч) и долгосрочная (14 дней) экспозиция электродов в атмосфере с  $\phi = 80 \%$  и  $T = 27 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Суть методики заключается в следующем:

- от контролируемой партии отбирается несколько электродов, из них вырезают три образца длиной 125 мм;
- вырезанные образцы электродов прокаливаются при режимах, предписанных технической документацией;
- после охлаждения на воздухе до  $20...30 \text{ }^\circ\text{C}$  образцы электродов взвешивают на аналитических весах и сразу переносят в гигростат, представляющий собой стандартный стеклянный эксикатор (рис. 4), в котором поддерживаются заданные климатические условия;
- гигростат с образцами электродов помещают в рабочую камеру термостата ТВЗ-25 (ТУ 64-1-

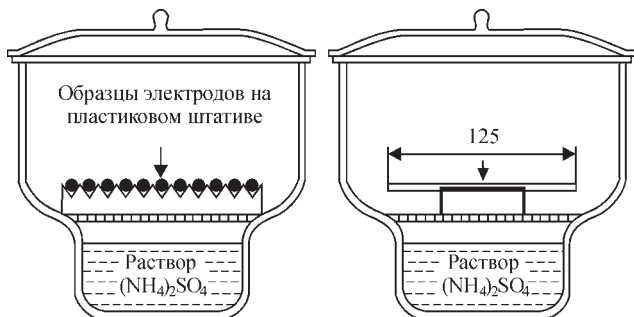


Рис. 4. Гигростат для определения гигросорбционной способности электродных покрытий

619-76, мощность нагревателя 300 Вт), в котором поддерживается температура  $27 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

▪ кинетика поглощения влаги покрытием контролируется взвешиванием каждого электрода на аналитических весах через 1, 2, 3, 5 и 8 ч, а затем через 1, 2, 3, 5, 8, 10, 12 и 14 сут. Во время взвешивания эксикатор вынимается из термостата. Из него поочередно извлекаются и взвешиваются электроды. Продолжительность взвешивания одного электрода не превышает 10 с;

▪ расчеты ведутся по формуле:

$$x = \frac{(P_x - P_0)}{(P_0 - P_c)} 100, \quad (1)$$

где  $x$  — количество сорбированной влаги в виде приращения массы адсорбента в ходе увлажнения, %;  $P_0$ ,  $P_x$  — масса электрода до и после гигросорбционного увлажнения, г;  $P_c$  — масса стержня электрода, г.

Задаваемую относительную влажность в гигростате, в случае необходимости, изменяли, используя другую растворенную в ванне гигростата соль. Это же относится и к длительности наблюдения за процессом.

Как отмечалось выше, при исследовании гигроскопичности электродных покрытий считается, что прирост массы адсорбата вызван исключительно поглощенной из атмосферы влагой. Для электродных покрытий такое предположение не всегда справедливо из-за того, что щелочной гидросиликат поглощает не только влагу, но и  $\text{CO}_2$  в случае продолжительных экспозиций. По этой причине в экспертных случаях делаются проверки состава адсорбированного вещества, например, путем проведения специальных анализов с использованием газоанализатора, совмещенного с ДТА.

**Роль комбинированных жидких стекол в торможении гигросорбционного процесса.** У электродных покрытий, изготовленных с использованием бинарных (относительно ионов-модификаторов) жидких стекол, при варьировании соотношений щелочных составляющих в жидком стекле выявлены не подчиняющиеся правилу аддитивности изменения гигросорбционных характеристик [4, 10].

На рис. 5 сравнивается динамика изменения гигроскопичности покрытий электродов УОНИ 13/55, изготовленных на бинарных NaK жидких стеклах в зависимости от соотношения Na- и K-ингредиентов в смеси. Модули исходных монокислородных стекол  $M_{\text{Na}} = M_{\text{K}} = 2,9$ , вязкость — 500 МПа·с. Видно, что покрытия на жидком стекле с молярной долей калиевой составляющей, весьма близкой 30...40 %, характеризуются минимальной гигросорбционной способностью. По-

крытия с большей долей калиевой компоненты, чем в точке минимума, сорбируют влагу интенсивнее, как и изготовленные на стеклах с меньшей долей указанной компоненты. Восходящие (калиевые) ветви кривых при коротких экспозициях круче, чем нисходящие (натриевые). Наряду с минимумом, при 70...80 % калиевой составляющей, на кривой появляется максимум гигроскопичности (отмечен, как и минимум, стрелкой). С увеличением экспозиции наклоны восходящих ветвей выравниваются, а степень отклонения экстремальной точки от аддитивного значения уменьшается. Экстремальность наблюдается для изменения вязкости жидких стекол (появляется максимум), и для водоудерживающей способности сухих остатков бинарных стекол и электродных покрытий на их основе (появляется минимум, как и у гигроскопичности). Эта картина изменяется под влиянием вида и модуля растворов щелочных силикатов, взятых для приготовления бинарных жидких стекол [7, 10, 14, 15].

На рис. 6 показан характер изменения гигроскопичности электродных покрытий в зависимости от соотношения исходных натриевой ( $Na_2O$ ) и калиевой ( $K_2O$ ) составляющих, а также от модуля приготовленных из них NaK-жидких стекол, предназначенных для изготовления электродов. С целью сохранения одинакового соотношения  $Na_2O/K_2O$  в сравниваемых бинарных смесях стекол авторы [7] повышали их модуль добавлением в заготовленную смесь 5%-го аммониевого силиката Quagam.

Принятые обозначения:

▪ 1 и 1' — электроды непосредственно после прокаливания;

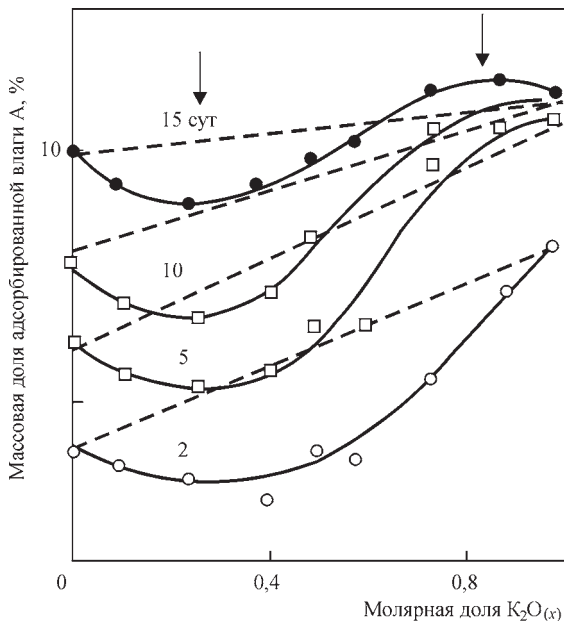


Рис. 5. Влияние соотношения щелочных оксидов в NaK-жидком стекле на гигроскопичность электродного покрытия ( $\varphi = 95 \%$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Цифрами указана длительность экспозиции электродов в гигростате [7]

▪ 2, 3, 4 и 2', 3', 4' — электроды, экспонированные во влажной среде в продолжение — 24, 48 и 168 ч, соответственно;

▪ сплошными линиями отмечены варианты образцов, изготовленных на смесях стекол с меньшим, а пунктирными — с большим значением модуля.

Влажность покрытия определяли после прокаливании при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  (по методу МИС).

Приведенные на рис. 6 данные подтверждают, что на количество влаги, поглощенной электродным покрытием из соответствующей атмосферы, соотношение щелочных составляющих и их модуль влияют по-разному, в зависимости от длительности экспозиции. Минимальное увлажнение наблюдается не при одном фиксированном соотношении  $Na_2O/K_2O$ , как было установлено в работах [4, 10, 16]. Согласно рис. 6 положение минимума достигнутых влагосодержаний при увеличении экспозиции электродов во влажной среде может смещаться в сторону больших или меньших от начальных значений.

С увеличением модуля жидкого стекла влагопоглощение в минимуме понижается, а точка минимума действительно смещается в сторону большей доли калиевой составляющей в смеси жидких стекол. Одновременно проявляется асимметрия кривых влагопоглощения: у правой, т. е. калиевой ветви, наклон больше, чем натриевой, особенно в случае длительных экспозиций.

Картина усложняется, когда бинарные смеси готовятся из монощелочных растворов силикатов с большей разницей размеров катионов, чем у K и Na. На рис. 7 сравниваются гигросорбционные кривые, полученные при исследовании опытных вариантов электродов УОНИ 13/55, обозначенных индексом Т-99. Покрытия изготовлены с использованием Li, Na и K жидких стекол с  $M = 3,2$  и их бинарных смесей. Диаметр электродов 4 мм.

Видно, что в течение короткой экспозиции покрытия на жидких Li-, Na- и K- стеклах поглощали

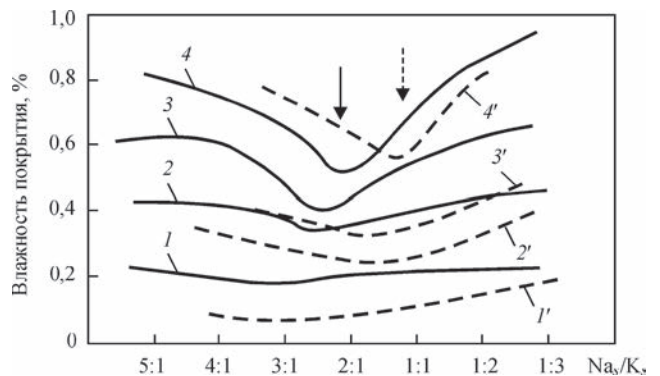


Рис. 6. Зависимость количества поглощенной покрытием влаги от соотношения  $Na_2O$  и  $K_2O$  составляющих, а также модуля бинарных жидких стекол ( $\varphi = 75 \%$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; описание см. в тексте) [7]

0,1, 0,3 и 2,0 % влаги. С увеличением выдержки электродов до 14 сут количество сорбированной влаги у Li- и K-вариантов возросло почти в 3 раза, а у Na-варианта — в 5 раз. При кратковременной экспозиции количество поглощенной покрытием влаги монотонно нарастает по мере увеличения доли второго компонента в смеси жидких стекол. При длительной экспозиции на кривой поглощения влаги покрытиями NaK-серии имеются минимум и максимум, только смещенные левее и заметнее выраженные, чем у серии электродов, изготовленных на жидких NaK стеклах с модулем 2,9 (см. рис. 5).

Следует обратить внимание на то, что влияние на гигросорбционные свойства покрытия, добавляемого к литиевому стеклу компонента, значительно нивелируется литиевой составляющей. При кратковременной экспозиции это касается

только калиевой, а при длительной экспозиции — и натриевой составляющей. Такая же картина наблюдается и в случае влияния NaK-жидких стекол на гигроскопичность покрытий. При кратковременных экспозициях натриевый компонент подавляет гигроскопичность калиевой составляющей, а при длительных выдержках они по степени влияния на сорбционную способность покрытия почти сравниваются — как если бы модульность калиевой компоненты по какой-то причине существенно повысилась.

Из всего изложенного можно заключить, что изменение гигроскопичности электродных покрытий при использовании комбинированных жидких стекол, имеет сложный характер. Его нельзя объяснить лишь эффектом повышения доли более «гигроскопичных» катионов в композиции с менее гигроскопичными, если априорно предположить, что изменение интегральной гигроскопичности катионной составляющей подчиняется линейному закону. Роль структуры анионной составляющей, по-видимому, тоже должна учитываться, поскольку в синергизме вязкости бинарных жидких стекол и в нелинейном изменении водоудерживающей способности бинарных смесей гидросиликатов при их термическом обезвоживании основополагающую роль играет структура кремнекислородных анионов (ККА), которая изменяется под влиянием соотношения катионов-модификаторов.

В связи с этим в работе исследована гигроскопичность низководородных электродных покрытий АНВ-35 во взаимосвязи со структурой ККА жидких LiNa-, LiK- и NaK-стекол, которые готовили из мошоелочных жидких Li-, Na- и K-стекол со значениями модулей 2,8; 3,0 и 3,6, соответственно. Химический состав исходных стекол приведен в табл. 2 [17]. Вязкость исходных стекол составляла 350 МПа·с. Доза стекол в обмазке — 25, 26 и 23 %.

Мошоелочные жидкие Li-, Na- и K-стекла использовались для приготовления обмазок опытных электродов с той же консистенцией, что и в работе [17].

В отличие от них бинарные стекла заблаговременно, с целью нивелирования синергетического эффекта, путем разбавления небольшими добавками воды доводили до уровня вязкости исходных мошоелочных стекол. У жидких LiK-стекол, 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 образцов указанного ряда.

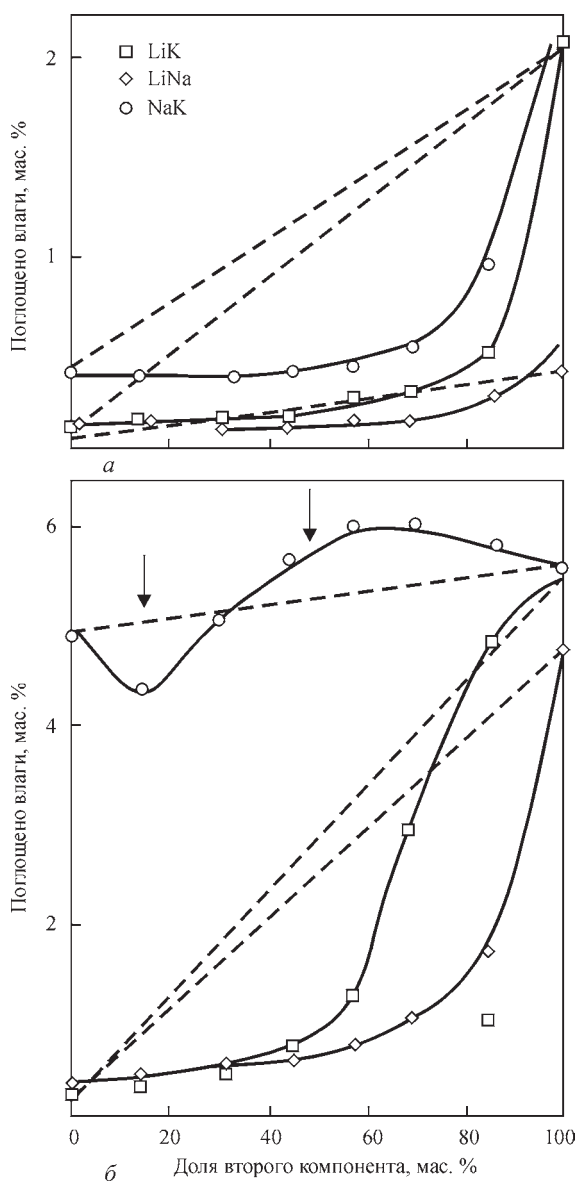


Рис. 7. Влияние состава бинарных высокомоульных жидких LiNa-, LiK- и NaK-стекол на гигроскопичность покрытия опытных электродов Т-99: а — 8 ч; б — 14 сут

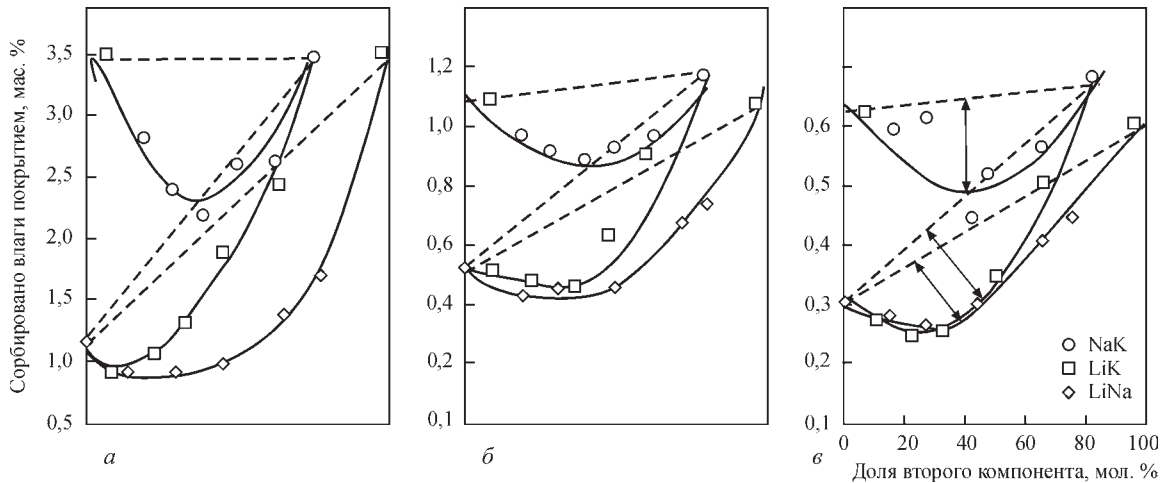


Рис. 8. Зависимость количества влаги, сорбированной покрытием, от состава жидкого стекла и продолжительности наблюдения: а — 14 сут; б — 24 ч; в — 8 ч

Изготовленные электроды сушили 24 ч на воздухе, после этого в течение 1 ч выдерживали при 200 °С, а затем прокаливали при 400 °С.

Значения химического сдвига ( $\delta$ , ppm)  $^{29}\text{Si}$  сигналов для образцов монощелочных и комбинированных жидких стекол определены при комнатной температуре на спектрометре ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектрометре) модели AVANSE 400. Источником информации о структуре ККА жидких стекол служила относительная интегральная интенсивность сигналов соответствующих структурных групп  $Q_n$  в первичных  $^{29}\text{Si}$  ЯМР аналитических спектрах. Методика работы изложена в [17]. Среднее значение степени связ-

ности  $Q_{\text{ср}}$  рассчитывали, пользуясь выражением  $\sum x_i Q_i$ , где  $Q_i$  — показатель химического сдвига, характеризующего связность  $n$ , а  $x_i$  — парциальное значение данного вида связностей. Гигроскопичность электродных покрытий исследовалась в условиях  $\phi = 84\%$ ,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ . Результаты оценки гигроскопичности приведены на рис. 8.

Как и в серии опытов Т-99 минимальная гигроскопичность выявлена у покрытия, изготовленного на основе литиевого жидкого стекла. Как следует из табл. 2 в структуре их ККА самая высокая доля мостиковых связностей  $Q^4$ . В течение 8 ч композиция поглотила 0,1 % влаги, а Na- и К-стекла — 0,6 %. Однако спустя 14 сут сорбция достигла значений 0,3; 5,0 и 5,5 %  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно, т. е. в 3...10 раз больших. Как видим, гигросорбционная способность образцов покрытий данной серии существенно выше в сравнении с покрытиями Т-99, изготовленных на основе жидких стекол с  $M = 3,2$ .

Из рис. 8 также следует, что с появлением второго компонента в бинарных стеклах гигроскопичность покрытий сначала ниже ожидаемой согласно правилу аддитивности. Затем, после достижения минимума, она монотонно возрастает, причем для LiK-серии значительно интенсивнее, чем для LiNa- и NaK-серий. Длительность экспозиции электродов во влажной среде мало влияет на эволюцию сорбционной способности рассмотренных покрытий.

На рис. 9 показано, как изменяется средневзвешенное значение показателя связности в структуре ККА комбинированных жидких стекол в зависимости от концентрации в них второго компонента. Зависимость количества влаги, сорбированной покрытиями, от показателя  $Q_{\text{ср}} = \sum x_i Q_i$ , приведена на рис. 10.

Сравнивая содержательные аспекты указанных рисунков, можно полагать,

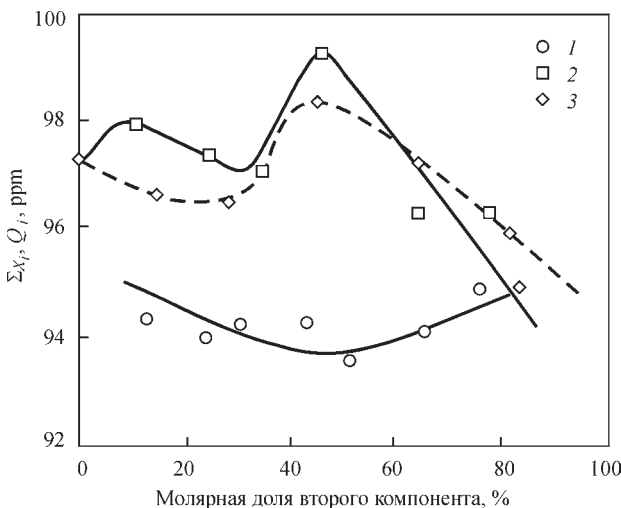


Рис. 9. Изменение  $Q_{\text{ср}}$  в зависимости от концентрации второго компонента в NaK (1), LiK (2) и LiNa (3) жидком стекле

Таблица 2. Химический состав, плотность и вязкость Li, Na и K жидких стекол

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	$\rho$ , кг·м <sup>-3</sup>	$\eta$ , МПа·с	$Q^4$ , ppm
Li	2,77	25,52	4,60	-	-	1313	325	26,5
Na	3,09	28,54	-	8,40	1,70	1433	325	16,0
K	3,67	26,37	-	1,66	8,93	1422	360	13,5

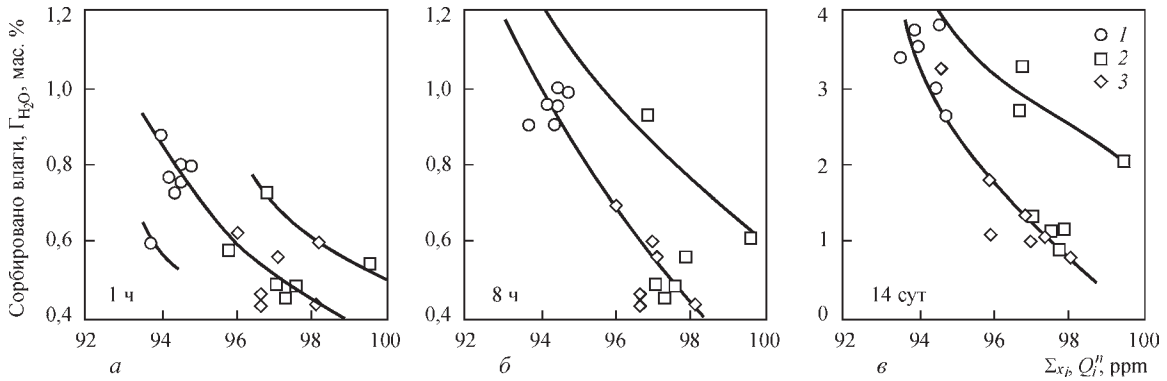


Рис. 10. Зависимость количества влаги, сорбированной покрытием из влажной атмосферы, от  $Q_m$  бинарных жидких стекол: а — 1 ч; б — 8 ч; в — 14 сут (обозначения см. на рис. 9)

что разная гигросорбционная способность электродных покрытий, изготовленных при комбинировании соотношений компонентов жидких стекол, действительно определяется не только склонностью к гидратации ионов-модификаторов, но и, в значительной мере, структурой доминирующих в конкретных условиях ККА жидких стекол, которая формируется под определяющим влиянием соответствующих катионов.

При этом изменяется и средневзвешенное значение связности. В результате, как следует из данных, приведенных на рис. 10, гигроскопичность покрытий определяется именно показателем  $Q_{ср}$ . При этом, как следует из рис. 11,  $Q_{ср}$  возрастает вследствие увеличения соотношения  $Q^4/Q^2 + Q^3$ .

Выпадающие из общей картины результаты относятся к трем жидким LiK-стеклам, в составе которых молярные соотношения  $K_2O/Li_2O \geq 1$ .

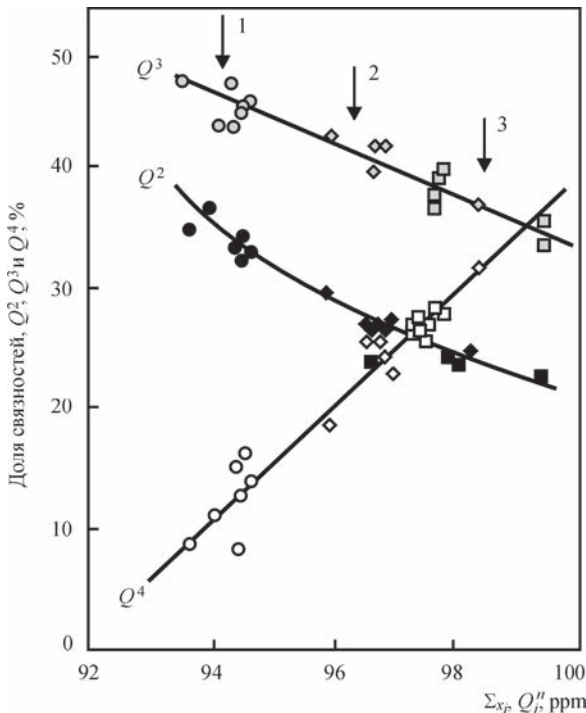


Рис. 11. Изменение соотношения связностей в структуре ККА NaK (стрелка 1), LiNa (стрелка 2) и LiK (стрелка 3) жидких стекол в зависимости от средневзвешенного значения химического сдвига

Полное инкапсулирование гигроскопичных К-катионов высокомодульной кремнекислородной оболочкой при этом становится невозможным.

**Влияние катиона-стеклообразователя на гигроскопичность электродных покрытий.**

У жидких стекол, результаты исследования которых изложены в предыдущих разделах, кремний является единственным так называемым катионом-стеклообразователем, определяющим в составе образуемых  $SiO_4^{4-}$  многообразие пространственных построений. Тонкими регуляторами структуры формирующихся ККА, а следовательно, и физико-химических свойств жидких стекол, используемых в производстве электродов, являются щелочные катионы-модификаторы ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_3^+$  и редко —  $Rb^+$  и  $Cs^+$ ). Даже такой, казалось бы, ограниченный круг модификаторов, значительно расширяет возможности повышения эффективности производства, достижения заданных технических характеристик и показателей качества сварочных электродов.

Действительно, гигроскопичность покрытия можно существенно понизить добавлением гидросиликата аммония в обмазочную композицию или жидкое стекло, обуславливающим повышение его модуля и снижение значение pH [7]. Достижимый при этом уровень гигроскопичности покрытия можно обеспечить повышением температуры прокаливания электродов от 400 до 450 °С, но на это понадобятся большие энергозатраты, чем при введении модифицирующей аммонийной добавки.

В силикатных технологиях для регулирования структуры ККА силикатных расплавов используются модификаторы в виде катионов-стеклообразователей (на основе  $Al^{3+}$ ,  $P^{5+}$  и др.) [18]. Их влияние на структуру ККА может осуществляться разными механизмами, в зависимости от силы соответствующего катиона, находящегося в анионной части модифицирующей добавки. Попадая в силикат, он стремится сформировать свое ближайшее окружение в новой обстановке из не-мостиковых ( $Q^1$ ,  $Q^2$ ), или мостиковых ( $Q^3$ ,  $Q^4$ ) фрагментов.



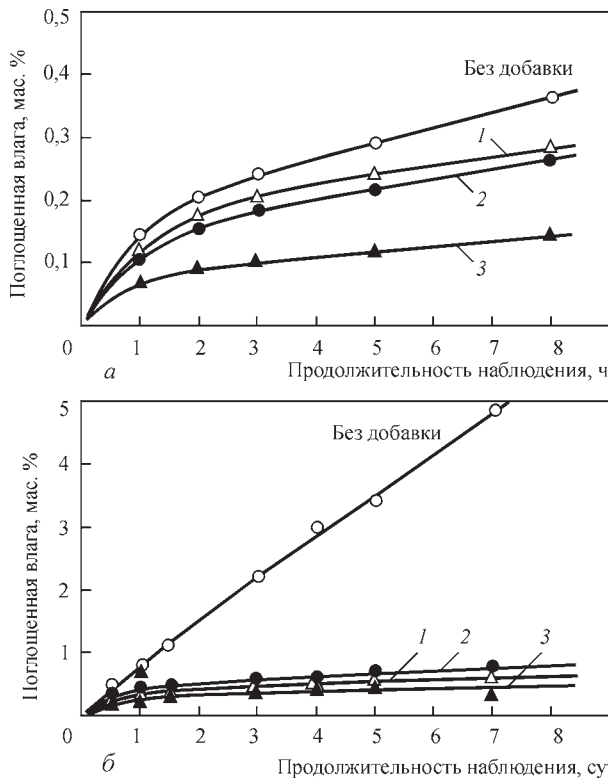


Рис. 12. Сравнение кинетики сорбции влаги обычным и модифицированным электродным покрытием с 0,5 (1), 1,0 (2) и 1,5 % (3) модифицирующей добавки на основе катиона-стеклообразователя. Экспозиция 1 (а) и 14 (б) сут

При этом формируются анионные группировки с разной степенью полимеризации. Те из них, которые образованы более сильными кислотами, будут менее полимеризованы в сравнении с анионными группировками, сформировавшимися с участием более слабых кислот. В любом случае достигается результат значительно больший, чем при использовании катионного модификатора.

На рис. 12 приведены результаты испытаний одной из таких добавок в покрытие опытных электродов УОНИ 13/55. Видно, что гигроскопичность электродного покрытия под ее влиянием понижается в 5...10 раз.

В заключение отметим следующее. Структура ККА междузеренной пленки жидкого стекла в электродном покрытии в ходе его термообработки формируется по поликонденсационному механизму.

Щелочные гидросиликаты обезвоживаются тем глубже, чем дальше молекулы воды, выделившиеся в ходе реакции поликонденсации, остаются в зоне реакции и участвуют в последующих актах поликонденсационного превращения в качестве своеобразного катализатора [19].

Можно предположить, что из разноразмерных модификаций ККА, которые возникают в модифицированных жидких стеклах, образуются плотные, т. е. менее проницаемые для выделяющихся паров воды упаковки, чем упаковки из одинако-

вых по размеру ККА — образований, характерных для немодифицированных жидких стекол.

Следовательно, при глубоком обезвоживании в плотных упаковках, достигается надежнее блокирование крупных, более склонных к гидратации катионов-модификаторов, что повышает гигросорбционную стойкость электродных покрытий, изготовленных на основе комбинированных жидких стекол, в том числе с применением технологических добавок, содержащих модификаторы различной функциональной принадлежности.

**Выводы**

1. Исследована гигроскопичность покрытий низководородных электродов, изготовленных на основе жидких Li-, Na- и K-стекол, а также на составленных из них бинарных LiNa-, LiK- и NaK-вариантах с различным соотношением содержащихся ионов-модификаторов. Наименьшую гигроскопичность имеют покрытия, изготовленные на основе жидких Li-стекол. Это объясняется доминированием в структуре ККА литиевых жидких стекол фрагментов со связностями  $Q^4$ .

2. Повышение гигроскопичности покрытий с увеличением концентрации в бинарной смеси стекол второго, отличающегося большей плотностью заряда  $Z/r$  катиона, не пропорционально его концентрации. Неблагоприятное с точки зрения гигроскопичности влияние Na- или K-компоненты блокируется в бинарных композициях литевой составляющей: при кратковременной экспозиции подавляется влияние преимущественно калиевой, а при длительной также и натриевой компоненты. Натриевая составляющая в составе бинарных жидких NaK-стекол при малых экспозициях блокирует повышение гигроскопичности покрытия, вызванное калиевой компонентой, а при длительных выдержках Na и K составляющие влияют на сорбционную способность покрытия почти в одинаковой степени.

3. Между гигроскопичностью электродных покрытий, с одной стороны, и концентрацией разных форм связностей в ККА бинарных жидких стекол, с другой стороны, имеется тесная взаимосвязь. Чем выше средневзвешенное значение связностей  $Q_{cp} = \sum x_i Q_i^n$ , тем ниже гигроскопичность покрытия. Это справедливо и для моно- и для бинарных жидких стекол. Действительно, и в том и другом случае гигроскопичность покрытий уменьшается с повышением модуля жидкого стекла, что объясняется увеличением вклада высших форм связности в общую структуру ККА.

4. В бинарных жидких стеклах, в отличие от их монощелочных аналогов, нет статистического распределения ионов-модификаторов. Катионы с меньшим значением  $Z/r$ , к примеру,  $K^+$ , занимают

место в окружении высокополимеризированных фрагментов ККА ( $Q^3$  и  $Q^4$ ), а катион с большим  $Z/r$  ( $Na^+$  или  $Li^+$ ) — в окружении менее полимеризированных ККА, т. е. с большим количеством мостиковых связностей ( $Q^2$  и  $Q^1$ ). До тех пор, пока катион, более склонный к гидратации «заблокирован» высокомолекулярными, т. е. менее гигроскопичными и менее влагопроницаемыми формами ККА, он, как и окружающий его ККА, мало склонен поглощать влагу и гидратироваться. В результате, между веществным составом бинарных жидких стекол и средневзвешенным значением связностей в структуре ККА нет однозначной связи. Одному и тому же  $Q_{cp}$  соответствует более двух число комбинаций  $Q_i^n$ , и, соответственно, характеристик жидких стекол и составленных из них наполненных композиций.

5. При кратковременных выдержках эффект блокирования ионов калия «высокомолекулярными» ККА начинает ощущаться при массовой доле  $Li_2O$  в смеси с  $K_2O$ , в наших опытах равной примерно 30 %, а ионов натрия — при еще меньшей доле. В структуре ККА жидких NaK-стекол преобладают связности  $Q^2$  и  $Q^3$ . Поэтому эффект инкапсулирования проявляется в меньшей мере, а понижение гигроскопичности в минимуме выражается заметнее, чем у взятых для сравнения покрытий на литийсодержащих жидких стеклах.

6. В жидких стеклах с двумя катионами-стеклообразователями катионы также конкурируют за место в структуре ККА, как и катионы-модификаторы. Вызванное такой конкуренцией увеличение неоднородности распределения немостиковых атомов кислорода способствует торможению процесса сорбирования покрытием влаги из атмосферы.

### Список литературы/References

- Smith R. (1987) Improved consumables can change shopfloor practice. *Metal construction*, 19, 5, 282–283.
- Barbin L. M. (1977) The new Moisture Resistance Electrodes. *Weld. J.*, 56, 7, 15–19.
- (1983) LMA-a new quality concept for low hydrogen electrodes with low moisture absorption. *Svetsaren* (A welding review), 2, 3–5.
- Almqist G., Budgifvars S., Lindström L. et al. (1983) Some principles for low moisture absorption properties of basic MMA electrodes. *2nd Int. Conf. Offshore Welding Structure. (London 16–18 sept. 1982)*. Abington, pp. 1–6.
- Van NASSAU L. Recent welding consumable improvements providing major handling advantages for offshore fabricators. *Smitweld International Report*, doc N 00774.
- Becker H. von. (1964) Über die Feuchtigkeitsaufnahme, die Auswirkung und die Zweckmässige Rücktrocknung bei Schweisselektroden. *Oerlikon Schweissmitteilungen*, 22, 3, 12–19.
- Marshall F. W., Farrar J. C. M. (1983) Progress in Moisture. Hydrogen Control of Lime-fluorspar and Lime-titania Electrodes. *First International Conference «Developments and Innovations for Improved Welding Production» (13–15 Sept. 1983. Abington)*. London, 28, pp. 1–10.
- Kaljee J. (1978) Hydrogen in weld metal; causes and remedies. *Welding Reporter*, 14, 2, 5–10.
- Kaljee J. (1986) Moisture resistant electrode coating. *FWP Journal*, 26, 1, 29, 30, 32–34, 38, 40.
- Марченко А. Е., Скорина Н. В. (1989) Комбинированные щелочные силикаты в производстве низководородных электродов. *Металлургические и технологические проблемы электродов с основным покрытием: Доклады II Междунар. школы стран-членов СЭВ. София, 1989*. Киев, Наукова думка, 123–130.
- Marchenko, A.E., Skorina, N.V. (1989) Combined alkaline silicates in manufacture of low-hydrogen electrodes. *Metallurgical and technological problems of basic covered electrodes. In: Proc. of 2nd Int. School for Countries-Members of CMEA (Sofia, 1989)*. Kiev, Naukova Dumka, 123-130.
- Явдошин И. Р., Скорина Н. В., Марченко А. Е. и др. (2004) Новые электроды для сварки углеродистых и низколегированных сталей, спрос и предложение. *Сб. докл. III междунар. конференции по сварочным материалам стран СНГ «Сварочные материалы. Разработка. Технологии. Производство. Качество»*. (Днепропетровск, 1–4 июня 2004 г.). Днепропетровск, 64–67.
- Yavdoshchin, I.R., Skorina, N.V., Marchenko, A.E. et al. (2004) New electrodes for welding of carbon and low-alloy steels, demand and supply. *In: Proc. of 3rd Int. Conf. of CIS Countries on Welding Consumables. Development. Technologies. Manufacture. Quality (Dnepropetrovsk, 1-4 June 2004)*. Dnepropetrovsk, 64-67.
- Hirai Y., Minakawa S., Tsuboi J. (1980) ИIW Doc II-929-80. *Prediction of Diffusible Hydrogen Content in deposited Metal with basic Type covered Electrodes*.
- ISO 14372:2000 (E) *Welding Consumables – Determination of Moisture Resistance of Manual Metal arc welding electrodes by Measurement of Diffusible Hydrogen*.
- Марченко А. Е., Скорина Н. В. (1981) Синергизм вязкости комбинированных жидких стекол и свойства электродных обмазочных масс. *СЭВ. Информ. материалы*, 2 (20), 109–115.
- Marchenko, A.E., Skorina, N.V. (1981) Synergism of toughness of combined liquid glasses and properties of electrode compounds. *СМЕА: Inform. Materialy*, 2(20), 109-115 [in Russian].
- Марченко А. У., Скорина Н. В. (1987) Водоудерживающая способность щелочных силикатов и ее влияние на дегидратацию электродных покрытий. *Там же*, 1(31), 43–60.
- Marchenko, A.E., Skorina, N.V. (1987) Water-retaining ability of alkaline silicates and its effect on dehydration of electrode coatings. *Ibid.*, 1(31), 43-60 [in Russian].
- Schleyer W. L. (1970) Welding electrodes and the properties of soluble silicates. *Weld. J.*, 49, 2, 918–924.
- 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.
- Marchenko, A.E., Skorina, N.V., Kiselev, M.O., Trachevsky, V.V. (2017) Nuclear magnetic spectroscopy study of the structure of liquid glasses for welding electrodes. *The Paton Welding J.*, 1, 41-45.
- Анфилогов В. Н., Быков В. Н., Осипов Ф. Ф. (2005) *Силкатные расплавы*. Москва, Наука.
- Anfilogov, V.N., Bykov, V.N., Osipov, F.F. (2005) *Silicate melts*. Moscow, Nauka [in Russian].
- Dent Glasser L. S., Lee C. K. (1971) Drying of Sodium Silicate Solution. *Journal of Appl. Chemical Biotechnology*, 21, 5, 127–133.

## ЗАЛЕЖНІСТЬ ГІГРОСКОПІЧНОСТІ ПОКРИТТІВ НИЗЬКОВОДНЕВИХ ЕЛЕКТРОДІВ ВІД СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ РІДКОГО СКЛА

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

<sup>1</sup>ІЕЗ ім. С. 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 гігроскопічності покриттів низьководневих електродів в залежності від складу рідкого Li-, Na- і K-скла, а також їх бінарних сумішей, які інтерпретовані з позицій еволюції кремнекисневої структури в процесі склоутворення під впливом зміни виду та співвідношення катіонів лужних металів. Проведена діагностика структурно-функціональної самоорганізації кремнекисневих аніонів в складі рідкого скла здійснена на основі даних ядерного магнітного резонансу. Було використано спектри ядерного магнітного резонансу <sup>29</sup>Si. Узагальнені дані розглянуто з урахуванням домінування механізму поліконденсації. Виявлена кореляція між показниками гігроскопичності покриттів і співвідношенням місткових  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$  та немісткових  $Q^1$  зв'язностей в структурі кремнекисневих аніонів. Бібліогр. 19, табл. 2, рис. 12.

*Ключові слова:* дугове зварювання, зварювальні електроди, гігроскопічність покриття, технологія виготовлення, рідке скло, структура рідкого скла, спектроскопія ядерного магнітного резонансу

## DEPENDENCE OF HYGROSCOPICITY OF COATINGS OF LOW-HYDROGEN ELECTRODES ON COMPOSITION AND STRUCTURE OF LIQUID GLASS

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 the NAS of Ukraine, 13 Pokrovskaya str., 04070 Kyiv, Ukraine. E-mail: tracev@imp.kiev.ua

Presented were the results of hygroscopicity of coatings of low-hydrogen electrodes depending on composition of liquid Li-, Na- and K-glasses as well as their binary mixtures, which were interpreted from point of view of evolution of silicon-oxygen structure in process of glass formation under effect of changing type and relationship of cations of alkali metals. Carried diagnostics of structure-functional self-organization of silicon-oxygen anions in composition of liquid glasses was performed based on data of nuclear magnetic resonance. The spectra of nuclear magnetic resonance <sup>29</sup>Si were used. Generalized data were considered taking into account dominance of polycondensation mechanism. Correlation between the indices of coating hygroscopicity and relationship of bridging and  $Q^4$ ,  $Q^3$ ,  $Q^2$  and nonbridging bonds in structure of silicon-oxygen anions were determined. 19 Ref., 12 Tabl., 12 Fig.

*Keywords:* arc welding, welding electrodes, coating hygroscopicity, production technology, liquid glass, structure of liquid metal, spectroscopy of nuclear magnetic resonance

Поступила в редакцію 30.10.2018

### НОВА КНИГА

**Словник-довідник зі зварювання та склеювання пластмас** / За ред. Б.Є. Патона. Київ: Наукова думка, 2018. — 368 с.

Словник-довідник є доповненим перекладом «Словаря-справочника по сварке и склеиванию пластмасс» видання 1988 р. Він містить близько 1,5 тис. термінів зі зварювання та склеювання полімерних матеріалів, а також споріднених галузей. Наведено переклади термінів англійською та російською мовами. Додано широкий ряд термінів, що стосуються сучасних тенденцій та знань в галузі з'єднання матеріалів та формування виробів з них, їх випробовування і використання. Найбільшу увагу приділено термінам та їх тлумаченням зі структурних, механічних та теплових процесів, які відбуваються під час різних способів зварювання полімерних матеріалів, технологіям та обладнанню для зварювання пластмас і склеювання різних матеріалів. Також наведені терміни, які описують явища і процеси, що відбуваються при експлуатації зварних та клейових з'єднань, та ті, які належать до методів дослідження і контролю якості з'єднань.

Для наукових та інженерно-технічних працівників, викладачів та студентів технічних вузів і технікумів, а також спеціалістів зварювального виробництва.

