

ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ НИЗЬКОВОДНЕВИХ АГЛОМЕРОВАНИХ ФЛЮСІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПЛАВЛЕНИХ МАТЕРІАЛІВ

І.О. Гончаров, В.В. Головка, А.П. Пальцевич, А.М. Дученко

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: gongcharovia@ukr.net

Методом газової хроматографії досліджено термічну десорбцію водню з мінеральних сировинних матеріалів, які використовуються при виробництві зварювальних агломерованих флюсів. Установлено перспективність застосування у складі шихти при виготовленні агломерованих флюсів плавлених матеріалів. Збільшення вмісту плавленого матеріалу у складі шихти агломерованого флюсу приводить до зниження схильності флюсу до сорбування вологи з оточуючої атмосфери. При підвищенні вмісту плавленого напівпродукта в шихті агломерованих флюсів з 15 до 40 % вміст дифузійного водню в наплавленому металі при зварюванні під цими флюсами знижується з 3,5 до 2,6 см³/100 г. Бібліогр.12, табл. 2, рис. 3.

Ключові слова: водень, автоматичне дугове зварювання під агломерованими флюсами, низьколеговані сталі

Вступ. В останні роки все ширше впроваджуються у виробництво металокопункції із високоміцних низьколегованих сталей [1, 2]. При зварюванні високоміцних сталей під впливом термічного циклу в металі можливе утворення структур, які, з одного боку, сприяють значному зміцненню металу, а з іншого – підвищують його схильність до утворення холодних тріщин [3, 4]. Здатність металу опиратися зародженню і розвитку холодних тріщин зростає зі зниженням концентрації в ньому дифузійного водню. Встановлено умови, за яких ризик утворення холодних тріщин у зварних з'єднаннях зводиться до мінімуму. Так, у разі обмеження швидкості охолодження металу в інтервалі температур 600...500 до 10 °C/c, а вмісту дифузійного водню в наплавленому металі до 4 см³/100 г, рівень напружень, який метал зони термічного впливу (ЗТВ) зварних з'єднань зі сталей з вуглецевим еквівалентом $C_e = 0,35...0,45$ % може витримати без утворення холодних тріщин, становить 90 % від його границі плинності [5].

Зважаючи на аналіз змін у вимогах до міцності і пластичності високоміцних низьколегованих сталей переважна більшість авторів приходять до висновку, що виконати ці вимоги при зварюванні під існуючими плавленими флюсами неможливо [6, 7]. Тому безальтернативним є вибір на користь агломерованих флюсів при зварюванні високоміцних сталей. Їх широке впровадження в Україні стримується відсутністю сучасного промислового виробництва. В роботах [8, 9] відзначаючи переваги агломерованих флюсів, автори відзначають і властиві їм недоліки, які визначаються способом їх виготовлення: підвищену схильність до сорбування вологи з оточуючої атмосфери, меншу

міцність гранул флюсу і залежність якості флюсу від якості застосовуваної при його виробництві сировини. Стосовно останнього недоліку необхідне додаткове пояснення. Через відсутність пірметалургійних і високотемпературних процесів у рідкому шлаку при виготовленні агломерованих флюсів неможливо знизити вміст у складі шихтових матеріалів таких шкідливих домішок як сірка, фосфор, структурна волога та органічні сполуки. Зважаючи на підвищений рівень вимог до вмісту шкідливих домішок при зварюванні високоміцних низьколегованих сталей якість агломерованих флюсів значною мірою визначається якістю застосовуваної при їх виробництві сировини. Потрібно для виготовлення агломерованих флюсів високоякісна сировина в Україні або відсутня, або дуже дорога. Це і є причиною того, що в Україні, де були створені перші агломеровані флюси, відсутнє їх промислове виробництво. З іншого боку, при виготовленні плавлених флюсів існують можливості для рафінування розплаву від шкідливих домішок, існує потужне промислове виробництво плавлених флюсів, за обсягами виготовлення яких ще донедавна Україна посідала перше місце в світі. Це створює можливості для розробки нової технології виготовлення агломерованих флюсів, яка базується на використанні плавлених матеріалів. У роботі [10] зроблено висновок про перспективність застосування у шихті при виробництві низьководневих агломерованих флюсів плавлених матеріалів, виготовлених за технологією дуплекс-процесу. Такі напівпродукти мають низький загальний вміст сірки, фосфору та водню. Термічна десорбція водню із них відбувається при температурах до 800 °C.

Гончаров І.О. — <https://orcid.org/0000-0003-2915-0435>, Головка В.В. – <http://orcid.org/0000-0002-2117-0864>,

Пальцевич А.П. – <https://orcid.org/0000-001-8640-7909>

© І.О. Гончаров, В.В. Головка, А.П. Пальцевич, А.М. Дученко, 2023

Метою даної роботи було визначити вплив введення плавлених матеріалів до складу шихти на їх схильність до сорбування вологи з оточуючої атмосфери, вміст дифузійного водню в наплавленому металі при зварюванні під розробленими агломерованими флюсами.

Методики досліджень вмісту водню в сировинних матеріалах та дифузійного водню в наплавленому металі.

Загальний вміст водню в сировинних матеріалах визначали хроматографічним методом, який має високу чутливість стосовно водню й розділову здатність стосовно O_2 , N_2 , CH_4 , CO , CO_2 , H_2O . [11]. Він дозволяє визначати як загальний вміст водню в досліджуваних матеріалах, так і процес десорбції водню при їх нагріванні до температури 1100 °С.

Вміст дифузійного водню в металі зварних швів визначали методом хроматографічного аналізу за ГОСТ 23338-91 із застосуванням газоаналізатора ОБ 2781П. Температура нагріву зразків становила 150 °С, що дозволяло знизити час вимірювання водню. Об'єктивність результатів вимірювання обсягу дифузійного водню обумовлена тим, що водень, який виділився зі зразка у герметичній металевій камері, вимірюється методом газової хроматографії. Надійність результатів вимірювання вмісту дифузійного водню підтверджена численними порівняльними випробуваннями його зі ртутним методом аналізу за стандартом ISO 3690:2018 [12].

Зразки для аналізу вмісту дифузійного водню в наплавленому металі одержували методом наплавлення валика на складаний зразок зі сталі 10Г2ФБ зі застосуванням зварювального дроту марки Св-10Г1НМА на постійному струмі зворотної полярності на режимі: $I_{зв} = 550...600$ А, $U_d = 32...34$ В, $V_{зв} = 36$ м/год. Підготовку зразків і визначення вмісту дифузійного водню в наплавленому металі здійснювали за ISO 3690:2018.

Дослідження вмісту водню в сировинних матеріалах для виробництва агломерованих флюсів. Технологія виробництва агломерованих флюсів, на відміну від технології виготовлення плавлених флюсів, має обмежені можливості стосовно зниження вмісту в них водню. Сировинні матеріали є основним джерелом надходження водню при виготовленні зварювальних агломерованих флюсів. Тому важливо використовувати нетрадиційні сировинні матеріали, в яких вміст водню обме-

жений. Проведений аналіз відходів промислових підприємств України показав, що найбільш придатним для виробництва флюсів є шлак гранульований виробництва силікомарганцю та шлакова кірка, яка утворюється при зварюванні труб великого діаметру. Їх склади наведені в табл. 1.

Ці матеріали є переплавленими продуктами і містять незначну кількість водню, а саме: шлакова кірка – 25 $см^3/100$ г, а шлак гранульований виробництва силікомарганцю – 198 $см^3/100$ г, причому водень знаходиться в них у формі абсорбованої на поверхні вологи, яка легко видаляється прокалюванням при температурі до 300 °С.

Проведено аналіз вмісту водню в сировинних матеріалах, які можуть бути використані при виготовленні агломерованих флюсів для зварювання. Дослідження показали, що вміст водню в глиноземі Г-ОО становить понад 1500 $см^3/100$ г, а в периклазі – 6300 $см^3/100$ г. Зважаючи на високий вміст водню в цих матеріалах було досліджено вміст водню в інших матеріалах, що містять оксиди магнію та алюмінію. Зокрема, проведені дослідження показали, що вміст водню в корунді білому марки 25А становить 92 $см^3/100$ г, а в периклазовому порошку для електропечей ППЕ-88 – 1156 $см^3/100$ г. Такий рівень водню в матеріалах є критичним з точки зору можливості їх використання при виготовленні агломерованих флюсів. Тому був досліджений вплив термічної обробки сировинних матеріалів на вміст в них водню. Також було виконано термогравіметричний і диференційний термічний аналіз вказаних матеріалів в діапазоні з 20 до 1000 °С. Таке дослідження виконували на повітрі і його метою було визначити чи не буде одночасно зі десорбцією водню із сировинних матеріалів при їх прокалюванні відбуватися їх небажане окиснення. Встановлено, що для нижченаведених сировинних матеріалів оптимальною є їх термообробка при 900 °С, яка дозволяє знизити вміст водню у кварцовому піску – з 240 до 15 $см^3/100$ г, в корунді білому марки 25А – з 92 до 10 $см^3/100$ г, в флюоритовому концентраті – з 340 до 10...15 $см^3/100$ г, в периклазовому порошку для електропечей ППЕ-88 з 1156 до 10...15 $см^3/100$ г, в плавленому флюсі – з 60 до 10...15 $см^3/100$ г. Запропоновано проводити прокалювання шихтових матеріалів для виробництва агломерованих флюсів перед грануляцією при температурі 900 °С впродовж 1 год.

Таблиця 1. Хімічний склад шлаку гранульованого виробництва силікомарганцю та шлакової кірки зварювального флюсу АН-60

Назва матеріалу	Хімічний склад, мас. %									
	SiO ₂	MnO	CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	P ₂ O ₅	SO ₂	Решта
Шлак виробництва силікомарганцю	48,0	20,0	–	14,0	8,0	5,0	0,3	0,008	1,0	3,7
Шлакова корка флюсу АН-60	40,0	35,0	7,0	8,0	4,0	2,0	4,0	–	–	–

Зрозуміло, що високотемпературне прокалювання сировинних компонентів при виготовленні агломерованих флюсів досить енергоємне. Дослідження переплавлених продуктів – шлакової кірки і шлаку виробництва силікомарганцю, показало, що вони мають низький загальний вміст водню і меншу (до 300 °С) температуру видалення сполук, що містять водень. Тому перспективним є використання плавлених матеріалів, в тому числі виготовлених за технологією дуплекс-процесу, в шихті агломерованих флюсів для обмеження вмісту в них водню.

Дослідження схильності до сорбування вологи з оточуючого повітря агломерованими флюсами, що містять в складі шихти плавлені напівпродукти.

Технологія виготовлення агломерованих флюсів побудована на незворотності процесу дегідратації рідкоскляної складової під час термічної обробки флюсу. Кінцевим продуктом дегідратації рідкого скла є міцна, щільна й вологостійка силікатна плівка, що має певну стійкість проти поглинання атмосферної вологи. Тип рідкого скла суттєво впливає на схильність агломерованого флюсу до сорбування вологи (рис. 1).

Оцінку кінетики сорбційного вологопоглинання флюсів визначали в ході експериментів, у ході яких навески флюсів, прожарених перед дослідом при температурі 400 °С впродовж 2 год, витримували в ексикаторі з постійною вологістю 77,6 % і при температурі $22 \pm 0,5$ °С. Найнижчі показники сорбуючої здатності показали агломеровані флюси на основі Na-K рідкого скла.

Були виготовлені дослідні агломеровані флюси системи $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2-TiO_2-ZrO_2$, які відрізнялися вмістом плавленого матеріалу в своєму складі. В якості плавленого матеріалу брали відсів флюсу АН-47 за ГОСТ 9087, виготовленого методом дуплекс-процесу.

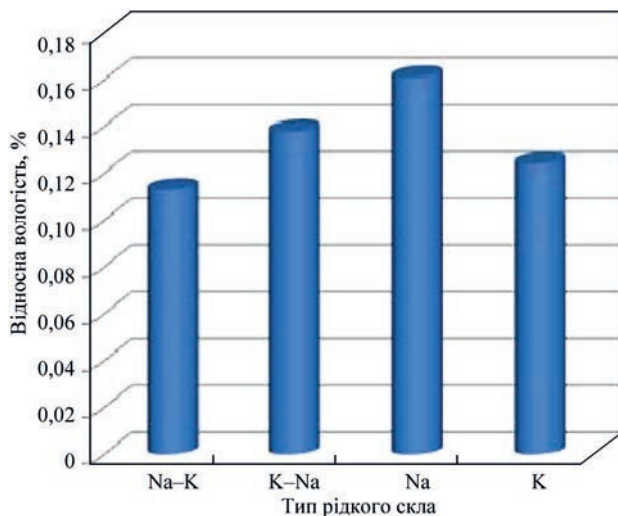


Рис. 1. Вплив типу рідкого скла в шихті агломерованих флюсів на їхню схильність до вологопоглинання

Встановлено, що підвищення до 45 % в складі шихти агломерованих флюсів вмісту плавлених матеріалів, які мають, на наш погляд, меншу питому поверхню у порівнянні зі традиційними сировинними матеріалами, приводить до зниження необхідної для формування гранул кількості зв'язуючої речовини з 30 до 15 % (рис. 2).

Вміст сухого залишку рідкого скла в значній мірі визначає схильність агломерованого флюсу до вологопоглинання. Це підтверджується результатами порівняльних досліджень флюсів плавлених і агломерованих на основі мінеральних сировинних матеріалів з різним вмістом плавлених матеріалів (рис. 3).

Збільшення вмісту плавленого матеріалу до 45 % приводить до зниження сорбуючої здатності флюсу на 46 % і за цим показником такий флюс

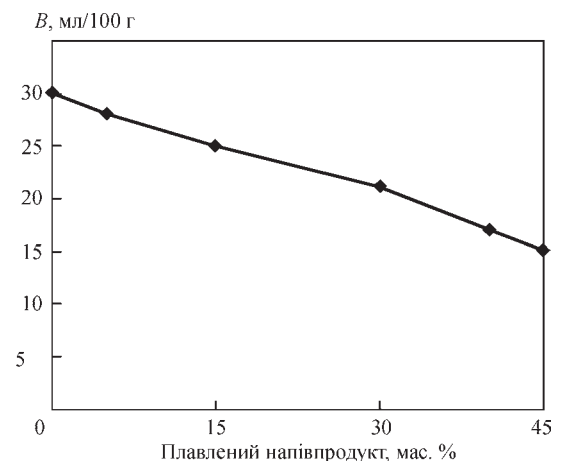


Рис. 2. Залежність витрати рідкого скла при гранулюванні агломерованого флюсу від вмісту плавленого матеріалу

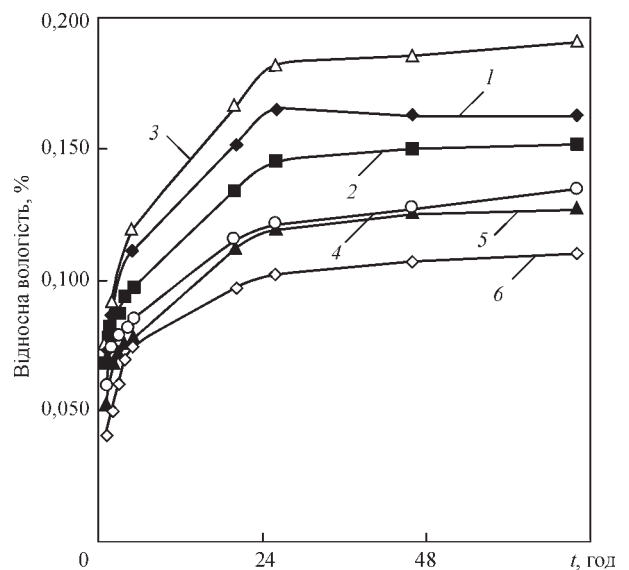


Рис. 3. Вплив вмісту плавленого матеріалу та технології виробництва зварювальних флюсів на їхню схильність до сорбування вологи з атмосфери: 1 – 15 % плавленого матеріалу; 2 – 30 % плавленого матеріалу; 3 – агломерований алюмінат основний; 4 – плавлений пемзоподібний марганець силікатний; 5 – 45 % плавленого матеріалу; 6 – плавлений скловидний марганець силікатний

Таблиця 2. Вплив вмісту плавленого матеріалу в складі агломерованого флюсу на вміст дифузійного водню в наплавленому металі

Номер	Вміст плавленого напівпродукту в складі шихти агломерованого флюсу, %	Вміст дифузійного водню $[H]_{\text{диф.напл.метал}}$ $\text{см}^3/100 \text{ г}$
1	15	3,2; 3,9; 3,5
2	40	2,6; 2,7; 2,3

близький до плавленого флюсу зі скловидною будовою зерен і переважає агломеровані алюмінатні основні флюси, виготовлені за традиційною технологією. В нашому дослідженні для порівняння використовували агломерований флюс ОР-132 фірми «Oerlikon», плавлені марганець-силікатні флюси з пемзоподібною (АН-60) і скловидною (АН-348А) будовою зерен.

Дослідження вмісту дифузійного водню в наплавленому металі при зварюванні під агломерованими флюсами.

Досліджено вміст дифузійного водню в наплавленому металі при зварюванні під агломерованими флюсами системи $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$, які відрізнялися вмістом плавленого матеріалу в своєму складі. В якості плавленого матеріалу брали відсів флюсу АН-47 за ГОСТ 9087, виготовленого методом дуплекс-процесу.

Результати досліджень наведені в табл. 2.

З табл. 2 видно, що збільшення вмісту плавленого матеріалу у складі шихти з 15 до 40 % приводить до зниження вмісту $[H]_{\text{диф.напл.метал}}$ нижче $3 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Згідно запропонованої Міжнародним інститутом зварювання класифікації при рівні $[H]_{\text{диф.напл.метал}}$ менше $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ зварювальні електроди вважаються такими, що забезпечують дуже низький вміст дифузійного водню в наплавленому металі [11]. Сучасні агломеровані флюси провідних світових фірм-виробників забезпечують $[H]_{\text{диф.напл.метал}}$ до $5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Тому можна вважати, що агломеровані флюси, в складі шихти яких застосовуються плавлені напівпродукти, виготовлені методом дуплекс-процесу, забезпечують гранично низький вміст дифузійного водню в наплавленому металі.

Висновки

1. Методом газової хроматографії досліджено загальний вміст водню в мінеральних сировинних матеріалах, які використовуються при виробництві агломерованих зварювальних флюсів. Запропоновано проводити прокалювання шихтових матеріалів для виробництва агломерованих флюсів перед грануляцією при температурі $900 \text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 1 год. Встановлено перспективність застосування у складі шихти відходів промислових підприємств України, які є переплавленими продуктами і містять незначну кількість водню, а саме: шлакової кірки зварювального плавленого флюсу АН-60 ($25 \text{ см}^3/100 \text{ г}$) та шлаку гранульова-

ного виробництва силікомарганцю ($198 \text{ см}^3/100 \text{ г}$). Визначено, що водень в цих матеріалах знаходиться в них у формі абсорбованої на поверхні вологи, яка легко видаляється прокалюванням при температурі до $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. Встановлено, що підвищення вмісту плавлених матеріалів в складі шихти агломерованих флюсів до 45 % приводить до зниження необхідної для формування гранул флюсу кількості зв'язуючої речовини з 30 до 15 %.

3. Підвищення вмісту плавленого матеріалу в складі шихти агломерованих флюсів до 45 % приводить до зниження сорбуючої здатності флюсами на 46 % і за цим показником такі флюси близькі до плавлених флюсів зі скловидною будовою зерен і переважають агломеровані алюмінатні основні флюси, виготовлені за традиційною технологією.

4. При збільшенні вмісту плавленого матеріалу у складі шихти агломерованого флюсу з 15 до 40 % вміст дифузійного водню в наплавленому металі при зварюванні під агломерованими флюсами знижується з 3,5 до $2,6 \text{ см}^3/100 \text{ г}$.

Список літератури

- Morrison, W.B. (2000) *Past and future development of HSLA steels. HSLA steels*. Beijing The metallurgical Industry Press.
- Komizo, Yu-ichi. (2006) Progress in structural steels for bridge and linepipe. *Transactions of JWRI*, 1, 1–7.
- Позняков В.Д. (2023) *Зварювальні технології для ремонту металевих конструкцій*, Київ, Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України.
- Tianli, Zhang, Zhuoxin, Li, Frank, Young et. al. (2014) Global Progress on Welding Consumables for HSLA Steel. *ISIJ International*, 8, 1472–1484.
- Позняков В.Д. (2017) Технології зварювання для виготовлення і ремонту металевих конструкцій із високоміцних сталей. *Вісник Національної академії наук України*, 1, 64–72.
- Головко В.В., Потапов Н.Н. (2010) Особенности агломерированных (керамических) флюсов при сварке. *Сварочное производство*, 6, 29–34.
- Походня И.К. (2003) Сварочные материалы: состояние и тенденции развития. *Сварочное производство*, 6, 26–40.
- Бублик О.В. (2009) Преимущества и недостатки керамических (агломерированных) флюсов по сравнению с плавными флюсами аналогичного назначения. *Сварочное производство*, 2, 27–30.
- Головко В.В. (2012) Агломерированные флюсы в отечественном сварочном производстве (обзор). *Автомат. сварка*, 2, 38–41.
- Гончаров І.О., Головко В.В., Пальцевич А.П. та ін. (2023) Вдосконалення технології виготовлення низьководневих плавлених флюсів. *Автомат. зварювання*, 7, 48–53.
- Походня І.К., Явдошин І.Р., Пальцевич А.П. та ін. (2004) *Металургія дугового зварювання. Взаємодія металу з газами*. Київ, Наукова думка.
- ISO 3690:2018 *Welding and allied processes – Determination of hydrogen content in arc weld metal*.

References

- Morrison, W.B. (2000) *Past and future development of HSLA steels. HSLA steels*. Beijing The Metallurgical Industry Press.
- Komizo, Yu-ichi. (2006) Progress in structural steels for bridge and pipeline. *Transact. of JWRI*, **1**, 1–7.
- Poznyakov, V.D. (2023) *Welding technologies for repair of metal structures*. Kyiv, PWI [in Ukrainian].
- Tianli, Zhang, Zhuoxin, Li, Frank, Young et. al. (2014) Global progress on welding consumables for HSLA steel. *ISIJ Intern.*, **8**, 1472–1484.
- Poznyakov, V.D. (2017) Welding technologies for production and repair of metal structures from high-strength steels. *Visnyk NANU*, **1**, 64–72 [in Ukrainian].
- Golovko, V.V., Potapov, N.N. (2010) Peculiarities of agglomerated (ceramic) fluxes in welding. *Svarochn. Proizvodstvo*, **6**, 29–34 [in Russian].
- Pokhodnya, I.K. (2003) Welding consumables: State-of-the-art and tendencies of development. *Ibid.*, **6**, 26–40 [in Russian].
- Bublik, O.V. (2009) Advantages and disadvantages of agglomerated (ceramic) fluxes in comparison with the fused fluxes of identical purpose. *Ibid.*, **2**, 27–30 [in Russian].
- Golovko, V.V. (2012) Agglomerated fluxes in local welding production (Review). *The Paton Welding J.*, **2**, 33-35.
- Goncharov, I.O., Holovko, V.V., Paltsevych, A.P. et al (2023) Technologies for producing low-hydrogen fused fluxes. *The Paton Welding J.*, **7**, 37-42.
- Pokhodnya, I.K., Yavdoshchyn, I.R., Paltsevych, A.P. et al. (2004) *Metallurgy of arc welding. Interaction of metals with gases*. Kyiv, Naukova Dumka [in Ukrainian].
- ISO 3690:2018 *Welding and allied processes – Determination of hydrogen content in arc weld metal*.

IMPROVEMENT OF THE TECHNOLOGY OF MANUFACTURING LOW-HYDROGEN AGGLOMERATED FLUXES USING FUSED MATERIALS

I.O. Goncharov, V.V. Holovko, A.P. Paltsevych, A.M. Duchenko

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine, 11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine.

E-mail: goncharovia@ukr.net

Gas chromatography method was used to study thermal desorption of hydrogen from mineral raw materials, used in manufacture of agglomerated welding fluxes. The good prospects for application of fused materials in the charge composition in agglomerated flux manufacture were established. Increase of fused material content in the composition of agglomerated flux charge leads to lowering of the flux susceptibility to sorption of environmental moisture. At increase of the content of fused material in the agglomerated flux charge from 15 up to 40% the diffusible hydrogen content in the deposited metal decreases from 3.5 to 2.6 cm³/100 g in submerged-arc welding with these fluxes. 12 Ref., 2 Tabl., 3 Fig.

Keywords: hydrogen, automatic arc welding with agglomerated fluxes, low-alloy steels

Надійшла до редакції 19.06.2023

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України

Товариство зварників України

Міжнародна Асоціація «Зварювання»

НАУКОВО-ТЕХНІЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ

СУЧАСНІ НАПРЯМИ РОЗВИТКУ АДИТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Конференція присвячена 105-й річниці від дня народження академіка Бориса Патона

м. Київ, Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона, 27 листопада 2023 р.

Тематика конференції

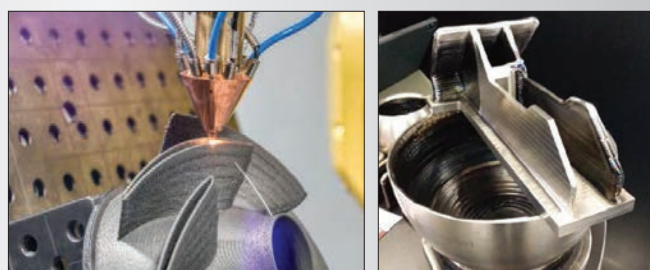
- ♦ адитивні технології, що базуються на зварювальних, металургійних та гібридних процесах;
- ♦ електронно-променеві технології в галузі адитивних технологій;
- ♦ 3D друк;
- ♦ селективне лазерне плавлення;
- ♦ плазмово-порошкове наплавлення;
- ♦ математичне моделювання фізичних процесів в адитивних технологіях;
- ♦ матеріали для адитивних технологій;
- ♦ адитивні технології при виготовленні деталей із пластмас та виробів медичного призначення;
- ♦ матеріалознавство в галузі адитивних технологій;
- ♦ неруйнівний контроль в галузі адитивних технологій.

Робочі мови: українська, англійська.

Адреса для листування

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, вул. Казимира Малевича, 11, м. Київ, 03150, тел./факс: (38044) 205-23-90.

E-mail: journal@paton.kiev.ua, www.pwi-scientists.com/ukr/at2023



Виставка

Під час роботи конференції в корпусі № 4 ІЕЗ ім. Є.О. Патона буде проведена виставка «Зварювання та споріднені технології».

Час роботи виставки:

27 листопада з 10:00 до 16:00.

Умови участі у виставці оговорюються окремо.

Контрольні дати

Подання заявок та тез доповідей: до 07.11.2023

Подання заявок без доповіді: до 21.11.2023

Розсилка програми: до 22.11.2023

Оплата організаційного внеску: до 27.11.2023