



ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕЙ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА*

В. Н. ШЛЕПАКОВ, д-р техн. наук, **А. С. КОТЕЛЬЧУК**, канд. техн. наук
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Показано, что образование расплавов еще на стадии нагрева порошкового сердечника до плавления оболочки проволоки и выделение газообразных продуктов (H_2O , CO_2 , SiF_4) определяют защитные функции электродного материала и существенно влияют на ход реакций взаимодействия металла с газами на стадиях капли и ванны. Температурные интервалы термохимических реакций, сопровождающих процесс нагрева, перекрываются, а их тепловые эффекты накладываются друг на друга, стимулируя развитие одних процессов и тормозя другие. Управление этими реакциями путем изменения состава смеси позволяет регулировать скорость плавления сердечника, достигая благоприятных характеристик плавления порошковой проволоки и переноса электродного металла в сварочную ванну.

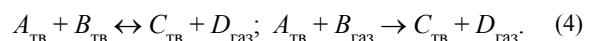
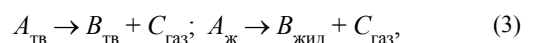
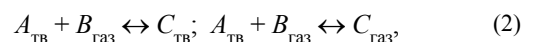
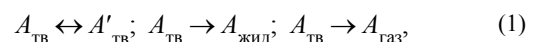
Ключевые слова: электродуговая сварка, порошковая проволока, композиция сердечника, термохимические процессы, термический анализ, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия

Оболочка порошковой проволоки или стержень электрода при сварке в основном нагревается за счет тепла, которое выделяется при прохождении сварочного тока, и тепла от активного пятна сварочной дуги. При этом на вылете (участке проволоки от контактного устройства или держателя до дуги) устанавливается близкое к квазистационарному температурное поле [1–3]. Расчеты, проведенные ранее в [3], показывают, что при сварке электродный стержень или оболочка порошковой проволоки могут нагреваться на вылете до температуры свыше $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Порошковый композит сердечника проволоки или покрытия электрода при высокой скорости плавления в основном нагревается за счет теплопередачи от дуги и в меньшей степени от стержня или оболочки. Поскольку теплопроводность порошкового композита в десятки раз меньше теплопроводности металла, то при высоких скоростях плавления тепло, переданное торцу электродной проволоки от дуги, распространяется на значительно меньшую длину [3]. Это позволяет моделировать сердечник порошковой проволоки или покрытие электрода в виде цилиндра (сплошного или полого) бесконечной длины, который нагревается с поверхности (наружной или внутренней) и торца, и проводить расчетные оценки [1, 3]. Однако приме-

нение на практике расчетов для оценки степени развития реакций в порошковом композите затруднено необходимостью нахождения зависимостей и коэффициентов, которые сами определяются степенью развития реакций. Поэтому вполне оправданным подходом является использование физического моделирования для экспериментальной оценки развития процессов испарения, диссоциации, термической деструкции и окисления компонентов сердечника порошковой проволоки или покрытия электрода, которые сопровождают нагрев и плавление порошковых композитов при сварке [4–6].

Для изучения указанных процессов успешно применяют методы и технику термического анализа порошковых материалов и композитов: дифференциальный термический, термогравиметрический (ТГ), дифференциальный термогравиметрический анализы и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) [1, 2, 5, 6]. Указанные методы термического анализа дополняют масс-спектральным анализом газовой фазы, формируемой при нагреве и плавлении исследуемых веществ.

Методика исследований. Комплексный термический анализ для твердой, жидкой и газообразной фаз позволяет изучать реакции следующих типов (штрих означает аллотропный переход):



Уравнения (1)–(4) хорошо подходят для описания процессов испарения, окисления, разложе-

*По материалам доклада, представленного на VI Международной конференции по сварочным материалам стран СНГ «Сварочные материалы. Разработка. Технология. Производство. Качество. Конкурентоспособность». — Краснодар, 2011. — С. 91–97.



Рис. 1. Термоанализатор TGA/DSC Q600 STD (справа), совмещенный с масс-спектрометром VG ProLab (слева), для мониторинга и анализа состава газовой фазы его нагревательной камеры

ния, восстановления и других фазовых переходов, характерных для сварочных процессов [1, 2]. Исследования таких процессов проводили с использованием совмещенного термоанализатора TGA/DSC Q600 STD (фирмы «TA Instruments», США) и масс-спектрометра VG ProLab (фирмы «Thermo Scientific Fisher», Великобритания) (рис. 1). Термоанализатор TGA/DSC Q600 STD представляет собой аналитический прибор, который позволяет одновременно проводить исследования методами ДСК и ТГ. При этом измеряют изменение теплового потока и массы, которые сопровождают фазовые переходы и реакции в исследуемых материалах. Полученные данные позволяют отличить эндотермические и экзотермические процессы, которые не приводят к изменению массы (например, плавление и кристаллизацию), от процессов взаимодействия с газовой фазой, вызывающих изменение массы образца (например, разложение или окисление). Одновременное проведение калориметрического и ТГ анализов одного и того же образца позволяет снизить экспериментальную погрешность и погрешность отбора проб.

Технические характеристики термоанализатора TGA/DSC Q600 STD, а также используемых тиглей, весов, нагревательной камеры и газов для продувки приведены ниже [7]:

Термопары.....	платина-платина + 13 % родий, тип R
Температурный интервал исследований, °С	5...1500
Скорость нагрева, °С/мин	до 100 (до 1000°С) до 25 (до 1500 °С)
Типы тиглей	платиновые, керамические (Al ₂ O ₃)
Емкость тиглей.....	платиновые: 40 и 110 мкл из оксида алюминия: 40 и 90 мкл
Точность измерений теплового потока (ДСК) для чистых металлов, %	≤ ± 2
Повторяемость измерений теплового потока (ДСК), для чистых металлов, %	≤ ± 2
Точность измерений температуры для чистых металлов, °С	±1
Повторяемость измерений температуры для чистых металлов, °С	±0,5

Чувствительность по разнице температур (DTA), °С	0,001 (200...1300)
Чувствительность при определении массы, мкг	0,1
Точность измерения массы, %	±1
Газы первичной продувки	He, N ₂ , воздух, Ar
Расход газа для первичной продувки, мл/мин	20...1000
Газы вторичной продувки	O ₂ , воздух, CO, CO ₂ , N ₂ , He, Ar
Расход газа для вторичной продувки, мл/мин	10...100

Система вторичной продувки разработана таким образом, чтобы обеспечить низкую концентрацию газа-реагента, подаваемого в камеру с образцом. Расход газов задается управляющим компьютером и регулируется расходомером, который осуществляет также переключение газов [7].

Экспериментальные исследования с применением термоанализатора строятся по одной общей схеме, включающей выбор режима и сигналов для регистрации; установку скоростей потоков газов для первичной и вторичной продувки; задание температурных условий эксперимента; выбор и установку пустых тиглей на плечах микровесов; тарирование сигнала массы; взвешивание необходимого количества образца; закрытие нагревательной камеры; запуск эксперимента; удаление остатков образца после завершения эксперимента; обработку и анализ полученных данных. Большинство операций осуществляется с помощью программы управления внешнего управляющего компьютера. Для достижения необходимой точности предварительно проводится калибровка прибора по сигналам массы, температуры, теплового потока и разности температур образца и эталона.

Мониторинг состава газовой фазы нагревательной камеры термоанализатора осуществляли с помощью квадрупольного масс-спектрометра VG ProLab, система которого спроектирована для анализа газов при давлении, близком к атмосферному (от 100 до 1500 мбар) и малом расходе (до 20 мл/мин) [8]. Отбор проб газа осуществляли с помощью кварцевой капиллярной линии с подогревом. Периодичность анализа проб составляет до 1 мс, при этом регистрируются ионы с массой до 300 а. е. м. В



масс-спектрометре используется стойкий к загрязнениям закрытый ионный источник, чувствительность которого не хуже $5 \cdot 10^{-5}$ А/торр (для детектора Фарадея по азоту). Предел выявления при использовании детектора Фарадея не ниже 10^{-5} , а при канальном электронном умножителе — не ниже 10^{-6} [8]. Пакет программного обеспечения для управления масс-спектрометром и обработки его данных содержит библиотеку спектров для качественного анализа состава газовой смеси неизвестного состава.

Изучение термохимических процессов при нагреве и плавлении смесей на примере композиций сердечников порошковых проволок. Объектами для данного исследования послужили порошковые композиты, состав которых соответствовал двум типам самозащитных порошковых проволок: с сердечником фторидно-оксидного типа (система $MgO-BaF_2-LiF$) и карбонатно-флюоритного типа ($CaCO_3-CaF_2-Li_2O \cdot TiO_2-CaO \cdot SiO_2$) с раскислительной и легирующей системой на основе $Al-Mn-Ni-Zr$. Свойства таких композитов изучали на образцах массой $20,0 \pm 0,2$ мг в тиглях из оксида алюминия при динамическом нагреве до $1500^\circ C$ в потоке воздуха с расходом 100 мл/мин.

На рис. 2, а приведены типичные результаты ТГ анализа шихты порошковой проволоки карбонатно-флюоритного типа, содержащей карбонаты кальция, магния и натрия, а также гексафторсиликат натрия, на кривой изменения массы

образца можно отметить характерные интервалы удаления абсорбированной влаги примерно до $150^\circ C$, термическое разложение гексафторсилката натрия с выделением SiF_4 в температурном интервале $380...450^\circ C$, и карбонатов ($700...1450^\circ C$) с выделением CO_2 . Выделение указанных газов подтверждается масс-спектральным мониторингом состава газовой фазы нагревательной камеры. При температуре выше $450^\circ C$ на процессы термической деструкции с выделением газообразных продуктов накладывается прирост массы образца за счет развития окисления железного порошка, ферросплавов и легирующих компонентов. После достижения значения температуры $700^\circ C$ увеличение массы образца сменяется его уменьшением, а в масс-спектре усиливается интенсивность тока ионов углекислого газа, что свидетельствует об интенсификации термической диссоциации карбонатов.

На рис. 2, б показаны результаты анализа того же образца шихты методом ДСК и расчеты суммарных тепловых эффектов взаимно перекрывающихся реакций. Процесс нагрева смесей карбонатно-флюоритного типа сопровождается экзотермическими эффектами небольшой интенсивности в температурном интервале $600...800^\circ C$. Дальнейший нагрев сопровождается последовательным чередованием экзотермических и эндотермических эффектов, по которым можно судить об одновременном ходе процессов деструкции минеральных компонентов и окислении металлических составляющих. Применительно к самозащитным порошковым проволокам карбонатно-флюоритного типа экспериментальные исследования, результаты которых представлены в работе [9], позволили установить, что наиболее высокая эффективность газовой защиты обеспечивается при использовании композиций сердечника, для которого процессы выделения газов растянуты от $400^\circ C$ до температуры плавления стали. Другими словами, наиболее стойкая газовая защита формируется при сварке проволоками с сердечниками, генерирующими защитные газы на всех стадиях их нагрева и плавления.

На рис. 3, а приведены типичные результаты, полученные методом ТГ, анализа шихты порошковой проволоки оксидно-фторидного типа, содержащей лигатуры на основе алюминия (в частности, лигатуры $Al-Li$ и $Al-Mg$), а на рис. 3, б — результаты анализа этого же образца методом ДСК и подсчет суммарных тепловых эффектов реакций.

Процесс нагрева шихты порошковых проволок оксидно-фторидного типа характеризуется экзотермическими эффектами при температурах порядка 600 и $800^\circ C$ и значительно большей интенсивности в сравнении с шихтой проволоки карбонатно-флюоритного типа, которые сопровожда-

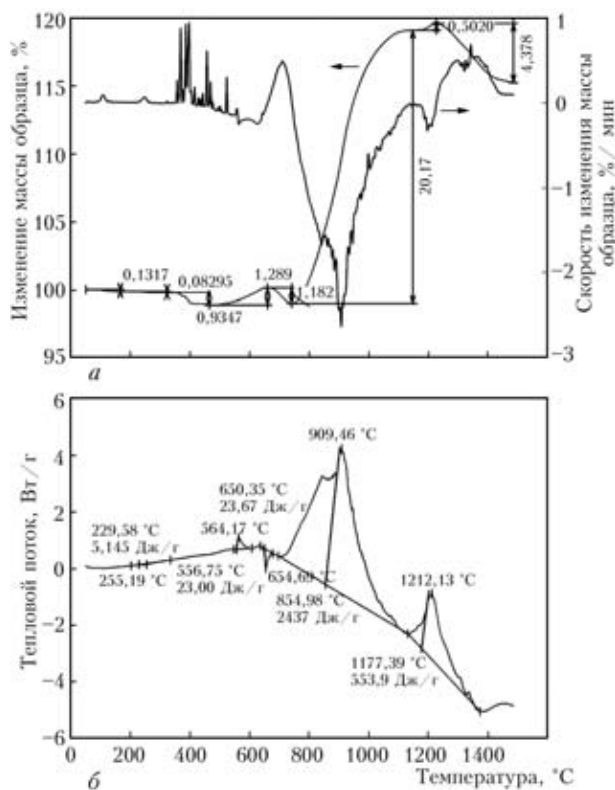


Рис. 2. Результаты анализа образца шихты порошковой проволоки карбонатно-флюоритного типа методом ТГ (а) и ДСК (б)

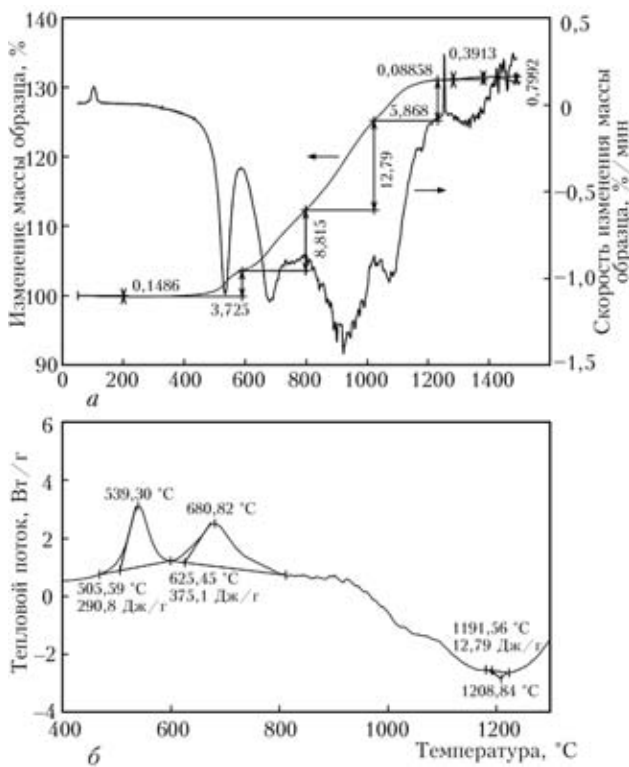


Рис. 3. Результаты анализа образца шихты порошковой проволоки оксидно-фторидного типа методом ТГ (а) и ДСК (б)

ются увеличением массы образца и снижением содержания кислорода в газовой фазе нагревательной камеры, что свидетельствует об интенсивных процессах окисления порошков алюминия и магния, железного порошка и ферросплавов. Шлаковый расплав образуется при температуре, близкой к 1200 °С, что отмечается заметным эндотермическим эффектом, достигающим максимума при этой температуре.

Обсуждение результатов и выводы. Исследования физико-химических свойств порошковых материалов и их смесей, моделирующих сердечник порошковой проволоки, проведенных методами комплексного термического анализа и масс-спектропии газовой фазы при динамическом нагреве от 30 до 1500 °С, позволяют устанавливать температурные интервалы, степень развития и затраты тепла для реакций термической деструкции с выделением газов, окисления компонентов, плавление смесей с образованием первичного расплава металлической и шлаковой

фаз. Образование расплавов еще на стадии нагрева порошкового сердечника до плавления оболочки проволоки и выделение газообразных продуктов (H_2O , CO_2 , SiF_4) определяют защитные функции электродного материала, существенно влияют на ход реакций взаимодействия металла с газами на стадиях капли и ванны. Температурные интервалы термохимических реакций (эндотермические процессы удаления влаги, деструкции, плавления и экзотермические окисления, комплексобразования), сопровождающих процесс нагрева, перекрываются, а их тепловые эффекты накладываются друг на друга, стимулируя развитие одних процессов и тормозя другие. Таким образом, управление этими реакциями путем изменения состава смеси позволяет регулировать скорость плавления сердечника, достигая благоприятных характеристик плавления порошковой проволоки и переноса электродного металла в сварочную ванну. Значения теплового потока при нагреве порошковых композитов позволяют оценивать затраты тепла на их нагрев и плавление с учетом взаимного влияния экзо- и эндотермических реакций, протекающих в исследуемом материале.

1. Походня И. К., Суптель А. М., Шлепаков В. Н. Сварка порошковой проволокой. — Киев: Наук. думка, 1972. — 223 с.
2. *Металлургия дуговой сварки: взаимодействие металла с газами* / И. К. Походня, И. Р. Явдошин, А. П. Пальцевич и др. / Под ред. И. К. Походни. — Киев: Наук. думка, 2004. — 448 с.
3. Ерохин А. А. Основы сварки плавлением. Физико-химические закономерности. — М.: Наука, 1973. — 448 с.
4. Killing R. Welding with self-shielded wires — the mechanism of shielding and droplet transfer // *Metal Constr.* — 1980. — 12, № 9. — P. 433–436.
5. Шлепаков В. Н. Кинетика процессов взаимодействия металла с газами при сварке порошковой проволокой. — Киев: Наук. думка, 1990. — С. 168–173.
6. Shlepakov V. N., Suprun S. A., Kotelchuk A. S. Kinetics of gas generation in flux-cored wire welding. — [1987]. — 15 p. (*Intern. Inst. of Welding: IJW Doc. XII-1046–87*).
7. Совмещенный ДСК-ТГА Q600. Руководство пользователя. — М.: Intertech Corporation, 2003. — 47 с.
8. ProLab Operation manual // Thermo Scientific, Ion Path. Issue 7, July 2008. — 88 p.
9. Shlepakov V. N., Suprun S. A., Kotelchuk A. S. Estimating of the characteristics of flux-cored wire welding under the wind flow effect // *Welding under extreme conditions. Proc. of Intern. conf. Helsinki, Sept., 4–5, 1989.* — Oxford, New York: Pergamon press, 1990. — P. 171–179.

It is shown that formation of melts already at the stage of heating of the powder core up to melting of flux-cored wire sheath and evolution of gaseous products (H_2O , CO_2 , SiF_4) determines the shielding functions of electrode material, and essentially influences development of reactions of metal interaction with gases at the stages of the drop and the pool. Temperature ranges of thermochemical reactions accompanying the heating process, overlap, and their thermal effects are superposed on each other, stimulating development of some processes and slowing down other processes. Control of these reactions by variation of mixture composition allows regulation of the core melting rate, thus achieving favourable characteristics of flux-cored wire melting and electrode metal transfer into the weld pool.

Поступила в редакцию 05.08.2011