



## ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НИЗКОВОДОРОДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА СОДЕРЖАНИЕ ВОДОРОДА В НАПЛАВЛЕННОМ МЕТАЛЛЕ

А. Е. МАРЧЕНКО, Н. В. СКОРИНА

ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Отделу ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины «Физико-химические процессы в сварочной дуге», которым руководит академик НАН Украины, д-р техн. наук, профессор И. К. Походня, в 2012 г., исполнилось 50 лет. Наряду с работами в области металлургии дуговой сварки и разработкой сварочных материалов, значительный объем исследований, выполненных сотрудниками отдела в течение этого периода, касается совершенствования технологии механизированного производства сварочных электродов. Они дали возможность выяснить природу явлений, лежащих в основе технологических процессов изготовления этого вида массовой продукции, а также улучшить металлургические, технологические, эксплуатационные характеристики электродов и повысить их качество. Ниже изложены результаты исследований влияния таких технологических факторов изготовления низководородных электродов, как состав и доза жидкого стекла в обмазочной массе, его взаимодействия с мрамором в электродном покрытии, а также органических гидроколлоидов (карбоксиметилцеллюлозы и альгинатов) на дегидратацию электродного покрытия и содержание водорода в наплавленном металле. Установлено, что щелочные гидросиликаты, остающиеся в электродном покрытии после обезвоживания его жидкостекольной связки в ходе термообработки электродов, являются потенциальным источником водорода в наплавленном металле. Между водоудерживающей способностью натриево-калиевых гидросиликатов, зависящей от величины модуля и соотношения  $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$ , потенциальным содержанием водорода в покрытии и содержанием водорода в наплавленном металле имеется прямая взаимосвязь. Однако при оценке степени «усвоения» потенциального водорода наплавленным металлом следует учитывать возможное влияние содержащихся в гидросиликате ионов калия и натрия на выведение фтора из реакции образования фтористого водорода и на кинетические условия сорбции и десорбции водорода каплей электродного металла. Порошок мрамора, содержащийся в электродном покрытии, и жидкое стекло, являющееся связкой покрытия, гетерофазно взаимодействуют друг с другом. Поступающие при этом в жидкостекольную связку ионы кальция понижают водоудерживающую способность щелочных гидросиликатов. Продукты взаимодействия на поверхности мраморных частиц задерживают их термическую диссоциацию до более высоких температур в сравнении с температурой диссоциации чистого кальцита. И то и другое способствует снижению содержания водорода в наплавленном металле. Органические гидроколлоиды, такие как натриевые модификации карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и альгинаты натрия или калия, сорбируются поверхностью частиц мрамора, блокируя доступ к ней жидкого стекла, и подавляют гетерофазный переход в него ионов кальция. Это благоприятно влияет на технологические свойства обмазочных масс, но одновременно повышает водоудерживающую способность щелочных гидросиликатов в электродном покрытии и содержание водорода в наплавленном металле. Из кальцийсодержащих модификаций КМЦ и альгинатов ионы кальция способны переходить в жидкостекольную связку так же, как из поверхности частиц кальцита. Поэтому их следует рассматривать как технологические добавки, которые не только повышают пластичность обмазочных масс, но и понижают потенциальное содержание водорода в покрытии и содержание водорода в наплавленном металле. Библиогр. 15, табл. 6, рис. 7.

*Ключевые слова:* ручная дуговая сварка, сварочные электроды, электродное покрытие, жидкое стекло, водород в наплавленном металле, холодные трещины, технологические причины снижения водорода

Факторы, влияющие на содержание водорода в наплавленном металле, условно делят на металлургические и технологические. Металлургические — определяют термодинамические и кинетические условия процесса растворения водорода в расплавленном металле (парциальное давление водорода в атмосфере дуги, его растворимость в металле и шлаке, температура и величина удельной поверхности, разграничивающей расплавленный металл и водородосодержащую газовую или шлаковую фазы, продолжительность взаимодействия расплава с окружающей средой и др.). Технологические — характеризуют интенсивность

источников водорода, поступающего в зону сварки и наплавленный металл. Включают потенциальное содержание водорода в покрытии, дифференцированное по силе связи с материалами покрытия, в том числе в виде:

конституционной влаги минеральных составляющих;

остаточной влаги щелочносиликатной связки; остатков органоколлоидных пластифицирующих добавок;

влаги, абсорбированной покрытием из воздуха в процессе хранения электродов;

атмосферной влаги, проникающей в зону дуги из воздуха.



В принципе, они дополняют друг друга и при оценке результатов наводороживания наплавленного металла должны рассматриваться совместно. Влияние технологических факторов становится весьма существенным, когда речь идет об электродах, способных обеспечить содержание водорода ниже 5 мл/100 г наплавленного металла, определенное ртутным или хроматографическим методом.

Основной источник водорода — сухой остаток связующего, состоящий из щелочных гидросиликатов разной степени обезвоживания. Он и в определенной мере материалы наполнителя (органические, рудоминеральные составляющие с конституционной влагой, ферросплавы) выполняют эту функцию если водород, изначально находящийся в их составе, не выводится из них при температуре 400 °С, используемой для прокаливания низководородных электродов.

Водоудерживающая способность щелочных гидросиликатов зависит от химического состава. По отношению к органическим ингредиентам они выступают как антипирены. Рудоминеральные составляющие могут замедлять или ускорять дегидратацию щелочных гидросиликатов в зависимости от их вещественного, зернового состава и от того, насколько температурный диапазон их дегидратации облегчает протекание реакции поликонденсации кремнекислородных анионов щелочных гидросиликатов в покрытии.

**Водоудерживающая способность щелочных гидросиликатов и содержание водорода в наплавленном металле.** Содержащаяся в жидких стеклах свободная влага (собственно растворитель силиката) испаряется при выдержке на воздухе (комнатная температура), а связанная со щелочным гидросиликатом — сохраняется в затвердевшем остатке. Часть ее в виде молекул воды координируется в гидратной оболочке щелочных катионов, другая — в виде гидроксильных групп входит в структуру кремнекислородных анионов (ККА). По мере повышения температуры оба вида влаги выводятся из щелочного гидросиликата,

**Таблица 1. Термокинетические характеристики дегидратации натриевых, калиевых и натриево-калиевых гидросиликатов**

Вид гидросиликата	Показатели дегидратации	
	$T_s$ , °С	$E$ , кДж/моль
$Na_2O \cdot 3,0SiO_2$	115	3,1
$Ka_2O \cdot 3,2SiO_2$	140	10,0
$0,7Na_2O \cdot 0,3K_2O \cdot 2,7SiO_2$	125	4,4
$0,7Na_2O \cdot 0,3K_2O \cdot 2,9SiO_2$	95	1,5
$0,7Na_2O \cdot 0,3K_2O \cdot 3,0SiO_2$	120	2,5

Примечание.  $T_s$  и  $E$  — температура максимальной скорости и энергия активации процесса дегидратации.

первый легче, чем второй. Поэтому при температуре выше 400 °С (вплоть до расплавления), в нем остается преимущественно гидроксильная влага ККА.

Выведение влаги из структуры ККА происходит по реакции поликонденсации, а влага считается не только ее продуктом, но и катализатором. В кинетическом плане реакция проходит легче, а процесс дегидратации осуществляется полнее, если выделяющаяся влага не сразу выводится из материала, а какое-то время контактирует с конденсирующимися анионами, участвуя в их перегруппировках. Она идет тем труднее, чем больше полимеризован анион. Поэтому в высокополимеризованных ККА, например, калиевых, рубидиевых и цезиевых силикатах, несмотря на более высокую их проницаемость для выводимого в ходе обезвоживания водяного пара, остается, тем не менее, больше влаги, нежели в литиевых и натриевых гидросиликатах, подвергнутых такой же термообработке. Это подтверждается сравнением энергий активации дегидратации калиевых и натриевых гидросиликатов (табл. 1), найденных нами путем обработки результатов термогравиметрического анализа по методу, изложенному в [1]. Соответственно оказывается большей остаточная влажность покрытия, изготовленного с применением таких стекол, а также более высоким содержание диффузионного водорода в наплавленном металле  $[H]_{диф.н.м}$  (табл. 2).

В известной мере увеличению содержания  $[H]_{диф.н.м}$  должны способствовать потери фтора при плавлении покрытия, вызванные образованием фторидов щелочных металлов, вероятность которого возрастает при переходе от литиевого стекла к цезиевому.

Влияние модуля  $M$  на водоудерживающую способность и остаточную влажность натриево-калиевых гидросиликатов тоже объясняется наличием двух видов содержащейся в них влаги. Доля влаги, связанной со щелочными катионами,

**Таблица 2. Влияние вида жидкого стекла на влажность покрытия и содержание водорода в наплавленном металле (глицериновый метод)**

Вид жидкого стекла	$C_M$ , моль/100 г	$W_T$ , мас. %	Массовая доля в наплавленном металле, %		$[H]_{диф}$ , мл/100 г наплавленного металла
			Mn	Si	
$Li_2O \cdot 3,5SiO_2$	0,030	0,10	1,45	0,60	3,9
$Na_2O \cdot 3,0SiO_2$	0,030	0,10	1,40	0,50	5,1
$K_2O \cdot 3,0SiO_2$	0,030	0,30	1,40	0,40	6,1
$Cs_2O \cdot 3,1SiO_2$	0,015	0,30	1,10	0,30	8,3

Примечание.  $C_M$  — молярная доля силиката в покрытии;  $W_T$  — остаточная влажность покрытия;  $[H]_{диф}$  — среднее значение результатов трех параллельных измерений.



уменьшается по мере увеличения модуля, а в структуре ККА растет. Результирующий эффект описывается экстремальной кривой, минимум которой приходится на модуль, примерно равный 3,0 ед. [2]. Ему соответствуют и минимальные значения термодинамических характеристик дегидратации (см. табл. 1). Содержание  $[H]_{\text{диф.н.м}}$  должно зависеть еще и от доли сухого остатка жидкого стекла в покрытии, которое обычно уменьшается по мере увеличения модуля. Комбинированные гидросиликаты  $0,7Na_2O \cdot 0,3K_2O \cdot MSiO_2$  обладают меньшей водоудерживающей способностью, нежели чистые натриевые или калиевые аналоги, поскольку реакция их поликонденсации происходит легче и полнее, нежели чистых компонент, из которых они состоят [2].

Мы объяснили это повышением в комбинированных гидросиликатах вероятности встреч разных структурных форм ККА, находящихся в поле действия катионов натрия и калия, в результате поликонденсации которых высвобождается связанная вода.

Наполнитель разобщает фрагменты связывающего в покрытии электродов, которые участвуют в реакции поликонденсации, и, как правило, затрудняет выведение влаги из покрытия при прокаливании электродов. В структуре многих наполнителей электродных обмазочных масс присутствует влага, значительная часть которой сохраняется при температуре прокаливании низководородных электродов. Тем не менее, при благоприятных сочетаниях интервалов обезвоживания, выделение этой влаги в какой-то мере может облегчить протекание реакции поликонденсации щелочных гидросиликатов [2]. Конституционная влага таких алюмосиликатов, как слюда-муско-

вит, каолин и тальк, остается в их структуре после прокаливании электродов и способствует повышению содержания  $[H]_{\text{диф.н.м}}$ . Исключением является синтетическая слюда, в структуре которой гидроксильные ионы в ходе ее пирогенного синтеза замещаются фтором [3].

С учетом оложенного можно уточнить представления о влиянии состава и дозы жидкого стекла на содержание водорода в металле, наплавленном низководородными электродами, используя результаты исследований, полученные в [4].

Опытные электроды, близкие по составу покрытия к электродам УОНИ-13/55, изготавливали с использованием натриево-калиевых ( $M = 2,7 \dots 3,4$  ед.) и калиево-натриевых ( $M = 2,7 \dots 3,1$  ед.) жидких стекол с разной плотностью (табл. 3). Электроды, изготовленные на натриево-калиевом жидком стекле и обозначенные индексами С и D, прокаливали при  $400^\circ\text{C}$  в течение 30, 60 и 120 мин, что давало возможность оценить кинетику дегидратации покрытия. Электроды серий А и В, изготовленные на калиево-натриевом жидком стекле, прокаливали при той же температуре в течение 30 и 120 мин.  $W_T$  оценивали, нагревая навеску в токе кислорода при  $1100^\circ\text{C}$  (метод МИС), а  $[H]_{\text{диф.н.м}}$  — глицериновым методом [4].

Массовая доля  $W_T$  изменялась от 0,07 до 0,5 %, а содержание  $[H]_{\text{диф.н.м}}$  — пропорционально влажности покрытия, в пределах от 2,6 до 12 мл/100 г наплавленного металла. Взаимосвязь между  $[H]_{\text{диф.н.м}}$  и  $W_T$  можно описать линейными уравнениями регрессии, которые приведены в табл. 3, судя по которым прямые  $[H]_{\text{диф.н.м}} = f(W_T)$  различаются между собой наклоном к оси абсцисс и смещены друг относительно друга по вертикали. При одной и той же влажности покрытия (нап-

Таблица 3. Состав, характеристики и массовая доля жидкого стекла в покрытии опытных электродов

Серия электродов и массовая доля $Na_2O + K_2O$ в покрытии, %	Вид стекла	Модуль, ед.	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Массовая доля жидкого стекла, %	$[H]_{\text{диф.н.м}} = f(W_T)$
А 3,10...3,60	Калиево-натриевое	2,7	1,40	27	$[H]_{\text{диф.н.м}} = 1,08 + 18,60W_T$
		2,9			
		3,1			
В 3,30...3,80		2,9	1,36	30	$[H]_{\text{диф.н.м}} = 0,20 + 24,40W_T$
			1,40		
			1,44		
С 2,45...2,85	Натриево-калиевое	2,7	1,40	27	$[H]_{\text{диф.н.м}} = 1,05 + 17,85W_T$
		3,1			
		3,4			
D 2,85...3,40		2,9	1,36	30	$[H]_{\text{диф.н.м}} = 1,30 + 21,10W_T$
			1,40		
			1,44		
			1,48		



пример, 0,2 %) содержание водорода изменяется от 4,80 до 6,40 мл/100 г наплавленного металла, т. е. на 30 %. Когда речь идет о низких содержаниях водорода, такой разброс следует рассматривать, как весьма существенный.

Для выяснения его причин мы воспользовались изложенными ниже приемами. Будем полагать, что вся влага покрытия сосредоточена в остатке щелочного гидросиликата. С изменением состава и дозы жидкого стекла в покрытии электродов одновременно изменялась доля и степень гидратации силиката в покрытии прокаленных электродов, т. е. количество связанной с ним влаги. В физической химии влажность отсчитывают от сухого вещества и представляют в молярном исчислении как количество молей воды, приходящихся на моль обезвоженного силиката,  $\varpi$ . Количество молей силиката в покрытии находят как частное от деления массы сухого остатка на его молекулярную массу. Количество молей  $H_2O$  рассчитывают как частное от деления массы влаги, сохраняющейся в силикате, на молекулярную массу воды.

Недостающие в [4] данные (сухой остаток силиката и его молярное влагосодержание в зависимости от вида, модуля и плотности жидких стекол) рассчитали, пользуясь формулами, приведенными в [5], преобразовав их, руководствуясь правилом аддитивности, для комбинированных жидких стекол:

$$\frac{1}{\rho - \rho_0} = \frac{\varpi + \omega_0}{b}, \quad (1)$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотность жидкого стекла и растворителя (для воды равна единице);  $b$  и  $\omega_0$  — константы, аддитивно зависящие от состава щелочного силиката;  $b = 4,701 + 2,130M$ ;  $\omega_0 = 1,109 + 1,537M$  (натриево-калиевые стекла);  $b = 5,082 + 2,050M$ ;  $\omega_0 = 0,750 + 1,780M$  (калиево-натриевые стекла).

Вычисленное по формуле (1) значение  $\varpi$  в сумме с молекулярной массой силиката представляет собой массу жидкого стекла в покрытии, а доля в ней молекулярной массы силиката — сухой остаток жидкого стекла. Зная дозу жидкого стекла в обмазочной массе, вычисляли массовую долю силиката (сухого остатка) в покрытии. Она остается по мере обезвоживания покрытия в ходе прокаливания электродов без изменений в массовом и молярном исчислении. Уменьшается лишь  $W_T$ , определяемая в ходе экспериментов [4].

На рис. 1 приведена полученная в результате выполненных нами расчетов зависимость содержания  $[H]_{\text{диф.н.м}}$  от молярного влагосодержания гидросиликата покрытия электродов, прокаленных в течение выбранных промежутков времени

при 400 °С. Видно, что при такой интерпретации экспериментальные результаты достаточно четко стратифицируются на две группы. В каждой группе они аппроксимируются прямыми, выходящими из начала координат, которые различаются между собой только углом наклона к оси  $\varpi$ . Нижняя прямая относится к электродам серий А и С, у которых изменяли модуль стекол. Верхняя кривая 2 относится к электродам серий В и D с  $M = 2,9$  ед. и изменяющейся плотностью. При одной и той же величине  $\varpi$  электроды серий В и D дают большее содержание  $[H]_{\text{диф.н.м}}$ , чем электроды серий А. Это можно объяснить следующим образом.

Электроды, при использовании которых получается большее содержание  $[H]_{\text{диф.н.м}}$  имеют и большую долю щелочных оксидов в покрытии. Реакция образования фторидов щелочных металлов должна нейтрализовать часть активного фтора и, тем самым, ослабить его роль в понижении парциального давления водорода путем связывания его во фтористый водород.

Стабилизирующее действие калия и натрия на дуговой разряд может стать причиной расширения столба дуги (и доли поверхности той части капли, через которую происходит поглощение водорода из атмосферы дуги). Увеличение соотношения площадей поверхности, через одну из которых идет поглощение водорода из плазмы электрической дуги, а через другую, находящуюся за пределами активного пятна, одновременное вы-

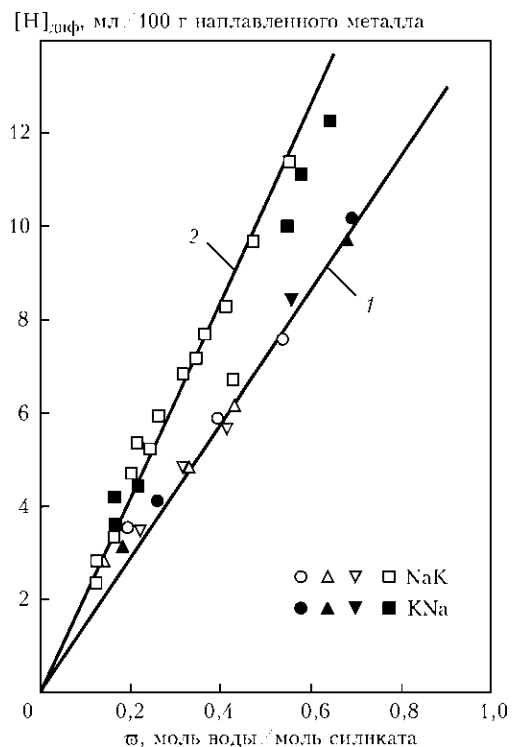


Рис. 1. Взаимосвязь содержания водорода в наплавленном металле и влагосодержания натриево-калиевых и калиево-натриевых гидросиликатов в покрытии опытных электродов: 1 —  $\rho = \text{const}$  (27 % стекла); 2 —  $M = \text{const}$  (30 % стекла)



деление водорода из расплавленного металла является важной кинетической характеристикой процесса установления конечной концентрации двухатомных газов в наплавленном металле [6]. Влияние этого фактора аналогично уменьшению концентрации фтора, связывающего водород в атмосфере дуги.

На рис. 2 приведены результаты оценки кинетики обезвоживания покрытия электродов серии С, изготовленных на натриево-калиевом жидком стекле с разной величиной модуля. Видно, что дегидратация электродных покрытий действительно идет очень медленно. Молярное влагосодержание покрытия понижается, приближаясь к равновесной для температуры 400 °С величине лишь после выдержки 2 ч электродов, изготовленных на жидком стекле с  $M = 3,3$  ед. (температурная кривая обезвоживания выходит на горизонтальный участок). Равновесное влагосодержание покрытий двух других исследованных вариантов этой серии электродов не достигается. Самое низкое влагосодержание (0,14 %) получено у покрытия, изготовленного на жидком стекле с модулем 3,1 ед. У покрытий, изготовленных на жидком стекле с модулем 2,7 и 3,3 ед., оно примерно в 1,5 раза больше и составляет 0,18 и 0,22 моль воды/моль силиката соответственно. Важно, что содержание водорода в металле, наплавленном этими же электродами, изменяется пропорционально влагосодержанию покрытия, составляя 3,3, 2,6 и 3,1 мл/100 г наплавленного металла, соответственно для модуля 2,7, 3,1 и 3,3 ед.

Другими словами, остаточная влажность натриево-калиевого гидросиликата изменяется в зависимости от величины модуля по экстремальному закону как в свободном состоянии, так и в составе электродного покрытия. Соответственно

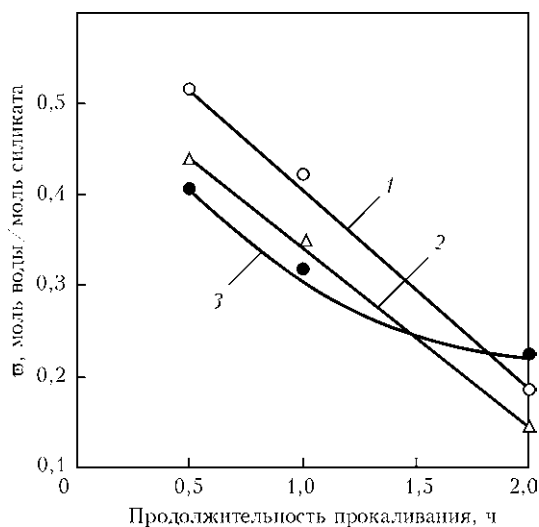


Рис. 2. Кинетика обезвоживания покрытия низководородных электродов при температуре 400 °С, изготовленных с использованием натриево-калиевого стекла с модулем 2,7 (1); 3,1 (2); 3,3 (3) ед.

экстремально изменяется и содержание  $[H]_{\text{диф.н.м}}$ , хотя и в этой серии опытов часть фтора выводилась щелочами из реакции образования фтористого водорода тем большая, чем меньше модуль жидкого стекла.

Для электродов серии А такой взаимосвязи содержания  $[H]_{\text{диф.н.м}}$  с конечной влажностью гидросиликата в покрытии не установлено.

Следовательно, при поиске путей понижения содержания  $[H]_{\text{диф.н.м}}$  наряду с остаточной влажностью покрытия следует принимать в расчет сопутствующие факторы, влияющие на парциальное давление водорода в атмосфере дуги.

**Влияние взаимодействия мрамора с жидким стеклом в покрытии на содержание водорода в наплавленном металле.** Изготовители низководородных электродов с самого начала освоения их промышленного производства прессовым методом столкнулись с неудовлетворительными технологическими свойствами электродных обмазочных масс и предположили, что это вызвано химическим взаимодействием мрамора с жидким стеклом по обменной реакции:



Справедливость такого предположения подвергалась сомнению [7], однако истинную причину явления в течение многих лет установить не удавалось.

Нами выяснено, что мрамор действительно взаимодействует с жидким стеклом, но по значительно более сложному механизму. Кальций из мрамора (так же, как и из других кальцийсодержащих минералов, трудно растворяющихся в воде) растворяется в жидком стекле и при этом способен вызывать его отверждение [8].

В физической химии механизм такого отверждения рассматривается с позиции гетерофазного взаимодействия, поскольку реакция идет между твердым веществом и водным раствором неорганического полимера. Продукты, ответственные за отверждение системы, могут возникнуть только после завершения медленного, т. е. достаточно продолжительного инкубационного периода, в течение которого концентрация кальция в жидком стекле достигнет пересыщения, достаточного для зарождения новых, аморфных по структуре гидросиликатных фаз [9].

Указанный период включает хемосорбционную [10] и ионно-обменную стадии. В качестве катионита выступают находящиеся в жидком стекле кремнекислородные анионы щелочных гидросиликатов, поглощающие ионы кальция в обмен на гидроксильные ионы [11]. Кальций, перешедший в раствор в течение индукционной стадии, образует с силикатными ионами промежуточные соединения, основанные на связках  $\equiv Si-O-Ca-O-Si \equiv$ . Они становятся зародышами

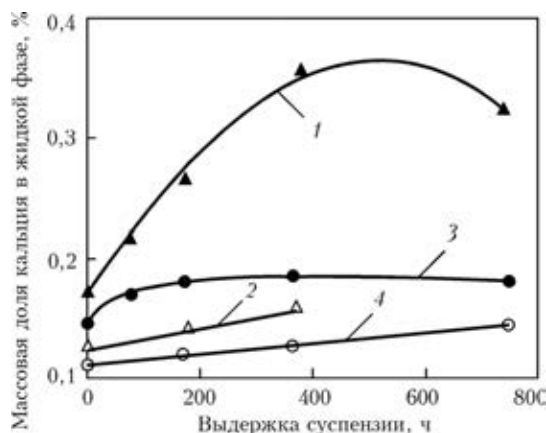


Рис. 3. Кинетика перехода кальция из порошка мрамора в жидкое стекло (массовая доля в суспензии — 25 %): 1, 3 — модуль 2,6 ед., вязкость 400 (1) и 50 мПа·с (3); 2, 4 — модуль 3,6 ед., вязкость 330 (2) и 50 мПа·с (4)

новой фазы. Гидроксильные ионы высвобождаются из щелочных гидросиликатов с образованием свободной влаги.

Активность природных карбонатов кальция в жидкостекольных композициях зависит от их структуры, сформировавшейся в течение длительных геологических периодов. Карьерный мел по отношению к жидкому стеклу является инертном. Мрамор активнее известняка, хотя его активность меньше, чем та, которая наблюдается у силикатов кальция, составляющих основу силикатных цементов. Еще активнее природный арагонит, обладающий более плотной гексагональной структурной ячейкой в отличие от кубической ячейки, характерной для структуры других указанных видов кальцитов. Арагонитовая структура возникает и при тонком измельчении мрамора [12]. Вместе с аморфизацией поверхности частиц и энергией, накопленной ими в процессе измельчения, она становится причиной повышенной химической активности свежих измельченных порошков мрамора. Естественное вылеживание на протяжении 7...10 сут частично их флегматизирует. Однако активность, которая напрямую связана с появлением арагонита, может быть подавлена лишь нагревом порошка до 400 °С.

Растворимость кальция в жидком стекле в момент пересыщения не зависит от природы минерала, из которого он поступает в жидкое стекло. В пересчете на массовую долю кальция для натриевых стекол она изменяется от 0,6 до 1,3 %, возрастая в этих пределах по мере понижения модуля от 3,3 до 2,6 ед. и повышения концентрации щелочного силиката в жидком стекле вплоть до 5...6 моль SiO<sub>2</sub>/л [9]. Природа минерала и дисперсность его частиц влияют лишь на скорость растворения кальция.

Анализируя вышеизложенное, можно предположить, что электродные композиции должны реагировать на течение инкубационного периода

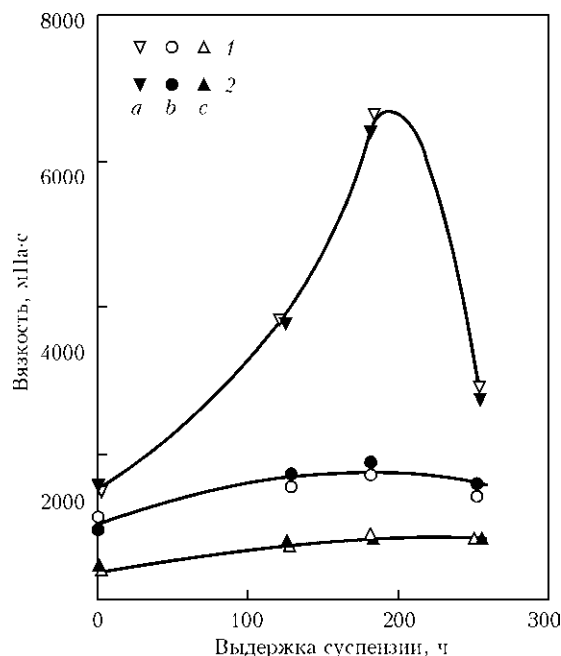


Рис. 4. Изменение вязкости суспензий мрамора в натриево-калиевом стекле с модулем 2,87 (1) и 3,11 ед. (2) во времени. Начальная вязкость жидкого стекла 1800 (а), 1000 (б) и 500 (с) мПа·с [13]

взаимодействия мрамора с жидким стеклом, в конце которого появляются новые фазы твердения, путем:

более интенсивного повышения сырой (пластической) прочности по сравнению с покрытиями, не имеющими в своем составе кальцийсодержащих минералов, и это, несомненно, должно сопровождаться ухудшением их пластичности;

дополнительного высвобождения влаги из структуры щелочных гидросиликатов и уменьшения потенциального содержания водорода в покрытии после термообработки электродов;

изменения структуры поверхности участвующих в реакции мраморных частиц, в результате чего могут измениться кинетические показатели их термической диссоциации в процессе нагрева и плавления электродов.

Твердение электродных обмазочных масс под влиянием перехода кальция в жидкое стекло мы наблюдали при проведении экспериментов [13]. Влияние последних двух факторов в регулировании содержания  $[H]_{диф.н.м}$  выявлена нами в ходе исследований, результаты которых изложены ниже.

Кальций из мрамора растворяется в натриево-калиевом жидком стекле несколько меньше, чем в натриевом. Например, предельная растворимость кальция в низкомодульном натриево-калиевом стекле составляет 0,20 и 0,55 мас. % при концентрации SiO<sub>2</sub> соответственно 5,85 и 6,35 моль/л. В высокомодульном стекле она еще ниже и не превышает 0,15 мас. % при концентрации SiO<sub>2</sub>, равной 5...6 моль/л. Как следует из

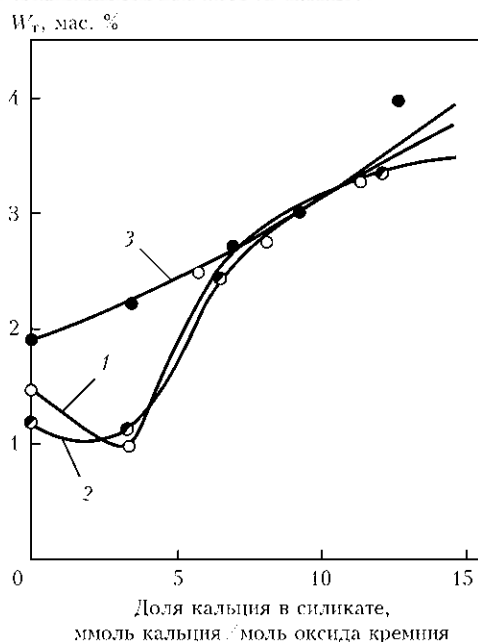


Рис. 5. Влияние ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на водоудерживающую способность натриево-калиевых гидросиликатов с модулем 2,80 (1); 3,05 (2); 3,30 (3) ед. [13]

рис. 3 она возрастает с увеличением вязкости и уменьшением модуля жидкого стекла. Переход кальция в течение инкубационного периода сопровождается повышением вязкости жидкого стекла. Эффект выражен тем в большей мере, чем выше его исходная вязкость (рис. 4).

Инкубационный период кончается в момент достижения максимальной концентрации кальция в растворе и вязкости жидкого стекла. Оба показателя уменьшаются с началом выделения новой фазы и больше не восстанавливаются, пока будет выделяться новая фаза.

Скорость растворения кальция возрастает, когда используется свежий измельченный мрамор. Так, при одинаковой продолжительности смешивания порошка мрамора с жидким стеклом переход кальция уменьшается с 0,25 мас. % (свежий измельченный мрамор) до 0,15 мас. % (тот же порошок, выдержанный на воздухе в течение 15 суток). Повышению перехода кальция способствует применение интенсивных режимов перемешивания порошка с жидким стеклом или повышение дисперсности мраморных частиц.

Влияние примеси кальция на водоудерживающую способность щелочных гидросиликатов исследовали дериватографическим методом [2].

Были приготовлены образцы натриево-калиевых гидросиликатов (модуль 2,80; 3,05 и 3,30 ед.) с содержанием кальция, не превышающим его предельную растворимость. Для этого в жидкие стекла вводили насыщенный водный раствор гидрата оксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в количестве от 0,05 до 0,20 мас. %, чтобы получить заранее назначенную молярную концентрацию кальция в растворе в пределах от 2,5 до 12 ммоль  $\text{Ca}$ /ммоль  $\text{SiO}_2$ .

Образцами для сравнения служили гидросиликаты, не содержащие кальция. Во время смешивания жидких стекол с раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  выделялась коллоидная взвесь, которая, вследствие синерезиса постепенно сжимаясь в объеме, отторгала растворитель. Медленным упариванием все образцы доводили до твердообразного состояния (с влажностью 20...35 мас. %). Затем у каждого из них методом термовесового анализа TGA находили долю влаги, остающейся после нагрева гидросиликата до 400 °С. Результаты опытов приведены на рис. 5.

Видно, что ионы кальция  $\text{Ca}^{2+}$  действительно влияют на водоудерживающую способность щелочных гидросиликатов. При модулях жидкого стекла 2,80 и 3,05 ед. небольшие добавки  $\text{Ca}^{2+}$  понижают остаточное влагосодержание гидросиликата (эффект, подобный полищелочному, наблюдающемуся у комбинированных натриево-калиевых силикатов, но действие  $\text{Ca}^{2+}$  проявляется при концентрациях на три порядка меньших, чем концентрации сопутствующего щелочного катиона). При концентрациях, превышающих оптимальные, кальций вызывает противоположный эффект и водоудерживающая способность гидросиликата возрастает. В реальных обмазочных массах концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ , по-видимому, могут быть и больше и меньше найденного оптимума. Отсюда — непредсказуемость вызываемого результата относительно достигаемых степеней дегидратации покрытия.

При модуле жидкого стекла 3,30 ед. растворенный кальций монотонно увеличивает водоудерживающую способность гидросиликата во всем диапазоне изученных его концентраций.

Важно отметить, что при молярных концентрациях, превышающих 7,5 ммоль  $\text{Ca}$ /ммоль  $\text{SiO}_2$ , величина модуля щелочного силиката перестает влиять на его водоудерживающую способность. Роль растворенного кальция в обеспечении остаточного влагосодержания щелочных гидросиликатов становится при этом определяющей.

Исследование масс-спектров водяного пара в газовой фазе над нагреваемыми образцами гидросиликатов показало, что интенсивная дегидратация гидросиликатов под влиянием кальция постепенно смещается в область все более высоких температур, подтверждая, что в гидросиликате, прокаленном при 400 °С, остается все большее количество связанной влаги.

Так, при массовой доле кальция в жидком стекле, %: 0; 0,11; 0,22; 0,43 содержание  $[\text{H}]_{\text{диф}}$ , мл/100 г наплавленного металла: 4,6; 3,7; 3,0; 3,6 соответственно. Здесь и далее значение  $[\text{H}]_{\text{диф}}$  вычисляли как среднее значение трех параллельных измерений, выполненных хроматографическим методом кандидатом техн. наук А. П. Пальцевичем.



**Таблица 4.** Влияние дисперсности шихты на химический состав и содержание водорода в наплавленном металле

Массовая доля в шихте фракции -0063, %	Массовая доля в наплавленном металле, %		[H] <sub>диф.</sub> мл/100 г наплавленного металла
	Mn	Si	
0	0,51	0,14	3,3
20	0,71	0,30	3,4
40	0,65	0,37	3,1
60	0,54	0,29	2,8
80	0,47	0,24	2,5

Выше отмечалось, что переход кальция из порошка мрамора в жидкое стекло возрастает по мере увеличения его дисперсности. Данные, приведенные в табл. 4, подтверждают, что при этом уменьшается и содержание водорода в наплавленном металле.

В том, что уменьшение [H]<sub>диф.н.м</sub> связано именно с переходом кальция в жидкое стекло, убеждают следующие опыты и их результаты. В составе покрытия опытных электродов УОНИ-13/55 постепенно увеличивали до 0,12 мас. % содержание трилона Б (комплексона), представляющего собой динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, которая обычно используется для поглощения ионов кальция при умягчении воды. В отличие от ионно-обменных смол (ионитов) он способен вывести ионы кальция не только из воды, но и из растворов, содержащих сопутствующие ионы калия и натрия. Добавляя в обмазочную массу комплексон во время смешивания шихты с жидким стеклом, мы выводим кальций из раствора. При этом восстанавливается водоудерживающая способность чистого по кальцию щелочного гидросиликата в покрытии и увеличивается содержание [H]<sub>диф.н.м</sub>. При увеличении массовой доли комплексона, %: 0; 0,04; 0,08; 0,12 изменяется содержание [H]<sub>диф.</sub> мл/100 г наплавленного металла: 4,6; 5,8; 5,3; 6,7 соответственно.

Эффект, аналогичный тому, который получен с комплексонам, следует ожидать от применения оксалата калия [8]. При сравнении эффектов, обусловленных кальцием, самопроизвольно переходящим в раствор из мрамора, с одной стороны, и кальцием, преднамеренно вводимым в обмазку в виде титрованного раствора хлорида кальция CaCl<sub>2</sub>, с другой стороны выяснилось, что указанные источники кальция в жидком стекле в какой-то мере антагонистичны. При использовании крупнозернистой шихты, когда ожидаемое поступление кальция в раствор из мрамора минимально, присадка в обмазку раствора CaCl<sub>2</sub> оказывается достаточно эффективной с точки зрения понижения содержания [H]<sub>диф.н.м</sub>. Напротив, при использовании мелкозернистой шихты, когда

ожидаемое поступление кальция в раствор из мрамора максимально, присадка CaCl<sub>2</sub> в обмазку перестает быть эффективной.

По результатам этих опытов мы пришли к выводу, что мрамор следует рассматривать не только как источник кальция, которым можно регулировать водоудерживающую способность щелочного гидросиликата, но и как ингредиент покрытия, газообразующая способность которого, существенно понижающая парциальное давление водорода в атмосфере дуги, по неясной пока причине возрастает под влиянием гетерофазного взаимодействия его с жидким стеклом.

Об этом можно судить, сравнивая процесс термической диссоциации порошка мрамора в чистом виде и в композициях с жидким стеклом. Исследовали порошки мрамора Коелгинского месторождения, в том числе в смеси с натриево-калиевой силикатной глыбой в количестве 13 мас. % или с порошком плавикового шпата, взятого в молярном соотношении CaCO<sub>3</sub>:CaF<sub>2</sub> = 1:1. Крупность частиц ингредиентов не превышала 0,25 мкм.

Отдельно изучили доведенный до воздушно-сухого состояния образец смеси порошка мрамора с натриево-калиевым жидким стеклом (M = 2,7 ед. массовая доля в смеси 22 %, в расчете на сухой остаток — 8 %).

Общая картина термической диссоциации порошкообразного мрамора при пропорциональном нагреве хорошо согласуется с опубликованными данными других авторов. Его разложение начинается при температуре 650 °С, максимальная скорость реакции термической диссоциации приходится на 890 °С, процесс заканчивается при 940...950 °С. Потери массы образца очень близки к теоретическому содержанию углекислого газа CO<sub>2</sub> в мраморе и составляет 43,2 % (у чистого карбоната кальция CaCO<sub>3</sub> 44 %).

В смесях с флюоритом и с силикатной глыбой ход диссоциации мрамора почти не меняется. Выявленные весьма слабые отличия согласуются с литературными данными, в которых отмечается облегчающее влияние примесей в виде щелочных оксидов и фторидов на разложение кальцита. Об-

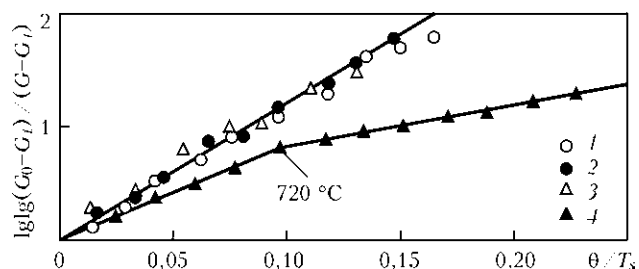


Рис. 6. Зависимость изменения массы образца от приведенной температуры в координатах уравнения Горовитца-Метгера [1]: 1 — мрамор; 2-4 — смесь мрамора с силикатной глыбой, с флюоритом, с жидким стеклом соответственно





наруженные термоэффекты за пиком декарбонизации вызваны реакцией упорядочения сформировавшегося метастабильного оксида.

Потери массы образцов, пересчитанные по методу [1] и графически представленные на рис. 6, показывают, что кажущаяся энергия активации процесса термической диссоциации мрамора для всех трех вариантов исследованных сухих смесей остается постоянной (экспериментальные точки ложатся на одну и ту же прямую). По-видимому, во всех этих случаях скорость диссоциации кальцита лимитируется не столько начальной ее стадией, в первую очередь зависящей от состояния поверхности его зерен, а последующими стадиями процесса, на которые изученные добавки не способны оказать влияние.

Жидкое стекло оказалось добавкой, которая существенно влияет на энергию активации процесса диссоциации мрамора. Речь идет не о пороговой стадии и не о характеристической температуре  $T_s$ , которые скрыты от прямого наблюдения эффектами, сопровождающими идущую в этот промежуток времени дегидратацию щелочного силиката, а об основной стадии, в ходе которой энергично высвобождается  $CO_2$ . Как следует из рис. 6, начиная с  $720^\circ C$  эта стадия становится доминирующей в своем влиянии на уменьшение массы образца, вызванное высвобождением  $CO_2$ , и протекает с большими энергетическими затруднениями, чем при отсутствии гидросиликата. Ниже этой температуры потери массы образца, по-видимому, определяются преимущественно обезвоживанием гидросиликатной связки и, если оценивать ее энергетику по наклону соответствующего участка прямой, то можно полагать, что протекает оно труднее, чем диссоциация карбоната в отсутствие пленки гидросиликата на поверхности его частиц

На рис. 6 приняты следующие обозначения:  $G_0$ ,  $G_t$  и  $G$  — начальная, конечная и текущая масса образца;  $\theta = T - T_s$ , где  $T$  и  $T_s$  — текущая температура и температура максимальной скорости реакции диссоциации.

**Таблица 5. Глубина обезвоживания покрытий низководородных электродов в процессе их прокаливании**

Температура прокаливания электродов, °C	Влажность покрытия $W_T$ , %		$\Delta W_T = W_T(A) - W_T(B)$ , %
	А	Б	
20	4,67	6,08	1,41
290	0,71	0,93	0,22
325	0,48	0,63	0,15
360	0,30	0,34	0,03
405	0,23	0,24	0,01

Примечание. Покрытие с индексом А — без содержания КМЦ, с индексом Б — содержание КМЦ 1,5 %.

Принимая во внимание, что емкая по энергозатратам дегидратация силикатной связки, обволакивающей зерна  $CaCO_3$ , продолжается и выше  $720^\circ C$ , ее угнетающее влияние на диссоциацию карбоната в условиях скоростного пропорционального нагрева может быть достаточно весомым (имеющиеся в литературе указания на положительную роль паров воды в осуществлении диссоциации кальцита относятся к продолжительным изотермическим вариантам нагрева [14]).

Другой возможной причиной угнетающего действия гидросиликатной пленки на термическую диссоциацию карбоната кальция могут быть последствия взаимодействия поверхности его частиц с жидким стеклом на стадии приготовления обмазочной массы. Судя по концентрации ионов кальция, выявленных химическими анализами в жидком стекле, и по результатам оценочных расчетов, в процесс растворения могло включиться до 10 элементарных поверхностных слоев зерен кальцита. В результате происходит своего рода их флегматизация, т. е. замедленное реагирование на начальную фазу нагрева.

Недавно опубликованные результаты исследований [15] в целом подтверждают наш вывод о том, что использование мелкодисперсного мрамора в покрытии низководородных электродов способствует понижению содержания  $[H]_{\text{диф.н.м}}$ . Эксперименты проводили с электродами, в составе покрытия которых мрамор с обычным зерновым составом (31 мас. %), постепенно замещался порошком мрамора, состоящим из наноразмерных частиц. В результате такой замены содержание  $[H]_{\text{диф.н.м}}$  понизилось с 3,8 до 2,45 мл/100 г наплавленного металла при 50%-ной замене и до 2,3 мл/100 г напвленного металла при полной замене обычного мрамора наноразмерным аналогом. Авторы работы объяснили этот феномен понижением парциального давления водорода в атмосфере дуги, вызванным более интенсивным выделением  $CO_2$  с поверхности наноразмерных частиц  $CaCO_3$ . Судя по химическому составу наплавленного металла, окислительный потенциал атмосферы дуги остался при этом без изменений. С нашей точки зрения, понижение содержания  $[H]_{\text{диф.н.м}}$  происходящее под влиянием мелкодисперсных порошков мрамора в покрытии (в том числе и наноразмерных модификаций), вызывается процессами их гетерофазного взаимодействия с жидким стеклом, которые приводят к уменьшению потенциального содержания водорода в покрытии и его парциального давления в атмосфере дуги.

**Роль органических гидроколлоидов в регулировании содержания водорода в наплавленном металле.** Традиционно такие органические гидроколлоиды, как карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и альгинаты, рассматривали только как технологичес-



кую добавку, эффективно пластифицирующую электродную обмазочную массу. После чего на стадии приготовления и нанесения обмазки на стержни ее «выжигают» из покрытия в ходе термообработки электродов. На примере натриевой Na-КМЦ можно видеть, что влажность покрытия, найденная по методу МИС, у электродов, изготовленных с использованием и без использования Na-КМЦ, после их прокаливания при температуре 400 °С действительно выравнивается по величине (табл. 5).

В то же время экспериментально установлено, что содержание водорода в металле, наплавленном электродами, изначально содержащими в покрытии Na-КМЦ, часто бывает большим, чем электродами, при изготовлении которых КМЦ не использовалась (табл. 6). При этом содержание  $[H]_{\text{диф.н.м}}$  изменяется в значительно меньшей мере, чем исходное содержание КМЦ в покрытии.

Можно предположить, что органические гидроколлоиды, обладающие несимметричной структурой молекул, способны сорбироваться поверхностью твердых частиц мрамора так же, как, например, соли жирных кислот в флотационных процессах, благодаря чему подавляют растворение кальция в жидком стекле.

Это подтверждается характером ИК-спектров порошков мрамора, контактировавших с жидким стеклом, после их предварительной обработки водными растворами, а также жидкостекольными дисперсиями Na-КМЦ. Концентрация Na-КМЦ в дисперсиях 2 %. Порошок мрамора просеивали через сито с размером ячейки 63 мкм. Массовое соотношение порошка и жидкости 1:5. Использовалось натрово-калиевое жидкое стекло с модулем 2,9 ед. и вязкостью 1000 мПа·с. Опыты проведены кандидатом физ.-мат. наук В. Г. Войткевич и инж. Е. Е. Федориной.

Химический и молекулярный состав КМЦ изменяли в широких пределах. Помимо Na-КМЦ с крайними значениями степени замещения СЗ (от 65 до 130) и степени полимеризации СП (от 350 до 1300) использовали также кальциевую КМЦ (Ca-КМЦ).

Порошок мрамора взаимодействовал с перечисленными препаратами в течение 30 мин при периодическом взбалтывании суспензии. Затем его отделяли декантацией от избыточной жидкой фазы, несколько раз промывали водой и после 5-часовой сушки при 105 °С изучали на ИК-спектрометре в режиме неполной компенсации [9].

Установлено, что адсорбционная картина, которая наблюдается на поверхности частиц мрамора, обработанного чистым жидким стеклом, совпадает с той, которая изложена в [9]. Na-КМЦ, независимо от СЗ и СП, присутствуя в жидком стекле, подавляет сорбцию жидкого стекла на поверхности кальцита. Отражения в ИК-спектрах, вызванные внеплоскостными деформационными колебаниями карбонат-

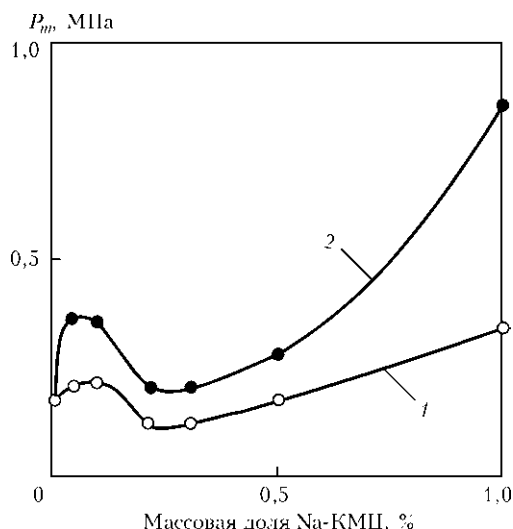


Рис. 7. Влияние Na-КМЦ с различным молекулярным составом на пластическую прочность электродной обмазочной массы УОНИ-13/55: 1 — КМЦ 68/350; 2 — КМЦ 68/920

ного аниона, под влиянием КМЦ возвращаются в нормальное состояние (880 см<sup>-1</sup>), а полоса кремнегеля при 1069 см<sup>-1</sup> полностью исчезает. Вместо нее, появляются полосы, характерные для адсорбированного геля КМЦ.

Так, наличие размытой полосы в области 1300...1100 см<sup>-1</sup>, наблюдавшейся после обработки порошка мрамора водным раствором Na-КМЦ и ее дисперсиями в жидком стекле, может быть обусловлено трансориентированными метильными группами сорбированной КМЦ, которые либо вытесняют ККА жидкого стекла с поверхности сорбента, либо предупреждают их сорбцию. Заблокированная таким образом поверхность кальцита, естественно, теряет способность поставлять ионы кальция в жидкое стекло. Наряду с этим ослабляется влияние жидкого стекла на структуру поверхности частиц карбоната кальция, от состояния которой зависит характер их диссоциации при нагреве.

Поскольку в сухой смеси гидроколлоиды находятся в порошкообразном виде, флегматизация поверхности мраморных частиц во время приготовления обмазочной массы происходит по не столь идеальному механизму. Прежде чем частицы гидроколлоида, поглощая влагу из жидкого стекла, приобретут способность блокировать поверхность мраморных зерен, определенная часть кальция успеет раствориться в жидком стекле и повлиять на содержание  $[H]_{\text{диф.н.м}}$ . Это, в частности, подтверждают результаты опытов с комплексоном.

О противостоянии щелочного силиката и Na-КМЦ в стремлении занять место в сорбированном слое на поверхности зерен кальцита можно судить по нелинейному изменению пластической прочности обмазки УОНИ-13/55 при постепенном увеличении содержания в ней порошкообразной КМЦ от 0 до 1 % (рис. 7).



**Таблица 6. Содержание водорода в металле, наплавленном электродами УОНИ-13/55 с органическими добавками в покрытии, в зависимости от продолжительности их прокаливания при температуре 400 °С**

Вид и марка добавки	Массовая доля добавки, %	Массовая доля стекла, %	[H] <sub>диф.</sub> , мл/100 г наплавленного металла, при длительности прокаливания, ч		
			0,5	1,0	2,0
Без добавки	—	24	7,1	6,3	5,2
Na-КМЦ, Secol DVY	1,0	25	11,5	11,6	11,8
	1,5		15,5	11,3	10,8
	2,0		14,6	12,9	12,2
Альгинат Ca, C/YSF	1,5	24	5,4	5,6	2,8
	2,0	25	5,4	5,2	4,4

Использовали низковязкую (68/352) и высоковязкую (68/920) Na-КМЦ и натриево-калиевое жидкое стекло с модулем 2,9 ед. и вязкостью 0,175 Па·с, которое легко сорбируется мрамором и растворяет в себе кальций. Массовая доля жидкого стекла 22,5 %.

Как следует из рис. 7 пластическая прочность обмазочной массы  $P_m$  в исходном состоянии равная 0,19 МПа, под влиянием добавок КМЦ сначала возрастает, затем, достигнув небольшого максимума, минимизируется при содержании КМЦ 0,2...0,3 %. И лишь после этого продолжает монотонно нарастать по экспоненте по мере дальнейшего увеличения содержания КМЦ вплоть до 1 % (результат, вызванный преимущественно набуханием частиц КМЦ путем поглощения ими влаги жидкого стекла). Молекулярный состав КМЦ почти не влияет на положение экстремальных точек вдоль концентрационной оси, но высоковязкий препарат (68/920) обеспечивает, с одной стороны, большую величину  $P_m$  в том числе и в точке максимума, а, с другой, — приводит к более высокому темпу начального и постминимального ее подъема. Предположительно максимумы  $P_m$  достигаются, когда структурирующее действие КМЦ и ионов кальция сравнивается по величине, а минимумы — когда адсорбция КМЦ подавляет переход кальция из мрамора в раствор.

В случае использования Ca-КМЦ полосы ИК-спектров в области 1300...1100 см<sup>-1</sup> не наблюдаются. Сохраняются, хотя и в ослабленном виде, полосы силикагеля. И то и другое можно объяснить затрудненной адсорбцией карбоксиметильных радикалов Ca-КМЦ на поверхности частиц кальцита. Видимо, прочно сшитые ионами кальция, указанные радикалы обладают более разветвленной структурой, которая трудно сорбируется поверхностью кальцита и поэтому не в состоянии надежно закрыть ее от прямого контакта с жидким стеклом.

Можно ожидать, что в этом случае на понижение водоудерживающей способности щелочного гидросиликата должен влиять кальций, поступающий в него и из мрамора (не заблокированного гидрокolloидом от контакта с жидким стеклом), и из самого гидрокolloида. Образующаяся в результате взаимодействия Ca-КМЦ с жидким стеклом ее модификация со щелочным катионом, должна оказывать пластифицирующее действие на электродную обмазочную массу.

Наряду с этим должна оказать влияние на понижение парциального содержания водорода в атмосфере дуги задержанная диссоциация частиц мрамора, поверхность которых «флегматизирована» адсорбированным щелочным силикатом.

Другими словами, кальциевую форму органических гидрокolloидов следует рассматривать не только как пластифицирующую (структурообразующую) добавку в обмазочную массу, но и как достаточно эффективное средство понижения содержания водорода в металле, наплавленном низководородными электродами.

Это подтверждается приведенными в табл. 6 данными, полученными при использовании альгината кальция — гидрокolloида, в отличие от Ca-КМЦ изготовленного из альгиновой кислоты — продукта переработки морских водорослей.

## Выводы

1. Щелочные гидросиликаты, остающиеся в электродном покрытии после обезвоживания его жидкостекольной связки в ходе термообработки электродов, являются потенциальным источником водорода в наплавленном металле. Между водоудерживающей способностью натриево-калиевых гидросиликатов, зависящей от величины модуля и соотношения Na<sub>2</sub>O:Ca<sub>2</sub>O, потенциальным содержанием водорода в покрытии и содержанием водорода в наплавленном металле имеется прямая взаимосвязь. Однако при оценке степени «усвоения» потенциального водорода наплавленным металлом следует учитывать возможное влияние содержащихся в гидросиликате ионов калия и натрия на выведение фтора из реакции образования фтористого водорода и на кинетические условия сорбции и десорбции водорода каплей электродного металла.

2. Порошок мрамора, содержащийся в электродном покрытии, и жидкое стекло, являющееся связкой покрытия, гетерофазно взаимодействуют друг с другом. Поступающие при этом в жидкостекольную связку ионы кальция, понижают водоудерживающую способность щелочных гидросиликатов. Продукты взаимодействия на поверхности мраморных частиц задерживают их термическую диссоциацию до более высоких температур в сравнении с температурой диссоциации чистого кальцита. В результате действия этих фак-



торов снижается содержание водорода в наплавленном металле.

3. Органические гидроколлоиды, такие как натриевые модификации КМЦ и альгинатов, сорбируются поверхностью частиц мрамора, блокируя доступ к ней жидкого стекла и переход в него ионов кальция. Это благоприятно влияет на технологические свойства обмазочных масс, но повышает водоудерживающую способность щелочных гидросиликатов в электродном покрытии и содержание водорода в наплавленном металле. Кальцийсодержащие модификации КМЦ и альгинатов, из которых ионы кальция способны переходить в жидкостекольную связку так же, как из поверхности частиц кальцита, являются технологическими добавками, которые не только повышают пластичность обмазочных масс, но и понижают потенциальное содержание водорода в покрытии и содержание водорода в наплавленном металле.

1. Horowitz H. H., Metzger G. A. New analyzes of thermogravimetric traces // Anal. Chem. — 1963. — 35, № 10. — P. 1464–1468.
2. Марченко А. Е., Скорина Н. В., Супрун С. А. Водоудерживающая способность щелочных силикатов и ее влияние на деградацию электродных покрытий: Информ. материалы // Информ. материалы СЭВ. — Киев: Наук. думка, 1987. — Вып. 1. — С. 46–60.
3. А. с. 288961 СССР, МКИ В 23 к, 35/36. Обмазочная масса для покрытия сварочных электродов / И. К. Походня, А. Е. Марченко, Г. Г. Корицкий. — № 1364582; Заявл. 12.09.69; Опубл. 08.11.70, Бюл. № 1.
4. Походня И. К., Явдоцин И. Р., Юрлов Б. В. Влияние некоторых технологических факторов на содержание диффузионного водорода в швах, сваренных электродами с

- основным покрытием // Автомат. сварка. — 1981. — № 1. — С. 31–33.
5. Матеев М. А., Рабухин А. И. Зависимость плотности водных растворов щелочных силикатов от их состава // Стекло и керамика. — 1961. — № 6. — С. 21–26.
6. Лакомский В. И. О макрокинетике процесса взаимодействия азота из электродуговой плазмы с расплавленным металлом // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1998. — № 1. — С. 56–65.
7. Петрань К. В. Производство электродов УОНИ-13, УП-1 и УП-2 на мощных прессах под высоким давлением // Автоген. дело. — 1951. — № 8. — С. 31–33.
8. Корнеев В. И., Данилов В. В. Жидкое и растворимое стекло. — С.-Пб: Стройиздат, 1996. — 216 с.
9. Уварова И. Ю., Лукьянова О. И. Исследование индукционного периода твердения при взаимодействии силикатов Na и Ca в концентрированных суспензиях // Физико-химическая механика дисперсных структур. — М.: Наука, 1966. — С. 253–256.
10. Лавренов Л. В., Марченко А. Е., Шкурко С. А. Особенности адсорбции щелочных силикатов из жидкого стекла мрамором и флюоритом в электродных покрытиях // Автомат. сварка. — 1975. — № 3. — С. 34–38.
11. Душина А. П., Алесковский В. Б. Силикагель — неорганический катионит. — М.: Стройиздат, 1963. — 31 с.
12. Burns J. H., Bredig M. A. Transformation of calcite to aragonite by grinding // J. Chem. Phys. — 1956. — 25, № 6. — P. 1281.
13. О некоторых технологических проблемах, вызванных межфазными процессами, при производстве сварочных электродов: Информ. материалы / А. Е. Марченко, Н. В. Скорина, В. С. Ворошило и др. // Информ. материалы СЭВ. — Киев: Наук. думка, 1979. — Вып. 1. — С. 150–157.
14. Катлер А. И. Кинетика термического разложения некоторых минералов // Кинетика высокотемпературных процессов / Под ред. В. Д. Кинджери. — М.: Стройиздат, 1965. — С. 31–52.
15. Influence of nanoscale marble (calcium carbonate CaCO<sub>3</sub>) on properties of D600D surfacing electrodes / B. Chen, F. Han, Y. Huang et al. // Welding J. — 2009. — 88, N 5. — P. 99s–103s.

Поступила в редакцию 29.04.2013

## АЛЮМИНИЙ-21/ТРАНСПОРТ

1-3 октября 2013 г. в Санкт-Петербурге будет проходить 2-й Международный форум (конференция и выставка) «Алюминий-21/ТРАНСПОРТ».

Организаторы форума — компания «Алюсил МВуТ» и НП «Альянс Прессовщиков Алюминия» (АПРАЛ). Официальный партнер форума — «АЛКОА» Россия.

Цель форума — обсуждение новых задач, стоящих перед алюминиевой промышленностью в свете того, что транспортное машиностроение стало главным потребителем алюминия. Только в Европе за последние 20 лет использование алюминия в автомобильной промышленности увеличилось втрое. Эта же тенденция прослеживается в рельсовом транспорте и судостроении. Причина — стремление снизить собственный вес, расход топлива и энергии, негативное воздействие на экологию. Однако новые требования усилили конкуренцию с альтернативными материалами — сталью и композитами.

Оргкомитет полагает, что предстоящая встреча позволит понять возможности сотрудничества, обеспечивающего внедрение легких материалов в транспорте. Встреча будет полезной для вовлечения отечественных исследователей и производителей к участию в работах по развитию мировой технологической платформы легковесного транспорта.

В рамках форума будет развернута выставка современных технологий и оборудования.

Заявки принимаются до 06 сентября 2013 г.

Справки по тел.: (495) 785-20-05. E-mail: conference1@alusil.ru.