

РАЗДЕЛ 3. МЕТАЛЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.03.023
УДК 621.791.016

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ КОНТРОЛИРУЕМЫХ АТМОСФЕР ДЛЯ СВАРКИ СТАЛЕЙ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СИСТЕМАМИ ЛЕГИРОВАНИЯ

Е. А. Иванайский, А.В. Ишков, А. А. Иванайский, А.И. Голубев

Аннотация: В настоящее время наиболее перспективными для применения в строительстве и машиностроении являются малоуглеродистые стали с добавками ванадия, ниобия и бора. В работе исследованы основные типы атмосфер, применяемых при дуговой сварке сталей. Целью исследования являлось определение состава защитной атмосферы препятствующей образованию оксидов и нитридов металлов в зоне сварки.

Установлено, что предложенные защитные атмосферы на основе фактически нейтрального пламени препятствуют окислению, а в некоторых случаях восстанавливают металл сварочной ванны благодаря присутствию монооксида углерода и водорода. Приведены химические реакции, обеспечивающие восстановление различных оксидов легирующих элементов.

Показано, что с повышением температуры защитной атмосферы склонность к окислению поверхности металла будет уменьшаться. Наибольший вклад в восстановительную активность атмосферы при высоких температурах вносит метан, который распадается на составные части, что значительно увеличивает восстановительную способность газовой смеси. Установлено, что введение в состав газовой смеси восстановителей типа СО или СН₄ позволяет предотвратить окисление металла, даже при наличии кислорода в защитной атмосфере. Разработанные защитные атмосферы взаимодействуя с кислородом воздуха сгорают, с образованием нетоксичных веществ.

Ключевые слова: термодинамика, сварка, стали, микролегирование, ваннадий, ниобий, бор, химическая реакция, критерий Дж. Гиббса, монооксид углерода, защитная атмосфера.

Процессы высокотемпературной термообработки, химико-термической обработки, сварки и многие другие протекают в специально создаваемых атмосферах. В работе [1] предложено использовать восстановительные атмосферы для защиты от окисления деталей, подвергающихся нагреву токами высокой частоты. Печные атмосферы, содержащие монооксид углерода СО и водород Н₂ используются для безокислительной термообработки [2,3] сталей.

Для сварки обычно используются либо инертные газы, либо атмосферы на основе углекислого газа СО₂, обладающего выраженными окислительными свойствами. При высокой температуре углекислый газ диссоциирует с образованием монооксида углерода СО и свободного кислорода О₂ [4].

Негативное воздействие кислорода компенсируется либо специальным легированием металла, либо использованием дополнительных жидких шлаков, обеспечивающих защиту металла от окисления.

Широко распространена технология газовой сварки сталей и цветных металлов, при котором тепло выделяется в процессе сгорания

углеводородов в струе кислорода. При этом газовое пламя считается «нейтральным», поскольку оно не обладает ни окислительными, ни восстановительными свойствами. В работе [5] предложено использовать восстановительную атмосферу монооксида углерода при сварке в среде защитных газов.

В настоящее время в промышленности все более широкое применение находят стали, состав и свойства которых обеспечиваются введением десятых и даже сотых долей процентов легирующих добавок. Так, например, в конструкционные стали ванадий вводится в количестве от 0,08 до 0,12%, ниобий от 0,03 до 0,06% [6], бор от 0,003 % [7] до 0,2 % [8]. Применение для защиты дуги углекислого газа или смесей газов на его основе не может обеспечить требуемый химический состав сварного соединения, в связи с чем возникает необходимость исследовать возможность использования продуктов неполного сгорания газового пламени для защиты металла сварочной ванны от окисления.

Выполняли расчеты изобарно-изотермиче-

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ КОНТРОЛИРУЕМЫХ АТМОСФЕР ДЛЯ СВАРКИ СТАЛЕЙ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СИСТЕМАМИ ЛЕГИРОВАНИЯ

ского потенциала ΔG°_r (критерий Гиббса), определялись значения энтропии, энтальпии [9].

Газовое пламя состоит из ядра, средней зоны и факела [10]. В ядре происходит распад молекул углеводородов, а также неполное сгорание углерода. В процессе сгорания углеводородов остается некоторое количество свободного углерода, раскаленные частицы которого дают яркое свечение пламени.

Средняя зона, содержит продукты неполного сгорания, и имеет наиболее высокую температуру и восстанавливающую способность [11]. Именно в данной зоне протекают сварочные процессы. В зависимости от количества кислорода в составе горючей смеси различают:

- «нормальное» пламя, которое нейтрально по отношению к металлу и его низшему оксиду. Имеющийся в пламени кислород полностью расходуется на дожигание продуктов сгорания. Состав нейтрального газового пламени приведен в таблице 1;

- «окислительное» пламя, имеющее повышенное содержание кислорода, который окисляет металл;

- «науглероживающее» пламя, в котором существует избыток горючего газа, вследствие чего часть углерода не сгорает, а диффундирует в поверхностные слои металла.

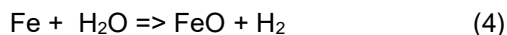
В факеле за счет кислорода окружающего воздуха происходит догорание при понижающейся температуре.

Проведенные исследования показали [12], что фактически сварочное нейтральное пламя активно противодействует окислению, а в некоторых случаях восстанавливает металл сварочной ванны благодаря присутствию монооксида углерода и водорода.

При высокой температуре происходит диссоциация углекислого газа с высвобождением атома кислорода, который в дальнейшем образует оксиды металла. Наряду с окислением протекают процессы обезуглероживания поверхности. Процесс обезуглероживания стали происходит при предварительной диссоциации карбида железа:



При попадании в атмосферу водяного пара протекает реакция окисления железа:



Все приведенные выше реакции являются обратимыми, при этом, в указанном диапазоне температур самопроизвольно будут

протекать реакции окисления металла. Однако, из данных, приведенных в работе [13] следует, что, изменяя содержание CO и H₂ в защитной атмосфере возможно добиться протекания как окислительных, так и восстановительных реакций. Восстановительная способность защитной атмосферы повышается, если с увеличением температуры возрастает содержание доли водорода и монооксида углерода в газовой смеси (рисунок 1).

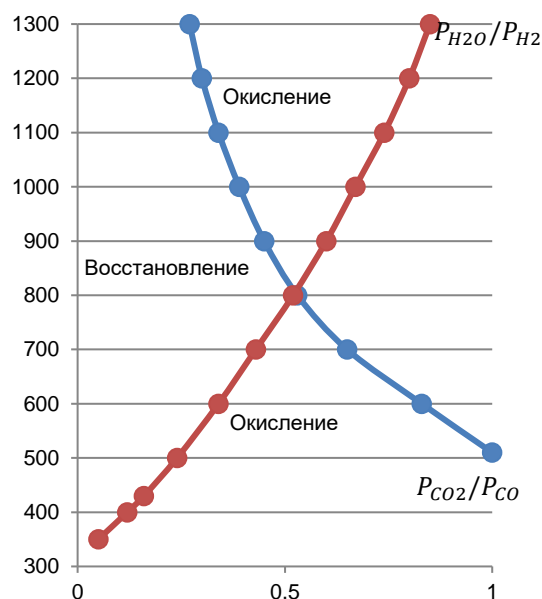
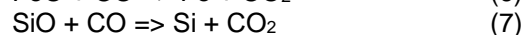
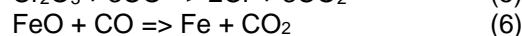
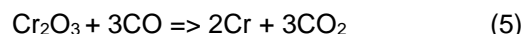


Рисунок 1 – кривые равновесия реакции окисления восстановления

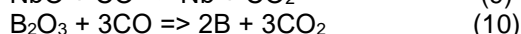
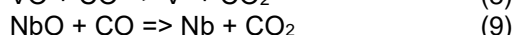
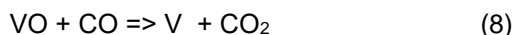
Рассмотрим возможность взаимодействия оксидов легирующих элементов с монооксидом углерода.



В исследуемом интервале температур, энергетически выгодной является реакция, при которой монооксид углерода отнимает кислород у оксидов, например, у оксида железа, восстанавливаясь до углекислого газа. Данная реакция подробно исследована и применяется в металлургии, однако, в результате формируется губчатое железо низкого качества, поэтому целью увеличения содержания монооксида углерода в защитной атмосфере является не восстановление оксидов до металлов, а предотвращение протекания окислительных реакций. Оксиды хрома, образуя поверхностные пленки, препятствуют даль-

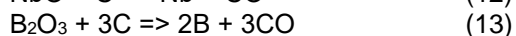
нейшему окислению металла. Следует отметить, что восстановление оксида кремния в среде монооксида углерода вероятно только при низких температурах.

Представляет значительный практический интерес исследование поведения микролегирующих элементов при нагреве стали до температуры плавления и выше в восстановительной среде «нормального» и «науглероживающего» пламени.



Энергия Гиббса, при температуре 1500 К, составляет 386 КДж для реакции (8), 133 КДж для реакции (9) и 275 КДж для реакции (10). Сопоставимые значения получаются при расчете взаимодействия указанных оксидов с водородом.

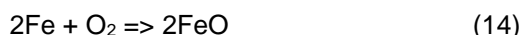
Как было отмечено выше, в газовом пламени присутствуют раскаленные частицы углерода, которые соприкасаясь с нагретой сталью, могут вступать в химические реакции. Так же возможно взаимодействие оксидов ванадия ниобия и бора с углеродом растворенном в решетке аустенита.



Результаты расчетов изменения энергии Гиббса при восстановлении оксидов ванадия, ниобия и бора атомарным углеродом приведены на рисунке 2.

При использовании «нормального» пламени для защиты обрабатываемого металла окисление микродобавок маловероятно, поскольку образованию оксидов будут препятствовать активные реакции восстановления.

В составе предлагаемой защитной атмосферы будет присутствовать некоторое количество кислорода, который будет вступать в окислительные реакции с железом, водородом и монооксидом углерода.



Энергия Гиббса приведенных реакций имеет примерно одинаковые значения, при этом реакция (14) будет протекать более энергично, что может привести к образованию некоторого количества закиси железа FeO. Од-

нако, образованию оксидных пленок на поверхности металла будет препятствовать присутствие CO, H₂ и CH₄ в атмосфере. С повышением температуры защитной атмосферы склонность к окислению поверхности металла будет уменьшаться (рисунок 3).

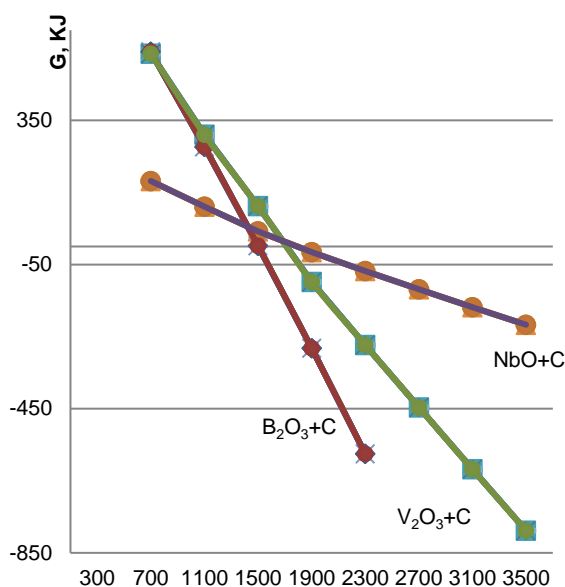
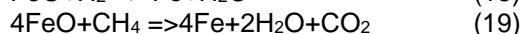
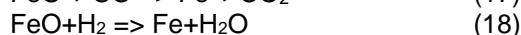


Рисунок 2 – Изменение энергии Гиббса при восстановлении оксидов ванадия, ниобия и бора

Наибольший вклад в восстановительную активность защитной атмосферы при высоких температурах вносит метан CH₄, который распадается на составные части, что значительно увеличивает восстановительную способность газовой смеси.

Исследовалась возможность образования нитридов на поверхности стальных деталей, под воздействием исследуемых атмосфер. Установлено, что в интервале температур от 1000 К до 1812 К образования оксидов и нитридов термодинамически возможно. Значение энергии Гиббса равномерно полого увеличивается, в то время как константа равновесия растворения увеличивается экспоненциально. В связи с этим, кинетический фактор начинает преобладать и тормозит образование оксидов и нитридов, даже несмотря на то, что реакции все еще термодинамически разрешены. Так же с увеличением температуры происходит сдвиг равновесия в сторону исходных веществ, то есть, вероятность образования оксидов и нитридов уменьшается.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ КОНТРОЛИРУЕМЫХ АТМОСФЕР ДЛЯ СВАРКИ СТАЛЕЙ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СИСТЕМАМИ ЛЕГИРОВАНИЯ

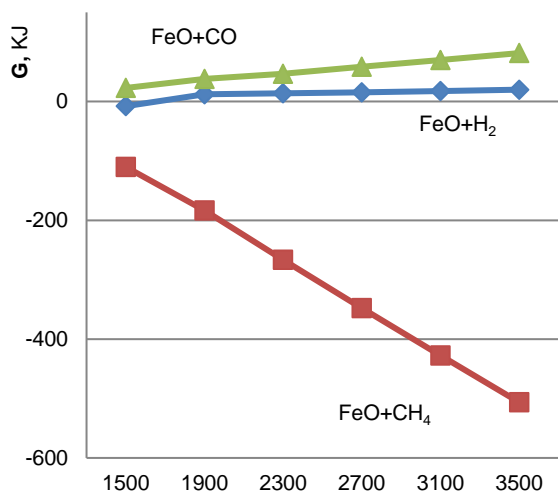


Рисунок 3 – Изменение энергии Гиббса при восстановлении оксида железа монооксидом углерода, водорода и метана

Термодинамически образование оксидов и нитридов прекращается при температуре $T > 3842$ К, в то время, как кинетически, из-за того, что константа равновесия растет экспоненциально и опережает рост энергии Гиббса, полное образование оксидов в данной защитной атмосфере прекращается при температуре $T > 1457$ К. Для полного прекращения образования оксида железа рекомендуемое давление защитной атмосферы составляет от 2 до 2,6 атмосфер на всех указанных интервалах температур.

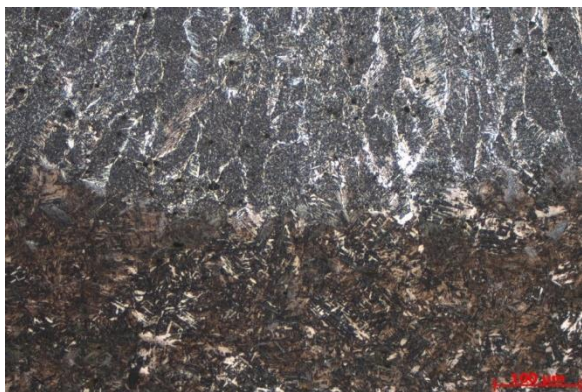


Рисунок 4 – микроструктура сварного соединения стали 30MnB5 выполненного в восстановительной атмосфере

По результатам расчетов были подготовлены газовые атмосферы на основе CO и содержащие до 10% CH₄. Данные атмосферы использовались для защиты деталей при механизированной дуговой сварке. При этом формировался качественный сварной шов без поверхностных дефектов и внутренних пор.

Микроструктура сварного шва представлена на рисунке 4. Металл шва имеет типичную дендритную структуру, состоящую из игольчатого феррита и бейнита. Характерной особенностью металла шва является более мелкое зерно, повышенное содержание легирующих элементов и более высокая микротвердость.

В связи с тем, что температура дуги значительно выше температуры вспышки, происходит воспламенение подаваемых газов, с образованием нетоксичных компонентов CO₂ и H₂O.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При нагреве деталей в атмосфере, преимущественно состоящей из монооксида углерода и метана, отсутствуют реакции окисления железа;

2. Наличие в атмосфере сильных восстановителей (CO, H₂), при нагреве стали до температуры плавления и выше, не приводит к окислению поверхности изделия, даже в случае присутствия в газовой среде некоторого количества кислорода, что позволяет осуществлять защиту изделия восстановительным газовым пламенем.

3. Данный вывод распространяется на другие металлы, например, медь, имеющее меньшее сродство к кислороду, чем железо.

4. При взаимодействии предлагаемой защитной атмосферы с кислородом воздуха происходит ее сгорание, с образованием нетоксичных веществ CO₂ и H₂O.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванайский Е.А. Термодинамическое обоснование химических реакций протекающих при нагреве деталей токами высокой частоты в защитных атмосферах [Текст] / Е. А. Иванайский, А.В. Ишков, А. А. Иванайский, И. В.Мальшев // Ползуновский вестник. – 2018. - №1. С. 143-147.

2. Nemenyi, R. Controlled Atmospheres for Heat Treatment pergamon press [Text] / R. Nemenyi ; Edited by G. H. J. Bennett. – Southampton: The Camelot Press Ltd, 1984. – 256 p.

3. Седов, Ю. Е. Справочник молодого термиста [Текст] / Ю. Е. Седов, А. М. Адашкин. – Москва: Высшая школа, 1986. – 239 с.

4. Теория сварочных процессов [Текст]: учебник для вузов по специальности «Оборудование и технология сварочного производства» / В. Н. Волченко [и др.] ; под ред. В. В. Фролова. – Москва: Высшая школа, 1988. – 559 с.

5. Пат. 2570609 РФ. Способ сварки в среде защитных газов [Текст] / Е. А. Иванайский, А. А. Иванайский ; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью "Контрольно-Диагностический центр" – № 2014100493/02 ; заявл. 09.01.2014; опубл. 10.12.2015, Бюл. No 34 – 1 с.

6. Ледников, Е. А. Хладостойкость сварных соединений стальных мостовых конструкций из высококачественного проката стали 10ХСНДА и 15ХСНДА [Текст] / Е. А. Ледников, Д. П. Чепрасов, Д. А. Конник // Ползуновский альманах. – 2017. – № 1. – С. 84-90.

7. Новое применение бора в металлургии [Текст] / В. В. Парусов [и др.] // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. – 2005. – № 1. – С. 15-17.

8. Дергач, А. Т. Влияние бора на микроструктуру и свойства труб из низкоуглеродистой аустенитной хромоникелевой стали [Текст] / А. Т. Дергач // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». – 2005. – № 5. – С. 80-86.

9. Термодинамическое обоснование химических реакций в системе W_4C – боратный флюс-Fe при ТВЧ-нагреве [Текст] / А. В. Ишков [и др.] // Известия Алтайского государственного университета. – 2014. – № 3 (83). – С. 199-203.

10. Асиновская, Г. А. Газовая сварка и наплавка цветных металлов и сплавов [Текст] / Г. А. Асиновская, П. М. Любалин, В. И. Колычев. – Москва: Машиностроение, 1974. – 118 с.

11. Нинбург, А. К. Газопламенная обработка металлов с использованием газов, заменителей ацетиленов [Текст] / А. К. Нинбург. – Москва: Машиностроение, 1976. – 152 с.

12. Полевой, Г. В. Газопламенная обработка металлов [Текст] : учебник для студентов учреждений среднего проф. образования / Г. В. Полевой, Г. К. Сухинин. – Москва: Академия, 2005. – 336 с.

13. Борд, Н. Ю. Термодинамические расчеты

в практике конструирования и применения сварочных материалов [Текст] / Н. Ю. Борд, К. Е. Белявин, В. К. Шелег. – Минск: Белорусская наука, 2006. – 171 с.

Иванайский Евгений Анатольевич, к.т.н., доцент, доцент кафедры «Наземных транспортно-технологических систем», ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, 656038, тел. +7-960-939-91-83.

Ишков Алексей Владимирович, д.т.н., профессор, профессор кафедры «Технология конструкционных материалов и ремонт машин» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный аграрный университет» г. Барнаул, проспект Красно-армейский, 98, alekseyyishk@rambler.ru

Иванайский Александр Анатольевич, к.т.н., доцент, директор ООО «Эмиссия», Россия, г. Барнаул, ул. Балтийская 103 кв. 85 тел. +7-913-252-81-31.

Голубев Артем Игоревич, аспирант кафедры «Наземных транспортно – технологических систем», ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, 46, 656038, e-mail: 9442627@gmail.com