

УДК 66.046.582

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛА И ДИФфуЗИОННОГО ВОДОРОДА В АЛЮМОФТОРИСТЫХ ШЛАКАХ СВАРОЧНЫХ ПОРОШКОВЫХ ПРОВОЛОК

© 2022 г. Академик РАН А. И. Рудской^{1,*}, С. Г. Паршин¹

Поступило 20.04.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принято к публикации 15.06.2022 г.

В работе изложены научные и технологические принципы электрохимического удаления диффузионного водорода за счет реакций гидроксила и водорода в расплавленном алюмофтористом шлаке и в газовой фазе. Представлена модель электрохимических процессов в сварочной ванне с образованием алюмофторидных полимерных кластеров в шлаке $\text{TiO}_2\text{--CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ для уменьшения содержания диффузионного водорода, объема шлаковых включений и улучшения механических свойств сварных соединений бейнитной стали.

Ключевые слова: расплавленный шлак, диффузионный водород, порошковая проволока, сварочная ванна

DOI: 10.31857/S2686953522700042

ВВЕДЕНИЕ

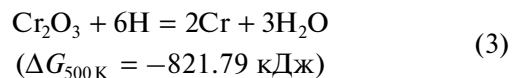
Развитие Арктики и исследования в области альтернативной водородной энергетики являются стратегическими направлениями для повышения энергоэффективности и улучшения экологической ситуации. Концепция развития водородной энергетики РФ от 5 августа 2021 г. предусматривает получение 200 тыс. тонн водорода к 2024 г. Для реализации Концепции необходимо решить ряд фундаментальных задач в области материаловедения, металлургии, а также разработки энергетических систем синтеза, хранения, транспортировки и потребления водорода. Решение этих задач позволит РФ осуществить технологический и научно-технический прорывы в области альтернативной и зеленой энергетики, перейти на новый уровень развития промышленности и технологий [1–3].

Сдерживающими факторами развития водородной энергетики являются проблемы материаловедения конструкционных сталей и сплавов, необходимость повышения надежности, работоспособности и долговечности энергетических систем транспортировки, хранения и потребления водорода [4]. Для создания систем водородной энергетики и арктических конструкций необхо-

димо использовать передовые высокопрочные хладостойкие и криогенные стали и сплавы с прочностью до 1600 МПа при обеспечении высокого уровня ударной вязкости.

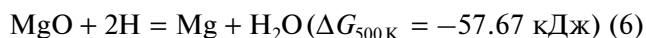
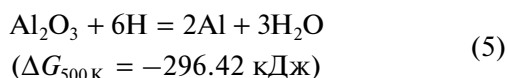
Однако применение передовых сталей и сплавов для водородной энергетики и арктических конструкций затрудняется из-за их водородной хрупкости, охрупчивания при низких температурах и образования холодных трещин под влиянием диффузионного водорода. Механизм водородной хрупкости приводит к хрупкому межзеренному и транскристаллитному разрушению, особенно в сварных швах и в зоне термического влияния.

Водородная хрупкость хладостойких и криогенных сплавов связана с известным явлением “водородной болезни”, которая основана на реакциях раскисления диффузионным водородом оксидов матрицы и легирующих элементов с образованием молекулы воды по границам зерен. Расчеты показывают, что такие реакции могут интенсивно осуществляться в твердой фазе между атомарным водородом и растворимыми и нерастворимыми оксидами:

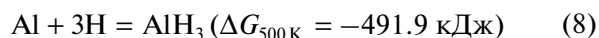
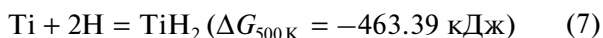


¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: a.rudskoy@spbstu.ru



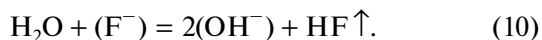
Второй механизм водородного охрупчивания может быть обоснован гидридной теорией при прямых реакциях диффузионного водорода с матрицей сплава в твердой фазе, например:



Актуальными задачами металловедения и металлургии сварки являются управление микроструктурой, изучение механизма водородной хрупкости, повышение вязкопластических свойств сварных соединений, разработка газшлаковых систем для низководородистых порошковых проволок [5].

Повышение эффективности удаления диффузионного водорода возможно за счет увеличения растворимости водяного пара и гидроксильных групп OH в жидком шлаке высокой основности на основе CaF₂ и криолита Na₃AlF₆ [6, 7]. Указанные компоненты способны улучшить сварочно-технологические характеристики шлаковой фазы [8] и снизить концентрацию свободных атомов и протонов водорода (H⁰) и (H⁺) в шлаке за счет взаимодействия с фтором и комплексами алюмофторидных ионов [9–11].

Обогащение шлака анионами фтора F⁻ способствует ионной реакции по связыванию водорода с образованием анионов (OH⁻) и газообразных соединений HF↑:



Ранее для порошковых проволок для подводной сварки использовали рутил-кислую шлаковую систему TiO₂–Fe₂O₃ без фторидов, которая является пассивной по отношению к связыванию и растворению водорода и гидроксила. Разработка принципа металлургического удаления и связывания водорода и гидроксила фторидами позволила создать активную газшлаковую систему и современную порошковую проволоку для сварки высокопрочной стали, что является научной новизной работы.

Целью исследований являлась разработка электрохимического принципа уменьшения содержания диффузионного водорода и улучшения механических характеристик сварного шва путем разработки активной газшлаковой системы порошковой проволоки.

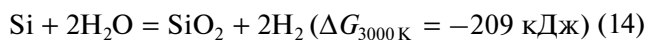
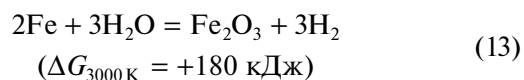
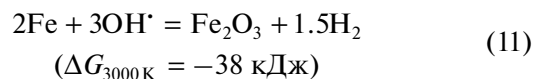
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для испытаний использовали трубную сталь X70 толщиной 21.3 мм с химическим составом, мас. %: 0.1 C, 0.3 Si, 1.7 Mn, 0.01 Ni. Сварку производили на воздухе и под водой при помощи аппарата Нептун-4 с порошковыми проволоками ППС-АН1 (Украина) шлаковая система TiO₂–Fe₂O₃, состав, мас. %: 0.08 C, 0.08 Mn, 1.2 Ni; ППС-АПЛ2 (Россия) шлаковая система TiO₂–CaF₂–Na₃AlF₆, состав, мас. %: 0.09 C, 0.01 Si, 0.4 Mn, 1.0 Ni. Для механических испытаний по ГОСТ 6996-66 применяли разрывную машину Super L60, маятниковый копр РН450, химический состав определяли оптико-эмиссионным спектрометром Bruker Q4 TASMAN. Содержание диффузионного водорода определяли вакуумным методом согласно ГОСТ 34061-2017 (ISO 3690:2012) при давлении 1.5 Па в течение 72 ч при наплавке образцов 100 × 25 × 8 мм в воде и на воздухе. Термодинамические расчеты производили с помощью программ “FactSage” (Канада) и “Ивтантермо” (Объединенный институт высоких температур РАН, Россия) на основе баз данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При сварке с порошковой проволокой над сварочной ванной образуется парогазовая фаза из смеси водорода, водяного пара и кислорода, которая имеет высокий окислительный потенциал. На поверхности сварочной ванны образуется слой расплавленного шлака с ионным переходным слоем, в котором осуществляются ионные электрохимические процессы, приводящие к окислению, наводороживанию сварочной ванны (металлической фазы) и, соответственно, к появлению дефектов в виде шлаковых включений и газовых пор (рис. 1).

При нагреве и испарении вещества над поверхностью сварочной ванны образуется газовая фаза с высоким окислительным потенциалом, состоящая из смеси гидроксила OH[•] и водяного пара, которые вступают в прямое взаимодействие с расплавленным металлом и легирующими элементами по реакциям, например:



Газовая фаза	Адсорбционный слой	Шлаковая фаза	Ионный переходный слой	Металлическая фаза
Ионные реакции и процессы				
$\text{H}_2 = \text{H} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$\begin{aligned} \text{H}_2\text{O} + (\text{O}^{2-}) &= 2(\text{OH}^-) \\ \text{H}_2\text{O} + (\text{F}^-) &= (\text{OH}^-) + \text{HF}\uparrow \end{aligned}$	$\begin{aligned} (\text{H}) &= (\text{H}^+) + \text{e}^- \\ (\text{H}^+) + (\text{O}^{2-}) &= (\text{OH}^-) \\ (\text{H}^+) + (\text{F}^-) &= \text{HF}\uparrow \\ (\text{CaF}_2) &= (\text{Ca}^{2+}) + 2(\text{F}^-) \\ (\text{Na}_3\text{AlF}_6) &= (3\text{Na}^+) + 2(\text{AlF}_6^{3-}) \\ (\text{AlF}_6^{3-}) &= (\text{AlF}_4^-) + 2(\text{F}^-) \\ (\text{TiO}_2) &= (\text{Ti}^{4+}) + 2(\text{O}^{2-}) \\ (\text{FeO}) &= (\text{Fe}^{2+}) + 2(\text{O}^{2-}) \\ (\text{SiO}_2) &= (\text{Si}^{4+}) + 2(\text{O}^{2-}) \\ (\text{MnO}) &= (\text{Mn}^{2+}) + 2(\text{O}^{2-}) \end{aligned}$	$\begin{aligned} (\text{H}^+) + \text{e}^- \\ (\text{Ti}^{4+}) + 2(\text{O}^{2-}) \\ (\text{Fe}^{2+}) + (\text{O}^{2-}) \\ (\text{Si}^{4+}) + 2(\text{O}^{2-}) \\ (\text{Mn}^{2+}) + (\text{O}^{2-}) \end{aligned}$	$\begin{aligned} [\text{H}] + [\text{H}] &= [\text{H}_2] \\ [\text{Ti}] + 2[\text{O}] &= [\text{TiO}_2] \\ [\text{Fe}] + [\text{O}] &= [\text{FeO}] \\ [\text{Si}] + 2[\text{O}] &= [\text{SiO}_2] \\ [\text{Mn}] + [\text{O}] &= [\text{MnO}] \end{aligned}$

Рис. 1. Схема ионных электрохимических реакций и процессов в газовой и конденсированных средах при сварке сталей порошковой проволокой с фтористо-оксидной шлаковой системой.

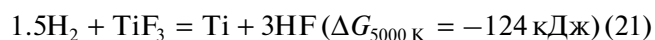
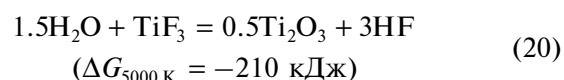
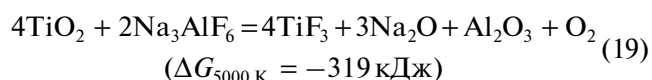
В реакциях окисления гидроксидом особую активность проявляет Fe при образовании Fe_3O_4 ($\Delta G_{500\text{K}} = -1070$ кДж) и Fe_2O_3 ($\Delta G_{500\text{K}} = -782$ кДж).

Прямое окисление металла сварочной ванны гидроксидом и водяным паром приводит к образованию хрупких шлаковых включений острой формы FeO, SiO₂, MnO, которые снижают ударную вязкость шва, в отличие от глобулярных включений TiO₂. Дополнительным механизмом формирования включений являются ионные реакции в шлаке, которые сопровождаются переходом катионов металлов Ti⁴⁺, Fe²⁺, Si⁴⁺, Mn²⁺ через фазовую границу шлак–ванна в результате диффузионного легирования сварочной ванны. Необходимым условием перехода катионов металлов из шлака в сварочную ванну является нейтральность электрического потенциала на границе перехода шлак–ванна за счет сопровождающих анионов кислорода O²⁻:



Таким образом, снижение парциального давления гидроксидов и водяного пара, а также уменьшение концентрации катионов Fe²⁺, Si⁴⁺, Mn²⁺ способны уменьшить объем шлаковых включений острой формы и повысить ударную вязкость шва.

Введение рутила TiO₂ вызывает взаимодействие между фторидами NaF, AlF₃, AlF₂, AlF с образованием газообразного фторида TiF₃, который также связывает H₂O и H₂ по реакциям:



Моделирование показало, что введение в газовую систему 20% паров CaF₂ при 3000 K снижает парциальное давление H₂, OH, O соответственно на 9.1, 8.7, 3.2%, а при введении 20% Na₃AlF₆ – на 15.8, 9.8, 3.16%, что препятствует окислению и наводороживанию сварочной ванны.

Более сложным процессом является наводороживание расплавленного шлака и сварочной ванны, который состоит из 6 последовательных фаз: адсорбция H₂O, H₂ и H⁰ на поверхности шлака; диссоциация H₂O с образованием гидроксидов OH⁻ и диссоциация H₂; растворение OH⁻ и H⁰ в шлаке; ионный переход катионов H⁺ и атомов H⁰ из шлака в сварочную ванну; диффузия [H] в сварочной ванне; образование водородных пор. Для связывания гидроксидов и водорода в шлаке необходимо формирование полимерных анионов фторидов и свободного фтора, которые обеспечивает шлаковая система TiO₂–CaF₂–Na₃AlF₆. В расплавленном шлаке происходит электрохимическое взаимодействие между гидроксидом OH⁻ и анионами

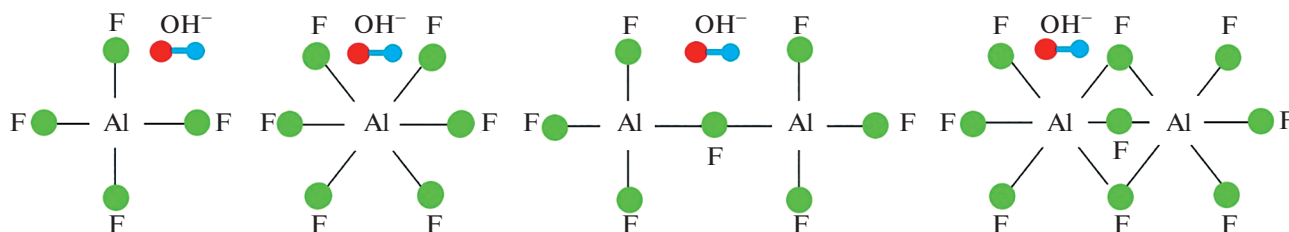
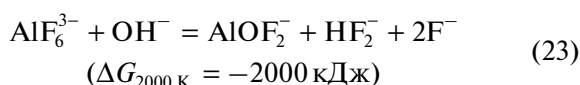
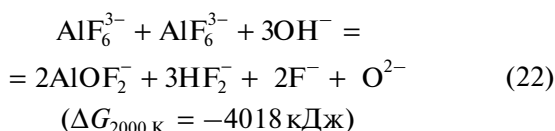


Рис. 2. Структура полимерных алюмофторидных анионов AlF_4^- , AlF_6^{3-} , Al_2F_7^- , $\text{Al}_2\text{F}_9^{3-}$ в присутствии гидроксила OH^- .

AlF_4^- , AlF_6^{3-} , Al_2F_7^- , $\text{Al}_2\text{F}_9^{3-}$ с образованием связей –F–H–F– и –Al–O–Al– (рис. 2).

Кроме эффекта связывания гидроксила в полимерных кластерах, происходит интенсивное взаимодействие алюмофторидных анионов с гидроксидом OH^- с образованием соединений HF_2^- :



Металлография сварных швов с применением порошковых проволок систем $\text{TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2\text{--CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ показала, что наличие гематита Fe_2O_3 увеличивает объем шлаковых включений, снижает содержание марганца и углерода. Применение системы $\text{TiO}_2\text{--CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ позволило снизить объем шлаковых включений в 3–4 раза и увеличить коэффициент легирования шва марганцем и углеродом в 2.4–5 раз. Использование системы $\text{TiO}_2\text{--CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$, по сравнению с системой $\text{TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$, увеличило средний предел прочности на 8%, ударную вязкость на 22%, содержание диффузионного водорода [H] при сварке под водой уменьшилось с 37.2 мл/100 г до 23.1 мл/100 г, т.е. на 38%, на воздухе – с 16.6 мл/100 г до 8.3 мл/100 г, т.е. на 50%.

ВЫВОДЫ

В результате исследований разработан электрохимический принцип уменьшения содержания диффузионного водорода и объема шлаковых включений в сварных швах на основе модели ионных процессов в жидком шлаке и в газовой фазе. Разработана высокоосновная шлаковая система $\text{TiO}_2\text{--CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ для удаления водорода и связывания гидроксила OH^- при взаимодействии с анионами AlF_4^- , AlF_6^{3-} , Al_2F_7^- , $\text{Al}_2\text{F}_9^{3-}$ с формированием сетевых полимерных кластеров.

Шлаковая система $\text{TiO}_2\text{--CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ для порошковой проволоки позволила увеличить коэффициент перехода легирующих элементов, механические характеристики шва и снизить содержание диффузионного водорода на 38–50% при сварке высокопрочной бейнитной стали на воздухе и под водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковальчук М.В. // Федеральный справочник. Топливо-энергетический комплекс России. 2011. № 10. С. 369.
2. Бузник В.М., Каблов Е.Н. // Вестник Российской Академии наук. 2017. Т. 87. № 9. С. 827–839. <https://doi.org/10.7868/S0869587317090122>
3. Горынин И.В. // Арктика: экология и экономика. 2015. № 3 (19). С. 82–87.
4. Литвиненко В.С., Цветков П.С., Двойников М.В., Буслев Г.В. // Записки Горного института. 2020. Т. 244. С. 428–438. <https://doi.org/10.31897/PMI.2020.4.5>
5. Rudskoi A.I., Parshin S.G. // Metals. 2021. V. 11. P. 1891. <https://doi.org/10.3390/met11121891>
6. Parshin S.G., Levchenko A.M., Maystro A.S. // Metals. 2020. V. 10. P. 1498. <https://doi.org/10.3390/met10111498>
7. Takeda O., Hoshino Y., Anbo Y., Yanagase K., Aono M., Sato Y. // Int. J. Thermophys. 2015. V. 36. P. 648–657. <https://doi.org/10.1007/s10765-014-1828-5>
8. Dong Y., Jiang Z., Liang L., Li Z. // J. Cent. S. Univ. Technol. 2011. V. 18. P. 1063–1067. <https://doi.org/10.1007/s11771-011-0804-5>
9. Chung S.H., Sohn I. // Metall. Mater. Trans. B. 2019. V. 50B. P. 991–999. <https://doi.org/10.1007/s11663-018-1495-1>
10. Sajid M., Bai C., Aamir M., You Z., Yan Z. Lv X. // ISIJ Int. 2019. V. 59. P. 1153–1166. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-453>
11. Budau J.H., Paulus B., Steenbergen K.G. // Chem. Phys. 2017. V. 491. P. 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2017.05.004>

ELECTROCHEMICAL REMOVAL OF HYDROXYL AND DIFFUSIBLE HYDROGEN IN ALUMINIUM FLUORIDE SLAGS OF WELDING FLUX-CORED WIRES

Academician of the RAS A. I. Rudskoi^{a,#} and S. G. Parshin^a

^a *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 Saint Petersburg, Russian Federation*

[#] *E-mail: a.rudskoy@spbstu.ru*

The scientific and technological principles of electrochemical removal of diffusible hydrogen due to the reactions of hydroxyl and hydrogen in molten aluminum fluoride slag and in the gas phase are presented. A model of electrochemical processes in a weld pool with the formation of aluminum fluoride polymer clusters in $\text{TiO}_2\text{--CaF}_2\text{--Na}_3\text{AlF}_6$ slag is developed to reduce the content of diffusible hydrogen, the volume of slag inclusions and improve the mechanical properties of bainite steel welded joints.

Keywords: molten slag, diffusible hydrogen, flux-cored wire, weld pool