

УДК 621.791:624

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СВАРКЕ ПОД УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМ ФЛЮСОМ\*

*Крюков Р.Е., аспирант*

*Бендре Ю.В., к.т.н., доцент*

*Козырев Н.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой (kozyrev\_na@mtsp.sibsiu.ru)*

*Осетковский И.В., студент*

*Горюшкин В.Ф., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой*

Сибирский государственный индустриальный университет  
(654007, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

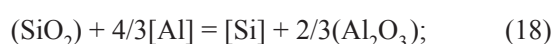
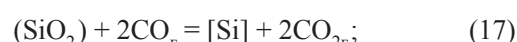
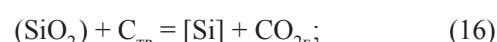
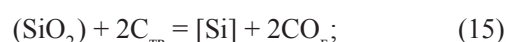
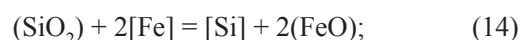
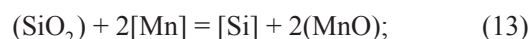
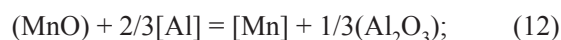
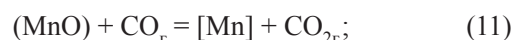
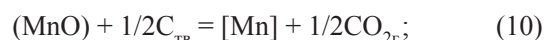
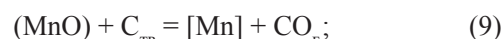
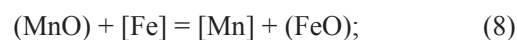
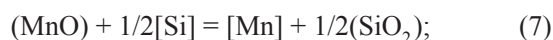
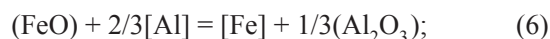
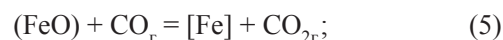
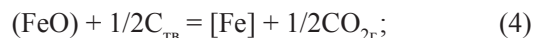
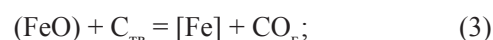
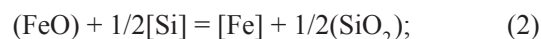
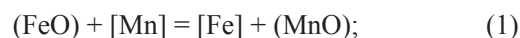
**Аннотация.** Проведены термодинамические расчеты окислительно-восстановительных процессов при сварке под углеродсодержащим флюсом. Расчеты показали возможность участия углерода (помимо кремния и марганца) в окислительно-восстановительных процессах сварки. Введенный в систему углерод способен за счет высоких восстановительных свойств при 1950 – 2200 К существенным образом повлиять на содержание неметаллических включений в металле шва в сторону уменьшения.

**Ключевые слова:** термодинамические расчеты, окислительно-восстановительные процессы, сварка, сварочные флюсы, неметаллические включения.

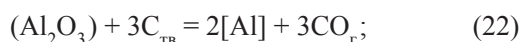
Сварка под флюсом сопровождается интенсивным массообменом между жидким расплавленным металлом и шлаком, сформированным из сварочного флюса. При этом происходят реакции восстановления и окисления марганца, железа и кремния, т.е. обменные процессы с участием кислорода. В настоящее время большинство применяемых для сварки низколегированных сталей отечественных флюсов являются окислительными, их действие построено на принципах окислительно-восстановительных процессов кремния и марганца. При этом продуктами реакций являются оксиды кремния, марганца, железа, алюминия и др. Эти соединения в процессе сварки чаще всего не успевают всплыть и ассимилироваться образующимся из сварочных флюсов шлаком, что приводит к увеличению уровня загрязненности металла сварного шва неметаллическими включениями, в результате чего значительно снижаются физико-механические свойства. Для исключения загрязнения металла шва, по-видимому, целесообразно использование восстановителей, образующих газообразные продукты реакций. Таким восстановителем может быть углерод, образующий при взаимодействии с окислителями газообразные соединения  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ .

В работах [1 – 7] были проведены исследования влияния углеродфторсодержащей добавки во флюс на процесс рафинирования и свойства металла сварного шва. В результате наблюдалось уменьшение количества неметаллических включений и количества общего кислорода в металле сварного шва с увеличением содержания углеродфторсодержащей добавки во флюсе.

В настоящей работе оценивали термодинамическую вероятность протекания реакций



\* Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части Государственного задания Минобрнауки РФ № 11.1531.2014/к.



Результатом этих реакций является снижение содержания неметаллических включений в металле сварного шва. В работе сравнивали восстановительные свойства углерода с другими восстановителями, присутствующими в изучаемой системе жидкий металл шва – оксидный расплав – газ.

Необходимые для оценки восстановительных свойств термодинамические характеристики реакций (1) – (24) в стандартных условиях  $[\Delta_r H^\circ(T), \Delta_r S^\circ(T), \Delta_r G^\circ(T)]$  рассчитывали известными методами [8] в интервале температуры  $T$  сварочных процессов

1700 – 2200 К по термодинамическим свойствам реагентов  $[[H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})], S^\circ(T), \Delta_f H^\circ(298,15 \text{ К})]$ , взятых из справочников [9, 10]. В качестве стандартных для веществ-реагентов в интервале 1700 – 2200 К были выбраны состояния  $FeO_{ж}, MnO_{ж}, SiO_{2ж}, Al_2O_{3ж}, Al_{ж}, Si_{ж}, C_{ТВ} \text{ (графит)}, Mn_{ж}, Fe_{ж}, CO_{Г}, CO_{2Г}$  (здесь нижние индексы означают агрегатное состояние – жидкий, твердый, газообразный) в соответствии с реальным агрегатным состоянием фаз в изучаемой системе.

Рассчитанные стандартные энергии Гиббса реакций приведены в таблице и на рис. 1 – 4.

Анализ данных таблицы и графиков показывает, что наиболее высокой восстановительной способностью в системе отличаются алюминий, углерод, кремний. При этом восстановительная способность кремния с увеличением температуры уменьшается, а углерода, наоборот, увеличивается. В результате углерод становится как восстановитель сильнее кремния при температуре выше 1940 К, что соответствует нижнему пределу температурного интервала (1973 – 2133 К) в сварочной ванне при автоматической сварке под флюсом [11]. Марганец как восстановитель может быть эффективным лишь для оксида железа в интервале температуры

Стандартная энергия Гиббса реакций (1) – (24) в зависимости от температуры

| Оксид шлака                    | Восстановитель | Реакция | $\Delta_r G^\circ(T)$ , кДж, при $T$ , К |        |        |        |        |        |
|--------------------------------|----------------|---------|------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                |                |         | 1700                                     | 1800   | 1900   | 2000   | 2100   | 2200   |
| FeO                            | Al             | 6       | -203,0                                   | -198,2 | -193,5 | -189,0 | -184,5 | -180,1 |
|                                | C              | 3       | -94,7                                    | -108,1 | -121,5 | -134,7 | -148,0 | -161,2 |
|                                | Si             | 2       | -138,6                                   | -133,8 | -129,1 | -124,4 | -119,7 | -115,1 |
|                                | Mn             | 1       | -108,0                                   | -108,6 | -109,3 | -110,0 | -110,5 | -111,1 |
|                                | C              | 4       | -32,2                                    | -37,2  | -42,1  | -47,0  | -52,0  | -56,8  |
|                                | CO             | 5       | 30,3                                     | 33,8   | 37,2   | 40,7   | 44,1   | 47,6   |
| MnO                            | Al             | 12      | -95,1                                    | -89,6  | -84,3  | -79,1  | -74,0  | -69,0  |
|                                | C              | 9       | 13,3                                     | 0,5    | -12,2  | -24,9  | -37,5  | -50,1  |
|                                | Si             | 7       | -30,7                                    | -25,2  | -19,8  | -14,5  | -9,2   | -4,0   |
|                                | C              | 10      | 75,8                                     | 71,5   | 67,2   | 62,9   | 58,6   | 54,3   |
|                                | Fe             | 8       | 108,0                                    | 108,6  | 109,3  | 109,9  | 110,5  | 111,1  |
|                                | CO             | 11      | 138,3                                    | 142,4  | 146,5  | 150,6  | 154,6  | 158,7  |
| SiO <sub>2</sub>               | Al             | 18      | -128,8                                   | -128,8 | -128,9 | -129,2 | -129,6 | -130,1 |
|                                | C              | 15      | 87,9                                     | 51,5   | 15,3   | -20,7  | -56,5  | -92,2  |
|                                | Mn             | 13      | 61,3                                     | 50,4   | 39,7   | 29,0   | 18,5   | 8,0    |
|                                | C              | 16      | 212,9                                    | 193,4  | 174,0  | 154,7  | 135,6  | 116,6  |
|                                | Fe             | 14      | 277,3                                    | 267,7  | 258,2  | 248,8  | 239,4  | 230,2  |
|                                | CO             | 17      | 337,9                                    | 335,2  | 332,7  | 330,1  | 327,7  | 325,3  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C              | 22      | 325,0                                    | 270,4  | 216,3  | 162,7  | 109,6  | 57,0   |
|                                | Si             | 19      | 193,2                                    | 193,1  | 193,3  | 193,7  | 194,4  | 195,2  |
|                                | Mn             | 21      | 285,2                                    | 268,8  | 252,8  | 237,3  | 222,0  | 207,1  |
|                                | C              | 23      | 512,5                                    | 483,2  | 454,3  | 425,8  | 397,7  | 370,0  |
|                                | Fe             | 20      | 609,1                                    | 594,7  | 580,6  | 566,9  | 553,5  | 540,4  |
|                                | CO             | 24      | 699,9                                    | 696,0  | 692,3  | 689,0  | 685,9  | 683,1  |

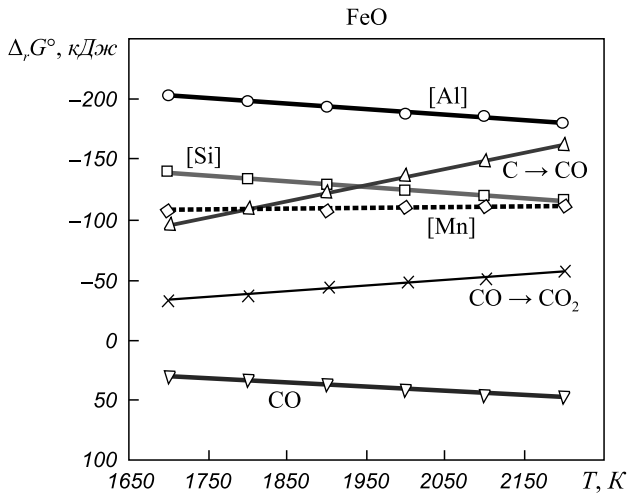


Рис. 1. Стандартная энергия Гиббса реакций восстановления FeO (1) – (6) в зависимости от температуры:  
 ◇ – реакция 1; □ – реакция 2; △ – реакция 3; × – реакция 4;  
 ▽ – реакция 5; ○ – реакция 6

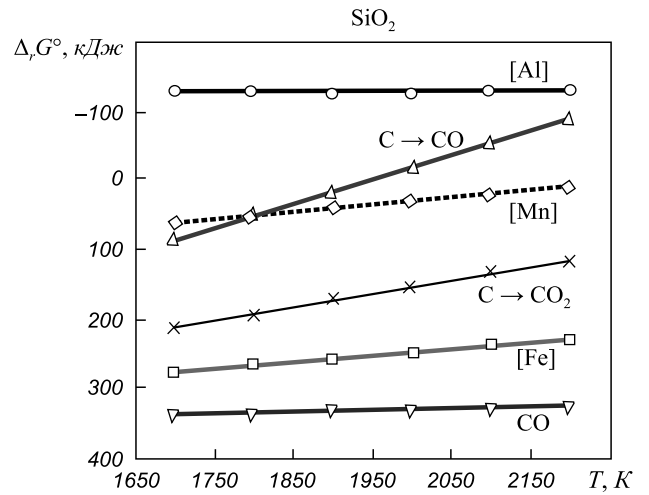


Рис. 3. Стандартная энергия Гиббса реакций восстановления SiO<sub>2</sub> (13) – (18) в зависимости от температуры:  
 ◇ – реакция 13; □ – реакция 14; △ – реакция 15; × – реакция 16;  
 ▽ – реакция 17; ○ – реакция 18

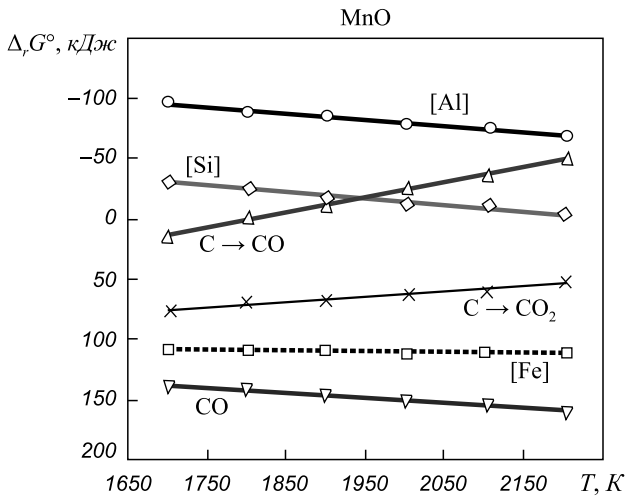


Рис. 2. Стандартная энергия Гиббса реакций восстановления MnO (7) – (12) в зависимости от температуры:  
 ◇ – реакция 7; □ – реакция 8; △ – реакция 9; × – реакция 10;  
 ▽ – реакция 11; ○ – реакция 12

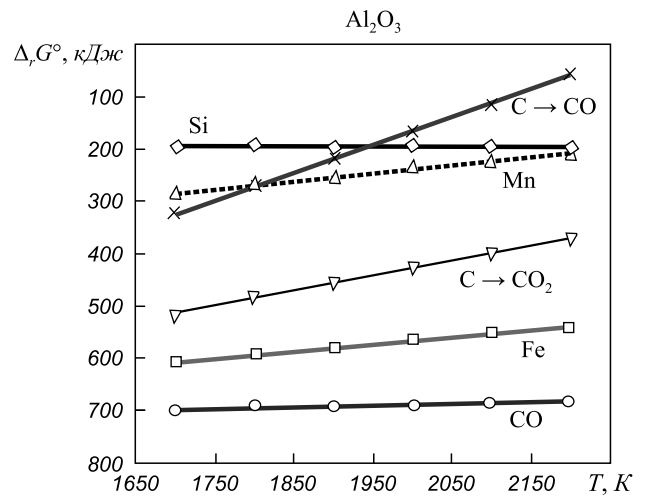


Рис. 4. Стандартная энергия Гиббса реакций восстановления Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (19) – (24) в зависимости от температуры:  
 ◇ – реакция 19; □ – реакция 20; △ – реакция 21; × – реакция 22;  
 ▽ – реакция 23; ○ – реакция 24

до 1800 К. Выше этой температуры восстановительная способность углерода становится больше, чем у марганца.

При температуре выше 2200 К в металле шва может образоваться алюминий в результате взаимодействия оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с углеродом (реакция 22). В этих условиях  $\Delta_r G^\circ(22) \approx 0$ , и следует ожидать, что константа равновесия реакции  $K = \frac{P_{CO}^3 a_{[Al]}^2}{a_{(Al_2O_3)}}$  (где

$P_{CO}$  – равновесное парциальное давление оксида углерода CO в газовой фазе;  $a_{[Al]}$  – активность алюминия в жидком металле шва;  $a_{(Al_2O_3)}$  – активность оксида алюминия в оксидном расплаве) становится близкой к единице. При таком значении константы равновесия активность алюминия в металле шва, а,

следовательно, и его концентрация будут наибольшими для рассматриваемой системы, и роль алюминия как восстановителя может иметь значение. Алюминий является лучшим восстановителем для всех оксидов в системе, однако он может образоваться в металле шва лишь в небольших концентрациях, следовательно, концентрация оксида алюминия, образующегося в этом случае по реакциям (6), (12), (18), будет незначительной.

**Выводы.** Проведенный термодинамический анализ реакций в системе жидкий металл шва – оксидный расплав – газ показывает, что введенный в систему углерод способен за счет высоких восстановительных свойств при 1950 – 2200 К существенным образом повлиять на содержание неметаллических включений в металле шва в сторону уменьшения.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Старовацкая С.Н. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 6. С. 26 – 29.
2. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Голдун З.В. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 10. С. 35 – 38.
3. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Крюков Р.Е. и др. // Сварочное производство. 2012. № 12. С. 3 – 6.
4. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Крюков Р.Е. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2013. № 4. С. 30 – 33.
5. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Крюков Р.Е. и др. // Сварочное производство. 2013. № 5. С. 9 – 12.
6. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Крюков Р.Е., Роор А.В. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2013. № 8. С. 33 – 36.
7. Пат. 2484936 РФ. Керамический флюс-добавка / Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Крюков Р.Е., Голдун З.В.; ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет». Заявл. 13.02.2012. Опул. 20.06.2013.

8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. Т. 1. Кн. 1 / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича и др. – М.: Наука, 1978. – 495 с.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 5, 6. / Под ред. В.С. Иориша. [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv/>.
10. NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0 [Электронный ресурс]: data compiled and evaluated by Chase M.W., Davies C.A., Dawney J.R., Frurip D.J., Mc Donald R.A., Syvernd A.N. – Режим доступа: <http://kinetics.nist.gov/janaf>.
11. Сварочные материалы для дуговой сварки: Справочное пособие в 2 т. Т. 1. Защитные газы и сварочные флюсы / Б.П. Конищев, С.А. Курланов, Н.Н. Потапов и др. / Под общ. ред. Н.Н. Потапова. – М.: Машиностроение, 1989. С. 104.

© 2014 г. Крюков Р.Е., Бендре Ю.В., Козырев Н.А., Осетковский И.В., Горюшкин В.Ф.  
Поступила 4 июля 2014 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA – FERROUS METALLURGY. 2014. No. 10. Vol. 57, pp. 25–28.

**REDOX PROCESSES IN WELDING WITH CARBON CONTAINING FLUX**

**Kryukov R.E.**, Postgraduate  
**Bendre Yu.V.**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor  
**Kozyrev N.A.**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair  
 (kozyrev\_na@mtsp.sibsiu.ru)  
**Osetkovskii I.V.**, student  
**Goryushkin V.F.**, Dr. Sci. (Ch.), Professor, Head of the Chair

Siberian State Industrial University (42, Kirov str., Novokuznetsk, Kemerovo Region, 654007, Russia)

**Abstract.** Thermodynamic calculations of redox processes in welding with carbon containing flux have been carried out. The calculations showed the possibility of carbon participation (in addition to silicon and manganese) in the redox processes of welding. The entered into the system carbon can influence significantly the content of non-metallic inclusions in the weld metal downward due to the high regenerative properties at  $T = 1950 \div 2200$ .

**Keywords:** thermodynamic calculations, redox processes, welding, welding fluxes, nonmetallic inclusions.

**REFERENCES**

1. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Starovackaya S.N., Kryukov R.E., Goldun Z.V. Influence of carbon-fluorine-containing additives for welding of fluxes on the properties of welded joints. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 6, pp. 26–29. (In Russ.).
2. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Goldun Z.V., Kryukov R.E., Shurupov V.M. The use of carbon-containing additives for welding fluxes. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 10, pp. 35–38. (In Russ.).
3. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Kryukov R.E., Goldun Z.V., Koval'skii I.N. Influence of carbon- and fluorine-containing additives in the composition of the fluxes on the content of nonmetallic

inclusions and properties of welded joints. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2012, no. 12, pp. 3–6. (In Russ.).

4. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Kryukov R.E., Starovatskaya S.N., Roor A.V. The influence of AN-60 flux with carbonfluorine-containing additive on the welds quality of 09G2S steel. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 4, pp. 30–33. (In Russ.).
5. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Kryukov R.E., Roor A.V., Koval'skii I.N. Development of additives for welding fluxes when welding low-alloy steels. *Svarochnoe proizvodstvo*. 2013, no. 5, pp. 9–12. (In Russ.).
6. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Kryukov R.E., Roor A.V. The study of the impact of the introduction of carbonfluorine-containing additives in AN-67 flux on the metal properties of the weld of 09G2S steel. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya – Ferrous Metallurgy*. 2013, no. 8, pp. 33–36. (In Russ.).
7. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Kryukov R.E., Goldun Z.V. *Keramicheskii flyus-dobavka* [Ceramic flux-additive]. Patent RF no. 2484936. Byul. Izobreteniy. 2013. (In Russ.).
8. *Termodinamicheskie svoistva individual'nykh veshchestv: Spravochnik*. [Thermodynamic properties of individual substances: Reference book]. Vol. 1. Part 1. Glushko V.P., Gurvicha L.V. etc. eds. Moscow: Nauka, 1978. 495 p. (In Russ.).
9. *Termodinamicheskie svoistva individual'nykh veshchestv* [Thermodynamic properties of individual substances: Reference book]. Vol. 5, 6. Iorish V.S. ed. Available at: <http://www.chem.msu.ru/rus/tsiv/>. (In Russ.).
10. *Thermochemical Tables 1985. Version 1.0*: data compiled and evaluated by Chase M.W., Davies C.A., Dawney J.R., Frurip D.J., Mc Donald R.A., Syvernd A.N. Available at: <http://kinetics.nist.gov/janaf>.
11. Konishhev B.P., Kurlanov S.A., Potapov N.N. etc. *Svarochnye materialy dlya dugovoi svarki*. Vol. 1. *Zashchitnye gazy i svarochnye flyusy* [Welding consumables for arc welding. Reference book in 2 vol. Vol. 1. Shielding gases and welding fluxes]. Potapov N.N. ed. Moscow: Mashinostroenie, 1989. 104 p. (In Russ.).

Received 4 July, 2014