

DOI: 10.24412/2077-8481-2025-2-43-53

УДК 621.791.763.2

Е. А. ФЕТИСОВА¹

А. О. КОРОТЕЕВ¹, канд. техн. наук, доц.

С. Г. ПАРШИН², д-р техн. наук, проф.

А. И. ЛЯПИН¹, канд. физ.-мат. наук, доц.

В. П. КУЛИКОВ¹, д-р техн. наук, проф.

А. А. КОРОТЕЕВА¹

¹Белорусско-Российский университет (Могилев, Беларусь)

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (Санкт-Петербург, Россия)

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ ФЛЮСОВ ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ ВОДОРОДА В ЗАЩИТНОЙ ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ ПРИ СВАРКЕ И НАПЛАВКЕ В СОЕДИНЕНИЯ НН

Аннотация

На основании результатов термодинамического моделирования установлены температурные интервалы протекания реакций связывания водорода в атмосфере дуги продуктами высокотемпературной диссоциации газового флюса-модификатора SF_6 , вводимого в струю защитной газовой смеси $Ar + CO_2$. На основании полученных результатов установлена эффективность применения галогенидных модификаторов в составе защитной газовой атмосферы с точки зрения связывания водородсодержащих компонентов в интервале температур максимальной растворимости водорода в стали.

Ключевые слова:

модификация защитной газовой среды, гексафторид серы, газовые флюсы, сварка в среде защитных газов, термодинамическое моделирование.

Для цитирования:

Оценка эффективности применения фторсодержащих газовых флюсов для связывания водорода в защитной газовой атмосфере при сварке и наплавке в соединения НН / Е. А. Фетисова, А. О. Коротеев, С. Г. Паршин [и др.] // Вестник Белорусско-Российского университета. – 2025. – № 2 (87). – С. 43–53.

Введение

Одним из перспективных направлений снижения чувствительности сварных соединений из высокопрочных сталей к образованию трещин, индуцированных водородом, является реализация механизмов модификации защитной атмосферы так называемыми газовыми флюсами. Совершенствование механизмов упрочнения стали, основанных на микролегировании и термомеханическом упрочнении проката, приводит к переходу на использование при сварке защитных газовых смесей на основе инертных газов ($Ar + CO_2$, $Ar + O_2$). Инертная газовая среда позволяет обес-

печить необходимый химический состав наплавленного металла и, как следствие, сформировать требуемую микроструктуру и комплекс его эксплуатационных характеристик. Вместе с тем повышаются требования, предъявляемые к подготовке деталей под сварку и чувствительности технологии к наличию водорода в атмосфере дуги, активно адсорбирующегося перегретой каплей жидкого расплавленного присадочного металла и поверхностью сварочной ванны с последующей диффузией в основной материал.

Впоследствии это приводит к образованию трещин из-за снижения диффузионной подвижности водорода в

участках с закалочными структурами мартенсита и бейнита, располагающимися, как правило, в зоне термического влияния вблизи линии сплавления.

Одним из наиболее эффективных механизмов снижения количества диффузионного водорода в наплавленном металле при сварке и наплавке является связывание его в нерастворимые в жидком металле соединения. Этот механизм широко используется в способах сварки с наличием флюсов и порошковых компонентов в виде покрытий электродов и сердечника порошковой проволоки. Фторсодержащие компоненты таких покрытий при диссоциации с образованием свободного фтора вступают в реакцию с водородом в высокотемпературной области защитной газовой атмосферы с образованием соединений HF.

Инертные защитные газовые смеси при использовании проволок сплошного сечения практически исключают возможность реализации металлургических механизмов связывания водорода в подобные соединения, что делает такой способ сварки крайне чувствительным к наличию водорода в зоне сварки. Решением данной проблемы может быть введение фторсодержащих компонентов непосредственно в струю защитного газа в небольших количествах, необходимых для эффективного протекания требуемых химических реакций. Такие добавки предлагается рассматривать как газовые флюсы. В ряде публикаций [1–5] рассмотрены различные аспекты такой модификации с точки зрения изменения характеристик плавления присадочной проволоки, особенностей переноса электродного металла через дуговой промежуток и перехода легирующих элементов, формирования комплекса механических характеристик.

Вместе с тем остается открытым вопрос об эффективности такого решения с точки зрения связывания водорода в нерастворимые соединения HF. Этому вопросу посвящена данная статья.

Основная часть

В большинстве литературных источников приводится информация по взаимодействию водорода с твердым телом: диффузия из сварочной ванны в зону термического влияния, в основной металл и т. д. Существует множество моделей, которые описывают такого рода явления. Следует отметить, что, несмотря на такое многообразие моделей, единой концепции, описывающей все явления и механизмы поведения диффузионного водорода в сварных соединениях, на сегодняшний день не разработано. Каждая из предлагаемых теорий опирается на известные и теоретически смоделированные явления и содержит большое количество допущений [6].

Рассматривая источники водорода в зоне газовой защиты при сварке, следует в первую очередь обратить внимание на сварочные материалы и роль воздушной атмосферы. Как известно, загрязнения на поверхности сварочных проволок и основного металла, влажность защитных газов, следы ржавчины и коррозионного воздействия, некачественная зачистка промежуточных слоев металла при выполнении многопроходной сварки соединений приводят к существенному повышению количества водорода в сварных соединениях. Вместе с тем указанные факторы относятся в большей степени к подготовке деталей под сварку и ими можно управлять.

Выполнение сварочных работ в условиях повышенной влажности, естественная инжекция атмосферного воздуха в струю защитной газовой смеси, особенно в случае применения инертных газов, требуют особого внимания. В [7, 8] приводятся сведения о влиянии влажности воздуха в окружающей атмосфере на образование пористости, трещин и флокенов в сварных соединениях при выполнении работ в различные сезоны года. Такой эффект в практике иногда называют *сезонной пористостью*. В случае сварки металлокон-

струкций из высокопрочных сталей и специальных материалов это может приводить к возникновению трещин, индуцированных водородом по замедленному механизму разрушения, особенно учитывая тот факт, что влажность и температура в большинстве цеховых помещений зачастую колеблются в широком диапазоне значений. Количество водорода, которое может привнести атмосфера при сварке, в этом случае может быть существенно большим, чем правильно подготовленные сварочные материалы и кромки изделий.

Если предположить, что основным источником водорода в нашем случае будет являться влажность воздуха, то наиболее эффективным способом снижения его количества является:

- вытеснение этого воздуха из зоны сварки;
- связывание водорода в нерастворимые соединения в результате высокотемпературных реакций между газовыми компонентами защитной атмосферы со специально вводимыми модификаторами – газовыми флюсами.

Второй механизм представляет повышенный интерес в рамках проводимой работы. При этом в качестве модификатора используется гексафторид серы SF_6 , стабильный при нормальных условиях и диссоциирующий при повышенных температурах в области дугового промежутка при сварке и наплавке.

Процессы, происходящие в высокотемпературной области дугового промежутка, представляют собой сложные физико-химические и металлургические явления. Одним из способов определения эффективности применения специально вводимых фторсодержащих компонентов в защитную газовую смесь с точки зрения реализации механизма связывания водорода в соединения HF является термодинамическое моделирование поведения такой многокомпонентной среды при различных температурах, характерных для сварочной дуги.

Важным вопросом является определение количества водорода, которое может привнести окружающая атмосфера в зону сварки. Имеющиеся литературные данные противоречивы. Ряд авторов полагает, что при сварке в активных защитных газах содержание водорода в зоне дуги в объемных долях может достигать 5 %...8 % [9], что является чрезвычайно большим значением, обусловленным некачественной подготовкой материалов под сварку. В работе предлагается использовать положение, что предельно допустимая объемная доля воздуха в защитной газовой среде не должна превышать 5 % [10].

Наибольшее распространение на практике получил метод термодинамического анализа. Этот метод предполагает учет не только химических реакций с участием исходных веществ, но и учитывает реакции их продуктов, возникающих в высокотемпературной области. Ключевую роль играет изменение стандартного термодинамического потенциала ΔG°_m для этих реакций. Если $\Delta G^\circ_m < 0$ при данной температуре, то реакция вероятна и может протекать.

Рассматриваемая в работе модель области газовой защиты, состоящей из большого количества компонентов в виде исходных концентраций массовых долей защитных газов (Ar , CO_2 , SF_6), инжектированного воздуха, содержащего влагу, паров металла и др., является гетерогенной. Это вызывает большие сложности при анализе реакций, протекающих в системе при ее нагреве до высоких температур.

Для термодинамического моделирования поведения компонентов защитной газовой атмосферы использовалась программа FactSage. Защитная газовая среда моделировалась без учета движения в стационарных условиях с равномерным нагревом всей смеси. Основной задачей моделирования являлась оценка вероятности и характера протекания реакций связывания водорода в соединения HF при нагреве защитной газовой

атмосферы, а также ряд процессов, связанных с поведением компонентов исходной газовой смеси.

В качестве основного источника водорода в зоне сварки используется влажный воздух, попадающий в струю защитного газа $\text{Ar} + \text{CO}_2 + \text{SF}_6$ в результате инъекции в количествах, не превы-

шающих 5 % (объемная доля). Расчеты проводились для относительной влажности воздуха 60 %, 70 % и 80 %. В табл. 1–3 приведены исходные данные в виде состава защитной газовой атмосферы в массовых долях при различной относительной влажности воздуха.

Табл. 1. Состав защитной газовой атмосферы при относительной влажности воздуха 60 %

В массовых долях

Номер опыта	SF_6	Ar	CO_2	Пары Fe	N	O	H_2O
1-1	0	68,112	16,438	13,673	1,236	0,379	0,163
1-2	0,753	67,573	16,308	13,598	1,229	0,377	0,162
1-3	1,499	67,04	16,179	13,525	1,222	0,375	0,161
1-4	2,965	65,989	15,926	13,38	1,209	0,371	0,159

Табл. 2. Состав защитной газовой атмосферы при относительной влажности воздуха 70 %

В массовых долях

Номер опыта	SF_6	Ar	CO_2	Пары Fe	N	O	H_2O
2-1	0	68,109	16,438	13,672	1,219	0,374	0,190
2-2	0,753	67,569	16,307	13,598	1,213	0,372	0,189
2-3	1,499	67,035	16,179	13,524	1,206	0,370	0,188
2-4	2,965	65,986	15,925	13,38	1,193	0,366	0,186

Табл. 3. Состав защитной газовой атмосферы при относительной влажности воздуха 80 %

В массовых долях

Номер опыта	SF_6	Ar	CO_2	Пары Fe	N	O	H_2O
3-1	0	68,104	16,437	13,671	1,203	0,369	0,217
3-2	0,753	65,281	16,307	13,597	1,196	0,367	0,216
3-3	1,498	67,032	16,178	13,523	1,190	0,365	0,215
3-4	2,965	65,982	15,925	13,379	1,177	0,361	0,212

Расчет производился в диапазоне температур 500...10000 К при нормальном давлении (0,1 МПа).

По результатам моделирования по-

строены графические зависимости изменения мольных долей компонентов защитной газовой среды от температуры.

На рис. 1–4 приведены результа-

ты для части водородсодержащих компонентов в диапазоне температур 500...5000 К. Результаты представлены

для относительной влажности воздуха 60 % (см. табл. 1).

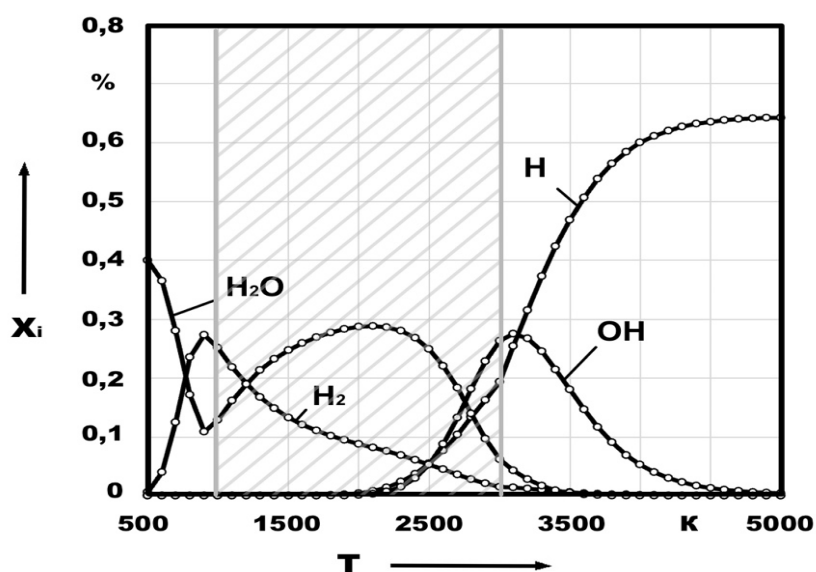


Рис. 1. Результаты термодинамического моделирования равновесного состава газовой смеси (см. табл. 1, опыт 1-1) в мольных долях (SF_6 отсутствует)

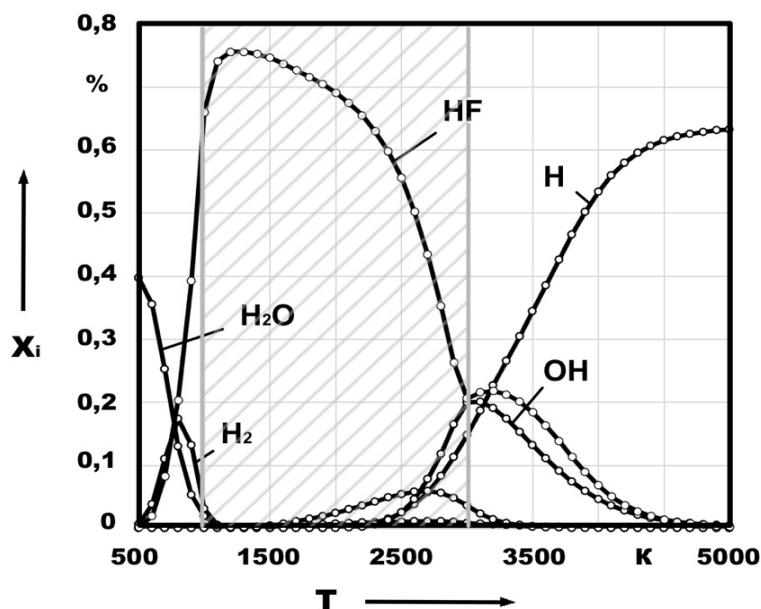


Рис. 2. Результаты термодинамического моделирования равновесного состава газовой смеси (см. табл. 1, опыт 1-2) в мольных долях (массовая доля вводимого SF_6 – 0,753 %)

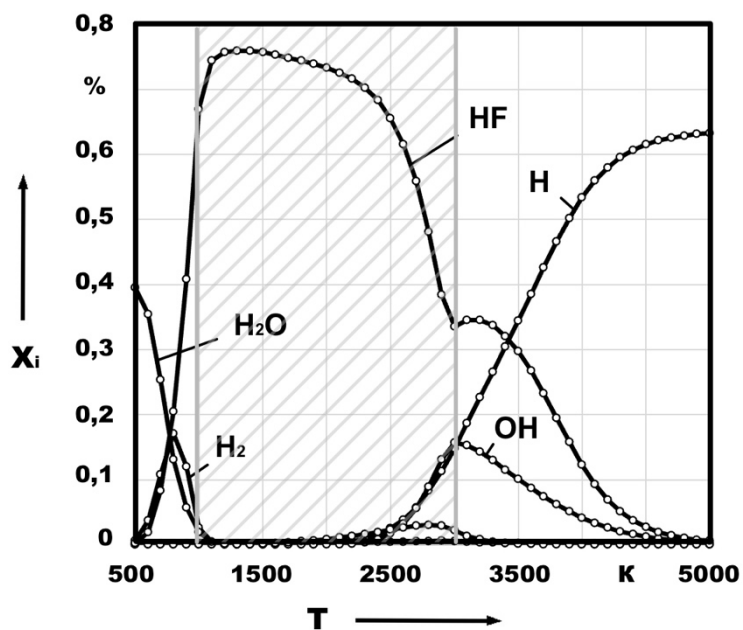


Рис. 3. Результаты термодинамического моделирования равновесного состава газовой смеси (см. табл. 1, опыт 1-3) в мольных долях (массовая доля вводимого SF_6 – 1,499 %)

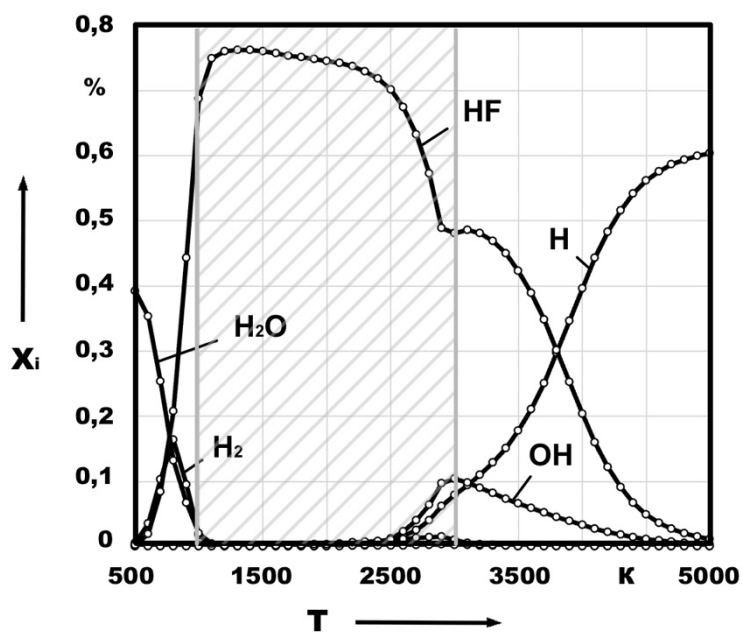


Рис. 4. Результаты термодинамического моделирования равновесного состава газовой смеси (см. табл. 1, опыт 1-4) в мольных долях (массовая доля вводимого SF_6 – 2,965 %)

Из полученных данных установлено, что в случае нагрева смеси, не содержащей SF_6 в широком диапазоне температур, наблюдается достаточно большое количество водородсодержащих компонентов, в том числе паров воды (H_2O), молекулярного (H_2) и атомарного (H) водорода. Это хорошо наблюдается на рис. 1. При этом водородсодержащие компоненты присутствуют в том или ином виде во всем приведенном диапазоне температур, что будет способствовать активному его взаимодействию с металлом. Во всех металлах при фазовом переходе «твердое тело – жидкость» растворимость водорода резко увеличивается. В жидком металле растворимость растет с повышением температуры, достигает максимума, а затем падает до нуля при температуре кипения (около 3000 К для стали). С точки зрения разработки механизмов связывания водорода в нерастворимые соединения в газовой среде, наибольший интерес представляет диапазон температур максимальной растворимости водорода в жидком металле, которому соответствуют значения в пределах 1000...3000 К. На графиках этот температурный интервал выделен заштрихованной областью.

В случае введения в защитную газовую смесь SF_6 в различных количествах наблюдается практически полное подавление образования водородсодержащих компонентов за счет образования соединений HF . При этом следует отметить, что реакция образования HF в выбранном диапазоне температур от 500 до 5000 К с наибольшей эффективностью протекает в интервале 1000...3000 К. Как было указано выше, именно этот диапазон представляет повышенный интерес.

Повышение количества вводимого SF_6 позволяет расширить высокотемпературную часть (3000...5000 К) кривой HF на графиках, однако общего характера зависимостей это не меняет.

Кривая HF в диапазоне темпера-

тур 500...1200 К быстро достигает максимального значения, которое практически не изменяется с двукратным ростом содержания SF_6 в составе защитной газовой смеси. Мольная доля HF преимущественно увеличивается за счет OH и H . Уменьшение количества H от концентрации SF_6 можно оценить по площади, ограниченной кривой. При этом достоверность приведенных графиков подтверждается совпадением изменения площади под графиком HF и уменьшением суммарной площади под другими графиками.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что, несмотря на снижение эффективности связывания водорода фтором при высоких температурах (свыше 3500 К), которое обусловлено естественной природой компонентов в диапазоне его растворимости в жидком металле (1000...3000 К), предлагаемый механизм максимально эффективен и позволяет практически полностью связать все водородсодержащие компоненты в соединения HF .

Повышение количества SF_6 , вводимого в защитную газовую смесь, приводит к росту незадействованного фтора в высокотемпературной области. При этом это не позволяет расширить интервал эффективного связывания водорода. В данной области существуют фтор и водород, не взаимодействующие между собой.

Таким образом, по результатам проведенного моделирования установлено, что механизм связывания водорода фтором, образующимся при диссоциации вводимого в состав защитной газовой смеси SF_6 , с образованием соединений HF , является эффективным в диапазоне температур максимальной растворимости водорода в стали (1000...3000 К) и позволяет связать его в нерастворимые соединения, препятствуя адсорбции и диффузии в сталь. Введение в защитную газовую смесь даже небольшого количества SF_6 (0,25 % по объему или 0,753 % в массовых долях) позволяет полностью

подавить реакции образования водород-содержащих компонентов.

На рис. 5–8 приведены результаты

для части продуктов диссоциации углекислого газа (CO_2) в диапазоне температур 500...5000 К.

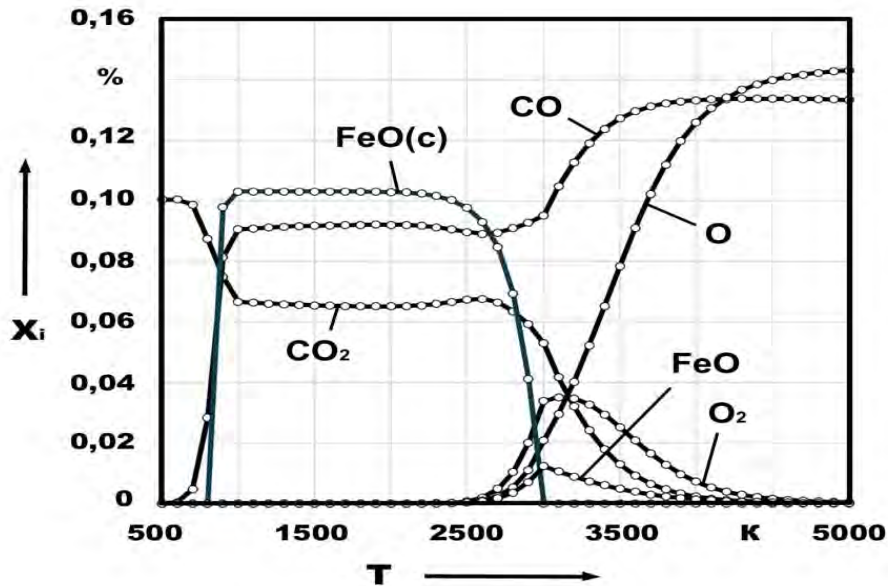


Рис. 5. Результаты термодинамического моделирования равновесного состава газовой смеси (см. табл. 1, опыт 1-1) в мольных долях (SF_6 отсутствует)

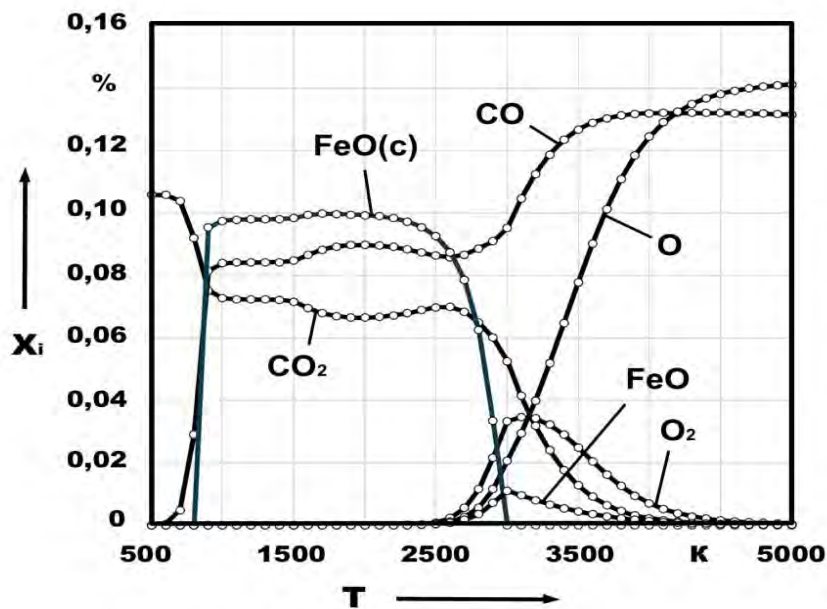


Рис. 6. Результаты термодинамического моделирования равновесного состава газовой смеси (см. табл. 1, опыт 1-2) в мольных долях (массовая доля вводимого SF_6 – 0,753 %)

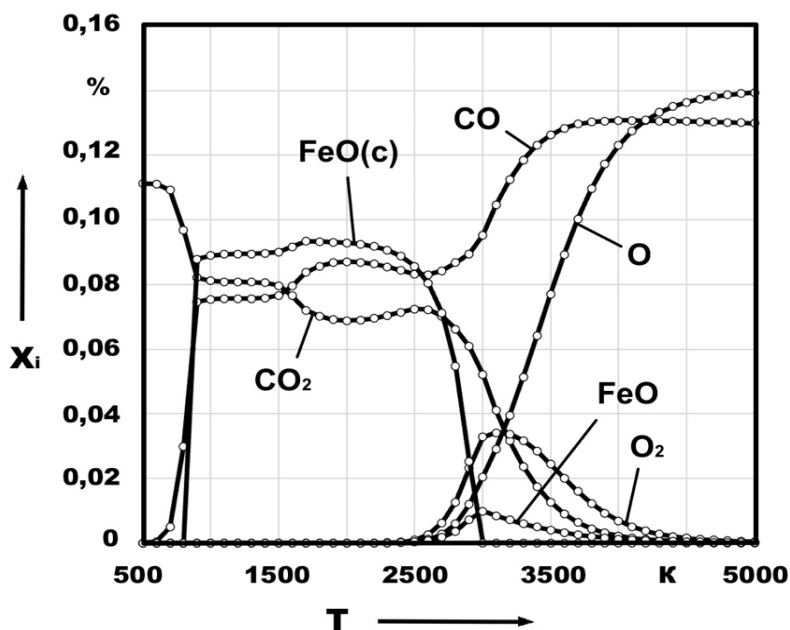


Рис. 7. Результаты термодинамического моделирования равновесного состава газовой смеси (см. табл. 1, опыт 1-3) в мольных долях (массовая доля вводимого SF_6 – 1,499 %)

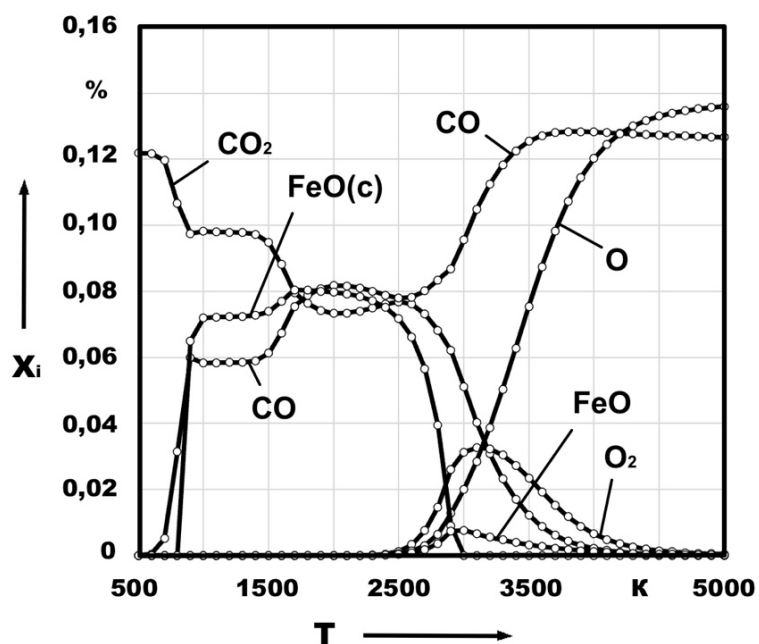


Рис. 8. Результаты термодинамического моделирования равновесного состава газовой смеси (см. табл. 1, опыт 1-4) в мольных долях (массовая доля вводимого SF_6 – 2,965 %)

Анализ полученных данных показывает, что кислород, образующийся в результате диссоциации углекислого

газа, активно вступает в реакции с парами металла в диапазоне температур 800...3000 К. Процесс окончательной

диссоциации заканчивается при температурах около 3000 К. Свыше этой температуры начинает активно расти количество атомарного кислорода, высвобождающегося от железа (спад кривой FeO(c) на графиках).

Повышение количества вводимого в защитную газовую смесь SF₆ приводит к росту молярной доли CO₂ в защитной газовой смеси в диапазоне температур 1000...3000 К и естественному, связанному с этим, снижению количества CO и FeO(c).

Вероятно это обусловлено реакциями между продуктами диссоциации SF₆ и влагой, поступающей из окружающего воздуха, т. к. образование HF сопровождается высвобождением кислорода.

Результаты для относительной влажности воздуха 70 % и 80 % имеют аналогичный характер и отличаются лишь количественным составом образующихся компонентов. При этом введение в защитную смесь 0,25 % SF₆ по объему позволяет полностью подавить водородсодержащие компоненты в интересующем диапазоне температур, связав его в соединения HF. С этой точки зре-

ния нет необходимости повышения содержания SF₆ в защитной газовой смеси.

Выводы

1. Введение в струю защитной газовой смеси Ar + CO₂ газообразного гексафторида серы (SF₆) в количествах 0,25 %...1 % по объему (0,753 %...2,965 % в массовых долях) позволяет эффективно связать водород в соединения HF в диапазоне температур 1000...3000 К, что соответствует его наибольшей растворимости в стали. При этом в рассматриваемом диапазоне температур практически полностью отсутствуют водородсодержащие компоненты, что способствует снижению вероятности адсорбции водорода поверхностью расплавленного металла с последующей его диффузией в основной металл.

2. Введение SF₆ в состав защитной газовой атмосферы оказывает непосредственное влияние на поведение компонентов защитной газовой смеси. Изменяются условия диссоциации CO₂ и снижается интенсивность протекания реакции окисления паров металла в диапазоне температур 1000...3000 К.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Особенности переноса электродного металла при дуговой сварке и наплавке с модификацией защитной газовой атмосферы галогенидным соединением SF₆ (Ar + CO₂ + SF₆) / А. О. Коротеев, Е. А. Фетисова, А. А. Коротеева [и др.] // Вестник Белорусско-Российского университета. – 2024. – № 1 (82). – С. 25–34.
2. О потерях электродного металла при дуговой сварке с модификацией защитной атмосферы газообразными галогенидными соединениями / Е. А. Фетисова, А. О. Коротеев, В. П. Куликов [и др.] // Вестник Белорусско-Российского университета. – 2023. – № 2 (79). – С. 97–106.
3. Особенности проплавления основного металла при дуговой наплавке и сварке с модификацией защитной газовой атмосферы галогенидным соединением SF₆ (Ar + CO₂ + SF₆) / Е. А. Фетисова, А. О. Коротеев, В. В. Пятакова [и др.] // Вестник Белорусско-Российского университета. – 2024. – № 2 (83). – С. 77–87.
4. Коротеев, А. О. Особенности перехода легирующих элементов через дуговой промежуток в условиях модификации защитной газовой среды Ar + CO₂ галогенидом SF₆ / А. О. Коротеев, Е. А. Фетисова // Вестник Белорусско-Российского университета. – 2024. – № 3 (84). – С. 14–25.
5. Механические характеристики наплавленного металла при дуговой сварке высокопрочной стали с модификацией защитной газовой среды газообразным флюсом SF₆ / А. О. Коротеев, Е. А. Фетисова, А. А. Коротеева, А. В. Клименкова // Вестник Белорусско-Российского университета. – 2025. – № 1 (85). – С. 23–31.
6. Модели влияния водорода на механические свойства металлов и сплавов / Ю. А. Яковлев, В. А. Полянский, Ю. С. Седова, А. К. Беляев // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. – 2020. – № 3. – С. 136–160.

7. **Фролов, В. В.** Поведение водорода при сварке плавлением / В. В. Фролов. – М.: Машиностроение, 1966. – 154 с.
8. **Кархин, В. А.** Поведение водорода при сварке сталей / В. А. Кархин, А. М. Левченко. – СПб. : ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2024. – 321 с.
9. **Новожилов, Н. М.** Основы металлургии дуговой сварки в газах / Н. М. Новожилов. – М.: Машиностроение, 1979. – 231 с.
10. **Павлюк, С. К.** Влияние качества газовой защиты на процесс сварки в углекислом газе и обнаружение нарушений защиты / С. К. Павлюк, Е. И. Хрусталева, В. М. Богданов // Сварочное производство. – 1984. – № 1. – С. 27–28.

Статья сдана в редакцию 26 марта 2025 года

Контакты:

fetisova9891@gmail.com (Фетисова Екатерина Анатольевна);
karatseyeu_artur@fastmail.com (Коротеев Артур Олегович);
schweissen@mail.ru (Паршин Сергей Георгиевич);
ali_lyapin@tut.by (Ляпин Али Ибрагимович);
kafoitps@gmail.com (Куликов Валерий Петрович);
sashaklemiato@mail.ru (Коротеева Александра Александровна).

**E. A. FIATSIŠAVA, A. O. KARATSEYEU, S. G. PARSHIN, A. I. LYAPIN,
V. P. KULIKOU, A. A. KARATSEYEVA**

**ASSESSING EFFICIENCY OF USING FLUORINE-CONTAINING GAS FLUXES
FOR BINDING HYDROGEN INTO HF COMPOUNDS IN PROTECTIVE GAS
ATMOSPHERE DURING WELDING AND SURFACING**

Abstract

Based on the results of thermodynamic modeling, temperature ranges of hydrogen binding reactions in the arc atmosphere by products of high-temperature dissociation of the SF₆ gas flux-modifier introduced into the Ar + CO₂ protective gas mixture stream were established. The obtained results made it possible to establish the efficiency of applying halide modifiers in a protective gas atmosphere in terms of binding the hydrogen-containing components in the temperature range of maximum hydrogen solubility in steel.

Keywords:

modification of protective gas environment, sulfur hexafluoride, gas fluxes, welding in protective gas environment, thermodynamic modeling.

For citation:

Assessing efficiency of using fluorine-containing gas fluxes for binding hydrogen into HF compounds in protective gas atmosphere during welding and surfacing / E. A. Fiatsisava, A. O. Karatseyeu, S. G. Parshin [et al.] // Belarusian-Russian University Bulletin. – 2025. – № 2 (87). – P. 43–53.