

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОДНОГО ПОКРЫТИЯ ОСНОВНОГО ТИПА

Ручная дуговая сварка из-за своей простоты и универсальности остается одним из распространенных способов изготовления металлоконструкций, особенно при выполнении прихваток, наложении криволинейных и коротких швов в труднодоступных местах, в условиях монтажа. При изготовлении металлоконструкций из низколегированных и среднеуглеродистых сталей применяются электроды с фтористо-кальциевым покрытием, например, УОНИ-13/55, УОНИ-13/45 [1]. Они обеспечивают получение высоких механических свойств металла шва и сварного соединения и сравнительно малое содержание газа в наплавленном металле.

Однако вместе с положительными качествами электроды этого типа имеют и существенные недостатки: склонность к образованию пористых швов при удлинении дуги, при сваривании по окисленной поверхности и при увлажнении покрытия; сравнительно низкую производительность ($a_n = 8,5-9,5 \text{ г} \cdot \text{А/ч}$), уменьшение скорости плавления электродов ($3,8-4,0 \text{ мм/с}$), сложность изготовления на прессах среднего и повышенного давления, выделение вредных фтористых соединений во время сварки из-за наличия в покрытии значительного количества CaF_2 (в некоторых марках электродов до 25%). При изготовлении возникает ряд технологических трудностей, связанных в основном с недостаточной пластичностью обмазочных масс, а также взаимодействием составляющих покрытия в процессе сушки [2]. В связи с этим технический уровень фтористо-кальциевых электродов (сварно-технологические и санитарно-гигиенические характеристики, их производительность) требуют улучшения. Использование в качестве связующего жидкого стекла приводит к выгоранию легирующих элементов с большим сродством к кислороду, который является раскислителем для SiO_2 (в виде сухого остатка жидкого стекла), восстановлению из покрытия Si с переходом в наплавленный металл, а также загрязнению металла оксидами легирующих элементов [3]. Изменение химического состава наплавленного металла связано с частичной потерей некоторых свойств стали и снижением ее механических характеристик.

Актуальным является поиск новых шлаковых систем, электродных покрытий и новых видов исходных материалов, поиск методов интенсификации процессов сушки и нагрева электродов на стадии их прокаливания; разработка новых связующих (на смену традиционному жидкому стеклу) для электродов с безокислительным покрытием [1].

В сварочной практике неоднократно делались попытки разработать малоокислительные покрытия и флюсы. В электродных покрытиях при этом использовали жидкое стекло, причем, окислительная способность покрытия варьировалась, главным образом, плотностью жидкого стекла и количеством вводимого в них мрамора, являющегося источником кислорода [4]. Замена мрамора другим шлакообразующим компонентом не представляет затруднений, но заменить жидкое стекло другим связующим гораздо труднее. Это связано с тем, что в силу ряда преимуществ, натриевый и калиевый силикаты (жидкое стекло) считаются почти единственным связующим материалом, применяемым в процессе производства электродов [5]. Кроме жидкого стекла, при производстве электродов иногда применяются другие связующие – органического и неорганического происхождения. К первым относятся: декстрин, крахмал, различные модификации целлюлозы, бакелитовые лаки и др. Но связующие этой группы имеют некоторые общие недостатки:

1) выгорание связующего при температуре прокалки электродов, связанное с деструкцией органических веществ, вызывает повышенное содержание углерода в наплавленном металле;

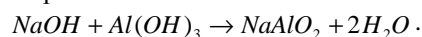
2) водород органических веществ повышает содержание газов в сварочной ванне и может привести к появлению пор;

3) в связи с выгоранием связующего при прокаливании, снижается также механическая прочность сцепления покрытия с электродным стержнем.

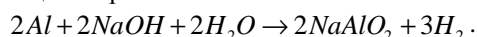
К связующим неорганического происхождения можно отнести хлористые соли натрия и калия, алюминат натрия и др. Следует отметить, что хлористые соли характеризуются низкой прочностью сцепления покрытия со стержнем электрода. Алюминат натрия обладает удовлетворительными связующими свойствами и его можно использовать вместо жидкого стекла [4]. Однако и в этом случае наблюдается недостаточная механическая прочность покрытия. Кроме того, покрытие с алюминатом натрия является гигроскопичным и способно со временем поглощать влагу из атмосферы, что приводит к снижению его прочности. Для увеличения прочности покрытия, в его состав вводят различные цементы, однако, при этом возникает необходимость длительного (до суток и более) подвяливания электродов.

Целью работы является разработка нового связующего на основе алюмината натрия с улучшенным комплексом служебных характеристик.

Алюминаты представляют хорошо растворимы в воде соли алюминиевых кислот. Водные растворы алюмината натрия $NaAlO_2$ из-за сильного гидролиза устойчивы лишь при избытке щелочи. Этот алюминат является промежуточным продуктом в процессе получения Al_2O_3 , используется в текстильном производстве, бумажной промышленности, для ионообменной очистки воды. В настоящее время известны несколько способов получения алюмината натрия. В одном из них используются $Al(OH)_3$ и едкий натр. Реакция протекает по схеме:



В другом – вместо $Al(OH)_3$ используется металлический алюминий. В этом случае реакция идет следующим образом:



При этом металлический алюминий можно брать в виде гранул. Применение металлического порошка не рекомендуется вследствие чрезмерно бурного протекания реакции, что недопустимо техникой безопасности. Концентрированные водные растворы алюмината натрия, используемые в качестве связующего материала при изготовлении электродов, должны длительное время не изменять своих свойств при хранении и транспортировке. Соответствие этому требованию устойчивости растворов определяется по сроку их сохранения (обычно при комнатной температуре) без появления осадка и изменения плотности и щелочности. Таким требованиям удовлетворяют растворы алюмината натрия, плотность которых изменяется в диапазоне 1,53 – 1,60 г/см³. Измерение электропроводности, показателя преломления, вязкости, а также анализ рентгенографического определения фазового состава выпаренных алюминатов позволяют утверждать, что при содержании в растворе 21,83% Na_2O для значений каустического модуля $\alpha_k = 1,34 - 1,60$ происходит изменение структуры алюмината при увеличении плотности последнего, начиная со значения 1,53 г/см³. Проведение фазовых, рентгенографических, дилатометрических и термографических исследований приводит к выводу о том, что при указанной концентрации щелочи в алюминатах последние, начиная с $\alpha_k > 3,0$ (при этом плотность $\gamma = 1,43$ г/см³) состоят из алюмината натрия и свободной щелочи и относятся к истинным растворам. По мере повышения содержания оксида алюминия, истинный раствор начинает переходить в коллоидальный. Можно считать, что такими растворами при $\alpha_k = 3,0 - 1,6$ ($\gamma = 1,43 - 1,53$ г/см³) являются комплексные соединения $3NaAlO_2 \cdot Na_3AlO_3$ и $3NaAlO_2 \cdot 2Na_3AlO_3$. Алюминаты натрия, имеющие $\alpha_k = 1,60 - 1,02$ ($\gamma = 1,53 - 1,74$ г/см³) представляют собой грубую дисперсию и состоят из моноалюмината натрия и твердых частичек. Большое значение имеет и щелочность растворов. При высоких значениях каустического модуля ($\alpha_k = 3 - 10$) алюминат натрия устойчив, может сохраняться в течение месяца и более, однако, его использование в качестве связующего электродных покрытий сопряжено с возможностью развития химических реакций щелочи алюмината с активными компонентами шихты, приводящих к разогреву и засыханию обмазочной массы, забиванию сухой массой головок цилиндров электродообмазочных прессов, вспучиванию покрытий при сушке и прокалке.

При использовании алюминатов с низкой щелочностью ($\alpha_k = 0,9 - 1,6$) можно устранить отмеченные недостатки, однако, изготовление и хранение таких растворов очень затруднено, вследствие их малой устойчивости. Зачастую, во время приготовления таких алюминатов наблюдается выпадение из раствора осадка в виде гидроалюминатов натрия, что приводит к потере алюминатом связующих свойств.

Наиболее технологичным является алюминат натрия при плотности $1,56 - 1,60 \text{ г/см}^3$, содержащий 600 г/л едкого натра при $\alpha_k = 1,01$. Использование алюмината с указанными характеристиками при изготовлении электродов обеспечивает их удовлетворительную опрессовку и достаточную прочность электродных покрытий. Однако, приготовление алюмината является длительным (до 2-х суток) процессом и сопряжено с возможностью выпадения осадка в конечной стадии реакции.

Таким образом, известные методики приготовления алюмината натрия не позволяет получать связующее для качественного изготовления методом опрессовки электродов. Использование таких алюминатов при изготовлении электродов УОНИ, АНО, а также электродов, содержащих в покрытии железный порошок или окалину, обуславливает неудовлетворительные пластические свойства обмазочной массы. Так, замена жидкого натриевого стекла на алюминат натрия, при изготовлении электродов с окалиной в покрытии приводит к тому, что давление при опрессовке возрастает до 25 МПа, в головке пресса после опрессовки остается до 70% обмазочной массы. Прочность покрытия после прокалки незначительна, наблюдается осыпание покрытий после транспортировки электродов.

При использовании алюминатов с плотностью $1,45 - 1,53 \text{ г/см}^3$ условия опрессовки улучшаются, однако, при этом не удается получить электроды с достаточной механической прочностью покрытий. Применение алюминатов со значениями плотности в интервале $1,53 - 1,75 \text{ г/см}^3$ обеспечивает удовлетворительную прочность керамических масс, однако, условия опрессовки значительно ухудшаются и при плотностях $1,66 - 1,75 \text{ г/см}^3$ электроды на прессах среднего давления выпрессовать не удастся. Наличие высокого давления при опрессовке способствует возникновению реакций между алюминатом натрия и активными по отношению к связующему компонентами шихты, что зачастую приводит к разогреву и засыханию обмазочной массы в головке пресса. Для устранения отмеченных недостатков при использовании алюмината натрия в качестве связующего для электродов, содержащих в покрытии окалину, в настоящей работе была выяснена возможность повышения связующих свойств алюмината путем растворения в последнем крахмала в количестве 1 г на 100 мл раствора (рис.1).



Рис. 1. Зависимость вязкости (η) связующего от его плотности (ρ)

Использовался алюминат натрия со значениями плотности в интервале $1,540 - 1,700 \text{ г/см}^3$ и каустическим модулем $\alpha_k = 1,180$. В алюминат, нагретый до $80-90^\circ\text{C}$ вводился крахмал и смесь подвергалась кипячению в течение 15-30 мин. Связующее, полученное из алюмината натрия и крахмала, характеризуется меньшими значениями вязкости по сравнению с исходным алюминатом при одинаковой плотности в обоих случаях, хотя обычно, при введении крахмала в щелочной раствор и его кипячении, вязкость последнего возрастает. Для объяснения наблюдающейся аномалии в зависимости вязкости от плотности, при растворении крахмала был проведен электронно-микроскопический анализ высушенных и прокаленных при 250°C образцов алюмината с крахмалом и без него. Исследования структуры образцов проводили косвенным методом, путем изучения особенностей их строения на отпечатках (репликах), снятых с поверхности затвердевшего при высушивании связующего. Для этой цели применялись одноступенчатые угольно-платиновые реплики, полученные при совместном испарении угля и платины. Напыление угольно-платиновой пленки производили в вакууме при давлении 600-1300 Па и силе тока 50-70 А. Время напыления составляло 8-10 с. Полученную таким образом пленку помещали в кристаллизатор с дистиллированной водой. После растворения алюмината натрия отпечатки вылавливались, промывались в дистиллированной воде и наносились на объективные сетки для просмотра их в электронном микроскопе. Проведенные исследования показали, что нагревание алюмината натрия с крахмалом вызывает протекание реакции между ингредиентами. Полученное в результате реакции связующее представляет собой щелочной раствор продуктов взаимодействия алюмината с крахмалом. При сушке при комнатной температуре и последующем прокаливании при 250°C в течение одного часа такого связующего, образуется плотная, имеющая гладкую поверхность масса, представленная плотно упакованными кристаллическими новообразованиями, обеспечивающими ее механическую прочность. Таким образом, кипячение алюмината с крахмалом позволяет получать связующее с высокими значениями плотности и пониженными значениями вязкости, по сравнению с исходным алюминатом, что обеспечивает удовлетворительные условия опрессовки и требуемую прочность покрытий. Характерной особенностью алюмината является аморфность его сухого остатка (рис.2а). При высушивании и прокаливании связующего, полученного кипячением алюмината с крахмалом, наблюдается рост кристаллической фазы (рис. 2б).

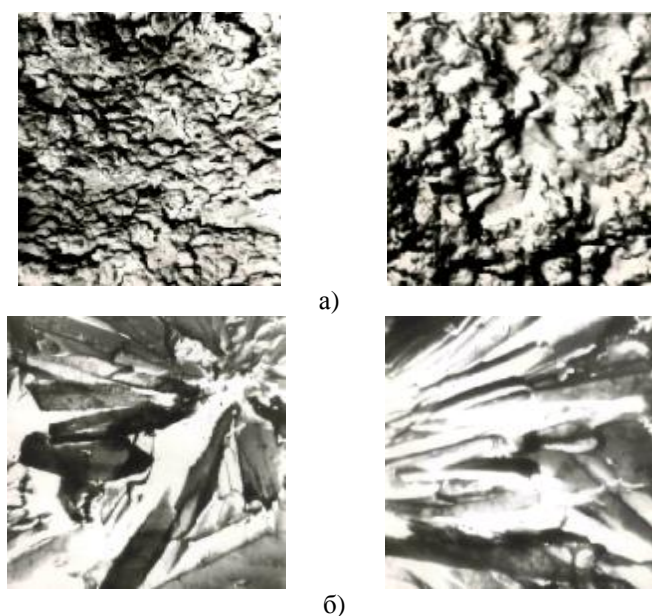


Рис.2. Микроструктуры затвердевших образцов алюмината натрия (а) и органо-минерального связующего на основе алюмината натрия (б) ($\times 6000$)

Для проверки технологических свойств разработанного органо-минерального связующего, получаемого в результате реакции алюмината натрия с крахмалом, изготавливались опытные партии электродов различных типов. Время приготовления обмазочной массы при изготовлении электродов типа УОНИ составляло 6-10 мин., давление в прессе достигало значений 6,5 – 11 МПа. Качество опрессовки удовлетворительное, покрытия электродов после испытания по ГОСТ 9466 не имели нарушений сплошности.

Аналогичными показателями характеризовался и процесс изготовления электродов для сварки марганцовистых сталей. Замена жидкого стекла безокислительным связующим способствует повышенному переходу марганца в металл шва, о чем свидетельствуют данные химического анализа наплавленного металла, %: $Mn = 17,23$; $C = 1,15$; $Si = 0,004$; $Al = 0,007$; $P = 0,004$.

Однако, при изготовлении электродов, содержащих в покрытии окислы, использование указанного связующего ухудшает процесс их изготовления в сравнении с вариантом использования жидкого стекла. Так, время приготовления обмазочной массы возрастает до 30 мин. и более, пластические свойства массы низкие, опрессовка становится возможной лишь при давлении 25 МПа. Кроме того, покрытия электродов характеризуются малой механической прочностью и не выдерживают испытания по ГОСТ. Для устранения указанных недостатков процесса изготовления электродов с окислами в покрытии, в состав последнего вводится хлормagneзиальный цемент, который может применяться как самостоятельное связующее электродных покрытий. Процесс затвердевания масс с указанным цементом происходит благодаря образованию разветвленных оксихлоридных связей, упрочняющих структуру. В отличие от других известных цементов, хлормagneзиальный сохраняет прочность до температуры 1500°C. Изменяя количество вводимого в покрытие цемента, можно регулировать давление опрессовки в пределах 2,5 – 13 МПа. Основным компонентом хлормagneзиального цемента является оксид магния, обожженный при температуре 800-900°C. В качестве затворителя используется водный раствор $MgCl_2$, причем, составляющие взяты в следующем соотношении (вес. части): 13,4 MgO ; 6,6 $MgCl \cdot 6H_2O$; 17 H_2O . Аналогичное соотношение сохраняется и при использовании цемента в составе покрытий. В шихту добавляется оксид магния, сухая смесь перемешивается в смесителе и после введения связующего затворяется раствором $MgCl_2$. При добавлении раствора $MgCl_2$, имеющего кислую реакцию, часть связующего коагулирует, приводя к образованию некоторого количества свободной щелочи, способной вступать в экзотермическую реакцию с ферросплавами шихты. Так, использование 6,5% MgO к весу шихты при изготовлении электродов с окислами в покрытии приводит, при сохранении указанного соотношения между оксидом магния, двуххлористым магнием и водой, к возникновению экзотермической реакции между связующим и ферромарганцем шихты через 30-40 мин. после затворения. Благодаря протеканию реакции, длящейся 10-12 мин., покрытие разогревается до 80-90°C и затвердевает. Электроды, помещенные в нагретую до 300°C печь сразу же после окончания указанной реакции, подвергаются прокаливанию при этой температуре в течение 1 ч. Изготовленные таким способом электроды, характеризуются высокой механической прочностью покрытия, выдерживают испытания по ГОСТ 9466. Вспухания покрытий при этом не обнаружено.

Таким образом, использование органо-минерального связующего на основе алюмината натрия в сочетании с хлормagneзиальным цементом дает основания предложить новый способ изготовления электродов, позволяющий обходиться без подвяливания электродов на воздухе и без их сушки при 80-100°C. Кроме того, лишь по указанному способу возможно изготовление разработанных в данной работе электродов, если в качестве связующего используется алюминат натрия или его модификации.

Разработав оптимальный состав высокопроизводительных электродов с применением обычного связующего (натриевого жидкого стекла) и определив состав органо-минерального связующего на основе алюмината натрия, дальнейшие исследования велись в направлении корректировки данного покрытия электродов (табл. 1).

Таблица 1

Содержание экспериментальных составов электродов

Наименование компонентов	Номера экспериментальных составов электродов										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Мрамор	16	16	16	13	13	8	16	16	10	10	14
Плавленый шпат	8	8	8	8	8	15	12	12	8	7	15
Нефелиновый концентрат	20	17	14	14	10	20	12	8	7	7	7
Ферромарганец	5	5	5	5	5	7	7	7	5	5	7
Ферротитан	-	-	-	-	-	5	5	5	5	5	5
Окалина	48	48	48	48	48	36	36	40	52	55	40
Алюминиевый порошок	3	6	9	12	16	9	12	12	13	11	12
Органо-минеральное связующее	17	17	17	17	17	17	17	17	15	15	17

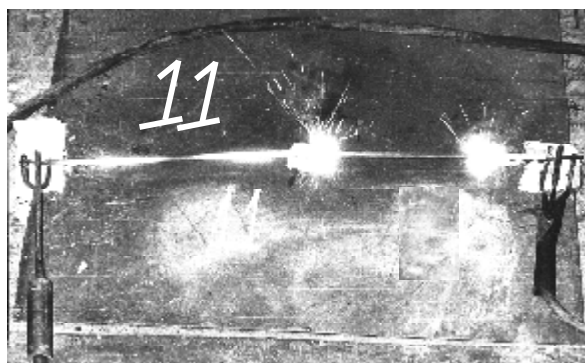
Однако, уже первые испытания электродов, изготовленных на новом связующем, показали, что при плавлении этих электродов экзотермическая реакция не протекает ($\alpha_k = 8,0 - 8,5$ г/А·ч). При этом, сварочно-технологические свойства этих электродов оказались крайне низкими: шлаковая корка валики покрывала неравномерно, отделялась плохо; поверхность валиков была в глубоких и больших вмятинах и т.д. Поэтому, дальнейшие исследования велись в направлении получения хороших сварочно-технологических свойств электродов и повышения их скорости плавления. Учитывая малую окислительную способность нового связующего, в состав покрытия электродов вводилось уменьшенное содержание алюминиевого порошка (составы 1, 2, 3, 6), однако, экзотермической реакции не наблюдалось (максимальное значение коэффициента наплавки составляло 9,0 г/А·ч). При этом, качество швов, в большинстве случаев, было низким. Дальнейшие эксперименты, проведенные в данном направлении, также не дали положительного результата, тем самым не подтвердилось предположение о том, что при одном и том же количестве окислы может быть получена экзотермическая реакция при меньшем количестве алюминиевого порошка в покрытии. Увеличение содержания окислы (составы 9, 10) при одном и том же количестве алюминиевого порошка в покрытии также не дало положительного результата. Исследования, проведенные в противоположном направлении (уменьшение отношения окислы к алюминиевому порошку, повышение содержания ферросплавов в покрытии электродов), позволили получить лучшие результаты. Так, при отношении окислы к алюминиевому порошку, равном 3:1 (составы 5, 7), коэффициент наплавки составлял 10,5–11,5 г/А·ч при удовлетворительных сварочно-технологических свойствах исследуемых составов электродов. Однако, при этом, возникли сложности при изготовлении электродов из-за протекания реакций между компонентами обмазки в процессе ее изготовления. Во избежание вспухания покрытия, пришлось ввести дополнительное количество хромпика и принять другие меры, что, очевидно, так же отрицательно сказалось на повышении скорости плавления электродов. Лучшие результаты были получены при расплавлении электродов 11-го состава, при этом разработанное связующее не препятствует протеканию экзотермического процесса (рис.3).

При хороших сварочно-технологических свойствах коэффициент наплавки составлял 11-12 г/А·ч. При этом, использовались электроды с диаметром стержня 5,0 мм и толщиной покрытия 2,0 мм на сторону. Электродами данного состава были заварены пластины, изготовленные из стали 10ХСНД, для определения механических свойств металла шва (табл.2).

Таблица 2

Механические свойства металла шва

Предел прочности, МПа	Предел текучести, МПа	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %	Ударная вязкость, МПа
495,2 – 524,7	380,5 – 399,3	22,3 – 26,1	58,3 – 63,2	131,4 – 158,9



а)



б)

Рис.3. Протекание экзотермического процесса в покрытии электрода (состав 11) (а) и вид его после завершения экзотермического процесса (б)

Испытания электродов в условиях Краматорского завода металлоконструкций показало, что они обладают следующими сварочно-технологическими: формирование швов с мелкочешуйчатой поверхностью, легким удалением шлаковой корки, малым разбрызгиванием наплавленного металла, соответствием требованиям ГОСТ 9466 к качеству металла шва.

ВЫВОДЫ

Разработан оптимальный состав высокопроизводительных электродов на органично-минеральном связующем, удовлетворяющим требованиям ГОСТ.

Перечень ссылок

1. Походня И.К. Металлургия сварки, состояние и проблемы // Сб. тр. междунар. конф. «Сварка и родственные технологии – в XXI век». – К.: ИЭС им. Е.О. Патона, 1998. – С. 227-245.
2. Сулима В.В., Кучерова М.И. Обеспечение стабильного уровня качества сварочных электродов // Автоматическая сварка. – 2002. – №11. – С. 38-41.
3. Марченко А.Е., Скорина Н.В. Проблемы качества жидкого стекла в производстве сварочных электродов // Сварщик. – 2003. – №3. – С. 31-33.
4. Сварочные материалы для дуговой сварки: Справочное пособие / Под ред. Н.Н. Потапова. – М.: Машиностроение, 1993 – Т.2. – 768 с.
5. Вишневецкий А.А., Балин А.Н. Технология получения жидкого стекла для производства сварочных электродов // Сварочное производство. – 2005. – №2. – С. 45-46.

Статья поступила 23.01.2008.