

УДК 621. 791.75

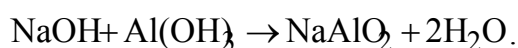
Кущій А. М.**УДОСКОНАЛЕННЯ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РЕМОНТУ ДЕТАЛЕЙ
МАШИН ІЗ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ ТА СЕРЕДНЬОВУГЛЕЦЕВИХ
СТАЛЕЙ**

Ручне дугове зварювання через свою простоту та універсальність залишається одним з поширених способів виготовлення металоконструкцій, особливо при виконанні прихваток, накладанні криволінійних і коротких швів в важкодоступних місцях, в умовах монтажу. При виготовленні металоконструкцій з низьколегованих і середньовуглецевих сталей застосовуються електроди з фтористо-кальцієвим покриттям, наприклад, УОНИ-13/55, УОНИ-13/45 [1]. Вони забезпечують отримання високих механічних властивостей металу шва і зварного з'єднання і порівняно малий вміст газу в наплавленого металу. Однак разом з позитивними якостями електроди цього типу мають і суттєві недоліки: схильність до утворення пористих швів при подовженні дуги, при зварюванні по окисленій поверхні і при зволоженні покриття; порівняно низьку продуктивність ($\alpha_n = 8,5 \dots 9,5$ г/А/год), зменшені швидкості плавлення електродів (3,8...4,0 мм/с), складність виготовлення на пресах середнього і підвищеного тиску, виділення шкідливих фтористих з'єднань під час зварювання через наявність в покритті значної кількості CaF_2 (в деяких марках електродів до 25 %). При виготовленні виникає ряд технологічних труднощів, пов'язаних в основному з недостатньою пластичністю обмазувальних мас, а також взаємодією складових покриття в процесі сушіння [2]. У зв'язку з цим технічний рівень фтористо-кальцієвих електродів (зварювально-технологічні та санітарно-гігієнічні характеристики, їх продуктивність) вимагає поліпшення. Використання в якості зв'язуючого рідкого скла призводить до вигорання легуючих елементів з великою спорідненістю до кисню, який є розкислювачем для SiO_2 (у вигляді сухого залишку рідкого скла), відновленню з покриття Si з переходом в наплавлений метал, а також забруднення металу оксидами легуючих елементів [3]. Зміна хімічного складу наплавленого металу пов'язана з частковою втратою деяких властивостей сталі і зниженням її механічних характеристик.

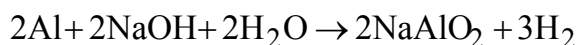
Використовуються також зв'язуючі неорганічного походження, до яких можна віднести хлористі солі натрію і калію, алюмінат натрію та ін. Слід зазначити, що хлористі солі характеризуються низькою міцністю зчеплення покриття зі стрижнем електрода. Алюмінат натрію має задовільні зв'язуючі властивості і його можна використовувати замість рідкого скла [4]. Однак і в цьому випадку спостерігається недостатня механічна міцність покриття. Крім того, покриття з алюмінатом натрію є гігроскопічним і здатне з часом поглинати вологу з атмосфери, що призводить до зниження його міцності. Для збільшення міцності покриття в його склад вводять різні цементи, однак, при цьому виникає необхідність тривалого (до доби і більше) підвялювання електродів [5].

Метою роботи є удосконалення зв'язуючого на основі алюмінату натрію з поліпшеним комплексом службових характеристик.

Алюмінати представляють добре розчинні у воді солі алюмінієвих кислот. Водні розчини алюмінату натрію NaAlO_2 через сильний гідроліз стійкі лише при надлишку лугу. Цей алюмінат є проміжним продуктом в процесі отримання Al_2O_3 , використовується в текстильному виробництві, паперовій промисловості, для іонообмінного очищення води. В даний час відомі кілька способів отримання алюмінату натрію. В одному з них використовуються $\text{Al}(\text{OH})_3$ і їдкий натр. Реакція протікає за схемою:



В іншому – замість $\text{Al}(\text{OH})_3$ використовується металевий алюміній. У цьому випадку реакція йде наступним чином:



При цьому металевий алюміній можна брати у вигляді гранул. Застосування металевого порошку не рекомендується внаслідок надмірно бурхливого протікання реакції, що неприпустимо технікою безпеки. Концентровані водні розчини алюмінату натрію, які використовуються в якості зв'язуючого матеріалу при виготовленні електродів, повинні тривалий час не змінювати своїх властивостей при зберіганні і транспортуванні. Відповідність цій вимозі стійкості розчинів визначається за терміном їх збереження (зазвичай при кімнатній температурі) без появи осаду і зміни густини та лужності. Таким вимогам задовольняють розчини алюмінату натрію, густина яких змінюється в діапазоні $1,53 \dots 1,60 \text{ г/см}^3$. Вимірювання електропровідності, показника заломлення, в'язкості, а також аналіз рентгенографічного визначення фазового складу випарених алюмініатів дозволяють стверджувати, що при утриманні в розчині $21,83 \%$ Na_2O для значень каустичного модуля $\alpha_k = 1,34 \dots 1,60$ відбувається зміна структури алюмінату при збільшенні густини останнього, починаючи зі значення $1,53 \text{ г/см}^3$. Проведення фазових, рентгенографічних, дилатометричних і термографічних досліджень призводить до висновку про те, що при зазначеній концентрації лугу в алюмінаті останні, починаючи з $\alpha_k > 3,0$ (при цьому густина $\gamma = 1,43 \text{ г/см}^3$) складаються з алюмінату натрію і вільного лугу і відносяться до істинних розчинів. У міру підвищення вмісту оксиду алюмінію, істинний розчин починає переходити в колоїдальний. Можна вважати, що такими розчинами при $\alpha_k = 3,0 \dots 1,6$ ($\gamma = 1,43 \dots 1,53 \text{ г/см}^3$) є комплексні сполуки $3\text{NaAlO}_2 \cdot \text{Na}_3\text{AlO}_3$ і $3\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{Na}_3\text{AlO}_3$. Алюмінати натрію, що мають $\alpha_k = 1,60 \dots 1,02$ ($\gamma = 1,53 \dots 1,74 \text{ г/см}^3$) представляють собою грубу дисперсію і складаються з моноалюмінату натрію і твердих частинок. Велике значення має і лужність розчинів. При високих значеннях каустичного модуля ($\alpha_k = 3 \dots 10$) алюмінат натрію стійкий, може зберігатися протягом місяця і більше, однак, його використання в якості зв'язуючого електродних покриттів пов'язане з можливістю розвитку хімічних реакцій лугу алюмінату з активними компонентами шихти, що призводить до розігрівання і засихання обмазувальної маси, забивання сухою масою головок циліндрів електрообмазувальних пресів, спучуванню покриттів при сушінні і прокалюванні.

При використанні алюмініатів з низькою лужністю ($\alpha_k = 0,9 \dots 1,6$) можна усунути зазначені недоліки, проте, виготовлення і зберігання таких розчинів вельми ускладнене, внаслідок їх низької стійкості. Найчастіше, під час приготування таких алюмініатів спостерігається випадання з розчину осаду у вигляді гідроалюмініатів натрію, що призводить до втрати алюмінатом зв'язуючих властивостей.

Найбільш технологічним є алюмінат натрію при густині $1,56 \dots 1,60 \text{ г/см}^3$, що містить 600 г/л їдкою натру при $\alpha_k = 1,01$. Використання алюмінату із зазначеними характеристиками при виготовленні електродів забезпечує їх задовільне опресовування і достатню міцність електродних покриттів. Однак, приготування алюмінату є тривалим (до 2-х діб) процесом і пов'язане з можливістю випадання осаду в кінцевій стадії реакції.

У зв'язку із зазначеним виникла необхідність в розробці методики отримання із спека алюмінату натрію, що має задовільні значення в'язкості і каустичного модуля. З цією метою було з'ясовано вплив часу вилугування і концентрації їдкою натру у вихідному розчині на перехід в рідку фазу із спіка кремнію, алюмінію і лугу при співвідношенні Р:Т = 10:1, а також на значення в'язкості, густини і каустичного модуля розчину.

Кремній у вигляді SiO_2 визначався ваговим солянокислотним методом виділенням кремнієвої кислоти шляхом зневоднення її з подальшим прожарюванням. Дані про кінетику переходу SiO_2 в розчин представлені в табл. 1 (%).

Таблиця 1

Дані про кінетику переходу SiO_2 в розчин

Концентрація їдкого натру у вихідному розчині, % t, год	0	2	4	6	8
1	0.10	0.06	0.08	0.07	0.09
2	0.12	0.08	0.07	0.08	0.09
3	0.12	0.11	0.11	0.09	0.09

З табл. 1 видно, що збільшення лужності вихідного розчину незначно впливає на концентрацію SiO_2 в алюмінаті після однієї години вилуговування, однак помітно її знижує після двох годин при концентрації NaOH , що дорівнює 4 %.

Подальше збільшення тривалості вилуговування недоцільне, тому що при цьому зростає кількість переходячого в розчин SiO_2 .

Визначення Al_2O_3 проводилося ваговим аміачним методом шляхом осадження аміаком оксидів з розчину, знаходження їх сумарного вмісту і віднімання вмісту інших оксидів, визначених іншим шляхом.

Результати наведені в табл. 2, де показано вплив часу вилуговування і концентрації в розчині на утримання в останньому Al_2O_3 (%).

Таблиця 2

Зміна вмісту Al_2O_3 в розчині

Концентрація їдкого натру в вихідному розчині, % t, год	0	2	4	6	8
1	4.27	3.90	3.83	3.64	3.51
2	4.09	3.87	3.86	3.67	3.61
3	3.91	3.85	3.73	3.64	3.55

Видно, що найбільш сприятливими умовами для переходу Al_2O_3 із спека в рідку фазу є низька лужність вихідного розчину і мінімальний час вилуговування. Пов'язано це, ймовірно, з випаданням Al_2O_3 в шлак у вигляді гідроалюмінатів натрію, що утворюються в розчині.

Для з'ясування впливу режиму вилуговування на властивості алюмінатних розчинів, проводилося визначення вмісту луку в рідкій фазі в залежності від тривалості обробки спека і вихідної лужності розчину.

Вміст Na_2O в розчині визначався шляхом титрування останнього 0,1 % соляною кислотою в присутності індикатора метилоранжа до зміни його забарвлення.

Результати, що ілюструють кінетику переходу Na_2O з спека в рідку фазу, представлені в табл. 3 (вміст Na_2O в %).

Таблиця 3

Вплив стану Na₂O на лужність алюмінату натрію

Концентрація їдкого натру у вихідному розчині, % t, год	0	2	4	6	8
1	9.0	10.3	12.5	13.6	14.6
2	9.5	11.2	12.6	13.3	14.3
3	9.8	11.3	12.4	13.8	15.0

Як видно із табл. 3, збільшення тривалості вилуговування і концентрації NaOH в вихідному розчині і призводить до зростання лужності алюмінату натрію.

У табл. 4 показано вплив цих двох факторів на величину каустичного модуля α_k , що визначається відношенням:

$$\alpha_k = \frac{\%Na_2O}{\%Al_2O_3} \cdot 1.645,$$

де множник 1,645 дорівнює відношенню молекулярних ваг Al₂O₃ і Na₂O.

Таблиця 4

Зміна каустичного модуля

Концентрація їдкого натру у вихідному розчині, % t, год	0	2	4	6	8
1	3.467	4.470	5.370	6.146	6.842
2	3.821	4.761	5.370	5.961	6.516
3	4.123	4.830	5.468	6.237	6.951

Найбільш низьким значенням характеризується алюмінат натрію, отриманий вилуговуванням спека у воді протягом однієї години. Збільшення тривалості вилуговування і концентрації викликає зростання α_k . Обробка спека протягом двох годин сприяє зменшенню α_k в порівнянні з обробкою протягом однієї години, починаючи з концентрації луку в розчині, що дорівнює 4 %.

Отримані у всіх розглянутих випадках розчини характеризувалися густиною в межах 1,10...1,20 г/см³ і в'язкістю в межах 10...15 с (по ВЗ-1). Таким чином, зміна тривалості вилуговування і концентрації їдкого натру в розчині, обумовлюючи різну кінетику переходу в розчин Al₂O₃, Na₂O, SiO₂, не дозволяє отримувати алюмінати натрію з задовільними значеннями в'язкості і густини.

Іншим шляхом поліпшення зв'язуючих властивостей алюмінату було введення в розчин декстрину або крохмалю, з метою підвищення в'язкості алюмінату при його постійній густині. Експериментально було виявлено, що додавання декстрину не забезпечує підвищення в'язкості розчинів. Після введення в алюмінат густиною 1,417 г/см³ і модулем 4,089 крохмалю в кількості 0,5 г на 100 мл розчину, в'язкість останнього зростає з 13 до 28 с. Введення

в зазначений алюмінат крохмалю в кількості 1 г на 100 мл супроводжується підвищенням в'язкості до значення $\eta = 29$ с, однак, при цьому випадає осад.

Таким чином, алюмінат натрію, що одержується вилуговуванням алюмінієвого спека, характеризується високою лужністю, низькими значеннями густини і в'язкості і не допускає підвищення в'язких властивостей, шляхом розчинення органічних добавок. Відповідно до зазначеного, не представляється можливим рекомендувати його в якості зв'язуючого електродних покриттів.

Використовувався алюмінат натрію зі значеннями густини в інтервалі $1,54 \dots 1,70$ г/см³ і каустичним модулем $\alpha_k = 1,180$. У алюмінат, нагрітий до $80 \dots 90$ °С вводився крохмаль і суміш піддавалася кип'ятіння протягом $15 \dots 30$ хв. Зв'язуюче, отримане з алюмінату натрію і крохмалю, характеризується меншими значеннями в'язкості в порівнянні з вихідним алюмінатом при однаковій густині в обох випадках, хоча зазвичай, при введенні крохмалю в лужний розчин і його кип'ятінні, в'язкість останнього зростає. Для пояснення такої аномалії в залежності в'язкості від густини, при розчиненні крохмалю було проведено електронно-мікроскопічний аналіз висушених і прожарених при 250 °С зразків алюмінату з крохмалем і без нього.

Дослідження структури зразків проводили непрямим методом, шляхом вивчення особливостей їх будови на відбитках (репліках), знятих з поверхні затверділого при висушуванні зв'язуючого. Для цієї мети застосовувалися одноступінчасті вугільно-платинові репліки, отримані при спільному випаровуванні вугілля і платини. Напилення вугільно-платинової плівки виконували в вакуумі при тиску $600 \dots 1300$ Па і силі струму $50 \dots 70$ А. Час напилення становив $8 \dots 10$ с. Отриману таким чином плівку поміщали в кристалізатор з дистильованою водою. Після розчинення алюмінату натрію відбитки вилувлювалися, промивалися в дистильованій воді і наносилися на об'єктивні сітки для перегляду їх в електронному мікроскопі. Проведені дослідження показали, що нагрівання алюмінату натрію з крохмалем викликає протікання реакції між інгредієнтами. Отримане в результаті реакції зв'язуючого представляє собою лужний розчин продуктів взаємодії алюмінату з крохмалем. При сушінні при кімнатній температурі і наступному прожарюванні при 250 °С протягом однієї години такого зв'язуючого, утворюється щільна, що має гладку поверхню маса, представлена щільно упакованими кристалічними новоутвореннями, що забезпечують її механічну міцність. Таким чином, кип'ятіння алюмінату з крохмалем дозволяє отримувати зв'язуюче з високими значеннями густини і зниженими значеннями в'язкості, в порівнянні з вихідним алюмінатом, що забезпечує задовільні умови опресування і необхідну міцність покриттів. Характерною особливістю алюмінату є аморфність його сухого залишку. При висушуванні і прожарюванні зв'язуючого, отриманого шляхом кип'ятіння алюмінату з крохмалем, спостерігається зростання кристалічної фази (рис. 1).

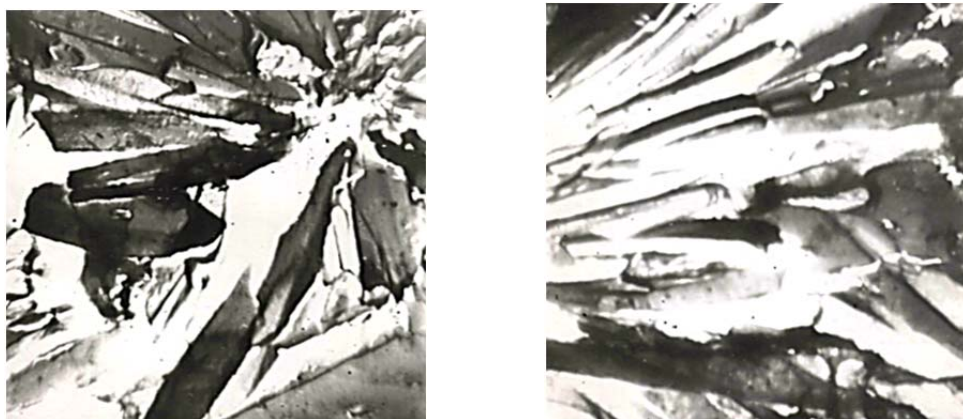


Рис. 2. Мікроструктури затверділих зразків органо-мінерального зв'язуючого на основі алюмінату натрію ($\times 6000$)

Для перевірки технологічних властивостей розробленого органо-мінерального зв'язуючого, одержаного в результаті реакції алюмінату натрію з крохмалем, виготовлялися дослідні партії електродів різних типів. Час приготування обмазувальної маси при виготовленні електродів типу УОНИ становив 6...10 хв, тиск в пресі досягав значень 6,5...11 МПа. Якість опресування задовільна, покриття електродів після випробування не мали порушень суцільності.

Аналогічними показниками характеризувався і процес виготовлення електродів для зварювання марганцевистих сталей. Заміна рідкого скла безокисним зв'язуючим сприяє підвищеному переходу марганцю в метал шва, про що свідчать дані хімічного аналізу наплавленого металу, %: Mn = 17,23; C = 1,15; Si = 0,004; Al = 0,007; P = 0,004.

Однак, при виготовленні електродів, що містять в покритті окалину, використання зазначеного зв'язуючого погіршує процес їх виготовлення в порівнянні з варіантом використання рідкого скла. Так, час приготування обмазувальної маси зростає до 30 хв і більше, пластичні властивості маси низькі, опресування стає можливим лише при тиску 25 МПа. Крім того, покриття електродів характеризуються низькою механічною міцністю і не витримують випробування. Для усунення зазначених недоліків процесу виготовлення електродів з окалиною в покритті, до складу останнього вводився хлормагнезійний цемент, який може застосовуватися як самостійне зв'язуюче електродних покриттів. Процес затвердіння мас із зазначеним цементом відбувається завдяки утворенню розгалужених оксихлоридних зв'язків, зміцнюючих структуру. На відміну від інших відомих цементів, хлормагнезійний зберігає міцність до температури 1500 °С. Змінюючи кількість введенного в покриття цементу, можна регулювати тиск опресування в межах 2,5...13 МПа. Основним компонентом хлормагнезійного цементу є оксид магнію, обпалений при температурі 800...900 °С. У шихту додається оксид магнію, суха суміш перемішується в змішувачі і після введення сполучного зачиняється розчином $MgCl_2$. При додаванні розчину $MgCl_2$, що має кислу реакцію, частина зв'язуючого коагулює, приводячи до утворення деякої кількості вільного луку, здатного вступати в екзотермічну реакцію з феросплавами шихти. Так, використання 6,5 % MgO до ваги шихти при виготовленні електродів з окалиною в покритті призводить, при збереженні зазначеного співвідношення між оксидом магнію, хлористим магнієм і водою, до виникнення екзотермічної реакції між зв'язуючим і феромарганцем шихти через 30...40 хв. після замішування. Завдяки протіканню реакції, що триває 10...12 хв, покриття розігрівається до 80...90 °С і твердне. Електроди, поміщені в нагріту до 300 °С піч відразу ж після закінчення зазначеної реакції, піддаються прокалюванню при цій температурі протягом 1 год. Виготовлені таким способом електроди характеризуються високою механічною міцністю покриття, витримують випробування, спухання покриттів при цьому не виявлено. Таким чином, використання органо-мінерального зв'язуючого на основі алюмінату натрію в поєднанні з хлормагнезійним цементом дає підстави запропонувати новий спосіб виготовлення електродів, що дозволяє обходитися без витримки електродів на повітрі і без їх сушки при 80...100 °С. Крім того, лише за вказаним способом можливе виготовлення розроблених в даній роботі електродів, якщо в якості зв'язуючого використовується алюмінат натрію або його модифікації.

Розробивши оптимальний склад високопродуктивних електродів із застосуванням звичайного зв'язуючого (натрієвого рідкого скла) і визначивши склад органо-мінерального зв'язуючого на основі алюмінату натрію, подальші дослідження велися в напрямку коригування даного покриття електродів. Однак, вже перші випробування електродів, виготовлених на новому сполучному, показали, що при плавленні цих електродів екзотермічна реакція не протікає ($\alpha_k = 8,0...8,5$ г/А·год). При цьому, зварювально-технологічні властивості цих електродів виявилися вкрай низькими: шлакова кірка валики покривала нерівномірно, відокремлювалася погано; поверхня валиків була в глибоких вм'ятинах і т. д. Тому, подальші дослідження велися в напрямку отримання задовільних зварювально-технологічних властивостей електродів і підвищення їх швидкості плавлення. З огляду на низьку окислюючу

здатність нового зв'язуючого, до складу покриття електродів вводилася менша кількість алюмінієвого порошку, проте, екзотермічної реакції не спостерігалось (максимальне значення коефіцієнта наплавлення становила 9,0 г/А·год). При цьому, якість швів, в більшості випадків, була низькою. Подальші експерименти, проведені в даному напрямку, також не дали позитивного результату, тим самим не підтвердилося припущення про те, що при одному і тому ж кількості окалини може бути отримана екзотермічна реакція при меншій кількості алюмінієвого порошку в покритті. Збільшення вмісту окалини при сталій кількості алюмінієвого порошку в покритті також не дало позитивного результату. Дослідження, проведені в протилежному напрямку (зменшення відношення окалини до алюмінієвого порошку, підвищення вмісту феросплавів в покритті електродів), дозволили отримати кращі результати. Так, при відношенні окалини до алюмінієвого порошку, рівному 3:1, коефіцієнт наплавлення становив 10,5...11,5 г/А·год при задовільних зварювально-технологічних властивостях досліджуваних складів електродів.

При хороших зварювально-технологічних властивостях (формування швів з мелкочешуйчатого поверхню, легким видаленням шлакової кірки, малим розбрикуванням наплавленого металу, відповідністю вимогам ГОСТ 9466 до якості металу шва) коефіцієнт наплавлення становив 11...12 г/А·год, при цьому, виготовлялися електроди з діаметром стрижня 5,0 мм і товщиною покриття 2,0 мм на сторону. Електродами даного складу були заварені пластини, виготовлені зі сталі 10ХСНД, для визначення механічних властивостей металу шва (табл. 5).

Таблиця 5

Механічні властивості металу шва

Межа міцності, МПа	Межа текучості, МПа	Відносне подовження, %	Відносне звуження, %	Ударна в'язкість, МПа
495,2...524,7	380,5...399,3	22,3...26,1	58,3...63,2	131,4...158,9

ВИСНОВКИ

Показана можливість застосування в якості зв'язуючого для електродів з екзотермічної сумішшю в покритті модифікованого алюмінату натрію.

З'єднання алюмінату з крохмалем дозволяє отримати зв'язуюче з високими значеннями густини і зниженими значеннями в'язкості, в порівнянні з вихідним алюмінатом, що забезпечує задовільні умови опресування і необхідну міцність покриттів.

Змінюючи співвідношення між окалиною і алюмінієвим порошком, можливо отримати необхідні зварювально-технологічні властивості зварного з'єднання при використанні модифікованого алюмінату натрію в якості сполучного.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Походня І. К. *Металургія зварювання, стан і проблеми* / І. К. Походня // *Зварювання та споріднені технології – у XXI столітті* : зб. тр. міжнар. конф. – К. : ІЕЗ ім. Є. О. Патона, 1998. – С. 227–245.
2. Сулима В. В. *Забезпечення стабільного рівня якості зварювальних електродів* / В. В. Сулима, М. І. Кучерова // *Автоматическая сварка*. – 2002. – № 11. – С. 38–41.
3. Марченко А. Е. *Проблеми якості рідкого скла в виробництві зварювальних електродів* / А. Е. Марченко, Н. В. Скорина // *Зварювальник*. – 2003. – № 3. – С. 31–33.
4. *Зварювальні матеріали для дугового зварювання* : довідк. посіб. / За ред. М. М. Потапова. – М. : Машинобудування, 1993 – Т. 2. – 768 с.
5. Вишневецький А. А. *Технологія отримання рідкого скла для виробництва зварювальних електродів* А. А. Вишневецький, А. Н. Балін // *Зварювальне виробництво*. – 2005. – № 2. – С. 45–46.