

ФЛЮС ДЛЯ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ НАПЛАВКИ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНУЮ ОТДЕЛИМОСТЬ ШЛАКОВОГО ПОКРЫТИЯ

Н. М. СТРЕЛЕНКО¹, Л. А. ЖДАНОВ¹, И. А. ГОНЧАРОВ²

¹ НТУУ «Киевский политехнический институт». 03056, г. Киев, просп. Победы, 37. E-mail: strelenkon@gmail.com

² ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ. 03680, г. Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

В результате анализа механизмов отделимости шлаковой корки с поверхности металла шва показано, что основное влияние на этот процесс оказывают шпинели на межфазной границе шлак–металл и их срастание. На основе анализа структуры шпинелей и шлакового расплава установлено, что для исключения образования шпинелей на межфазной границе и срастания металла и шлака необходимо присутствие в расплаве шлака структурного элемента с конфигурацией структуры связей, отличной от тетра- и октаэдрической и не способного к образованию шпинелей. Установлено, что исключение формирования шпинелей при обеспечении необходимых сварочно-технологических свойств флюса шлаковой системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaF}_2$ может быть достигнуто при введении в состав флюса оксида циркония в количестве 3,5...5,5 %. Разработан флюс, обеспечивающий самопроизвольную отделимость шлакового покрытия при высоких температурах. Библиогр. 13, рис. 6.

Ключевые слова: электродуговая наплавка под слоем флюса, высокотемпературная отделимость шлакового покрытия, межфазная граница взаимодействия металл–шлак, комплексные соединения оксидов, шпинели, оксид циркония, шлаковые системы

Процесс электродуговой наплавки под слоем флюса является одним из наиболее распространенных способов восстановления деталей металлургического, горнодобывающего, машиностроительного оборудования сельскохозяйственных машин, автомобильного транспорта. Наплавкой можно нарастить слой практически любой толщины, различного химического состава и физико-механических свойств, используя оптимальную комбинацию присадочных материалов проволока–флюс. При восстановлении деталей наибольшее применение получили флюсы общего назначения АН-348А, ОСЦ-45, АН-60, АН-47 и специализированные флюсы АН-20, АН-28, АН-26, АН-44. Наплавкой под слоем флюса восстанавливают детали, имеющие плоские и цилиндрические поверхности, в том числе сложной конфигурации, обычно с достаточным большим износом (до 3...5 мм). При этом обычно наплавка проводится с частичным или полным перекрытием наплавленного слоя.

Исходя из специфики используемых материалов, технологию наплавки необходимо проводить в многопроходном, непрерывном режиме, а в ряде случаев с предварительным подогревом. Это обуславливает жесткие требования по отделимости шлакового покрытия с поверхности наплавленного шва в области повышенных температур. Выпускаемые промышленностью в настоящее время флюсы не удовлетворяют данному условию.

Поэтому целью данной работы были: оценка факторов и детализация механизма, определяющего и обеспечивающего процесс высокотемпературной отделимости шлака; формирование шлаковой системы и оптимизация состава флюса.

Отделимость шлакового покрытия с поверхности металла шва может быть обеспечена за счет [1–3]:

увеличения разности коэффициентов термического расширения (КТР), которые создают скальвающие усилия при охлаждении сварного соединения;

снижения окислительной способности шлака в жидком состоянии при его кристаллизации;

замедления процессов хемосорбции на межфазной границе шлак–металл за счет увеличения поверхностного и межфазного натяжения, что тормозит процесс сращивания металла и шлака.

Окислительная способность шлака при кристаллизации и процессы хемосорбции вызывают образование химических соединений типа шпинелей, которые могут прочно удерживать шлаковое покрытие на поверхности металла шва. Даже в случае значительного отличия коэффициентов линейного расширения при самопроизвольном отделении шлаковой корки на металле остаются тонкие стекловидные слои твердого шлака, прочно связанные с металлом. Их удаление требует дополнительных усилий, так как они будут мешать дальнейшим технологическим операциям.

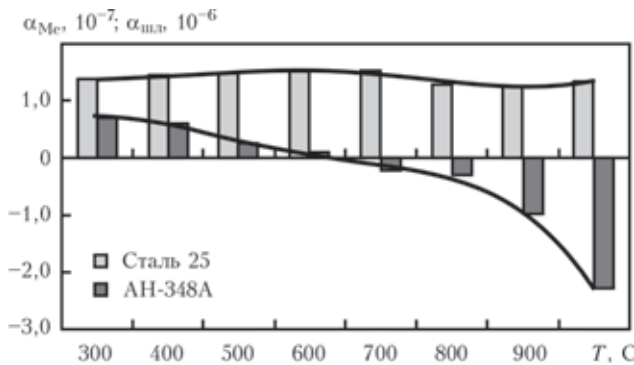


Рис. 1. Зависимость КТР при охлаждении шлака ($\alpha_{шл.}$) [5] и металла (α_{Me}) [6]

Влияние КТР на высокотемпературную отделимость шлака в общем случае неоднозначно. В работе [4] представлена термограмма дилатометрии сварочных шлаков в процессе нагрева и охлаждения. Проведенная нами обработка данных для флюса АН-348А показала, что при нагреве шлаковой корки после температуры 870 °С наблюдается уменьшение величины КТР, которая даже становится отрицательной. Связано это, по-видимому, с разрушением химических связей в структурных составляющих цепочечного силиката, которое сопровождается их разложением на более простые минеральные соединения. В результате структура материала упорядочивается и упрощается с переходом системы в более стабильное состояние, что характерно для образования пироксеновой структуры. Понятно, что основной интерес представляет изменение КТР при охлаждении шлака. Данные, представленные на рис. 1, показывают, что в отличие от металла, где КТР имеет одинаковый знак величины расширения при увеличении температуры, с некоторым максимумом в области температур 500...700 °С, КТР для флюсов характеризуется изменением знака. При остыва-

нии шлак удлиняется и, в результате, в области температур 600...700 °С значения КТР находятся в районе нуля. После этого КТР шлака начинает возрастать и достигает своего максимума после 200 °С. Приведенные данные показывают, что максимальная разность в КТР наблюдается именно в высокотемпературной области, а при снижении температуры разность в КТР металла и шлака уменьшается. В то же время отделимость шлаковой корки для флюса АН-348 А наблюдается только после остывания шлака. Необходимо отметить, что значения КТР для металла и шлака отличаются почти на порядок. Приведенные данные позволяют сделать вывод, что разность КТР металла и шлака не оказывает определяющего влияния на процессы отделимости шлакового покрытия в области высоких температур.

К другим факторам, влияющим на процесс отделимости шлака, относится также его окислительная способность на межфазной границе шлак–металл в условиях, когда шлак находится в твердом или твердо-жидком состоянии и формирует сварной шов. При этом могут активно протекать процессы хемосорбции на границе шлак–металл с образованием комплексных соединений, удерживающих шлак на поверхности металла. Вопросы, связанные с образованием шпинелей, инициатором которых является металл шва, и достраивание решетки окисленной поверхности изучены довольно подробно [2–4]. Данных по влиянию комплексообразующих элементов в составе флюса и его окислительной способности на процессы шпинелеобразования в литературе недостаточно. Для исследования этого вопроса нами были изготовлены специальные «короткие» флюсы на базе шлаковой системы $TiO_2-MgO-MnO-SiO_2-Al_2O_3$ с повышенным содержанием оксидов титана и магния: TiO_2 — 40 и 30 %, MgO — 17 и 32 %. Флюсы ДФК-2 и ДФК-3 являются высокотитанистыми, «короткими» и имеют чрезвычайно узкий интервал кристаллизации. Температура плавления флюса ДФК-2 1380 °С при вязкости 0,45 Па·с, а у флюса ДФК-3 температурный интервал кристаллизации при вязкости 0,9...0,5 Па·с соответственно 1400...1500 °С. Выбор высокотитанистых флюсов для уточнения вопроса о влиянии состава флюса на комплексообразование на границе шлак–металл обусловлен тем, что сам по себе титан является элементом, на основе которого могут строиться шпинели, а изменение концентрации оксида магния должно регулировать окислительную способность флюса.

Результаты исследования поверхности металла шва и шлаковой корки показывают наличие макрообразований на поверхности металла шва, отпечатки которых присутствуют на шлаковой корке

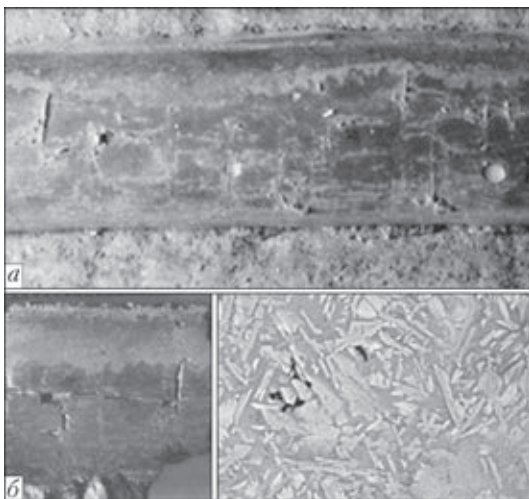


Рис. 2. Поверхность металла шва и шлаковой корки при наплавке под флюсом ДФК-2: а — макрошпинели на поверхности металла шва (×2); б — макро- и микроизображение шлаковой корки (×1500)

(рис. 2, а, б). Локальный химический анализ шлаковой корки показал, что эти образования являются макрошпинелями, которые формируются на основе микрошпинелей титана (53...69 %) и марганца (20...23 %) [7].

Учитывая высокую кристаллизационную способность титанистых шлаков, наличие макрошпинелей на поверхности металла шва для флюса с повышенным содержанием оксида титана (флюс ДФК-2), их связь с процессом образования микрошпинелей на поверхности шлака, а также изменившийся характер сцепления шлака с металлом, при увеличении в составе флюса оксида магния (флюс ДФК-3, рис. 3, а, б) можно допустить, что введение в состав флюса компонентов, которые снижают окислительную способность поверхности шлака во время его кристаллизации и после затвердения шлака, должно резко снизить возможность образования шпинелеподобных образований на межфазной границе шлак–металл и предотвратить образование срастания шлакового покрытия с окисленной поверхностью металла шва.

Шпинели отличаются общими структурными формулами $Me^{2+}[Me^{3+}]O_4$ и $Me^{3+}[Me^{2+}Me^{3+}]O_4$, где Me^{2+} это Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; Me^{3+} это Al^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} ; [] – ионы в октаэдрических пустотах. Шпинели кристаллизуются в кубической системе, образуя в основном октаэдрические кристаллы. В элементарной ячейке структуры шпинели 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16).

Шлаковые расплавы согласно полимерной теории строения шлаков [8, 9] представляют собой плотно упакованные ионные расплавы, где ионы кислорода встречаются в двух типах пустот: тетраэдрических и октаэдрических. Тетраэдрические пустоты заняты катионами Si^{4+} , Ti^{4+} и частично Al^{3+} , Fe^{3+} . Эти элементы находятся в четверной координации по кислороду и являются комплексообразователями. Октаэдрические пустоты заняты катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и частично Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ti^{6+} . Эти элементы находятся в шестерной координации и не образуют комплексов. Очевидно, что присутствие катионов общего знака в шлаке и металле приводит к появлению шпинелей.

Для исключения образования шпинелей между металлом и шлаком и исключения их срастания необходимо присутствие в расплаве шлака элемента, который не образует шпинели, имеет повышенное сродство к кислороду при температурах, характерных для процесса кристаллизации шлакового расплава, образует прочные химические сое-

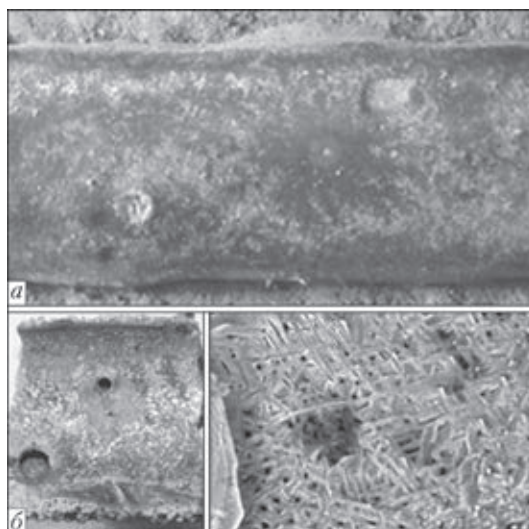


Рис. 3. Поверхность металла шва и шлаковой корки при наплавке под флюсом ДФК-3: а — следы срастания поверхности металла шва и шлак ($\times 2$); б — макро- и микроизображение шлаковой корки ($\times 1500$)

динения, а конфигурация структуры связей в комплексах отличается от тетра- и октаэдрической. Одним из таких элементов является оксид циркония, который при условии реализации максимального координационного числа по кислороду (восемь), образует высокотемпературную кубическую модификацию [10]. Данная модификация сохраняется при взаимодействии с катионами, имеющими степень окисленности, которая отличается от катиона Zr^{4+} , т. е. от всех шпинелеобразующих элементов.

Изменение фазового состава диоксида циркония начинается с температуры 900 °С, при которой наблюдается уменьшение доли моноклинной фазы, при температуре 1050 °С происходит фазовый моноклинно-тетрагональный переход и уже при температуре 1100 °С фазовый состав полностью определяется метастабильным тетрагональным ZrO_2 . От 2300 °С до точки плавления 2715 °С он переходит в нестабильную кубическую. Оксиды CaO и MgO оказывают стабилизирующие свойства на высокотемпературную модификацию ZrO_2 , которые частично теряют данное свойство при наличии Al_2O_3 [11]. Введение оксида циркония в расплав шлака изменяет не только его окислительную способность, но и физические свойства. При этом с одной стороны необходимо исключить образование тугоплавких шлаков, что связано с возможностью оксида циркония встраиваться в силикатную, полимерную матрицу и равномерно распределяясь в ней, модифицировать ее (размер кристаллитов ZrO_2 7...19 нм) [12], а с другой — обеспечить снижение окислительного потенциала на границе шлак–металл. Для реализации предложенного механизма управления шпинелеобразованием и разработки флюса для электродуговой наплавки, который обеспечит вы-

сокотемпературную отделимость шлакового покрытия нами была выбрана традиционная шлаковая система $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$, для которой установлены следующие концентрации компонентов: 20; 28; 18; 14 % с добавками 4 % TiO_2 и MnO . Изготовлены семь опытных агломерированных флюсов с изменяющимся содержанием ZrO_2 , от 0 до 15 %, которые получили маркировку: ДФЗг; ДФЗг-1,5; ДФЗг-2,5; ДФЗг-3,5; ДФЗг-5,5; ДФЗг-10; ДФЗг-15. Соотношение концентраций компонентов во флюсах корректировалось за счет основных составляющих.

Под флюсами серии ДФЗг проводилась многослойная наплавка на образцы из стали ВСт.3сп проволокой Св-08Г1НМА диаметром 4 мм. При возможности наплавку выполняли в непрерывном режиме с фиксированием температуры отделения шлака, которую проводили с помощью инфракрасного бесконтактного термометра марки Fione 506 ip. Оценку отделимости проводили по пятибалльной шкале дифференциальным методом [13].

В результате установлена самопроизвольная отделимость шлакового покрытия для флюсов ДФЗг-3,5, ДФЗг-5,5 в пятом слое при температуре 600...700 °С. На флюсах ДФЗг, ДФЗг-10, ДФЗг-15 непрерывный процесс наплавки провести не удалось. Для флюса ДФЗг для отделения шлаковой корки требуется значительное механическое усилие, флюсы ДФЗг-10 и ДФЗг-15 не обеспечивали качественного формирования металла шва и, как следствие, шлак заклинивало, для отделения корки требовалось дополнительное механическое воздействие. Обобщенные результаты по отделимости представлены на рис. 4. Температурные зависимости вязкости сварочных флюсов серии ДФЗг, полученные ротационным методом (рис. 5), позволяют объяснить ухудшение фор-

мирования шва при возрастании в составе флюса оксида циркония, значительным увеличением тугоплавкости шлаков. Для флюсов, содержащих 2,5...5,5 % циркония, политермы вязкости находятся в одном диапазоне значений. Темп нарастания вязкости для этих шлаков несколько выше, чем для флюса ДФЗг, что положительно сказывается на их формирующих способностях. Обращает на себя внимание то, что флюсы ДФЗг-2,5, ДФЗг-3,5 имеют вязкость 0,13 и 0,16 Па·с соответственно при 1460 °С, а ДФЗг-5,5 — 0,06 Па·с. Это свидетельствует о неоднозначном влиянии оксида циркония на структурные образования в шлаковом расплаве.

Локальный химический анализ шлаковой корки показал, что ее основой (точки 3 и 4, рис. 6, а) являются полимеры состава, мас. %: 24...27 SiO_2 , 17...19 TiO_2 , 20...25 CaO , 9...11 Al_2O_3 с добавлением оксидов 11...13 MnO , 3...4 MgO . Наблюдающиеся образования (точки 1 и 2, рис. 6, а) являются шпинелями на основе оксида железа, мас. %: 67...69 FeO с 6...14 MnO , 4...8 TiO_2 ; 4...12 CaO ; 1...7 MgO , 8...31 Al_2O_3 , 5...7 SiO_2 . Приведенный состав локальных образований и основы шлаковой корки показывают, что между шлаком и металлом образуются шпинели. Кроме того, основа шлаковой корки является неравномерной (рис. 6, а), а поверхностный слой обогащен TiO_2 , CaO и MnO , что также свидетельствует о процессах срастания шлака и металла. Именно эти факторы являются причиной неудовлетворительной отделимости (рис. 4). Добавление во флюс ZrO_2 изменяет структуру шлаковой корки (рис. 6, б, в). При содержании 3,5 % ZrO_2 на поверхности шлаковой корки наблюдаются ярко выраженные отдельные образования белого цвета, которые являются со-

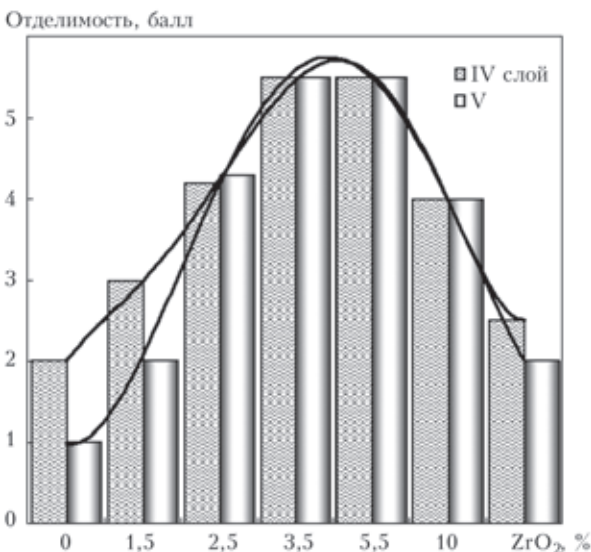


Рис. 4. Зависимость отделимости шлакового покрытия флюсов серии ДФЗг в четвертом и пятом слое

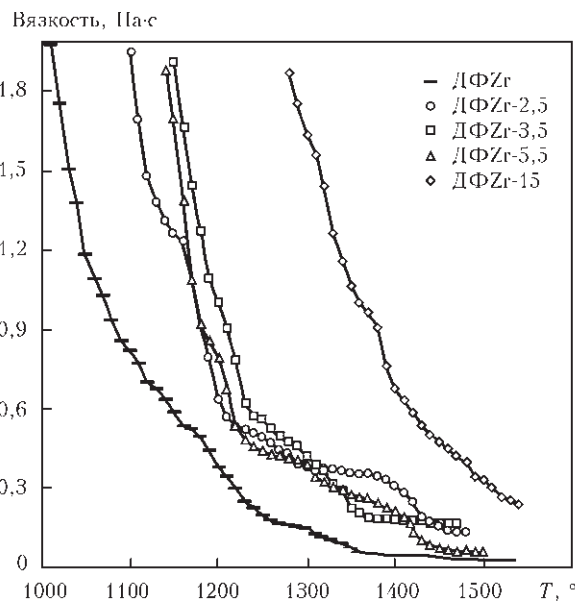


Рис. 5. Зависимость вязкости флюсов серии ДФЗг от температуры

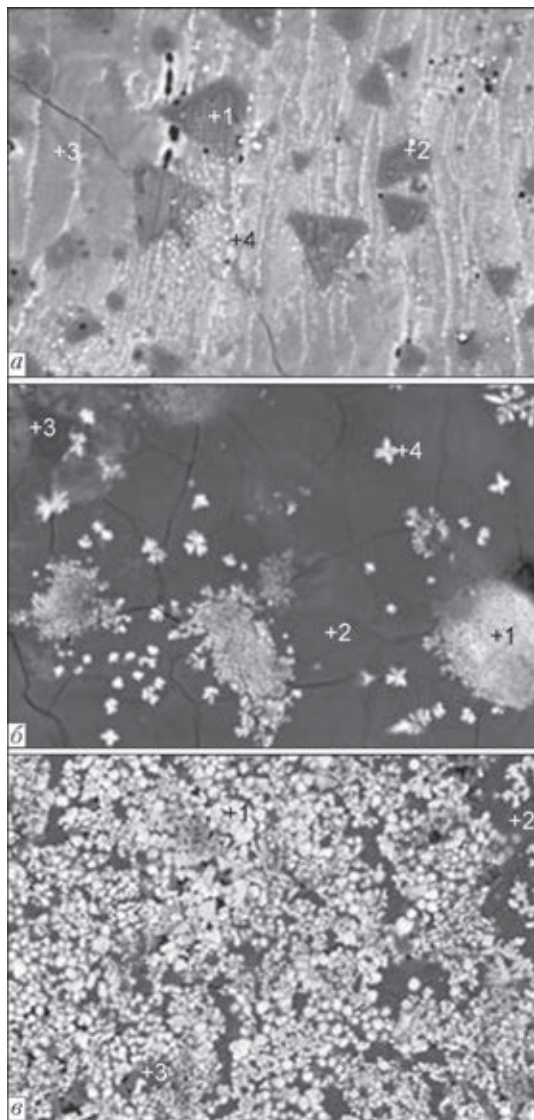


Рис. 6. Микроструктура поверхности шлаковой корки, полученной на растровом электронном микроскопе ($\times 1500$): а — флюс ДФЗг; б — ДФЗг-3,5; в — ДФЗг-15

единениями на основе оксида циркония (химический состав в точках 1, 4 рис. 6, б, мас. %: 57...67 ZrO_2 , 6...10 SiO_2 , 8...13 CaO , 5 TiO_2 , 5...7 MnO , 3...4 Al_2O_3 . Основа шлаковой корки (точки 2, 3) представляет собой монолитную, гладкую структуру с микротрещинами, мас. %: 19...21 SiO_2 , 7...12 TiO_2 , 25...49 CaO , 4...10 Al_2O_3 , 13...30 MnO , 4...8 ZrO_2 . Исходя из состава имеющихся на поверхности шлаковой корки образований и внешнего вида микроизображения основы поверхности шлака, видно, что шпинелей и срастания шлаковой корки с металлом шва не наблюдается. В результате обеспечивается самопроизвольная отделимость шлака, в том числе и при повышенных температурах (рис. 4). Наличие оксида циркония в составе основы флюса свидетельствует о частичном встраивании катиона циркония Zr^{4+} в полимерную сетку кремнистых анионов, в результате чего политерма вязкости перемещается в область более высоких температур.

Структура поверхности шлака с повышенным содержанием оксида циркония ДФЗг-15 полностью состоит из образований соединения циркония, которые располагаются на поверхности шлака, граничащего с металлом шва. Состав соединений циркония близок к описанным ранее структурам, мас. %: 62...72 ZrO_2 , 6...10 SiO_2 , 7...11 CaO , 3 TiO_2 , 6...7 MnO , 3...4 Al_2O_3 (точка 1 рис. 6, в). Состав основы (точки 2, 3 рис. 6, в) также близок к основе флюса ДФЗг-3,5, мас. %: 20...23 SiO_2 , 9...10 TiO_2 , 19...24 CaO , 10...11 Al_2O_3 , 7...8 MnO , 13...26 ZrO_2 . Повышенное содержание оксида циркония в основе шлака, т. е. встраивание его в полимерный ионный каркас приводит к возрастанию температуры плавления флюса, шлак становится более тугоплавким, что негативно сказывается на его формирующих способностях при сварке. Поверхность шва становится неравномерной, что отрицательно сказывается на процессах шлакоотделения.

В результате в качестве базового состава флюса для проведения наплавочных работ с обеспечением высокотемпературной отделимости шлакового покрытия могут быть рекомендованы опытные флюсы ДФЗг-3,5 и ДФЗг-5,5. На данный флюс разработаны и зарегистрированы технические условия (ТУ У 24.6-05416923-101:2011, флюс сварочный марки АНК-73).

Выводы

1. На основе анализа литературных данных определены возможные причины и механизм высокотемпературной отделимости шлаковой корки с поверхности металла шва. Показано, что в процессе остывания шлака максимальная разность в КТР наблюдается именно в высокотемпературной области, а при снижении температуры разность в КТР металла и шлака уменьшается.

2. Установлено, что самопроизвольная отделимость шлакового покрытия в области высоких температур может быть обеспечена только путем предупреждения шпинелеобразования на межфазной границе шлак–металл и отсутствии срастания шлака с поверхностью металла шва.

3. На основе анализа структуры шпинелей и шлакового расплава с точки зрения полимерной теории строения шлака показано, что для исключения образования шпинелей на межфазной границе, развития процессов срастания металла и шлака необходимо присутствие в расплаве шлака структурного элемента, имеющего повышенное сродство к кислороду, не способного к образованию шпинелей, конфигурация структуры связей которого была бы отличной от тетра- и октаэдрической.

4. Показано, что в состав флюсов для обеспечения высокотемпературной отделимости шлаковой корки целесообразно вводить оксид циркония. Изучение микроструктуры и локального химического анализа шлаковых корок флюсов системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$ с различной концентрацией ZrO_2 показало, что его введение в состав флюса в количестве 3,5...5,5 % исключает образование шпинелей и срастание шлаковой корки с металлом шва. Предложен флюс для электродуговой наплавки, гарантирующий высокотемпературную (до 600 °С) отделимость шлакового покрытия.

1. *Фізико-хімічні особливості відділення шлакової корки з поверхні металу шва та методологічна база способів оцінки* / Л. А. Жданов, Н. М. Стреленко, К. О. Зворикін, О. А. Сливінський // Технологические системы. – 2010. – № 1. – С. 109–115.
2. *Механизм сцепления шлаковой корки с поверхностью шва* / И. К. Походня, И. Р. Явдошин, В. И. Карманов, В. Г. Войткевич // Автомат. сварка. – 1974. – № 5. – С. 5–9.
3. *Моравецкий С. И. Отделимость шлаковой корки при дуговой сварке. Ч. 1. Механизм химического сцепления шлака с металлом шва* // Там же. – 2011. – № 1. – С. 32–36.
4. *Моравецкий С. И. Отделимость шлаковой корки при дуговой сварке. Ч. 2. Характер влияния основных факторов на отделимость шлаковой корки* // Там же. – 2011. – № 2. – С. 22–26.

5. *Исследование зависимости коэффициентов термического расширения металла шва и сварочных шлаков от температуры в диапазоне 100...1000 °С* / М. Н. Игнатов, А. М. Игнатова, С. В. Наумов, Е. Е. Корниенко // Обработка металлов. – 2012. – № 3(56). – С. 116–119.
6. *Марочник сталей и сплавов* / А. С. Зубченко, М. М. Колосков, Ю. В. Каширский и др. – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с.
7. *Стреленко Н. М., Жданов Л. А. Особливості утворення шпинелей на міжфазній границі шлак–метал при електродуговому зварюванні під флюсом* // Вісн. Донбас. машинобуд. акад. – 2012. – № 3(28). – С. 260–263.
8. *Новиков В. К. Развитие полимерной модели силикатных расплавов* // Расплавы. – 1987. – 1, №. 6. – С. 21–33.
9. *Новиков В. К., Невидимов В. Н. Полимерная природа расплавленных шлаков.* – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. – 62 с.
10. *Оргел. Л. Введение в химию переходных металлов* / Пер. с англ. – М.: Мир, 1965. – 207 с.
11. *Пашкеев И. Ю. Взаимодействие ZrO_2 в расплавах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ с добавками оксидов подгруппы лантана* // Вестн. Южно-Урал. гос. ун-та. – 2005. – № 3. – С. 92–95.
12. *Подденежный Е. Н., Бойко А. А. Классификация способов получения ультрадисперсных оксидных порошков (Обзор)* // Вестн. ГГТУ им. П. О. Сухого. – 2003. – № 1. – С. 21–28.
13. *РД 03-613-03. Порядок применения сварочных материалов при изготовлении, монтаже, ремонте и реконструкции технических устройств для опасных производственных объектов: Технологический регламент проведения аттестации сварочных материалов.* – М.: ПИО ОБТБ, 2003. – 25 с.

Поступила в редакцию 29.04.2014

ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ДОМ «ПАТОН»

www.patonpublishinghouse.com



МЕТАЛЛУРГИЯ ДУГОВОЙ СВАРКИ И СВАРОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. – Киев: Академперидика, 2012. – 526 с. Мягкий переплет, 200×290 мм.

Сборник включает 120 статей сотрудников отдела исследований физико-химических процессов в сварочной дуге Института электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, опубликованных ранее, преимущественно в журнале «Автоматическая сварка», которые обобщают полувековой опыт научно-исследовательской деятельности отдела. Представленные статьи охватывают широкий круг вопросов металлургии дуговой сварки плавлением и разработки сварочных материалов.

Сборник предназначен для широкого круга специалистов, занимающихся изучением металлургии дуговой сварки, разработкой сварочных материалов и технологий их производства.

Заказы на книгу просьба направлять в редакцию журнала «Автоматическая сварка»