

В настоящий выпуск журнала вошли статьи научно-технического и производственного характера, подготовленные специалистами в области разработки, производства и применения сварочных и наплавочных материалов. Среди авторов ученики и последователи академика И. К. Походни, руководители и специалисты ряда предприятий–производителей сварочных материалов. Читатели журнала найдут возможность ознакомиться также с состоянием современного рынка сварочных материалов в Украине, примерами успешной организации производства и реализации продукции, рекомендациями по повышению конкурентноспособности отечественных сварочных материалов.

От редакции

УДК 621.791.75.042

ВЛИЯНИЕ ВИДА СВЯЗУЮЩЕГО НА ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОКРЫТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ТИПА Э-08Х20Н9Г2Б

К. А. ЮЩЕНКО, А. В. БУЛАТ, Н. В. СКОРИНА, А. Е. МАРЧЕНКО, В. И. САМОЙЛЕНКО, Н. Ю. КАХОВСКИЙ
ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины. 03680, г. Киев-150, ул. Казимира Малевича, 11.
E-mail: office@paton.kiev.ua

Изложены и проанализированы результаты исследований свойств электродных обмазочных масс, покрытий и электродов рутил-основного вида, предназначенных для сварки высоколегированных Cr-Ni сталей в зависимости от состава литийсодержащего жидкого стекла. Показано, что использование Li-Na-K жидкого стекла для производства таких электродов позволяет существенно улучшить их санитарно-гигиенические свойства за счет снижения удельных выделений высокотоксичных соединений шестивалентного хрома. Одновременно использование Li-Na-K стекла приводит к значительному понижению гигросорбционной способности покрытия, при этом его прочность и стойкость против растрескивания при сварке не ухудшаются, а пластичность и ударная вязкость металла шва несколько улучшаются. Показатели технологичности в изготовлении и сварочно-технологические свойства сравниваемых электродов находятся на одном уровне. На основании результатов исследований модернизирован состав покрытия и технология изготовления электродов АНВ-35. Библиогр. 23, табл. 9, рис. 2.

Ключевые слова: высоколегированные Cr-Ni стали, дуговая сварка, покрытые электроды, связующие материалы, технологические свойства электродных масс, прочность и гигроскопичность электродных покрытий, сварочно-технологические и гигиенические свойства электродов, химический состав и структура наплавленного металла, механические свойства металла шва

В течение многих десятилетий в ИЭС им. Е. О. Патона под руководством академика НАН Украины И. К. Походни проводились исследования, направленные на снижение удельных выделений и токсичности аэрозолей, образующихся при сварке электродами общего назначения. Основные результаты обобщены в работах [1, 2]. В течение 2013–2015 гг. под его же руководством изучены возможности улучшения санитарно-гигиенических характеристик электродов специального назначения за счет вариации типов применяемого связующего.

При ручной дуговой сварке высоколегированных Cr-Ni сталей содержащиеся в свароч-

ном аэрозоле (СА) высокотоксичные соединения шестивалентного хрома (ПДК 0,01 мг/м³) [3] средствами принудительной вентиляции не всегда удается полностью удалить из воздуха рабочей зоны сварщиков. А при выполнении ремонтных работ внутри емкостной аппаратуры и колонного оборудования на предприятиях нефтехимической и химической промышленности принудительная вентиляция часто вообще не может быть использована.

После того, как экспериментальными исследованиями была установлена мутагенная природа СА, содержащего соединения шестивалентного хрома, в мире постоянно уделяется исключительно большое внимание улучшению санитарно-гигиенических свойств электродов, предназначенных для сварки высоколегированных Cr-Ni сталей. Успешное реше-

* Работа выполнена по инициативе академика НАН Украины И. К. Походни. В работе принимали участие инженеры О. И. Фольборг и А. И. Радченко.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) и характеристики жидких стекол

Вид жидкого стекла	Силикатный модуль, отн. ед.	SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	С.о.*	Плотность, г/см ³ /вязкость, МПа·с
K–Na	2,88	27,85	-	3,90	9,25	41,00	1,43/ 590
Li–Na–K	2,19	27,75	1,80	7,00	3,60	40,15	1,38/530
Li–Na	2,75	30,20	2,70	5,17	1,00	39,07	1,39/525
Li	3,60	22,80	3,15	-	-	25,95	1,25/ 535

* С.о. – сухой остаток жидкого стекла.

ние этой проблемы, несомненно, зависит от знания фундаментальных характеристик, а также условий образования СА при сварке указанных сталей.

Из отечественных и зарубежных публикаций [4–9] следует:

– хром (второй после марганца металл по значению упругости пара при температурах дугового сварочного процесса) переходит в твердую составляющую сварочного аэрозоля (ТССА) из электродного и основного металла, а также из металлических составляющих электродного покрытия;

– интенсивность перехода и валентность хрома в ТССА зависят от его содержания в плавящемся металле и электроде, от вещественного состава шлакообразующей части покрытия и образующегося из нее шлака. Чем выше содержание хрома в стали и, следовательно, в сварочном материале, тем больше хрома в ТССА. Исходя из действующих санитарных норм, с опасностью эмиссии хрома следует считаться при сварке сталей, содержащих более 5 % хрома. Флюсующие материалы, как правило, тормозят испарение хрома. Поэтому при прочих равных условиях общее содержание хрома в ТССА при сварке в защитном газе, даже с высокой окислительной способностью, выше, чем при сварке покрытыми электродами. При этом шестивалентной модификации хрома в ней не обнаружено;

– по существующей классификации соединения хрома в СА делятся на растворимые и нерастворимые в воде. Каждая из названных разновидностей включает соединения из трех- или шестивалентного хрома. При сварке покрытыми электродами для сварки нержавеющей сталей общая доля хрома в ТССА колеблется от 3 до 7 %, из них от 60 до 90 % приходится на растворимые его соединения, представляющие собой, как правило, хроматы калия и натрия;

– наибольшие уровни эмиссии соединений шестивалентного хрома в зону дыхания сварщика наблюдаются при использовании электродов с основным, меньшие — электродов с рутил-основным и наименьшие — электродов с рутиловым покрытием. Между общим уровнем эмиссии ТССА и содержанием в ней шестивалентного хрома нет однозначной связи. Первый связывают с напряжением (мощностью) дуги и газообразу-

ющей способностью покрытия, второй — с его окислительной способностью;

– инструментальными методами доказано, что хроматная (растворимая) форма соединений шестивалентного хрома в сварочном дыме вызывается силикатами натрия и калия, находящимися в составе электродного покрытия или в сердечнике порошковой проволоки. Не имеет значения источник поступления щелочных оксидов в покрытие — жидкое стекло, полевого шпат или слюда. При сварке электродами с литиевым силикатом растворимые соединения шестивалентного хрома в составе ТССА не выявляются;

– роль CaF₂ в образовании соединений шестивалентного хрома не выяснена, хотя имеется определенная корреляция между эмиссией шестивалентного хрома и растворимых фторидов. Уменьшение в электродном покрытии соотношения CaCO₃/CaF₂ приводит к возрастанию эмиссии аэрозоля и содержания в нем соединений Cr⁺⁶. Вместе с тем хроматы калия в ТССА обнаружены при сварке электродами, в покрытии которых отсутствует CaF₂;

– у электродов, которые с целью полного подавления эмиссии Cr⁺⁶-ионов изготовлены на литиевом силикате, выявлен ряд весьма значительных технологических и эксплуатационных недостатков. В частности, существенно ухудшается стабильность горения дуги, в результате чего такими электродами нельзя осуществить сварку на переменном токе. Прочность покрытия катастрофически понижается, оно растрескивается при сварке, в результате чего ухудшается защита расплавленного металла от окружающей среды. Судя по зарубежным публикациям, указанные недостатки электродов можно устранить совершенствованием состава покрытия и настройкой технологических приемов их изготовления. Разработаны и выпускаются необходимые литийсодержащие жидкие стекла [10, 11], а также новые марки электродов. Вместе с тем на рынке электроды с улучшенными санитарно-гигиеническими показателями, которые надежно удовлетворяют требованиям промышленного потребителя, еще не появились.

Цель настоящей работы заключается в следующем:

определение пути уменьшения эмиссии в составе СА соединений Cr⁺⁶ за счет технологиче-

ских приемов изготовления электродов, в том числе определение оптимального соотношения литиево-натриево-калиевой составляющих в жидкостекольном связующем, при которых не происходят изменения технологических показателей электродов и процесса сварки;

уточнение роли составляющих покрытия, в частности, CaF_2 , в образовании соединений Sr^{+6} в составе ТССА.

Объект и методики экспериментов. Исследовали электроды марки АНВ-35 (тип Э-08Х20Н9Г2Б по ГОСТ 10051–75) с рутил-основным покрытием. Для их изготовления использовались материалы, по химическому и гранулометрическому составу соответствующие требованиям нормативно-технической документации. Диаметр стержня 3 мм, покрытия 4,95...5,15 мм, длина 350 мм. Химический состав и характеристики жидких стекол, выбранных для проведения запланированных исследований в ходе предварительных опытов, приведены в табл. 1.

Поскольку силикаты лития нерастворимы в воде, их водные растворы синтезировали путем проведения химической реакции взятых в нужном соотношении водного раствора гидрата лития с порошком водной кремниевой кислоты при температуре 50...60 °С. Доведенные до заданных характеристик, их смешивали с Na и K–Na жидкими стеклами, полученными автоклавным растворением соответствующих силикатных глыб.

Обмазки готовили в интенсивном смесителе в течение 3 мин. Их свойства оценивали по величине пластической прочности P_m , характеризующей твердость электродной массы в состоянии брикета и покрытия, только что нанесенного на стержень, а также значению и равномерности давления истечения P_e через фильеру диаметром 4 мм и длиной 40 мм. Указанные показатели оценивали с использованием конического автопластомера ОБ2059 и капиллярного вискозиметра ОБ1435, разработанных и изготовленных в ИЭС им. Е. О. Патона. Методики описаны в работе [12].

При этом считали, что наилучшие свойства имеет обмазка, которая при одинаковом давлении экструзии характеризуется более высокой пластической прочностью.

Прочность обезвоженного покрытия электродов определяли методом трехточечного изгиба цилиндрических образцов диаметром 4 мм и длиной 50 мм, изготовленных путем экструдирования обмазочной массы [13]. Обезвоживание образцов проводили путем их сушки-прокалки при температурах 200, 300, 350 и 400 °С в течение часа.

Гигроскопичность покрытия оценивали по кинетике сорбции влаги при кратковременной (8 ч) и длительной (2 недели) экспозиции образцов

электродов в гидростате при температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 84 %. Количество абсорбированной влаги определяли путем взвешивания образцов с интервалом времени 1 и 24 ч; прирост массы относили к массе сухого покрытия.

Сравнительную оценку влияния связующего на способность покрытия противостоять растрескиванию в процессе сварки определяли, используя следующую методику. Сварку экспериментальными электродами осуществляли от выпрямителя ВДУ-504 на обратной полярности ($I_{\text{св}} = 90...100 \text{ А}$). Для каждого варианта проводили минимум три эксперимента путем непрерывного оплавления электродов длиной 350 мм до огарка длиной 50, 130 и 200 мм. После охлаждения до комнатной температуры поверхность покрытия каждого огарка осматривали и определяли количество и длину трещин в соответствии с требованиями ГОСТ 9466–75, п. 3. При отсутствии браковочных признаков оценивали стойкость покрытия против отколов, сбрасывая огарок на стальную плиту с высоты 0,5 м. Отколы любого размера на рабочей части покрытия испытываемого образца (за исключением огарка длиной 50 мм) не допускаются.

Сварочно-технологические свойства электродов сравнивали по стабильности горения дуги, качеству формирования швов и отделимости шлаковой корки, которые определяли при сварке и наплавке на пластины из стали 12Х18Н10Т постоянным током обратной полярности от выпрямителя ВДУ 504 ($U_{\text{x.x}} = 80 \text{ В}$).

Стабильность горения дуги оценивали по стандартным отклонениям тока и напряжения дуги (σ_I и σ_U) от среднестатистических показателей ($I_{\text{д}}^{\text{ср}}$ и $U_{\text{д}}^{\text{ср}}$). Их получали с помощью включенного в сварочную цепь анализатора нестационарных процессов типа АНП-2 [14], позволяющего в режиме реального времени считывать, накапливать и статистически обрабатывать цифровую информацию об изменениях тока и напряжения.

Качество формирования металла оценивали по средним значениям коэффициента формы шва $K_{\text{ф}}^{\text{ср}}$, представляющего собой отношение ширины шва к его высоте [15]. Соответствующие измерения выполняли на валиках, наплавленных опытными электродами на поверхности пластин в нижнем, вертикальном и потолочном положениях с поперечными колебаниями электродов амплитудой 7...8 мм.

Отделимость шлаковой корки определяли согласно методике [16] по показателю $\Phi_{\text{ср}}^0$, представляющему собой среднее значение угла принудительного раскрытия кромок стыкового соединения пластин, при котором шлаковая корка

полностью отделяется от поверхности корневого шва.

Влияние типа связующего на химический состав и структуру наплавленного металла, а также механические свойства металла шва оценивали в соответствии с требованиями ГОСТ 9466–75. Для этого экспериментальными электродами выполняли восьмислойные наплавки, в которых методом диффузионной спектрометрии (спектрометр ДФС-51) определяли содержание С, Cr, Ni, Mn, Nb, S и P, а магнитометрическим методом (магнитометр МФ-10И) — содержание α -фазы (δ -феррита). Для определения содержания кислорода, водорода и азота из верхних слоев наплавки вырезали по девять цилиндрических образцов с диаметром и длиной 5 мм. Анализ выполняли на установках LECORO-316, LECORN-402 и LECOTN-114 методом восстановительного плавления [17].

Механические свойства металла шва оценивали в соответствии с ГОСТ 9466–75. Для этого экспериментальными электродами были сварены стыковые соединения пластин из стали 12Х18Н10Т. Сварку осуществляли постоянным током обратной полярности ($I_{св} = 80...90$ А) от выпрямителя ВДУ 504. Из указанных соединений были вырезаны по три образца типа II и IX по ГОСТ 6996–66 для испытаний на статическое растяжение и ударный изгиб, соответственно. Определяли пределы текучести, прочности и относительное удлинение (σ_T , σ_B и δ_5), а также ударную вязкость на образцах с острым надрезом (КСИ).

Химический состав шлаков определяли методом рентгеноспектрального анализа на приборе X Unique II Philips, а удельные выделения твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА) — методом полной фильтрации (по три экспе-

Таблица 2. Технологические характеристики электродных обмазок (характер течения — равномерный)

Связующее		Пластическая прочность P_m , МПа	Показатели экструзии	
Тип	Доза, %		Давление $P_{св}$, МПа, при расходе Q , см ³ /с	
			1	10
K–Na	23,1	0,25	32,5	37,0
Li–Na–K	24,0	0,72	33,5	35,5
Li–Na	24,0	0,75	34,0	42,5
Li	25,7	0,90	18,5	21,0

римента на каждый вариант электродов). Использовали фильтры из ткани Петрянова марки ФПП15-1,5 [16]. Пробы ТССА для химического анализа осаждали на фильтры АФА-ХА-18 [17–19]. Все эксперименты проводили в специальной камере в одинаковых условиях — при наплавке на пластины из стали 12Х18Н10Т постоянным током обратной полярности ($I_{св} = 90...100$ А).

Результаты исследований. Результаты оценки технологических показателей электродных обмазочных масс приведены в табл. 2.

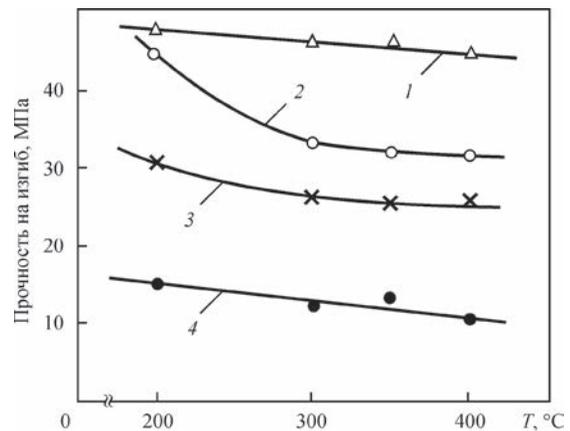


Рис. 1. Влияние вида жидкого стекла и температуры прокаливания на результаты испытаний прочности покрытия при изгибе: 1 — K–Na; 2 — Li–Na–K; 3 — Li–Na; 4 — Li

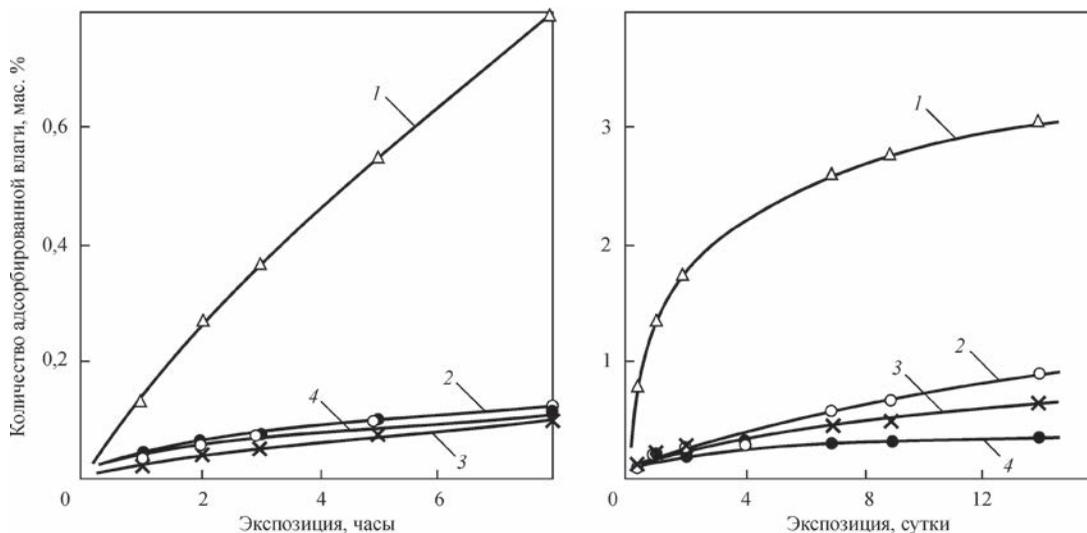


Рис. 2. Влияние вида связующего на кинетику сорбции атмосферной влаги электродными покрытиями (обозначения те же, что и на рис. 1)

Таблица 3. Влияние типа связующего на склонность покрытия электродов к растрескиванию при сварке

Тип связующего	Диаметры электрода/покрытия, мм	Длина огарка, мм	Средняя длина трещин, образующихся в покрытии электродов от		Характер растрескивания покрытия
			втулочки, мм	контактного конца, мм	
K-Na	3,0/5,00	60	-	-	Трещины образуются спустя 50...60 с после прекращения сварки
		136	-	25	
		225	27	30	
Li-Na-K	3,0/5,05	62	-	-	
		134	5	27	
		222	30	38	
Li-Na	3,0/4,95	64	-	20	Трещины образуются во время сварки и развиваются после ее прекращения
		135	34	27	
		223	35	40	
Li	3,0/5,15	64	-	-	Избыточная хрупкость покрытия до-, во время и после сварки
		135	-	-	
		227	-	-	

Таблица 4. Сварочно-технологические свойства электродов

Вид жидкого стекла	Коэффициент формы шва K_{ϕ}^{cp} при наплавке в положениях			Отделимость шлаковой корки ϕ_{cp}°	Статистические характеристики режима сварки			
	нижнем	вертикальном	потолочном		I_d^{cp} , А	σ_{Ld} , А	U_d^{cp} , В	σ_{Ud} , В
K-Na	3,1	2,8	2,6	4	96,5	14,5	20,3	4,0
Li-Na-K	3,1	2,8	2,5	5	96,0	14,5	21,0	4,1
Li-Na	3,2	2,6	2,5	6	95,2	14,8	22,0	4,2
Li	2,8	2,5	2,3	8	94,3	18,2	23,5	5,7

Видно, что по сравнению с калиево-натриевым жидким стеклом, которое обычно используется для изготовления электродов АНВ-35, литийсодержащие связующие обеспечивают более высокую пластичность электродной обмазки. Это проявляется почти в трехкратном повышении их пластической прочности при равноценном давлении экструзии.

Результаты испытаний прочности покрытия приведены на рис. 1. Видно, что независимо от типа связующего увеличение температуры прокатки образцов приводит к уменьшению их прочности. Максимальную прочность покрытия обеспечивает K-Na жидкое стекло. При использовании Li-Na-K, Li-Na и Li видов связующих она понижается соответственно на 11, 22 и 80 %. В случае Li-Na-K и Li-Na связующих степень понижения прочности не является критической, в отличие от образцов, изготовленных на литийсвязующем.

Результаты сравнения гигросорбционных характеристик покрытий, изготовленных на разных жидких стеклах, приведены на рис. 2.

Видно, что по сравнению со стандартным K-Na жидким стеклом литийсодержащие связующие обеспечивают более низкую (в 6...8 раз) гигроско-

пичность электродного покрытия. В этом отношении они очень мало отличаются от чисто литиевого связующего. Такой эффект, по-видимому, обусловлен сжатием кремнийкислородной сетки при имплантации в нее ионов лития и согласуется с известной практически полной неспособностью ионов лития к гидратации.

Результаты испытаний склонности покрытия опытных электродов к растрескиванию приведены в табл. 3. Согласно табл. 3 допустимая (с точки зрения качества сварки) склонность электродного покрытия к растрескиванию обеспечивается при использовании K-Na и Li-Na-K связующих. Использование Li-Na связующего неприемлемо из-за растрескивания покрытия при сварке, а Li стекла — из-за его избыточной хрупкости. Следует обратить внимание на корреляцию полученных результатов со значениями прочности покрытий, приведенными на рис. 1.

Показатели сварочно-технологических свойств электродов приведены в табл. 4. Судя по ним, изменение состава комбинированных жидких стекол (K-Na, Li-Na-K или Na-Li) не влияет на коэффициент формы шва в любом положении сварки (разница значений K_{ϕ}^{cp} не превышает 7 %).

Таблица 5. Химический состав (мас. %) и структура наплавленного металла

Вид жидкого стекла	C	Cr	Ni	Mn	Si	Nb	S	P	α -фаза, %
K-Na	0,053	20,1	10,2	1,3	1,0	0,7	0,011	0,022	7,5
Li-Na-K	0,053	19,6	9,9	1,3	1,1	0,7	0,010	0,021	6,5
Li-Na	0,051	19,9	10,1	1,3	1,0	0,7	0,010	0,022	6,0
Li	0,048	19,5	9,3	1,2	1,0	0,7	0,011	0,028	6,0
Требования ГОСТ 10052-75	0,05...0,12	18,0...22,0	8,0...10,5	1,0...2,5	<1,3	0,7...1,3	<0,020	<0,030	2,0...8,0

Таблица 6. Содержание газов в наплавленном металле, мас. %

Вид жидкого стекла	H	N	O
K–Na	0,0015	0,067	0,062
Li–Na–K	0,0014	0,072	0,058
Li–Na	0,0012	0,079	0,051
Li	0,0010	0,082	0,045

Статистические показатели режимных параметров горения дуги изменяются при этом более системно. Так, по мере увеличения массовой доли лития в жидком стекле (от 0 до 2,7 %), среднестатистические значения напряжения возрастают (от 20,3 до 22,0 В), а тока — уменьшаются (от 96,5 до 95,2 А), в то время как стандартные отклонения и тока σ_{I_d} и напряжения σ_{U_d} при этом возрастают, соответственно, от 14,5 до 14,8 А и от 4,0 до 4,2 В. Тем не менее, вариации этих показателей не выходят за пределы 8 %, что согласуется с выводами, сделанными в работе [20]. Неблагоприятное влияние лития, особенно на показатель рассеяния напряжения дуги, можно считать критическим только в случае полного отсутствия Na_2O и K_2O в жидком стекле.

Более заметно влияние состава жидкого стекла на отделимость шлаковой корки. Если ограничиться рассмотрением только литийсодержащих жидких стекол, то показатель отделимости ухудшается по мере возрастания доли лития в жидком стекле в 1,5 раза; если же принять в расчет

результаты испытаний электродов, изготовленных и на чисто литиевом стекле, указанный показатель ухудшается в 2 раза.

Результаты тестирования химического состава и структуры металла, наплавленного экспериментальными электродами, приведены в табл. 5, содержания газов — в табл. 6, а механических свойств металла шва — в табл. 7. По химическому составу наплавленного металла и содержанию α -фазы все электроды практически одинаковы и соответствуют типу Э-08Х20Н9Г2Б по ГОСТ 10052–75. Вместе с тем выявлено, что использование Li-содержащих связующих приводит к снижению в наплавленном металле содержания кислорода и водорода и повышению азота. По нашему мнению, это обусловлено повышением восстановительной емкости шлаков.

Средние (из трех результатов) значения показателей механических свойств металла шва приведены в табл. 7. Согласно полученным данным использование Li-содержащих связующих взамен стандартного K–Na жидкого стекла позволяет существенно повысить относительное удлинение и ударную вязкость металла шва, что можно объяснить снижением в нем содержания кислорода и повышением азота (см. табл. 6).

Химический состав шлаков, экспериментальных электродов, приведен в табл. 8. Из нее следует, что химический состав сварочного шлака до-

Таблица 7. Механические свойства металла шва (температура 20 °С)

Вид жидкого стекла	σ_r , МПа	σ_b , МПа	δ_5 , %	KCU (Дж/см ²)	KCV (Дж/см ²)
K–Na	567,1	709,5	29,5	-	88,5
Li–Na–K	513,7	702,9	35,3	-	117,7
Li–Na	535,0	713,1	33,3	-	129,3
Li	507,3	708,2	38,5	-	122,3
Требования ГОСТ 10052–75	Не регламентировано	540	>22	78	Не регламентировано

Таблица 8. Химический состав шлаков (мас. %)

Вид жидкого стекла	TiO ₂	SiO ₂	CaO	MgO	MnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	CaF ₂
K–Na (0)	30,9	16,1	15,3	1,1	5,4	1,6	5,4	7,1	1,9	1,0	2,5	11,2
Li–Na–K (1,80)	30,8	16,5	14,5	1,3	5,6	1,6	5,6	7,0	1,9	1,0	1,3	12,7
Li–Na (2,70)	30,0	16,7	11,5	1,6	5,3	1,1	5,4	7,5	1,8	1,9	0,8	16,1
Li (3,15)	31,3	16,1	10,9	1,4	5,5	1,6	5,4	7,1	1,9	-	0,5	17,9

Примечание. В скобках указана доля Li₂O. Доля V₂O₅ – 0,1 %, ZrO₂ – 0,4 %. Фракционное соотношение оксидов хрома в шлаках не определяли.

Таблица 9. Показатели эмиссии и химический состав ТССА

Вид жидкого стекла	Общие выделения ТССА		Массовая доля, % в ТССА					
	Интенсивность V_a , г/мин	Удельные G_a , г/кг	Cr ⁺⁶	Cr ⁺³	Mn	Ni	F _p	F _{np}
K–Na (0 %)	0,50	11,58	1,96	2,62	4,81	1,47	11,68	1,30
Li–Na–K (0,7 %)	0,45	10,10	1,77	2,67	5,27	1,38	10,24	1,69
Li–Na–K (1,8 %)	0,35	7,28	1,44	2,82	5,69	1,29	10,35	1,88
Li–Na (2,7 %)	0,26	5,52	0,89	3,04	5,73	1,62	11,65	1,34
Li (3,2 %*)	0,20	4,52	Не выявлен	3,91	5,20	1,39	5,76	1,56

Примечание. В скобках указана массовая доля Li₂O в жидком стекле.

статочно сильно зависит от вида жидкого стекла. Наибольшие изменения проявились в виде:

- пятикратного уменьшения доли K_2O в шлаке при переходе от $K-Na$ к Li -жидкому стеклу (это вызвано, с одной стороны, уменьшением доли K_2O в жидком стекле и, в то же время, испарением K_2O);

- увеличения в 1,6 раза доли CaF_2 в шлаке, что, несомненно, вызвано уменьшением улетучивания фтора при переходе от $K-Na$ к Li жидкому стеклу;

- уменьшения в 1,4 раза доли CaO .

Остальные составляющие, в том числе доля Cr_2O_3 , сохранялись на постоянном уровне.

Результаты испытаний санитарно-гигиенических характеристик экспериментальных электродов обобщены в табл. 9. Для их изготовления использовали другой набор жидких стекол.

Видно, что использование литийсодержащих связующих вместо $K-Na$ жидкого стекла заметно улучшает санитарно-гигиенические показатели электродов. Это проявляется в понижении эмиссии ТССА и содержания в аэрозоле наиболее вредной составляющей – шестивалентного хрома. Степень улучшения санитарно-гигиенических показателей тем больше, чем выше доля литиевой составляющей в жидком стекле. Наибольший эффект достигнут при использовании $Li-Na$ и Li -силикатов. В сравнении с $K-Na$ аналогом удельная эмиссия ТССА и ее интенсивность уменьшается в 2 раза для $Li-Na$ и в 2,5 раза для чисто Li -силиката. Содержание канцерогенного шестивалентного хрома в ТССА при использовании $Li-Na$ связующего уменьшается в 2,2 раза, а при использовании чисто Li -связующего шестивалентный хром в составе ТССА не обнаружен.

Изменения вещественного состава шлаков, в частности, увеличение доли CaF_2 и эквивалентное уменьшение доли CaO при переходе от $K-Na$ к Li жидким стеклам сопровождаются понижением интенсивности эмиссии Cr^{+6} в состав СА.

Рассмотрим приведенные результаты подробнее.

Титанистые шлаки характеризуются специфическими физико-химическими свойствами. Они образуются низшими оксидами титана разной валентности, способными включать в свою структуру в жидком и твердом состоянии большое количество оксидов с близкими параметрами кристаллической решетки (FeO , MnO , MgO , NiO , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Al_2O_3), исключая CaO , который образует с TiO_2 перовскит, достаточно тугоплавкое химическое соединение, и SiO_2 , с которым связывают возникновение в титанистых (в том числе и сварочных) шлаках рентгеноаморфной стеклообразной фазы [21]. Поэтому закристаллизовавшиеся титанистые шлаки, даже существенно отличающиеся между собой по химическому составу,

могут быть весьма похожими друг на друга по кристаллической структуре. В отличие от других сварочных шлаков они характеризуются низкой окислительной способностью, а электроды с рутиловым покрытием, предназначенные для сварки низкоуглеродистых и низколегированных сталей, характеризуются самыми высокими санитарно-гигиеническими свойствами.

Литиевое жидкое стекло усиливает восстановительную способность титановых шлаков, поскольку, исходя из современных представлений, в структуре литиевых силикатов нет так называемого свободного кислорода. Весь кислород связан с атомами кремния сильными силоксановыми связями, а структура расплава характеризуется самым высоким показателем связности (добротности) Q^4 [22]. Наличие K - и Na -оксидов и CaF_2 в покрытии рутил-основного типа существенно усложняет эту картину, в принципе, подавляя благоприятное влияние низших оксидов титана и лития на санитарно-гигиенические характеристики электродов.

Оксиды натрия и особенно калия испаряются из расплавленных сварочных шлаков легче, чем оксиды лития. Это можно объяснить, сравнивая коэффициенты поверхностного натяжения щелочных силикатов лития, натрия и калия. По данным работы [23] поверхностное натяжение расплава $Li_2O \cdot SiO_2$ (315 МДж/см^2) значительно больше, чем расплавов $Na_2O \cdot SiO_2$ и $K_2O \cdot SiO_2$ (288 и 236 МДж/см^2 , соответственно). Нет сомнения в том, что расплав $Li_2O \cdot SiO_2$ с большим поверхностным натяжением будет испаряться менее интенсивно, чем силикатов натрия и калия. Щелочные оксиды взаимодействуют с CaF_2 , образуя летучие растворимые фториды и обогащая расплав оксидом кальция. Последний образует с оксидом титана перовскит, обедняя расплав полуторными оксидами титана и уменьшая, таким образом, его восстановительную емкость. Это, в свою очередь, облегчает образование шестивалентных ионов хрома. В наименьшей мере эта схема реализуется в шлаках электродов, изготовленных на литиевом жидком стекле, и это подтверждается составами шлаков, которые приведены в табл. 8.

Проведенные исследования позволили откорректировать базовую рецептуру покрытия электродов АНВ-35 — главным образом путем ограничения в ней доли оксидов калия, натрия и кальция и использования $Li-Na-K$ жидкого стекла. Модернизированные электроды — АНВ-35МК по комплексу характеристик, включая гигиенические, значительно превосходят электроды АНВ-35.

Выводы

1. На примере электродов с покрытием рутил-основного вида типа Э-08Х20Н9Г2Б изучено влияние литийсодержащего жидкого стекла на технологичность изготовления, сварочно-технологические свойства электродов, химический состав наплавленного металла и механические свойства металла шва. Установлено, что оптимальную совокупность технологических и сварочных характеристик электродов обеспечивает применение Li–Na–K связующего с 1,5 % литиевой составляющей.

2. Использование Li–Na–K связующего вместо K–Na жидкого стекла позволяет примерно в 2 раза уменьшить выделение в составе ТССА высокотоксичных соединений Cr^{+6} , в 7...8 раз понизить гигроскопичность электродного покрытия, на 17 % увеличить относительное удлинение и на 30 % ударную вязкость металла шва. При этом технологические показатели изготовления и сварочно-технологические свойства электродов остаются без изменений.

3. Благоприятное влияние оксидов лития на снижение эмиссии в составе СА соединений Cr^{+6} обусловлено повышением восстановительной емкости шлака за счет блокирования процессов образования фторидов калия и натрия, а также титанитов калия.

4. Неблагоприятное влияние CaF_2 с точки зрения эмиссии шестивалентных ионов хрома следует объяснять тем, что реакция образования фторидов калия сопровождается повышением CaO в шлаке, т. е. показателя его основности. Это приводит к увеличению свободного кислорода в шлаке. В то же время с увеличением доли CaO в шлаке восстановительная емкость шлака уменьшается еще и потому, что все большая доля высших оксидов титана координируется с CaO (это подтверждается образованием перовскита в закристаллизованном шлаке), в то время как доля низковалентных оксидов титана, характеризующихся меньшей окислительной способностью, при этом эквивалентно уменьшается.

5. В расчете на использование Li–Na–K связующего модернизирован состав покрытия электродов марки АНВ-35. Новой модификации электродов присвоен индекс АНВ-35МК. По комплексу характеристик, включая гигиенические, они значительно превосходят электроды с базовым покрытием.

1. Металлургия дуговой сварки: процессы в дуге и плавление электродов / И. К. Походня, В. Н. Горпенюк, С. С. Миличенко [и др.] // Киев: Наукова думка, 1990. – 224 с.
2. Походня И. К. Сварочный аэрозоль – факторы влияния, физические свойства, методы анализа / И. К. Походня, И. П. Гуденя // Автоматическая сварка. – № 6. – 2011. – С. 39–43.

3. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности: ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. – [Введ. 01.01.1977].
4. Санитарно-гигиенические характеристики покрытых электродов для сварки высоколегированных сталей / К. А. Ющенко, О. Г. Левченко, А. В. Булат [и др.] // Автоматическая сварка. – 2007. – № 12. – С. 44–47.
5. Левченко О. Г. Вплив електродного покриття на гігієнічні характеристики аерозолів, що утворюються при зварюванні високолегованих сталей / О. Г. Левченко, А. В. Булат, О. М. Безушко // Вісник НТУУ «КПІ». Серія Гірництво. – 2010. – Вип. 19. – С. 171–177.
6. Kawada K. Experimental Investigations on Hazard of Lithium in Welding Fume. / K. Kawada, M. Kobayashi. – (Intern. Inst. of Welding; Doc. JJW/JJS VIII-286–79).
7. Investigations on Chromium in Stainless Steel Welding Fumes / I. Kimura, M. Kobayashi, T. Godai [et al.] // Welding Research Supplement – 1979. – № 8. – P. 195–204.
8. Åström H. Advanced development techniques for coated electrodes / H. Åström // Welding Review International. – 1993. – Vol 12, № 2. – P. 72, 74, 76.
9. Griffiths T. Binder developments for stainless electrodes / T. Griffiths, A. Stevenson // Welding Review. – 1989. – Vol 8, № 3. – P. 192, 194, 196.
10. Inobond. Special silicates for welding consumables / Company Brochure «Van Baerle» (Switzerland). – P. 4.
11. CristalTME. A new generation of stainless steel MMA electrodes / Company Brochure «Air Liquide/Oerlikon» (France). – P. 4.
12. Марченко А. Е. О реологических методах оценки технологических свойств электродных обмазочных масс / А. Е. Марченко // Информационные материалы (СЭВ. Координационный центр по проблеме «Развитие научных основ и разработка новых технологических процессов сварки, наплавки и термической резки материалов и сплавов для получения сварных конструкций и создания эффективных сварочных материалов и оборудования»). – 1978. Вып. 1 (13). – С. 121–128.
13. Марченко А. Е. О физико-химической природе прочности электродных покрытий и технологических путей ее обеспечения / А. Е. Марченко: сб. докл. V Междунар. конф. «Сварочные материалы, технологии, производство, качество, конкурентоспособность». – Артемовск–Киев, 2010. – С. 78–99.
14. Металлургия дуговой сварки. Процессы в дуге и плавление электродов; под ред. И. К. Походни. – К.: Наукова думка, 1990. – 222 с.
15. Сидлин З. А. Современные типы покрытых электродов и их применение для дуговой сварки / З. А. Сидлин, В. Д. Тарлинский. – М.: Машиностроение, 1984. – 63 с.
16. А. с. 407689 СССР. Способ оценки отделимости шлаковой корки / В. Н. Липодаев, В. А. Бойко, Ю. Н. Каховский [и др.]. – Оpubl. 28.08.1973.
17. Калинюк В. В. Організація процесу аналізу титанових сплавів на вміст кисню, азоту, водню та вуглецю / В. В. Калинюк // Метрологія та прилади. – 2011. – № 2. – С. 50.
18. МУ 1927–78. Методические указания. Гигиеническая оценка сварочных материалов и способов сварки, наплавки и резки металлов. – М.: Минздрав СССР, 1980. – 15 с.
19. МУ 4945–88. Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле (твердая фаза и газы). – М.: Минздрав СССР, 1990. – 150 с.
20. Ślania J. Badania porównawcze elektrod otulonych wysokostopowych ERWS 19-9 L productowanych przy zastosowaniu nowego szkła wodnego modyfikowanego tlenkiem litu / J. Ślania, B. Ślajak // Biuletyn Instytutu Spawalnictwa. – 2006. – № 6. – S. 48–53.
21. Руднева А. В. Фазовые превращения в процессе восстановления двуокиси титана в шлаковых системах / А. В. Руднева, М. С. Модель // Известия АН СССР. Металлургия и горное дело. – 1963. – № 1. – С. 59.
22. Марченко А. Е. Эволюция представлений о природе и свойствах жидкого стекла, важных в производстве сварочных электродов / А. Е. Марченко, Н. В. Скорина,

- М. О. Киселев: сб. докл. междунар. конф. «Сварочные материалы: технологии, производство, качество, конкурентоспособность». – Агой, 7–10 июня 2010. – К., 2010, С. 100–106.
23. Перминов А. А. Влияние замены окиси натрия окислами других металлов на поверхностное натяжение силикатных расплавов и их адгезию к твердой стали / А. А. Перминов, С. И. Попель, Н. С. Смирнов // Известия вузов. Черная металлургия. – 1961. – № 12. – С. 5–8.

К. А. Ющенко, О. В. Булат,
М. В. Скорина, А. Ю. Марченко,
В. І. Самойленко, М. Ю. Каховський

ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України.
03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11.
E-mail: office@paton.kiev.ua

ВПЛИВ ВИДУ ЗВ'ЯЗУВАЛЬНОГО НА
ТЕХНОЛОГІЧНІСТЬ ВИГОТОВЛЕННЯ
ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТИХ ЕЛЕКТРОДІВ
ТИПУ Э-08Х20Н9Г2Б

Викладені і проаналізовані результати досліджень властивостей електродних обмазувальних мас, покриттів і електродів

рутил-основного виду, призначених для зварювання високолегованих Cr-Ni сталей залежно від складу літіймісткого рідкого скла. Показано, що використання Li-Na-K рідкого скла для виробництва таких електродів дозволяє істотно поліпшити їх санітарно-гігієнічні властивості за рахунок зниження питомих виділень високоокисичних з'єднань шестивалентного хрому. Одночасно використання Li-Na-K скла призводить до значного пониження гігросорбційної здатності покриття, при цьому його міцність і стійкість проти розтріскування при зварюванні не погіршуються, а пластичність і ударна в'язкість металу шва дещо покращуються. Показники технологічності у виготовленні та зварювально-технологічні властивості порівнюваних електродів знаходяться на одному рівні. На підставі результатів досліджень модернізовано склад покриття та технологію виготовлення електродів АНВ-35. Библиогр. 23, табл. 9, рис. 2.

Ключові слова: високолеговані Cr-Ni сталі, дугове зварювання, покриті електроди, зв'язувальні матеріали, технологічні властивості електродних мас, міцність і гігроскопічність електродних покриттів, зварювально-технологічні і гігієнічні властивості електродів, хімічний склад та структура наплавленого металу, механічні властивості металу шва.

Поступила в редакцію 04.07.2016

НОВАЯ КНИГА

Boris Paton, Vladimir Sidoruk, Sergey Maksimov. PULSED SELF-REGULATION OF ELECTRODE MELTING PROCESS. – LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrucken, Germany, 2016. – 92 с. – ISBN: 978-3-659-87249-5 (на англ. яз.)

Б. Патон, В. Сидорук, С. Максимов. ИМПУЛЬСНОЕ САМОРЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА

В книге раскрывается сущность, и даются примеры использования физического явления импульсного саморегулирования процесса дугового плавления металлического электрода, подаваемого в зону дуги с постоянной скоростью. Процесс имеет колебательный характер с контролируемыми значениями сварочного тока в импульсе и паузе, соответственно — с переменной скоростью плавления электрода. После уменьшения длины дуги ниже определенного значения, которому отвечает наперед заданное «реперное» значение напряжение дуги, сварочный источник самопроизвольно повышает ток, причем импульсно, его значение становится в несколько раз больше средневзвешенного значения тока. В результате этого скорость плавления электрода становится больше скорости его подачи, и длина дуги увеличивается. Соответственно возрастает и напряжение дуги. После того, как это напряжение превысит «реперное» значение, сварочный источник самопроизвольно «сбрасывает» ток до уровня, существенно ниже средневзвешенного его значения. В результате скорость плавления электрода становится существенно меньше скорости его подачи, и длина дуги уменьшается. После снижения напряжения дуги ниже «реперного» его значения сварочный ток вновь увеличивается. Цикл колебательного процесса плавления электрода повторяется.

Самопроизвольная реакция сварочного источника питания на изменение длины дуги обеспечивается формой кривой его вольт-амперной характеристики (ВАХ). Ниже точки «реперного» значения напряжения на кривой ВАХ последняя имеет «жесткий» или «пологопадающий» вид. Выше «реперного» значения напряжения ВАХ имеет вид «крутопадающей» кривой.

С книгой можно ознакомиться в библиотеке ИЭС им. Е. О. Патона НАН Украины.

