

УДК 621.791.042.4

Макаренко Н. А., Шаповалов К. П., Гроше К. Г., Постников Ю. Е.,  
Богуцкий А. А., Грановский Н. А.

### УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ РЕМОНТЕ КРАНОВЫХ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ

Металлоконструкции современных грузоподъемных кранов изготавливаются, как правило, из низколегированных высокопрочных сталей, что обеспечивает снижение их веса, повышение надежности при эксплуатации, а также – повышение таких важных характеристик, как грузоподъемность и размеры зоны обслуживания. Применение низколегированных сталей снижает стоимость строительства цехов, в которых устанавливаются краны, за счет уменьшения нагрузок на подкрановые пути от их собственного веса.

В то же время, в процессе монтажа кранов, а также во время эксплуатации их, возникает необходимость в проведении сварочных работ на крановых металлоконструкциях. Как правило, данные работы производятся с помощью ручной дуговой сварки штучными электродами (ММА). Широкое применение для этих целей нашли электроды, имеющие фтористо-кальциевое покрытие, обеспечивающее высокое качество шва, хорошие прочностные свойства и высокую пластичность металла шва. Типичными представителями таких электродов являются электроды УОНИ, широко применяемые в различных отраслях промышленности на постсоветском пространстве. В то же время, данные электроды значительно чувствительны к водороду, который попадает в зону сварки из влажного воздуха, ржавчины, следов смазки, краски, находящихся на поверхности основного металла. Наиболее вероятно попадание водорода в зону сварки при монтаже и особенно – при ремонте крановых металлоконструкций, эксплуатируемых на открытом воздухе и в химических цехах.

При сварке низколегированных сталей попадание водорода в металл шва резко увеличивает склонность сварного соединения к возникновению холодных трещин [1–4], в связи с чем задача по снижению содержания водорода в сварных швах является актуальной.

Цель работы – изучение путей снижения содержания водорода при ручной дуговой сварке (ММА) низколегированных сталей электродами, имеющими фтористо-кальциевое покрытие.

Для данных целей за основу были приняты стандартные электроды УОНИ 13/55, содержащие в обмазке плавиковый шпат. Плавиковый шпат, реагируя с парами воды, связывает водород в труднодиссоциируемое соединение HF, чем препятствует растворению его в жидком металле:



В то же время,  $\text{CaF}_2$  в зоне сварки находится в жидком виде вследствие того, что является трудноиспаряемым компонентом шлака [5, 6], в связи с чем реакция (1) проходит лишь на границе жидкого шлака с атмосферой дуги и не обеспечивает эффективного связывания водорода.

В покрытии электродов также содержится оксид кремния  $\text{SiO}_2$ , реагирующий при высоких температурах с плавиковым шпатом:



Выделяющийся тетрафторид кремния, являющийся газообразным веществом, способен связывать пары воды в атмосфере дуги:



Применение плавикового шпата в сочетании с кварцевым песком в составе флюсов и электродных покрытий является традиционной мерой для связывания водорода и предотвращения насыщения им металла шва. В то же время, в сварочных электродах в состав покрытия входит мрамор, разлагающийся при нагреве по следующей реакции:



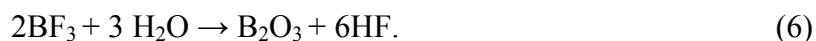
Образующийся при этом углекислый газ обеспечивает газовую защиту зоны сварки от воздуха, однако образующийся оксид кальция (CaO) имеет основной характер, в то время как оксид кремния (SiO<sub>2</sub>) – кислый, вследствие чего образуются их соединения – силикаты (вещества – химически стойкие) и происходит замедление реакции (2).

Следует отметить, что для получения в атмосфере дуги достаточно высокого содержания тетрафторида кремния можно применить кремнефтористые соли щелочных металлов, разлагающиеся при нагреве по реакции:



Однако, данные соединения достаточно дорогостоящие, получаются химическим путем, являются гигроскопичными и способными к распаду в процессе непосредственного изготовления электродов и при последующей (в случае необходимости) прокатке перед сваркой.

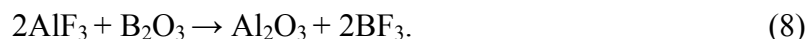
Проведенные нами ранее исследования [7–9] показали перспективность применения для связывания водорода трифторида бора:



Трифторид бора, как и тетрафторид кремния, является газообразным веществом, т. е. веществом, способным связывать водород непосредственно в атмосфере горения дуги. Трифторид бора может быть получен разложением солей (фторборатов щелочных металлов):



Однако фторбораты обладают теми же недостатками, что и кремнефтористые соединения щелочных металлов, в связи с чем предпочтительнее реакция, ведущая к выделению трифторида бора, получаемого непосредственно в процессе сварки. При сварке порошковыми проволоками для получения BF<sub>3</sub> предлагается система оксида бора и фторида алюминия:

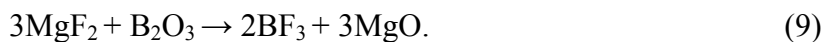


На практике вместо фторида алюминия целесообразно применять криолит (вещество, широко используемое в алюминиевой промышленности), а вместо оксида бора – плавленую техническую буру.

Реакция (8) нами была достаточно изучена, но в данном случае, применение этих веществ для изготовления штучных электродов является нежелательным. Термодинамические расчеты [10] показали, что энергия Гиббса (ΔG) – отрицательна для данной реакции даже при нормальных условиях, несмотря на то, что реакция (8) начинает проходить, достигая температуры выше 560 °С (т. е. с момента начала размягчения буры). Учитывая растворимость оксида бора и буры в воде, данная реакция будет также проходить и при замесе шихтовой массы, а также – на протяжении всего времени, в течение которого масса находится во влажном состоянии.

Учитывая, что вылет порошковой проволоки при автоматической и полуавтоматической дуговой сварке и наплавке невелик, а скорость подачи порошковой проволоки достаточно высока, реакцией (8) в вылете проволоки можно пренебречь. В то же время, при сварке штучными электродами нагрев электрода значителен и протекание реакции (8) в обмазке интенсивно, в связи с чем при ручной дуговой сварке штучными электродами нежелательно

применять реакцию (8) для образования трифторида бора, т. к. заведомо невозможно обеспечить стабильное его количество в атмосфере дуги. В связи с этим наиболее целесообразно применять следующую реакцию, протекающую между оксидом бора и фторидом магния:



Необходимо отметить, что в результате реакции (9) образуется оксид магния, проявляющий основные свойства (в отличие от амфотерного оксида алюминия, образующегося в результате прохождения реакции (8)), что положительно сказывается на способности шлака растворять кислые оксиды металлов, сернистые и фосфористые соединения.

Отличительной особенностью реакции (9) является то, что энергия Гиббса ( $\Delta G$ ) становится отрицательной при температуре более  $1000^\circ\text{C}$  (что обеспечивает протекание реакции (9) непосредственно в момент сварки, при нагреве обмазки сварочной дугой). Учитывая это, а также принимая во внимание низкую температуру плавления оксида бора ( $600^\circ\text{C}$ ) и натрия тетраборнокислого (технической буры) ( $710^\circ\text{C}$ ) [11], считаем целесообразным применять сплав фторида магния с оксидом бора или бурой технической, что ускоряет протекание реакции (9) при сварке и, соответственно, повышает эффективность выделения трифторида бора в атмосферу дуги. Необходимо отметить, что образующийся в результате реакции (9) оксид магния обладает основными свойствами. Такими же свойствами обладает и оксид натрия, образующийся в случае применения технической буры в качестве компонента, содержащего оксид бора.

Повышение основности шлака приводит к эффективному связыванию серы и фосфора, что положительно влияет на механические свойства металла (повышает их). Необходимо учитывать и то, что натрий является легкоионизируемым элементом, имеющим потенциал ионизации  $-5,138$  эВ [12], что обеспечивает стабильное горение дуги при наличии в её атмосфере значительного количества ионов фтора. Необходимо учитывать также и то, что оксид бора легко вступает в реакцию с водой, образуя при этом борную кислоту:



В связи с этим применять оксид бора в составе обмазки нецелесообразно, т. к., образуя борную кислоту при влажном замесе шихты, он становится источником водорода в атмосфере дуги. В то же время, гидратированная влага в технической буре полностью удаляется в процессе ее сплавления со фторидом магния.

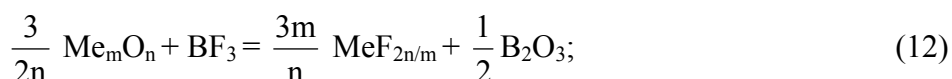
С учетом применения в смеси натрия тетраборнокислого реакция (9) приобретает следующий вид:

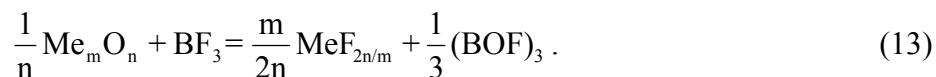


Стехиометрическим соотношением исходных компонентов (в данном случае) обеспечиваются следующие массовые части:

- натрий тетраборнокислый – 202;
- магниевый фтористый – 374.

Проведенные с помощью масс-спектрального анализа исследования показали, что в результате протекания реакции (11) кроме трифторида бора образуются также  $\text{BF}_2$  и  $\text{BF}$  (в количествах соответственно – 5,6 % и 1,3 %), имеющие более низкое содержание фтора и, как следствие, проявляющие меньшую активность по отношению к водороду. Кроме того, трифторид бора является активным раскислителем [13], вследствие чего легко вступает в реакции с оксидами металлов.





Образующиеся в результате реакций (12, 13) фториды металлов являются легкоплавкими соединениями, переходящими в шлак, при этом часть фтора связывается в достаточно прочные соединения и не оказывает влияния на процессы связывания водорода. Таким образом, установлена целесообразность увеличения в смеси количества технической буры и магния фтористого, причем содержание последнего должно быть сверх стехиометрического значения на 20–50 % (в этом случае значительная часть образующихся при протекании реакций (12, 13) оксида и оксифторида бора вернется в атмосферу дуги в виде активного трифторида бора).

Для определения влияния смеси натрия тетраборнокислого и фторида магния на содержание диффузионного водорода в наплавленном металле изготавливалась смесь со следующим содержанием (масс. %):

- натрий тетраборнокислый – 22 %;
- фторид магния – 78 %.

После перемешивания данная смесь сплавлялась при температуре 720 °С в графитовом тигле и разливалась на чистый лист из нержавеющей аустенитной стали (12Х18Н10Т). Остывший сплав дробился и просеивался через сито (с ячейками 0,16 мм), после чего сплав добавлялся к стандартной шихте обмазки электродов УОНИ 13/45 (с фтористо-кальциевым покрытием).

После изготовления электродов проводилась сварка пластин из стали 10ХСНД (толщиной 16 мм) с V-образной разделкой кромок. При диаметре электродов 4 мм применялся постоянный ток обратной полярности (силой 170А). Для проведения исследований на содержание диффузионного водорода в металле шва после остывания сварного шва из его средней части (вдоль оси шва) вырезались образцы. Определение содержания диффузионного водорода в наплавленном металле проводили по методике, изложенной в ГОСТ 23338-91. Результаты исследований представлены на рис. 1.

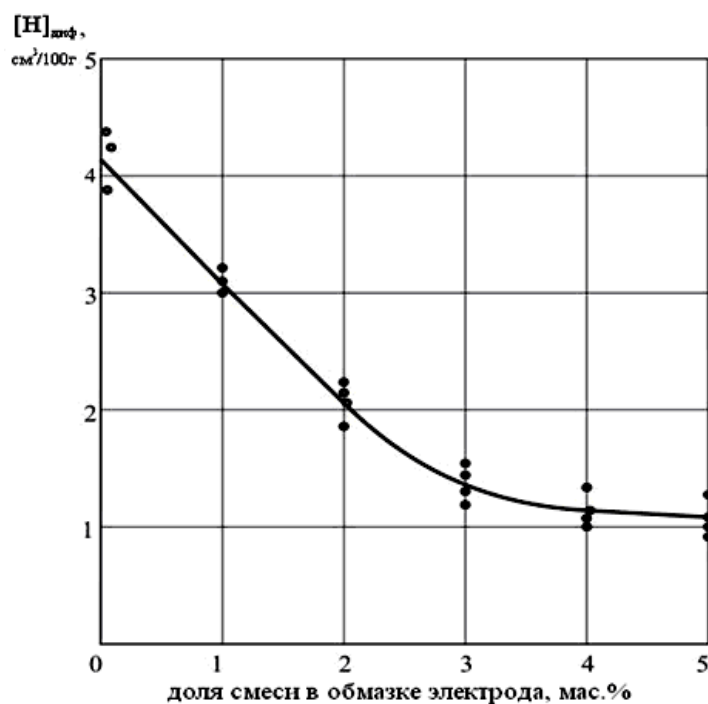


Рис. 1. Содержание водорода в металле шва в зависимости от количества смеси, выделяющей трифторид бора, в обмазке электрода

Как следует из рис. 1, при введении смеси, выделяющей трифторид бора, содержание диффузионного водорода в наплавленном металле уменьшается. При увеличении содержания смеси от 0 до 3 % – зависимость практически линейная, при этом содержание водорода в металле уменьшается в 2,7 раза ( $C = 3\%$ ) по сравнению с исходным ( $C = 0$ ). Дальнейшее увеличение содержания в шихте смеси ведет к уменьшению количества водорода, при этом зависимость становится менее значительной, а при содержании в шихте смеси  $C = 5\%$  количество водорода в металле шва уменьшается практически в 4 раза по сравнению с исходным ( $C = 0$ ). Таким образом, наблюдается снижение содержания водорода в металле сварного шва с увеличением в обмазке электрода количества веществ, выделяющих при сварке трифторид бора. Установлено оптимальное содержание в шихте обмазки данных веществ, которое составляет 3,5–5 % (т. к. при их меньшем содержании не достигается (в полной мере) необходимый эффект, а при содержании выше оптимального – снижение содержания водорода крайне незначительно).

Параллельно с исследованием влияние трифторида бора на содержание водорода в металле шва при сварке низколегированных сталей повышенной прочности, изучено воздействие  $BF_3$  на количество и состав неметаллических включений в наплавленном металле инструментальных сталей.

Обнаружено, что при наличии в атмосфере дуги трифторида бора протекают реакции (12) и (13), связывающие оксиды металлов в легкоплавкие соединения (фториды и оксифториды), что открывает перспективу снижения количества неметаллических включений оксидного характера при сварке и наплавке сталей, содержащих химические элементы, образующие тугоплавкие оксиды, например, хром, ванадий и др. Для проверки данного предположения сплав технической буры и фторида магния вводили в состав обмазки электродов, предназначенных для наплавки безвольфрамовой быстрорежущей стали 10X4M5Ф2( $Zr$ ). Количество неметаллических включений оксидного характера определялось металлографическим путем. Как видно из рис. 2, с увеличением содержания в обмазке электродов смеси веществ, выделяющих трифторид бора от 0 % до 5 %, в наплавленном металле наблюдается резкое уменьшение количества включений оксидного характера.

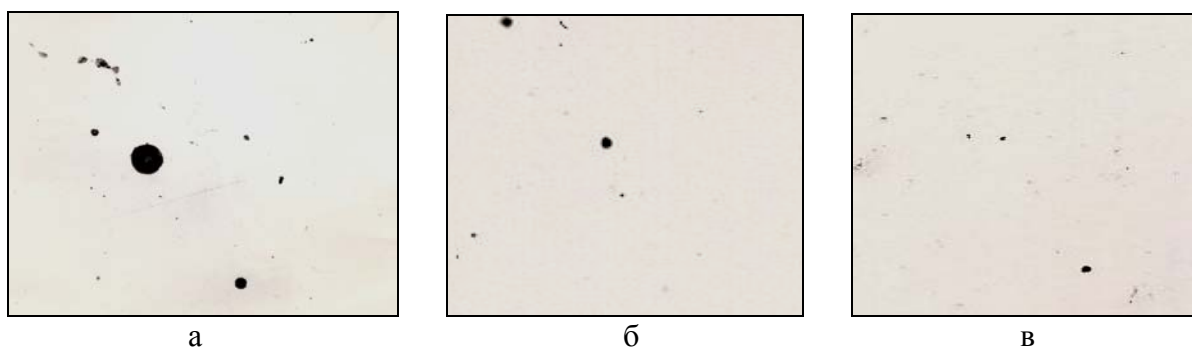


Рис. 2. Неметаллические включения в металле, наплавленном при различном содержании смеси, выделяющей  $BF_3$ , в обмазке электрода ( $\times 1000$ ):  
а –  $C = 0\%$ ; б –  $C = 3\%$ ; в –  $C = 5\%$

Проведенные исследования показали перспективность применения веществ, выделяющих трифторид бора при дуговой сварке и наплавке покрытыми электродами (ММА).

Пуансоны, наплавленные электродами, содержащими в обмазке вещества, выделяющие трифторид бора (рис. 3), показали в производственных испытаниях стойкость в 1,3–1,4 раза большую, чем наплавленные электродами, не содержащими в своей обмазке веществ, выделяющих трифторид бора.

Считаем необходимым продолжить исследования в направлении разработки химического состава электродов, предназначенных для ремонтной сварки ответственных конструкций (типа грузоподъемных кранов), и для наплавки инструментальных сталей.

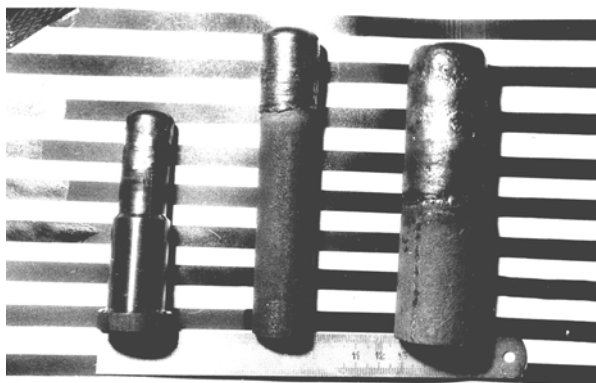


Рис. 3. Разновидности наплавленных пуансонов

### ВЫВОДЫ

Установлено, что введение в состав шихты обмазки электродов веществ, выделяющих при сварке трифторид бора, позволяет резко снизить содержание диффузионного водорода в металле шва, в результате чего снижается вероятность образования холодных трещин при сварке низколегированных сталей.

Доказано, что в качестве вещества, выделяющего трифторид бора, целесообразно применять сплав буры технической и фторида магния в количестве 3,5–5,0 % от массы шихты. Установлено, что при содержании в шихте электродов сплава в указанных пределах, содержание водорода в металле шва возможно снизить в 4 раза.

Установлено, что при сварке и наплавке сталей, содержащих металлы, образующие тугоплавкие оксиды, применение веществ, выделяющих трифторид бора в количестве до 5 % от массы шихты, приводит к снижению неметаллических включений оксидного характера в наплавленном металле.

Исследования показали, что снижение количества неметаллических включений оксидного характера в наплавленном металле повышает стойкость инструмента, наплавленного безвольфрамовой быстрорежущей сталью 100X4M5Ф<sub>2</sub>(Zr), на 30–40 %.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / Под ред. Б. Е. Патона. – М. : Машиностроение, 1974. – 768 с.
2. Каховский Н. И. Электродуговая сварка сталей / Н. И. Каховский, В. Г. Фартушный, К. А. Юценко. – К. : Наук. думка, 1975. – 479 с.
3. Сварка и резка в промышленном строительстве / Под ред. Б. Д. Мальшева. – М. : Стройиздат. – 1977. – 780 с.
4. Сварка в машиностроении Т. 2 / Под ред. А. И. Акулова. – М. : Машиностроение, 1978. – 462 с.
5. Справочник по пайке / Под ред. И. Е. Петрушенко. – М. : Машиностроение, 1984. – 400 с.
6. Некрасов Б. В. Курс общей химии / Б. В. Некрасов и [др.]. – М. : Госхимиздат, 1955. – 971 с.
7. Макаренко Н. А. Развитие научных и технологических основ плазменной сварки и наплавки плавящимся и неплавящимся электродами : дис. д-ра техн. наук : 05.03.06 / Н. А. Макаренко. – Мариуполь, 2006. – 437 с.
8. А. с. 1378211 СССР, МКИ В23К 35/368. Порошковая проволока для наплавки / В. М. Карпенко, Н. А. Макаренко, А. В. Грановский, А. В. Дубинин. – № 4085412; заявл. 07.07.86; опубл. 30.08.87, Бюл. № 3/ 2 с.
9. Чигарев В. В. Улучшение формирования наплавленного слоя при плазма-МИГ наплавке // В. В. Чигарев, К. А. Кондрашов, Н. А. Макаренко // Вісник Приазовського держ. техн. ун-ту : зб. наук. праць. – Мариуполь, 2000. – Вып. 9. – С. 153–155.
10. Уикс К. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их оксидов, галогенидов, карбидов и нитридов / К. Е. Уикс. – М. : Металлургия, 1965. – 240 с.
11. Хрятин В. Е. Справочник паяльщика / В. Е. Хрятин. – М. : Машиностроение, 1981. – 348 с.
12. Свойства элементов Т. 1 / Под ред. Г. В. Самсонова. – М. : Машиностроение, 1976. – 600 с.
13. Есенберлин Р. Е. Пайка и термическая обработка деталей в газовой среде и вакууме / Р. Е. Есенберлин. – Л. : Машиностроение, 1972. – 192 с.