

oxygen in metal of a juncture from the contents in it of silicium and manganese are received. It is established, that oxygen in metal of a juncture is as nonmetallics on a base of silicon oxides. The hypothesis according to which between fractional pressure of oxygen in a gas phase and the terminating contents of oxygen in metal of a juncture there is a direct relation is offered. It is established, that formation chemical composition of metal of a juncture descends under influence gas, metal and slag amounting reaction zone of a welding.

Введение

Использование флюсов на основе оксидов титана, магния и кремния в последнее время находит все большее применение для сварки и наплавки [1–5]. Связано это с хорошими сварочно-технологическими свойствами таких флюсов [3–5]. Они обеспечивают гарантированную стабильность существования дугового разряда, улучшенные формирующие свойства шлаков, отличную отделимость шлаковой корки, сравнительно низкую окислительную способность и определенные преимущества с точки зрения металлургии сварки под флюсом. В частности, возможность микролегирования металла шва титаном [2,6] и снижение интенсивности кремне и марганце восстановительных процессов.

Считается, что химический состав и сварочные свойства флюса во многом определяют качество сварных швов [7]. Расплавляясь, флюс превращается в жидкий шлак, который покрывает поверхность металла и остается жидким еще некоторое время после того, как металл уже затвердел. По мнению некоторых авторов именно шлак, на границе шлак-металл, оказывает определяющее влияние на конечный состав металла шва [1,2]. На основе этого предположения созданы схемы классификации флюсов по основности или активности флюса. Необходимо отметить, что, по мнению других исследователей, оценка влияния состава флюса на химический состав металла шва невозможна без учета всех взаимодействующих фаз, и особенно газовой фазы [8–11].

Основные реакции, которые протекают в реакционной зоне сварки, это окислительные и окислительно-восстановительные реакции. В результате этих реакций происходят изменения в химическом составе металла шва. Кроме этого, результатом взаимодействия на границе шлак-металл является появление в металле шва неметаллических оксидных включений, которые в дальнейшем, во многом определяют механические свойства металла шва.

В последнее время появились данные исследований, которые показывают возможность наличия протяженного шлейфа жидкого шлака над сварочным швом после кристаллизации сварочной ванны [12, 13]. Этот факт может оказывать существенное влияние на формирование переходного слоя между шлаком и металлом, в результате чего возможно образование "шпинелей", что, соответственно, должно влиять на отделимость шлаковой корки. В то же время, наличие такого шлейфа жидкого шлака на поверхности закристаллизовавшегося металла не может

влиять на формирование химического состава металла шва, хотя может оказывать определенное влияние на его структуру.

Приведенные данные показывают, что физико-химические свойства расплавов шлака могут оказывать существенное влияние на формирование конечного состава металла шва. В свою очередь, физико-химические свойства расплавов шлака определяются особенностями их строения.

Постановка задачи

Особенности строения шлаковых расплавов рассматривались многими исследователями [14–17]. Однако, большинство работ посвящено структурному анализу шлаковых расплавов на основе оксидов железа с добавлением оксидов кальция, алюминия, марганца и кремния. Связано это с тем, что такие расплавы широко используются при изготовлении стали. Хотя некоторые данные по строению шлаковых систем содержат повышенные концентрации оксидов титана и магния имеются в литературе [1, 16, 18], они не позволяют составить целостной картины поведения этих оксидов в расплаве шлака. Поэтому представляется определенный интерес проведение схематического анализа возможных соединений и группировок, которые могут образовываться в шлаковом расплаве с повышенным содержанием оксидов титана и магния. Так же целесообразно попытаться спрогнозировать влияние состава шлакового расплава на протекание металлургических процессов при сварке под флюсом, которые могут быть отнесены к рассматриваемой шлаковой системе.

Элементы ионной теории строения расплавов шлаков

Не вызывает сомнений, что более точно процессы, протекающие в расплаве шлака, описываются с помощью ионной теории электролитической диссоциации химических соединений. В общем случае в шлаковом расплаве могут присутствовать катионы Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , анионы Si_{x-y}^{4-} , $(\text{TiO})^4$, $(\text{TiO})^6$, PO_4^{2-} , S^{2-} , FeO_4^- , AlO_2^- и свободные анионы кислорода O^{2-} (рис. 1), главным источником которых являются основные оксиды CaO , MgO , MnO , FeO .

Известно, что степень электролитической диссоциации свободного оксида тем больше, чем выше электроотрицательность элемента, составляющего оксид, т.е. степень электролитической диссоциации CaO будет больше, чем FeO . По степени убывания возможной электролитической диссоциации основные оксиды можно расположить в следующем порядке: CaO , MgO , MnO , FeO . Исходя из этого, главное отличие шлаков, в которых оксид кальция заменен оксидом магния, состоит в пониженной степени электролитической диссоциации основного оксида в расплаве. Данное заключение подтверждается тем, что, согласно ионной теории электролитической диссоциации химических соединений (солей и свободных оксидов) энергия взаимодействия ионов в первом приближении может быть оценена по значению обобщенного момента (электростатического потенциала катионов), представляющего собой отношение зарядов к радиусам ионов [19].

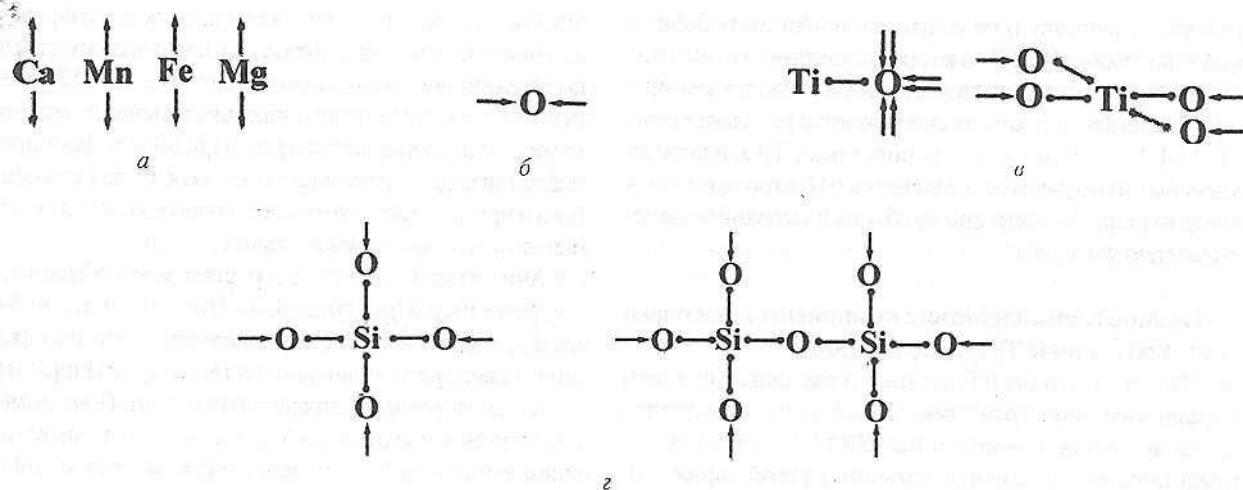


Рис. 1. Примеры элементов шлаковых расплавов:
 а – катионы Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ; б – анионы кислорода O^{2-} ; в – анионы титана TiO_6^{6-} , TiO_4^{4-} ; г – анионы кремния SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$

Вследствие неравенства последних, значение электростатического потенциала катионов возрастает в последовательности Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} . Поэтому вокруг катионов с большим потенциалом ($\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$) группируются преимущественно сильные, но малые по размерам анионы O^{2-} . Громоздкие анионы SiO_4^{4-} или слабые анионы S^{2-} , FeO_4^- , AlO_2^- группируются вокруг наиболее слабых катионов Ca^{2+} (рис. 2). В результате в расплаве, содержащем катионы магния, количество свободных анионов кислорода будет зависеть от возможности присоединения катионом Mg^{2+} других сильных анионов, одними из которых являются анионы титана.

Особенности поведения анионов титана в расплавах шлаков

Титан является разновалентным элементом при наличии которого в расплаве могут образовываться ассоциации, не существующие в твердом состоянии, так как вклад кристаллической решетки исчезает либо разнозарядные ассоциации взаимно компенсируют одну другую. Поэтому, несмотря на то, что между строением жидкого и твердого состояния существует подобие [20], а кристаллическая структура низших оксидов титана, впрочем, как и большинства слоистых титанатов, в основном, построена из элементарных октаэдров TiO_6 [21],

в расплаве возможно образование других структурных единиц.

Общепринятым считается возможность образования в расплаве шлака комплексного октаэдрического аниона $(\text{TiO}_6)^{6-}$ [18, 21], основу которого составляет четырехвалентный титан. При этом все возможные связи задействованы, что исключает развитие взаимодействия металлов. Высокая, приближающаяся по величине к металлической, проводимость титановых расплавов указывает на возможность существования ассоциаций катионного типа, в которых связь металл–металл четко выражена. Помимо этого для случая разновалентных катионов титана, существующих в расплаве, возможно появление анионных комплексов, катионы которых могут быть связаны между собой, например $(\text{Ti}_2\text{O})^{4+}$ [21]. В литературе отмечается также возможность существования анионов $(\text{TiO}_4)^{4-}$ [22] (рис. 1, в) и $(\text{TiO}_3)^{2-}$ [1]. Анионы титана являются сильными анионами, а катион титана, в общем случае, может рассматриваться как разрушитель, а не образователь решетки [18] и по термодинамическому поведению он более "основной" чем, например, ион Al^{3+} . Такое поведение титана усиливается при наличии восстановительных условий в расплаве, так как сродство иона Ti^{3+} к кислороду значительно меньше, чем иона Ti^{4+} [23]. Поэтому при введении в силикатные системы титан

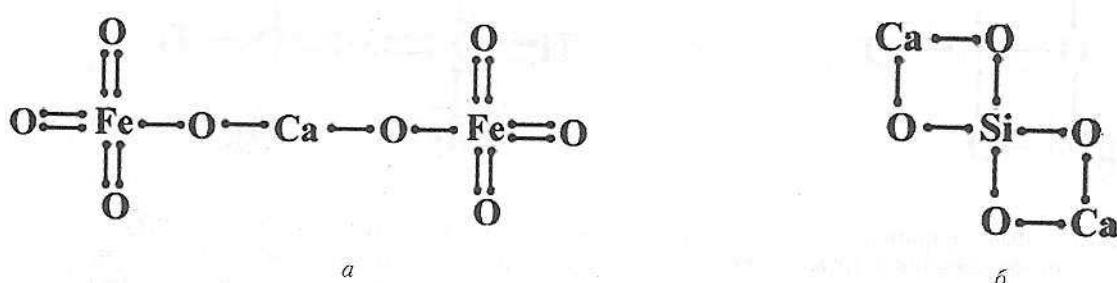


Рис. 2. Возможные группировки катионов кальция с анионами железа (а) и кремния (б)

разрушает решетку и повышает количество свободных ионов кислорода [18]. В тоже время известно, что наличие оксидов титана в расплаве оказывает неоднозначное влияние на физико-химические свойства расплава шлака [1, 2, 6]. Различные аспекты поведения TiO_2 в шлаках могут быть объяснены отличающейся от благородных газов конфигурацией электронного облака и высокой поляризуемостью катиона Ti^{4+} .

Ионное взаимодействие компонентов расплава шлаковой системы $TiO_2\text{-}SiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-MgO}$

Известно, что оксид кремния в расплавах склонен образовывать пространственную каркасную структуру, в основе которой лежит анион SiO_4^{4-} . На рисунке 1, *г* представлены возможные элементы такой каркасной структуры – анионы $Si_2O_7^{6-}$ и SiO_4^{4-} . В многокомпонентных расплавах каркасной структуры не существует из-за большого количества добавленных оксидов и кремнекислородные анионы находятся в виде отдельных тетраэдров. С увеличением содержания добавленных оксидов или уменьшением концентрации кремния структура анионов упрощается до SiO_4^{4-} [21]. В этих тетраэдрах возможно образование соединений кислорода с двойной связью: $Si-O-Si$ (тетраэдр на основе аниона $Si_2O_7^{6-}$), $Ti-O-Si$ (тетраэдр на основе аниона SiO_4^{4-}) (рис. 1, *г*; рис. 3, *а*), а также соединений кислорода с одинарной связью $Si-O$, $Al-O$, $Ti-O$ (рис. 3, *б*). Понятно, что для образования соединений кислорода с одинарной связью в расплаве должен присутствовать избыток анионов кислорода. Соединениям с одинарной связью проще переходить из расплава шлака в расплав металла, т.к. они имеют меньший радиус аниона, чем соединения кислорода с двойной связью, включающие в себя обычно несколько катионов. Необходимо подчеркнуть, что такого рода анионы легко преобразуются в газообразную молекулу типа SiO , TiO , AlO . Это факт чрезвычайно важен для электродуговой сварки, когда одними из состав-

ляющих газовой фазы являются продукты испарения, в том числе компонентов флюса. Объясняется это тем, что, по мнению некоторых исследователей, [8–11] именно газовая фаза оказывает определяющее влияние на конечный химический состав металла шва. При этом ее формирование происходит в результате процессов испарения основного и присадочных материалов, процессов диссоциации и окислительно-восстановительных реакций.

Анионы кремния в расплаве шлака могут образовывать соединения с MgO (рис. 3, *в*). При этом катион Mg^{2+} располагается рядом с кремнекислородным тетраэдром, а анион кислорода включается в тетраэдр [24] и размеры кремнекислородного тетраэдра возрастают. По-видимому, аналогичные соединения MgO может образовывать и с анионами титана. В расплаве, где есть комплексные анионы SiO_4^{4-} и катионы Mg^{2+} , титан заменяет не катион кремния, а группы MgO . В результате возможно образование крупных квазинейтральных молекул (рис. 3, *г*). Таким образом, очевидно, что количество свободного кислорода в расплаве шлака должно возрастать при увеличении в составе флюса TiO_2 . Рост содержания MgO снижает количество свободного кислорода в расплаве из-за пониженной степени диссоциации этого оксида. Увеличение SiO_2 во флюсе приводит к образованию комплексных соединений включающих катионы Mg^{2+} , Ti^{4+} (рис. 3, *в-г*). При низком содержании SiO_2 во флюсе увеличивается число соединений, где кислород имеет одинарную связь (рис. 3, *б*).

Анализируя влияние других оксидов на структурный состав шлакового расплава можно сказать, что оксид алюминия образует в расплаве анион AlO_2^- и, по-видимому, может забирать на себя часть катионов Mg^{2+} , способствуя его диссоциации. Поэтому увеличение Al_2O_3 в составе флюса должно способствовать электролитической диссоциации расплава MgO , и увеличивать содержание анионов кислорода в расплаве шлака, хотя и в гораздо меньшей степени, чем TiO_2 . Оксид марганца образует в расплаве катионы Mn^{2+} и в отсутствие катионов Ca^{2+} ,

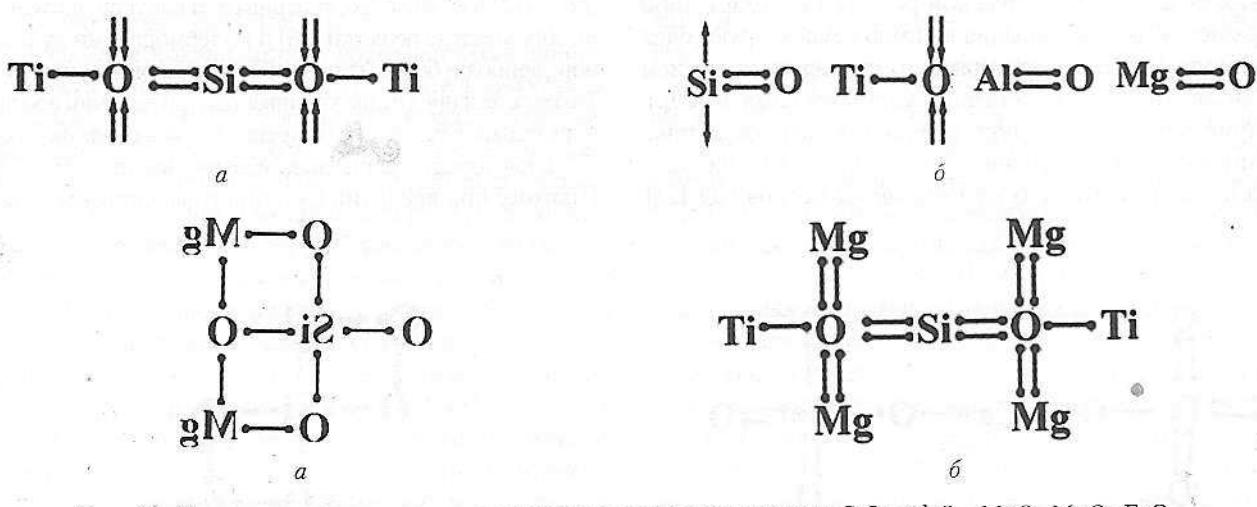


Рис. 3. Возможные группировки в шлаковом расплаве системы $SiO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}MgO\text{-}MnO\text{-}FeO$
а – соединения анионов кремния и титана (двойная связь по кислороду); *б* – соединения кремния, титана, алюминия с одинарной связью по кислороду и молекула магния; *в* – соединения анионов кремния с MgO ; *г* – квазинейтральная молекула на основе анионов кремния, титана и группировок MgO

должны группироваться вокруг себя анионы $\text{Si}_x\text{O}_y^{2-}$. В этом случае, в соответствии с представленной схемой восстановления кислорода и кремния из расплава шлака, должно наблюдаться восстановление марганца, что соответствует данным работы [25, 26], где приводится прямо пропорциональная зависимость между концентрацией кремния и марганца в металле шва:

$$[\text{Si}] = K [\text{Mn}]^2 \quad (1)$$

где $[\text{Si}], [\text{Mn}]$ – концентрации кремния и марганца в металле шва, K – коэффициент пропорциональности.

В то же время проведенные дальнейшие исследования показали, что для марганца такая схема восстановления работает далеко не всегда и зависимость (1) не выполняется.

Анализ адекватности предложенной модели иного взаимодействия компонентов шлакового расплава

Анализ шлаковых расплавов системы $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ с точки зрения ионной теории строения шлаков показал, что снижение содержания SiO_2 во флюсе должно увеличивать число соединений кислорода с одинарной связью в шлаке. Количество свободного кислорода в расплаве шлака должно возрастать при увеличении в составе флюса TiO_2 , и уменьшаться при увеличении содержания MgO . Оксид кремния, способствуя полимеризации шлакового расплава, снижает уровень влияния соотношения оксидов титана и магния на химический состав металла шва. К сожалению, в литературе отсутствуют экспериментальные данные по комплексному влиянию данных оксидов на химический состав металла шва при использовании флюсов, которые могут быть отнесены к рассматриваемой шлаковой системе. В то же время для предварительной оценки справедливости выдвинутых концепций целесообразно проанализировать результаты исследований по влиянию оксида титана на окислительную способность шлаков [1, 26].

Влияние оксида кремния и титана на металлургические характеристики шлака

Результаты исследования влияния ферросилиции, вводимого через керамический флюс (55% CaF_2 , 40% TiO_2 и 5% MgO) на окислительный потенциал оксида титана [1, 26] показывают, что увеличению содержания

переходящего из флюса кремния соответствует повышение в металле шва титана. Массовая доля включений титана при этом довольно резко снижается, а кремния, наоборот, увеличивается. Снижается также и содержание кислорода в металле шва (табл. 1).

Объяснением этому может служить полимеризация шлакового расплава, которая происходит под влиянием анионов кремния, образующихся в расплаве шлака при увеличении в составе флюса ферросилиция. При этом снижается количество соединений кислорода с одинарной связью, в частности TiO , из-за образования соединений кислорода с двойной связью: SiO_2 (тетраэдр на основе аниона $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$) и Ti_2O_5 (тетраэдр на основе аниона SiO_4^{4-}), что и приводит к снижению содержания кислорода в металле шва и естественно уменьшению общего количества включений (табл. 1). Причем, при максимальном содержании ферросилиции в составе флюса общее количество включений снижается почти на 55%, а кислорода на 70%.

Окислительные свойства оксида титана, в данном случае, проявляются только для углерода. Увеличение в составе флюса ферросилиция нивелирует их. Связано это, по-видимому, с высоким содержанием в составе флюса солей фтора и отсутствием в реакционной зоне сварки элементов преимущественно окисляющихся на границе шлак-металл. Незначительное окисление углерода при отсутствии ферросилиции (7%) может быть объяснено особенностями зависимости изменения термодинамической активности углерода от температуры и образованием в результате реакции его газообразного оксида (CO). Снижение выгорания углерода из проволоки, при увеличении ферросилиции, связано с образованием газообразной молекулы SiO , что понижает парциальное давление кислорода в газовой фазе. Приоритетность окисления углерода газовой фазой подтверждается отсутствием зависимости этого процесса от основности флюса [27, 28].

Оксид титана проявляет себя как сильный окислитель при отсутствии в составе флюса кремния. Обработка данных, приведенных в таблицах 2, 3 показывает (рис. 4), что независимо от концентрации элемента, в проволоке максимально окисляется кремний (до 70%). Окисление

Таблица 1
Массовая доля элементов, содержание кислорода, общее количество включений и их массовая доля в составе наплавленного металла в зависимости от содержания ферросилиции в составе керамического флюса шлаковой системы $\text{CaF}_2-\text{TiO}_2-\text{MgO}$ [1, 26]

Объект исследования	Массовая доля элементов в металле шва, %				Общее количество включений в металле, %	Массовая доля включений от общего количества, %*		
	C	Si	Ti	O, %		TiO_2	SiO_2	FeO
Проволока Св-08А	0,08	0,3	–	0,003	0,005	–	23,14	1,83
Наплавленный металл при увеличении в составе флюса ферросилиции	0,075	0,29	0,06	0,096	0,059	71,9	5,9	0,1
	0,077	1,02	0,11	0,072	0,048	68,0	6,9	0,5
	0,078	1,82	0,16	0,054	0,043	60,4	10,2	0,8
	0,079	2,25	0,22	0,03	0,027	54,4	13,8	0,4

*остальное, в основном, включения Al_2O_3

Таблица 2

Массовая доля элементов в составе наплавленного металла в зависимости от содержания TiO_2 флюсе для керамических флюсов шлаковой системы CaF_2-TiO_2-MgO [1,26]

Объект исследования	Содержание TiO_2 флюсе, %	Массовая доля элементов в металле шва, %*				Содержание включений TiO_2 в металле шва, %**
		C	Si	Mn	Ti	
Проволока		0,08	0,8	1,9	0,01	Cв-08Г2С
Cв-08ГС						
Наплавленный металл	20	0,08	0,5	1,6	0,13	0,04–0,06
Наплавленный металл	30	0,075	0,4	1,4	0,1	0,03–0,07
Наплавленный металл	40	0,065	0,3	1,2	0,074	0,08–0,11
Наплавленный металл	60	0,065	0,25	0,85	0,061	0,12–0,15

Диаметр проволоки 3 мм, (полярность обратная), режим сварки:

* $I_{cv} = 500–550$ А, $U_a = 35–36$ В, $V_{cv} = 25$ м/час; ** $I_{cv} = 320–350$ А, $U_a = 35–38$ В, $V_{cv} = 20$ м/час

Таблица 3

Массовая доля элементов в составе наплавленного металла в зависимости от содержания TiO_2 флюсе для керамических флюсов шлаковой системы CaF_2-TiO_2-MgO [1,26]

Объект исследования	Содержание TiO_2 флюсе, %	Массовая доля элементов в металле шва, %*					
		C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti
Проволока		0,075	0,3	2,0	1,37	19,7	0
Cв-08Х19Н10Г2Б							
Наплавленный металл	20	0,075	0,29	1,8	1,30	19,1	0,02
Наплавленный металл	30	0,07	0,19	1,7	1,22	19,0	0,25
Наплавленный металл	40	0,069	0,18	1,55	1,2	18,7	0,04
Наплавленный металл	60	0,062	0,16	1,4	1,15	18,4	0,06

Диаметр проволоки 3 мм, (полярность обратная), режим сварки: $I_{cv} = 320–350$ А, $U_a = 35–38$ В, $V_{cv} = 20$ м/час

углерода, при рассмотренных концентрациях практически не зависит от содержания легирующих элементов в проволоке и составляет примерно 20%, а количество окисленного марганца снижается при появлении в составе проволоки никеля и хрома с 55 до 30%.

Избирательный характер окисления легирующих элементов при изменении содержания оксида титана в составе флюса может быть объяснен различной термодинамической активностью этих элементов в разных частях реакционной зоны сварки. Это показывает, что для прогнозирования влияния состава флюса на химический состав металла шва необходимо провести структуризацию окислительно-восстановительных реакций по вероятности их протекания в той или иной реакционной зоне сварки.

Традиционно одним из основных вопросов при электродуговой сварке является механизм и характер образова-

ния неметаллических включений в металле шва. Экспериментальные данные показывают, что содержание оксидных включений при увеличении в составе флюса TiO_2 возрастает (табл. 2), что, в случае их эндогенного механизма образования, должно соответствовать увеличению кислорода в расплаве металла. Однако одновременное снижение восстановленного из флюса титана показывает, что определенное влияние на этот процесс оказывают физико-химические свойства флюса, которые, по-видимому, изменяются при переходе в него продуктов окисления кремния. В этом случае, наряду с соединениями кислорода с одинарной связью ($Ti-O$) появляются соединения кислорода с двойной связью $Ti-O-Si$, что и затрудняет переход титана. Косвенным подтверждением приведенного объяснения является то, что снижение концентрации кремния в составе проволоки нивелирует этот процесс (табл. 3).

Приведенный анализ показывает чрезвычайно важное значение оксида кремния как элемента, который способствует полимеризации шлакового расплава и даже при незначительных концентрациях меняет условия взаимодействия катионов и анионов в расплаве. Оксид титана проявляет свои окислительные свойства довольно избирательно и в зависимости от концентрации легирующих элементов в реакционной зоне сварки. Не вызывает сомнения влияние оксидов кремния и титана на содержание кислорода в металле шва, однако имеющиеся данные не позволяют однозначно оценить это влияние и взаимосвязь с содержанием оксидных включений в металле шва. Если процесс образования неметаллических включений носит эндогенный характер, то между содержанием кислорода в металле шва и восстановленными кремнием и титаном

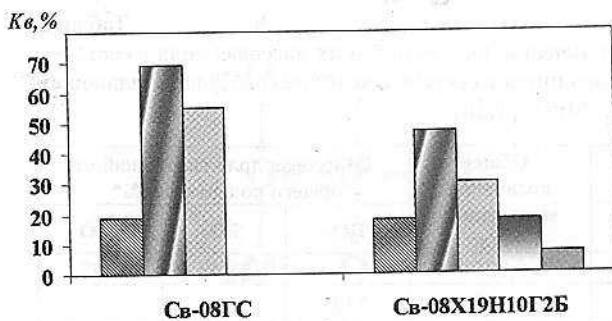


Рис. 4. Коэффициент выгорания ($Ke, \%$) при сварке проволоками Св-08ГС и Св-08Х19Н10Г2Б, под флюсом шлаковой системы CaF_2-TiO_2-MgO содержащим 60% TiO_2

должна наблюдаться прямая зависимость. Имеющиеся противоречия, когда с увеличением в металле шва кремния повышается содержания титана, а кислород снижается, а этим процессам соответствует увеличение массовой доли включений кремния и снижение титана (табл. 1, 2), указывает на сложный характер взаимодействия в реакционной зоне сварки. Это позволяет предположить, что на содержание включений и их состав оказывают влияние не только реакции на границе шлак-металл и в расплаве ванны, а и другие процессы, связанные с физическими свойствами шлаков, например, захват микрочастиц шлака расплавленными потоками металла, которые в дальнейшем могут служить зародышами включений.

Комплексное влияние оксидов титана и магния на металлургические свойства шлаков

Для оценки комплексного влияния оксидов титана и магния на металлургические свойства шлакового расплава системы $TiO_2-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ нами было определено содержание легирующих элементов и кислорода в металле шва при наплавке под специально изготовленными плавлеными флюсами (таб. 4). Эти флюсы характеризуются, прежде всего, различным соотношение оксидов титана и магния. Кроме этого, особенностями этих составов является то, что флюсы № 3 и 4 имеют низкое содержание оксида кремния (11%), флюсы 1, 5, 7 повышенные (23–26%). Содержание других оксидов находится в следующих пределах: Al_2O_3 15–17%, MnO 8–12%, CaO 1,5–4,5, FeO 1,5–3%.

Наплавка образцов из Ст. 3 проводилась в пять слоев. В каждом слое, для исключения влияния основного металла, укладывалось по четыре валика с перекрытием 1/3. Режим сварки следующий: ток (I_{ch}) – 160...180 А, полярность – обратная, напряжение дуги (U_d) – 26 В, скорость сварки (V_{cb}) – 28 м/час.

Анализ полученных данных показывает, что для низко-кремнистых флюсов величина соотношения оксидов титана и магния в составе флюса оказывает определяющее влияние на конечное содержание кислорода в металле шва. При увеличении в составе флюса оксида кремния это влияние несколько снижается.

Полученные экспериментальные данные полностью соответствуют предложенной качественной концепции по влиянию оксидов титана, магния и кремния на содержание свободного кислорода в расплаве шлака. При низком содержании оксида кремния в расплаве (флюсы №3, 4) количество комплексных анионов $Si_xO_y^{z-}$ ограничено. В результате тетраэдры упрощаются до SiO_4^{2-} и появляются соединения кислорода и кремния с одинарной связью. Увеличение TiO_2 в этом случае приводит к резкому возрастанию количества свободных анионов кислорода за счет образования комплексных соединений, в которых анион кислорода заменяется анионом титана. В результате содержание кислорода в металле шва максимальное, даже в случае протекания окислительных реакций. При увеличении оксида магния в составе флюса содержание свободного кислорода снижается, так как анионы O^{2-} удерживаются катионами Mg^{2+} . Группировки $Mg-O$ не могут переходить в металл сварного шва из-за нерастворимости магния в железе. Этот случай соответствует минимальному содержанию кислорода в металле шва.

Необходимо отметить, что в случае протекания восстановительных реакций (проволока Св-08А) содержание кислорода в металле шва выше, чем при окислительных реакциях (проволока 30ХГСА). Это, в принципе, соответствует общепринятой концепции эндогенного характера образования оксидных включений в металле шва.

Обращает на себя внимание общий характер зависимости содержания кислорода от кремния в металле шва при принципиально различных процессах (рис. 5). При этом необходимо учитывать, что для проволоки Св-08А кремний восстанавливается из флюса, для проволоки 30ХГСА – окисляется флюсом. Полученные зависимости могут быть описаны возрастающим участком полиномиальной зависимости одного типа: при сварке проволокой Св-08А

$$[O] = 19,6 \times [Si]^3 - 11,2 \times [Si]^2 + 2,2 \times [Si] - 0,06 \quad (2)$$

при сварке проволокой 30ХГСА

$$[O] = 38 \times [Si]^3 - 77 \times [Si]^2 + 52 \times [Si] - 11,65 \quad (3)$$

Однаковый характер зависимостей в случае восстановительных и окислительных процессов, высокая

Таблица 4

Составы опытных оплавленных флюсов и содержание элементов и газов в металле шва при наплавке проволокой Св-08А и 30ХГСА

Номер опытного флюса	TiO_2	MgO	SiO_2	TiO_2/MgO	Св-08А			30ХГСА					
					Si	Mn	O	Si	Mn	Cr	Ti	• O	
4	41	16	11	2,56	0,37	0,18	0,210	0,81	0,20	0,64	0,005	0,130	
3	30	29	11	1	0,1	1,08	0,07	0,6	1,93	0,75	0,001	0,046	
1	27	16	26	1,7	0,30	0,50	0,119	0,67	1,11	0,7	0,005	0,059	
7	23	21	23	1,1	0,18	0,52	0,087	0,67	0,72	0,71	0,0012	0,053	
5	17	20	25	0,85	0,20	0,68	0,090	0,76	0,66	0,69	0,0012	0,068	

Составы проволок: Св-08А С – 0,10; Si – 0,01; Mn – 0,40; Cr – 0,12.

30ХГСА С – 0,30; Si – 0,9; Mn – 1,0; Cr – 1,0

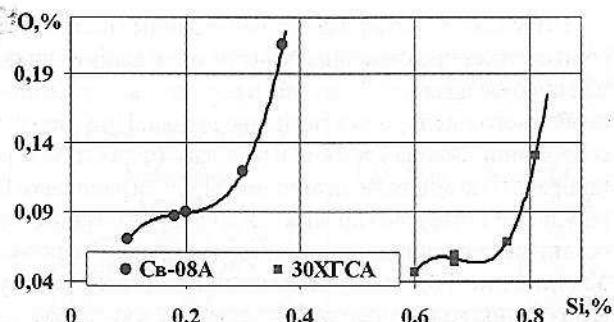


Рис. 5. Изменение в металле шва содержания кислорода в зависимости от концентрации кремния

величина достоверности аппроксимации (0,99) и характер расположения кривых показывает тесную взаимосвязь процессов взаимодействия кремния с кислородом. Возможность качественного объяснения влияния состава флюса на содержание кислорода в металле шва на основе ионной теории строения шлаков говорит о том что, по крайней мере, содержание кислорода в металле шва напрямую связано с физическими свойствами шлака и реакциями на границе шлак-металл. Это хорошо поддается объяснению с помощью выдвинутой концепции взаимодействия анионов кремния, кислорода, и катионов магния, а также разновалентного титана и группировок на их основе. Характер расположение кривых (рис. 5) показывает, что данная система стремится к определенному термодинамическому равновесию, которое определяется концентрационными условиями в реакционной зоне сварки.

Полученная обратная зависимость между содержанием кислорода и марганца в металле шва (рис. 6) показывает, что процессы восстановления марганца не могут быть объяснены с точки зрения предложенной концепции и вообще реакций в конденсированных фазах или на их границах. Причиной этого может быть повышенная летучесть марганца и, как следствие, возможность прохождения окислительно-восстановительных реакций в газовой фазе и на ее межфазных границах.

Данные зависимости концентрации кислорода от марганца могут быть описаны уравнениями:

при сварке проволокой Св-08А

$$[O] = 0,07 \times [Mn]^{-0,62} \quad (4)$$

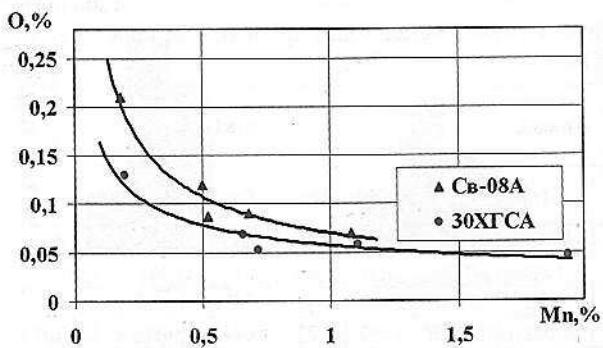


Рис. 6. Изменение содержания кислорода в металле шва в зависимости от концентрации кремния

при сварке проволокой 30ХГС

$$[O] = 0,057 \times [Mn]^{-0,45} \quad (5)$$

Степенной характер уравнений показывает высокую взаимосвязь между содержанием марганца и кислорода в металле шва только при определенных концентрациях. Учитывая, что степени в уравнениях (4) и (5) отрицательные – это низкая концентрация марганца и высокая кислорода в металле шва (рис. 6). С точки зрения состава флюса, этому случаю соответствует повышение содержания магния в низкокремнистых флюсах (табл. 4). Термодинамический анализ реакций с участием марганца, магния и их оксидов показывает, что марганец может восстанавливаться магнием только через газовую фазу [29]. Обратный характер этой зависимости показывает, что формирование газовой фазы при сварке под флюсом происходит на основе иных принципов, чем насыщение металла шва кислородом. В то же время взаимосвязь между этими процессами существует. Если допустить, что эта зависимость прямая, т.е. повышенному парциальному давлению кислорода (P_o) в газовой фазе соответствует высокое остаточное содержание кислорода в металле шва, то данные таблицы 4 поддаются удовлетворительному объяснению. В самом деле, при высоком P_o марганец окисляется (флюс №4), при низком – восстанавливается (флюс №4). Последнее связано с тем, что при низком P_o должны интенсифицироваться процессы термодинамической диссоциации оксидов и, в частности, оксида марганца. В результате парциальное давление марганца (P_{Mn}) в газовой фазе увеличивается и, учитывая довольно высокую растворимость марганца в сталях, протекает восстановительный процесс.

Приведенные рассуждения показывают, что состав флюса оказывает влияние не только на содержание кислорода в металле шва, но и на парциальное давление кислорода в газовой фазе при сварке под флюсом. В то же время, для прогнозирования конечного состава металла шва, обычно необходимо учитывать концентрационные условия на межфазных границах связанные с химическим составом присадочного и основного металлов.

Выводы

1. В результате теоретической структуризации шлаковых расплавов на базе оксидов титана, кремния, алюминия и магния, проведенного на основе ионной теории строения шлаков и анализа экспериментальных данных установлено:

- оксид титана в составе флюсов повышает, а оксид магния снижает количество свободного кислорода в расплаве шлака и соединяет кислорода с одинарной связью, что совпадает с изменением концентраций кислорода в металле шва;

- окислительные свойства оксида титана в шлаке наиболее полно проявляются при низких концентрациях оксида кремния, увеличение которого в составе шлака нивелирует их.

- снижение содержания оксида кремния в расплаве способствует упрощению анионов кремния, снижению полимеризации шлакового расплава и усилиению влияния

других составляющих расплава на металлургические процессы при сварке под флюсом.

2. Влияние оксида кремния на металлургические свойства оксида титана в шлаковом расплаве и полученные экспериментальные данные показывают возможность прогнозирования содержания кислорода в металле шва на основе ионной теории строения шлаков.

3. Окисление легирующих элементов при сварке под флюсом носит избирательный характер и определяется сложным комплексом взаимодействий, который включает в себя концентрационные условия на межфазных границах, термодинамическую активность элементов при температурах характерных для реакционной зоны сварки, физико-химические свойства шлаков, парциальное давление кислорода в газовой фазе.

4. Получены экспериментальные зависимости концентраций кислорода в металле шва от содержания в нем кремния и марганца. Для кремния эта зависимость характеризуется возрастающим участком полиномиального уравнения типа $[O] = a \times [Si]^3 - b \times [Si]^2 + c \times [Si] - d$, где a, b, c, d – численные коэффициенты. Для марганца зависимость отрицательно степенная – $[O] = k \times [Mn]^{-n}$, где k – численный коэффициент, n – величина степени в уравнении.

5. Прямая зависимость между содержанием кислорода и кремния в металле шва и ряд имеющихся опытных данных показывает, что кислород в металле шва находится в виде неметаллических включений на основе оксидов кремния.

6. Обратная зависимость между содержанием кислорода в металле шва, ее степенной характер и особенности влияния состава флюса на химический состав металла шва позволяет допустить, что между парциальным давлением кислорода в газовой фазе и конечным содержанием кислорода в металле шва существует прямая зависимость. Парциальное давление кислорода в газовой фазе определяет возможность термической диссоциации оксидов флюса.

7. Прогнозирование химического состава металла шва при сварке под флюсом требует учета всех факторов и взаимодействий в реакционной зоне сварки, т.е. процессов в газовой, металлической и шлаковой фазах. Окончательный состав металла шва в основном формируется в результате реакций на межфазных границах.

Литература

1. Сварочные материалы для дуговой сварки. Том 1. Защитные газы и сварочные флюсы / Под общей редакцией Н.Н. Потапова. – М.: Машиностроение. – 1989.
2. Потапов Н.Н. Основы выбора флюсов при сварке сталей. – М.: Машиностроение. 1979. – 169 с.
3. Жданов Л.А., Сливинский А.М., Котик В.Т. Безфтористые плавленые флюсы для наплавки цилиндрических деталей. // Тезисы докладов международной научно-методической конференции "Современные проблемы развития сварочного производства и совершенствование подготовки кадров". – Мариуполь. – 1996. – 69 с.
4. Жданов Л.А., Сливинский А.М., Котик В.Т. Безфтористые плавленые флюсы для наплавки цилиндрических деталей. // Сборник докладов международного научно-методического семинара "Современные сварочные флюсы и опыт их применения в промышленности". – Киев. – 2005. С. 43–44.
5. Жданов Л.А., Сливинский А.М., Котик В.Т. Безфтористые флюсы для наплавки. // Материалы научно-технического семинара "Прогрессивные технологии сварки в промышленности", 20–22 мая 2003.
6. Конищев Б.В. Полянин Г.Е. Сварочные флюсы системы ФРИГ. – Сварочное производство, 1973, №7.
7. Подгаецкий В.В. Люберец И.И. Сварочные флюсы. – Киев: Техника. – 1984. – 167 с.
8. Дятлов В.И. Особенности металлургических процессов при сварке под флюсом. В кн.: Сборник трудов, посвященных 80-летию со дня рождения и 55-летию научной деятельности акад. Е.О. Патона. – Киев. Изд-во АН УССР. – 1951. – С. 261–268.
9. Походня И.К., Головко В.В., Кушнерев Д.М., Швачко В.И. Оценка окислительной способности керамических флюсов. Автомат. сварка. – 1990. – №2. – С. 45–48.
10. Буки А.А. Моделирование физико-химических процессов дуговой сварки. – М.: Машиностроение. – 1991. – 287 с.
11. Сливинский А.М., Жданов Л.А. Влияние углерода на металлургические процессы при электродуговой наплавке под флюсом. – Сборник научных трудов Украинского государственного морского технического университета. – Николаев. – 1999. – №6(366). – С. 26–35.
12. В.Г. Кузьменко. Особенности плавления и отвердевания флюса при дуговой сварке. Сварочное производство. – 1999. – №10. – С. 16–22.
13. В.Г. Кузьменко. К особенностям плавления флюса при сварке. // Автомат. сварка. – 2000. – №11. – 60 с.
14. О.А. Есин. О природе расплавленных силикатов // Труды Уральского политехнического института. – 1961. – Вып. 122. – С. 29–39.
15. Герасименко П. Іонна теорія та електрохімічна взаємодія шлаку і металу при виробництві сталі. – К.: Наукова думка. – 1966. – 152 с.
16. Акбердин А.А. и др. Физические свойства расплавов системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{CaF}_2$. Справочник. – М.: Металлургия. – 1987. – 144 с.
17. Жило Н.Л. Формирование и свойства доменных шлаков. – М: Металлургия. – 1974.
18. Подгаецкий В.В., Кузьменко В.Г. Сварочные шлаки. Киев. - Наукова думка. -1988. - 255с.
19. Бигеев А.М. Металлургия стали. Челябинск: Металлургия. – 1988. – 480 с.
20. Резниченко В.А. и др. Электрометаллургия й химия титана. – М.: Наука. – 1982.
21. Резниченко В.А., Меняйлова Г.А. Искусственные титанаты. – М.: Наука. – 1977.
22. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия. – 1989. – 392 с.

¹23. Sommerville J.D., Bell H.B. The behaviour of titania in metallurgical slags// Canad. Metallurg. Quart. – 1982. – 21. – №2. – Р. 144–155.

24. Сидоренко М.Ф. Теория и технология электроплавки стали. – М.: Металлургия. – 1985. – 270 с.

25. Любавский К.В. Металлургия сварки плавлением: Справочник/ Под ред. Е.В. Соколова. – М.: Машгиз. – 1960.

26. Потапов Н.Н. Окисление металлов при сварке плавлением. М.: Машиностроение, 1985, 216 с.

27. Сливинский А.М., Жданов Л.А. Влияние углерода на металлургические процессы при электродуговой наплавке под флюсом. – Сборник научных трудов

Украинского государственного морского технического университета. – Николаев. – 1999. – №6(366). С. 26–35.

28. Жданов Л.А., Сливинский А.М. Роль углерода в формировании газовой фазы при сварке под флюсом.// – Сварка под флюсом сегодня и завтра. – Тезисы докладов международного научно-технического семинара. – Запорожье. – 1998. – С. 13–15.

29. Жданов Л.А. Безфтористі матеріали для електродугового відновлення циліндричних деталей малого діаметру та технологія наплавлення в потоці флюсу. Автографат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук.

УДК 621.73

Скрябин С.А.¹, Барабой Н.Н.².

¹ НПЦ „Ухналь”. Украина, Киев.

² ГАХХ «Артем». Украина, Киев

УПРУГАЯ ДЕФОРМАЦИЯ РАБОЧЕЙ КЛЕТИ КОНСОЛЬНЫХ КОВОЧНЫХ ВАЛЬЦОВ

Анотация

У статті описані причини "пружинення" валів консольних кувальних вальцов, що приводять до збільшення міжцентрової відстані і висотних розмірів калибрів, що необхідно враховувати при розрахунку калибрів і виведення формул для визначення "пружинення" валів.

Дані рекомендації по застосуванню устакування (кувальні вальці з подовженими валками і встановленою на них додаткового пересувного отвору), що дозволяє деформувати заготовки без "пружинення", підвищити коефіцієнт використання металу, внаслідок збільшення числа переходів і використання некратних відходів шляхом перекочування заготовок більшого поперечного перетину на менший, безпосередньо на них виготовляти профілі складного перетину, деякі види штампованих поковок і значно підвищити продуктивність.

Abstract

This article describes the reasons of rollers' "spring actions" of overhanging roll-forging machines, which bring to increasing the center-to-center distance and altitude size caliber, that is necessary to consider while caliber calculations and formula derivation to determine rollers' "spring actions".

Guidelines of equipment (roll-forging machines with extended rollers and installed additional movable bearing on them) application are given here, which allow to deform stock without "spring actions", to increase the metal using factor, on account of increasing of number transitions and using of aliquant drop-outs by means of stock rolling of bigger cross-section to smaller, to produce the shapes

of complex section directly on them, some sorts of closed die forgings and greatly to increase productivity.

Во время вальцовки заготовок давление на валки, возникающее вследствие сопротивления металла деформации, приводит к устранению зазоров и упругой деформации рабочей клети консольных ковочных вальцов. Вследствие упругой деформации рабочей клети валки расходятся (пружинят), что приводит к увеличению межцентрового расстояния и высотных размеров калибров. Величина упругой деформации рабочей клети в наибольшей степени зависит от жесткости ковочных вальцов, степени деформации заготовки, температуры вальцовки и других факторов. Зазор между вальцовочными штампами m определяют измерением просвета между буртами штампов. Значение его должно быть не менее величины "пружинения" валков при вальцовке, которое необходимо учитывать при расчете калибров.

Для вывода формулы зависимости "пружинения" валков от усилия вальцовки, рассмотрим дифференциальное уравнение изогнутой оси вала под действием сил, сопротивления деформации металла. Расположим начало координат на линии выхода вала из корпуса в точке пересечения осей вала и опоры, рис. 1. Изгибающий момент в сечении с абсциссой $L-X$ определим как момент равнодействующей всех внешних и внутренних сил, действующих на систему.

Изгибающий момент в произвольном сечении вала $M_x = EJ(d^2y/dx^2) = P/2(L - X)$, (1)

где E – модуль упругости вала [для углеродистой стали $E = (2,0-2,1)10^2$ кг/мм 2]; J – момент инерции, мм^4 ; P – усилие вальцовки, т; L – длина вала, мм;