

УДК 621.791.042

БОЛДЫРЕВ Александр Михайлович, д-р техн. наук, чл.-кор. РААСН, профессор кафедры «Металлических конструкций и сварки в строительстве», Воронежский государственный архитектурно-строительный университет (ВГАСУ), Россия; 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84, boldyreff@inbox.ru

ГРЕБЕНЧУК Виктор Георгиевич, канд. техн. наук, зам. директора филиала Научно-исследовательского института транспортного строительства (ОАО ЦНИИС) «Научно-исследовательского центра «Мосты» («НИЦ «Мосты»», Россия; 394028, г. Воронеж, ул. Волгоградская д. 396

ГУЩИН Дмитрий Александрович, аспирант кафедры «Металлических конструкций и сварки в строительстве», Воронежский государственный архитектурно-строительный университет (ВГАСУ), Россия; 394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84; инженер филиала Научно-исследовательского института транспортного строительства (ОАО ЦНИИС) «Научно-исследовательского центра «Мосты» («НИЦ «Мосты»», Россия; 394028, г. Воронеж, ул. Волгоградская д. 396, dag55@mail.ru

ТКАЧЕВ Алексей Григорьевич, д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой «Техника и технологии производства нанопроductов», Тамбовский государственный технический университет (ТГТУ), Россия; 392000, г. Тамбов, ул. Ленинградская, 1, к. 146, postmaster@kma.tstu.ru

БЛИНОВ Сергей Валентинович, канд. техн. наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», Тамбовский государственный технический университет (ТГТУ), Россия; 392000, г. Тамбов, ул. Ленинградская, 1, к. 146, seega@list.ru

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ СВАРОЧНОЙ ПРИСАДКИ С НАНОДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

В современном мостостроении при сварке мостовых металлоконструкций широко применяется автоматическая сварка под слоем флюса с применением металлохимической присадки (МХП). МХП состоит из рубленой сварочной проволоки (гранулята), опудренной модифицирующей химической добавкой TiO_2 в смесителе «пьяная бочка». Все сварочные материалы – сварочная проволока, флюс, электроды – подвергаются жёсткому нормированию и контролю химического состава. Однако существующая технология получения МХП не позволяет жестко контролировать ее состав в производственных условиях, что, безусловно, отражается на стабильности свойств сварных соединений. Поэтому актуальной задачей настоящей работы является разработка технологии получения стабильного состава МХП.

В статье дана сравнительная оценка существующей и предлагаемой технологии изготовления металлохимической присадки (МХП), применяемой при автоматической сварке стыковых соединений мостовых конструкций. Показано, что при изготовлении МХП в высокоэнергетической планетарной мельнице обеспечивает более стабильный состав присадки, вводимой в свариваемый стык. Гранулометрический анализ порошка TiO_2 показал, что при обработке МХП в планетарной мельнице происходит измельчение частиц диоксида титана до наноразмерного порядка. При этом происходит не только измельчение частиц диоксида, но и дробление гранулята. Предложенная технология изготовления МХП в планетарной мельнице обеспечивает бо-

более прочное сцепление диоксида с поверхностью гранулята и, следовательно, более стабильный химический состав МХП. Применение МХП, прошедшей механоактивацию в планетарной мельнице, на порядок повышает коэффициент стабильности механических свойств по пределу прочности, по сравнению с применяемой технологией, и почти в два раза — по ударной вязкости (KCU^{-40}).

Ключевые слова: металлохимическая модифицирующая присадка, сварка мостовых конструкций, прочность сцепления модифицирующих частиц с проволоочной крошкой, высокоэнергетический механический синтез в планетарной мельнице, механические свойства сварных соединений.

В настоящее время в отечественном мостостроении при монтаже элементов конструкций для обеспечения требуемых механических свойств стыковых соединений из сталей 15 ХСНД и 10 ХСНД толщиной 14–40 мм перед сваркой в качестве присадочного материала в зазор стыка засыпают рубленую сварочную проволоку (гранулят), опудренную диоксидом титана (TiO_2). Такой конгломерат назван металлохимической присадкой (МХП). Введение МХП позволяет повысить эффективность использования тепла сварочной дуги, снижает перегрев сварочной ванны, способствует формированию благоприятной структуры металла шва и околошовной зоны, обеспечивает заданные прочностные свойства соединения, снижает трудозатраты и потребление энергии [1]. Повышение надёжности мостовых конструкций, работающих в наиболее тяжелых условиях (большие переменные и динамические нагрузки, низкие температуры окружающей среды), является неисчерпаемой заботой проектировщиков и производителей. Очевидно, повышение стабильности механических свойств сварных соединений в заданных проектировщиками пределах всегда будет способствовать повышению надёжности, как самих соединений, так и всей конструкции в целом. Причём, эта стабильность должна проявляться не только в высокой вероятности воспроизводимости этих свойств в каждом изделии, но и в их постоянстве в каждом шве по всей его длине. При жёстком нормировании и контроле химического состава свариваемого металла, электродной проволоки и флюса, состав МХП в производственных ус-

ловиях при существующей технологии ее получения, не может жестко контролироваться, что, безусловно, отражается на стабильности свойств сварных соединений. Поэтому разработка технологии получения стабильного состава МХП является актуальной задачей.

Очевидно, что постоянство состава МХП зависит от прочности сцепления частиц TiO_2 с поверхностью гранулята. Поэтому на первом этапе нами была разработана методика оценки этой прочности [2]. Исследования показали, что и масса сцепленной с гранулятом химической добавки, и прочность сцепления увеличиваются с возрастанием массовой доли диоксида в смеси, а также с увеличением времени и энергии смешивания. При смешивании в применяемом в настоящее время низкоэнергетическом смесителе типа «пьяная бочка» (в дальнейшем – «смеситель») при скорости вращения 60 об/мин наблюдается невысокая прочность сцепления частиц диоксида с поверхностью гранулята. По-видимому, это сцепление, в основном, механическое, происходящее за счёт застревания в углублениях рельефа и трещинах, а также адсорбционное – за счёт сил Ван-дер-Ваальса. Повышение энергии смешивания путём увеличения скорости вращения барабана смесителя не привело к увеличению массы TiO_2 в МХП, т.к. за счёт центробежных сил диоксид титана отбрасывается к стенкам барабана смесителя, поэтому число столкновений частиц TiO_2 с гранулятом не увеличивается. Применяемая сегодня технология приготовления МХП – опудривание гранулята в смесителе, последующая прокалка, хранение перед сваркой в печи при температуре 80°C и транспортировка к месту сварки [3] – из-за низкой прочности сцепления и неконтролируемых потерь не гарантирует постоянства состава МХП. Кроме того, возможны потери TiO_2 по длине шва в процессе засыпки МХП в стык. В высокоэнергетической планетарной мельнице перемалывание частиц TiO_2 осуществляется за счёт высокоэнергетических ударов мелющих шаров в размольных стаканах, вращающихся на опорном диске в одном направлении, в то время как диск движется в противоположном (рис. 1).

Ускорение центробежного движения барабанов при этом достигает 60g. В результате такой обработки происходит не только измельчение частиц TiO_2 , но и пластическая деформация, а так же, как будет показано ниже, дробление частиц гранулята. При этом высока вероятность химического взаимодействия между компонентами смеси с образованием прочных связей [4]. Для сравнительной оценки технологии при-

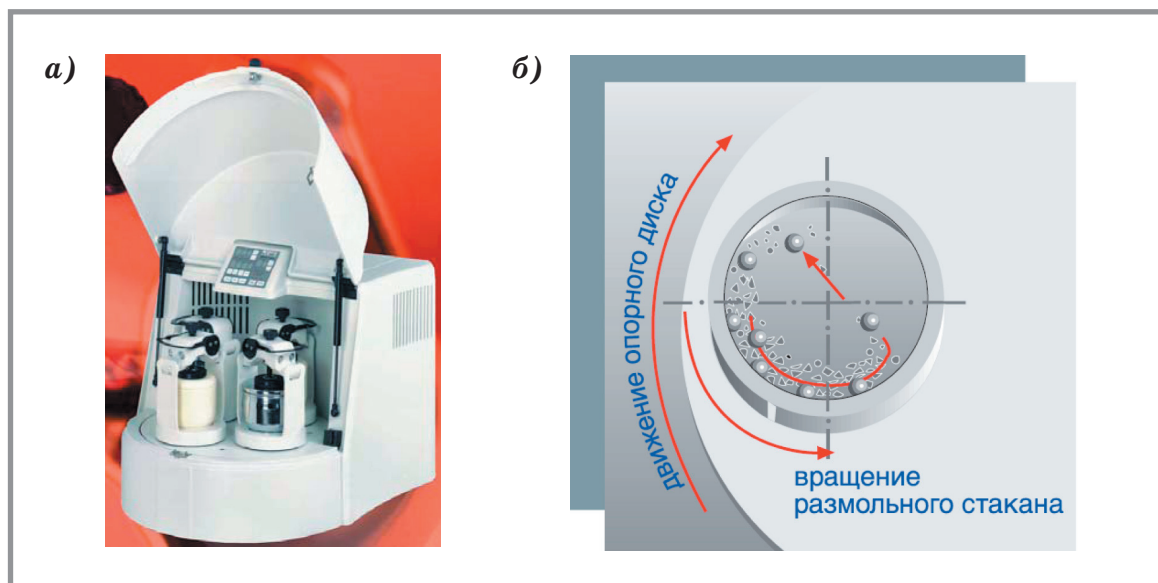


Рис. 1. Планетарная мельница Pulverisette 5 фирмы Fritsch (а) и принцип её работы (б)

готовления МХП в смесителе и планетарной мельнице Pulverisette 5 предложен коэффициент усвоения K_y , характеризующий отношение концентрации в составе МХП после смешивания и встряхивания на вибросите в течение 1 минуты $(\text{TiO}_2)_{\text{МХП}}$ к исходной (до смешивания) концентрации $(\text{TiO}_2)_{\text{ИСХ}}$ [5]:

$$K_y = \frac{(\text{TiO}_2)_{\text{МХП}}}{(\text{TiO}_2)_{\text{ИСХ}}} . \quad (1)$$

Установлено, что при обработке шихты в смесителе $K_y = 0,163$, а в планетарной мельнице $K_y = 0,451$. Высокое значение K_y свидетельствует о том, что прочность сцепления диоксида с гранулятом и, следовательно, стабильность состава МХП в 2,77 раза выше, чем при использующейся на данный момент технологии её изготовления. Сравнительные испытания сварных соединений из стали 10 ХСНД, выполненных с применением МХП, изготовленной в смесителе и планетарной мельнице, показали, что во втором случае стабильность механических свойств сварных соединений, вырезанных из различных участков по длине шва, значительно выше (табл. 1).

Автоматическую сварку стыкового соединения выполняли сварочной проволокой Св – 10 НМА, $\varnothing$ 4 мм под флюсом АН – 47 за два прохода

Таблица 1

Влияние технологии изготовления МХП на коэффициент стабильности
механических свойств металла шва

Способ обработки смеси	σ_B в МПа	KCU^{-40} Дж/см ²	K_σ	K_{KCU}^{-40}
Гранулят без TiO ₂	$\frac{625,3-545,7}{590,2}$	$\frac{86-56}{73}$	0,135	0,411
Смеситель	$\frac{643-623}{630,6}$	$\frac{87-69}{78}$	0,032	0,236
Планетарная мельница	$\frac{602-601}{601,3}$	$\frac{112-98}{106,2}$	0,002	0,132

(основной корневой шов – 80–90% сечения и облицовочный) на образцах 14x500x1000 мм без разделки кромок с предварительной засыпкой МХП в зазор 8⁺² мм слоем 11–12 мм. Режимы сварки корневого прохода: $I_{cv} = 760-800$ А, $U_\theta = 36-38$ В, $V_{cv} = 19,5$ м/ч, присадочная проволока для МХП – Св 10НМА, Ø 2 мм; облицовочного прохода: $I_{cv} = 550-600$ А, $U_\theta = 38-40$ В, $V_{cv} = 19,5$ м/ч.

За критерии стабильности принимали показатель, определяемый как отношение разности максимального и минимального значения свойств к его среднему значению [5]:

$$K_\sigma = \frac{\sigma_{MAX} - \sigma_{MIN}}{\sigma_{cp}}; \quad K_{KCU}^{-40} = \frac{KCU_{MAX} - KCU_{MIN}}{KCU_{cp}}, \quad (2)$$

где σ – предел прочности металла шва при растяжении, МПа; KCU^{-40} – ударная вязкость металла шва при изгибе по оси шва и температуре –40°C, Дж/см².

Чем меньше K_σ и K_{KCU}^{-40} , тем стабильнее механические свойства металла шва (табл. 1).

Из приведённых данных следует, что применение химической добавки в обоих сравниваемых вариантах увеличивает стабильность предела прочности и ударной вязкости, а обработка смеси в планетарной мельнице на порядок уменьшает K_σ и почти в два раза K_{KCU}^{-40} по сравнению с образцами, выполненными с МХП, приготовленной в смесителе. Для исследования процесса кристаллизации металла в сварочной ванне в присутствии диоксида титана в расплаве представляет интерес информация

об изменениях поверхности частиц гранулята и гранулометрического состава при изготовлении МХП. Динамику взаимодействия частиц диоксида с поверхностью гранулята можно проследить по изменению рельефа торцевой поверхности со следами от режущего инструмента (рис. 2).

Из приведённых фотографий следует, что с увеличением исходной концентрации TiO_2 в смеси возрастает количество частиц, осевших в углублениях и трещинах поверхности гранулята. При обработке МХП в смесителе диоксид титана полностью закрывает следы резания при его концентрации в смеси более 3% (масс). Обработка в планетарной мельнице обеспечивает закрытие следов резания на торцевой поверхности при концентрации TiO_2 на порядок меньшей (0,3%) (рис. 2). Распределение частиц TiO_2 по размерам в состоянии поставки, после обработки в смесителе и планетарной мельнице, исследовали на гранулометрическом анализаторе Analysette 22 NanoTec фирмы Fritsch с диапазоном измерения от 10 нм до 2000 мкм. Тонкоизмельчённая двуокись титана, вследствие высокой поверхностной энергии частиц, подвержена комкованию, поэтому исследуемые порошки перед гранулометрированием диспергировали в воде ультразвуковой обработкой*.

Результаты гранулометрического анализа представлены на рис. 3.

Из этих данных следует, что распределение частиц по размерам в порошке в исходном состоянии и после обработки в смесителе мало различается и близко к Гауссовскому распределению с некоторым увеличением числа частиц размером менее 1 мкм и максимумом в районе 1,5 мкм. Обработка в смесителе практически не изменила ни форму гистограммы, ни район максимума. Это позволяет прийти к выводу, что обработка в смесителе не изменяет размеры частиц TiO_2 . Распределение частиц TiO_2 , прошедших обработку в планетарной мельнице, в корне отличается от двух предыдущих случаев. Резко увеличивается число частиц размером менее 1 мкм (до 60%), а частицы крупнее 1 мкм распределены в диапазоне 1–8 мкм. Таким образом, при обработке МХП в планетарной мельнице происходит значительное измельчение частиц TiO_2 .

Гранулометрический анализ в виде отношения длины частицы (a) к ширине (b) позволил также оценить влияние обработки МХП на форму частиц.

* Гранулометрический анализ порошков TiO_2 выполнен аспирантом Воронежского государственного архитектурно-строительного университета (ВГАСУ) Д. Черных.

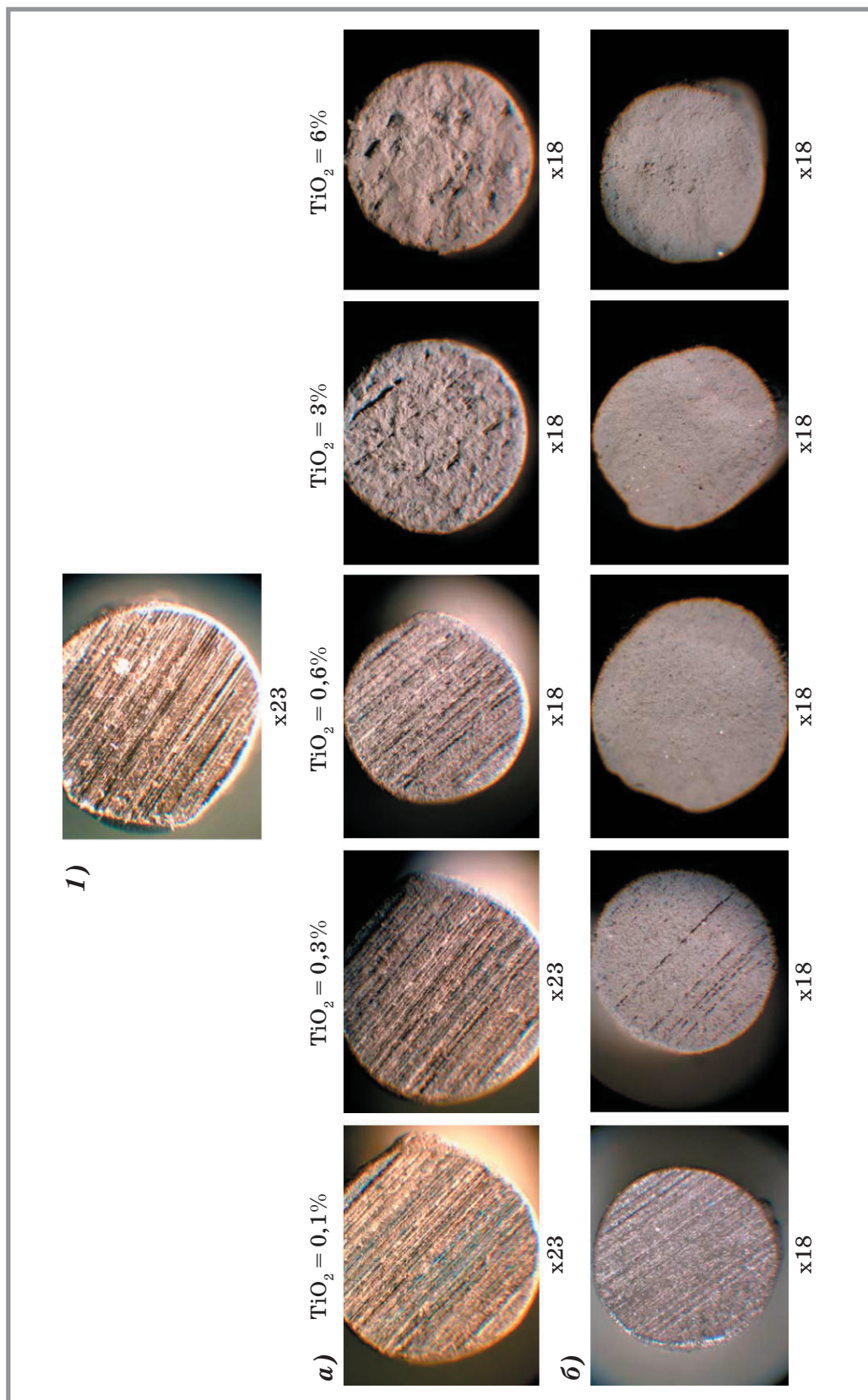


Рис. 2. Вид торцевой поверхности гранулята:

1 – исходное состояние (до обработки), а – после обработки в «пьяной бочке»,
 б – после обработки в планетарной мельнице.

$\text{TiO}_2 = 0,1; 0,3; 0,6; 3$ и 6% – исходная концентрация диоксида титана в МХП

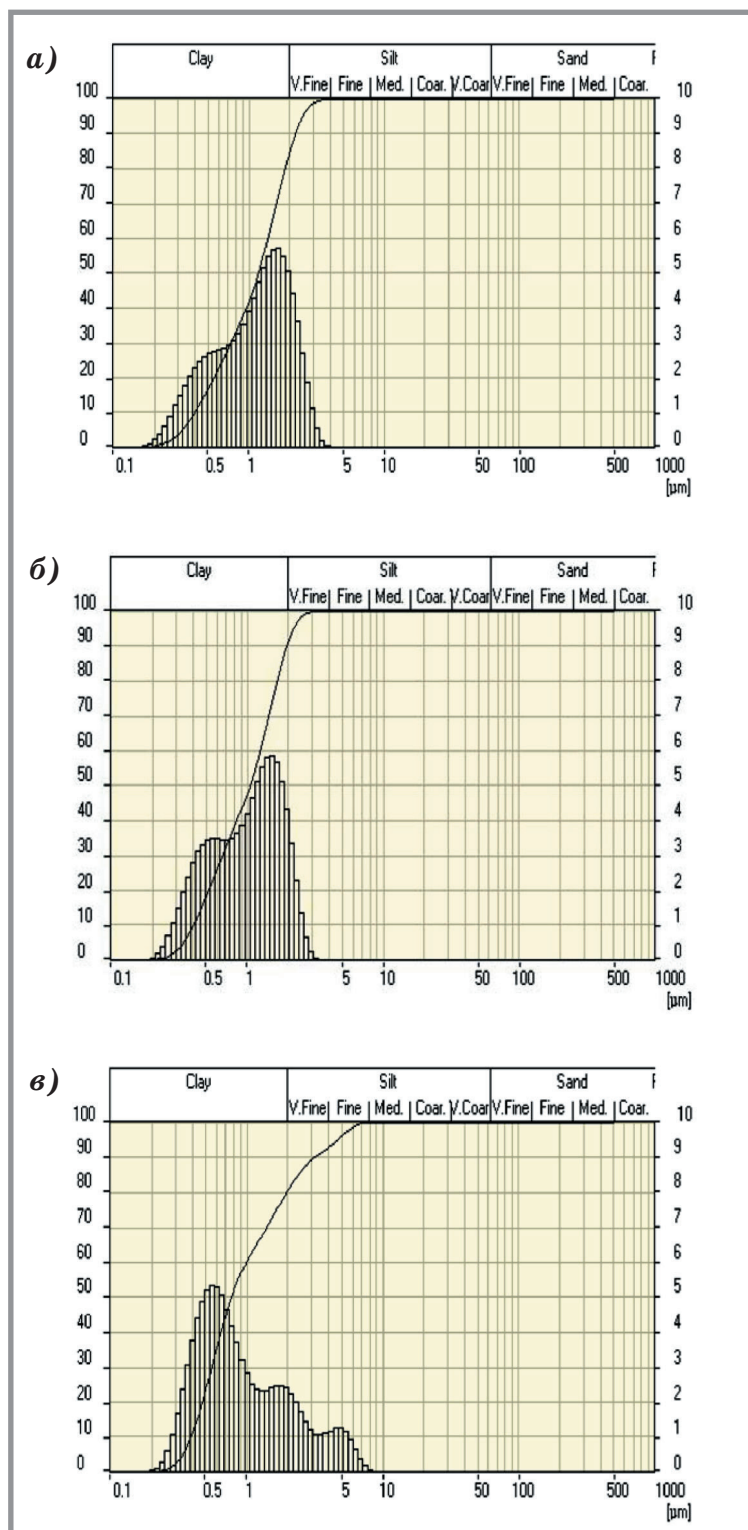


Рис. 3. Распределение частиц TiO_2 в порошке в состоянии поставки (а), после обработки в «пьяной бочке» (б) и после обработки в планетарной мельнице (в)

Основные характеристики порошков, полученных на основе гранулометрического анализа, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты гранулометрического анализа порошков в состоянии поставки, а также после обработки в смесителе и планетарной мельнице

Состояние исследуемого порошка	Распределение частиц по размерам (%)				$\frac{a}{b}$
	Менее 0,5 мкм	0,5–1,0 мкм	1–3 мкм	3–8 мкм	
В состоянии поставки	16,0	25,0	58,0	1,0	2,784
После обработки в смесителе	18,0	30,0	52,0	–	3,467
После обработки в планетарной мельнице	30,0	30,0	30,0	10,0	6,000

Из данных табл. 2 следует, что при обработке в планетарной мельнице, наряду с интенсивным измельчением частиц TiO_2 , изменяется и форма этих частиц.

Если в исходном состоянии и после обработки в смесителе длина частицы соответственно в 2,784 и 3,487 раз больше её ширины, то после обработки в планетарной мельнице это соотношение равно 6,000, то есть частицы становятся не только мельче, но и более вытянутыми. Обращает на себя внимание наличие крупных (3–8 мкм) частиц в порошке, прошедшем обработку в планетарной мельнице. Исследование крупных частиц, выделенных из общей массы порошка с помощью постоянного магнита, показало, что они представляют собой металлические гранулы, покрытые слоем диоксида титана. Отсюда следует, что в планетарной мельнице происходит не только измельчение частиц TiO_2 , но и дробление гранулята. А это означает, что в процессе механоактивации смеси в планетарной мельнице на поверхности проволоочной крошки возникают свежие ювенильные плоскости с высокой поверхностной энергией. На этих плоскостях высока вероятность образования прочных химических связей TiO_2 – гранулят.

Выводы:

1. В процессе подготовки металлохимической присадки в высокоэнергетической планетарной мельнице происходит интенсивное измельчение частиц TiO_2 до наноразмерного порядка, а также деформация и дробление частиц гранулята.

2. Высокая кинетическая энергия столкновения частиц TiO_2 с гранулятом и возникновение при его дроблении новых чистых поверхностей обеспечивают химическое взаимодействие компонентов МХП и образование прочных связей между ними.

3. При обработке шихты в планетарной мельнице коэффициент усвоения диоксида титана гранулятом почти в 3 раза выше, чем при обработке в смесителе типа «пьяная бочка».

4. Сварные соединения из стали 10 ХСНД, выполненные с МХП (гранулят из проволоки Св 10НМА + TiO_2), обработанной в планетарной мельнице, обладают большей стабильностью значений предела прочности. При этом значения ударной вязкости KCU^{-40} при температуре испытаний -40°C , проведенные по оси сварного шва увеличиваются на 20–25% по сравнению с соединениями, выполненными по существующей технологии.

Уважаемые коллеги!

При использовании материала данной статьи просим делать библиографическую ссылку на неё:

Болдырев А.М., Гребенчук В.Г., Гущин Д.А. и др. Получение металлохимической сварочной присадки с нанодисперсными частицами диоксида титана // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2013. – Том 5, № 6. – С. 53–66. URL: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_6_2013.pdf (дата обращения: ____).

Библиографический список:

1. Гребенчук В.Г., Передереев Б.М., Большаков К.П. Применение автоматической сварки с металлохимической присадкой – источник экономии затрат при изготовлении и монтаже стальных конструкций мостов // Тезисы докладов V Все-союзной конференции «Пути снижения материалоемкости и трудоёмкости сварочных работ в строительстве». – М., Стройиздат, 1983. – С. 36 – 37.
2. Болдырев А.М., Григораиш В.В., Гущин Д.А., Гребенчук В.Г. Исследование прочности сцепления частиц в модифицирующей присадке для сварки мостовых конструкций под флюсом // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. – М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2012. – Т. 4, № 2. – С. 56–69. – URL: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2012.pdf
3. СТО-ГК «Трансстрой»-005-2007 «Стальные конструкции мостов. Технология монтажной сварки» / Под ред. к.т.н. В.Г. Гребенчука. – М., 2007. – 158 с.
4. Хайнике Г. Трибохимия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 584 с.
5. Болдырев А.М., Гущин Д.А. Влияние технологии изготовления металлохимической присадки (МХП) на механические свойства сварных соединений мостовых металлоконструкций // Технологии упрочнения нанесения покрытий и ремонта: теория и практика, ч. 1. – СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2013. – С. 36–42.

УДК 621.791.042

BOLDYREV Alexander Mikhaylovich, Doctor of Science in Engineering, Corresponding Member of Russia Academy of Architecture and Science, Professor of Department of Metal Structures and Weld in Building Construction; Russia, 394006, Voronezh, str. 20-letiya October, 84, boldyreff@inbox.ru

GREBENCHUK Victor Georgievich, PhD in Engineering, Dep. Chief of Department of Public Company TSNIIS NITS MOSTY Scientific and Research Institute of Transport Construction (Public Company TSNIITS); Russia, 394028, Voronezh, Volgogradskaya str., 39b

GUSHCHIN Dmitrii Aleksandrovich, PhD Student of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering; Russia, 394006, Voronezh, str. 20-letiya October, 84; Engineer of Department of Public Company TSNIIS NITS MOSTY Scientific and Research Institute of Transport Construction (Public Company TSNIITS); Russia, 394028, Voronezh, Volgogradskaya str., 39b, dag55@mail.ru

TKACHEV Alexey Grigorievich, Second PhD, Professor, Head of Department «Equipment and production technologies of nanoproducts», Tambov State Technical University (TSTU); Russia, 392000, Tambov, Leningradskaya str., 1, room 146, postmaster@kma.tstu.ru

BLINOV Sergey Valentinovich, PhD, Associate Professor of the Department «Equipment and Production Technologies of Nanoproducts», Tambov State Technical University (TSTU), Russia, 392000, Tambov, Leningradskaya str., 1, room 146, seega@list.ru

PRODUCTION OF METAL CHEMICAL WELDING ADDITIVE WITH NANODISPERSED PARTICLES OF TITANIUM DIOXIDE

When welding bridge structures automatic welding under a gumboil layer with metal chemical additive (MCA) is widely applied in the modern bridge building. MCA consists of a chopped welding wire (granulated material), which is powdered by modifying chemical additive of titanium dioxide (TiO_2) in the cylindrical mixer «drunk cask». Chemical composition of all welding materials including welding wire, gumboil, electrodes, are strictly normalized and controlled. However, the existing technology of producing MCA doesn't allow precise controlling of its structure under working conditions and that causes an impact on the stability of welded connections properties. Therefore the aim of this work is to develop a technology to produce stable MCA structure.

The paper compares the existing and proposed manufacturing techniques of the metal chemical additive (MCA) which is applied in automatic welding of butt connections for bridge structures. It is shown that production of MCA in a high-energy planetary mill provides more stable structure of the additive introduced into a welded joint. The granulometric analysis of the powder TiO_2 showed that when processing MCA in a planetary mill TiO_2 particles are crashed to nanodimensional order. This process is accompanied by crushing of granulated material too. The proposed method for production of MCA in a planetary mill provides stronger cohesion of dioxide with the granulate surface and, as a consequence, more stable MCA chemical structure. Application of MCA which has been

mechanical intensified in a planetary mill, increases stability of mechanical properties, if compare with applied technology, in single-order by breaking point and almost twice by impact viscosity (KCU^{-40}).

Key words: metal chemical modifying agent, bridge structure welding, modifying agent-wire powder bond resistance, high-energy mechanical synthesis in planetary mill, mechanical welded connection properties.

References:

1. Grebenchuk V.G., Peredereev B.M., Bol'shakov K.P. Primenenie avtomaticheskoy svarki s metallohimicheskoy prisadkoj – istochnik jekonomii zatrat pri izgotovlenii i montazhe stal'nyh konstrukcij mostov [Application of automatic welding with metal chemical additive – the way to save in production and assembling of bridge steel structures]. Tezisy dokladov V Vsesojuznoj konferencii «Puti snizhenija materialoemkosti i trudoemkosti svarochnyh rabot v stroitel'stve» [Proc. V All-Russian conference «The ways to decrease material and labour capacity in welding»]. Moscow. Strojizdat, 1983, pp. 36–37.
2. Boldyrev A.M., Grigorash V.V., Gushchin D.A., Grebenchuk V.G. Issledovanie prochnosti scepnenija chastic v modificirujushhej prisadke dlja svarki mostovyh konstrukcij pod fljusom [The study of particles adhesive strength in modifying for bridge structure welding]. Nanotechnologies in Construction: A Scientific InternetJournal, Moscow. CNT «NanoStroitelstvo». 2012. Vol. 4. № 2. pp. 56–69. Available at: http://nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_2_2012.pdf (Accessed 12 December 2013). (In Russian).
3. STO-GK «Transstroj»-005-2007. Bridge steel structures. Welding technology. Edited by V.G. Grebenchuka. Moscow. 2007. 158 p. (In Russian).
4. Heinicke G. Tribochemistry. Transl. from English. Moscow. Mir, 1987. 584 p.
5. Boldyrev A.M., Gushchin D.A. Vlijanie tehnologii izgotovlenija metallohimicheskoy prisadki (MHP) na mehanicheskie svojstva svarnyh soedinenij mostovyh metallokonstrukcij [Influence of metal chemical additive production method on mechanical properties of welds in bridge structures]. Tehnologii uprochnenija nanosenija pokrytij i remonta: teorija i praktika, ch.1 [Strengthening technologies for plating and repairs: theory and practice]. Publ. Politehnicheskogo universiteta. Saint-Petersburg. 2013. p. 36–42.

Dear colleagues!

The reference to this paper has the following citation format:

Boldyrev A.M., Grebenchuk V.G., Gushchin D.A. etc. Production of metal chemical welding additive with nanodispersed particles of titanium dioxide. Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal, Moscow, CNT «NanoStroitelstvo». 2013, Vol. 5, no. 6, pp. 53–66. Available at: http://www.nanobuild.ru/magazine/nb/Nanobuild_6_2013.pdf (Accessed ____ ____ ____). (In Russian).