



## ПОРООБРАЗОВАНИЕ В МЕТАЛЛЕ ШВА ПРИ СВАРКЕ ПОД ФЛЮСОМ С ПОВЕРХНОСТНЫМ НАСЫЩЕНИЕМ ЗЕРЕН ФТОРОМ

**В. Г. КУЗЬМЕНКО**, д-р техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),  
**В. И. ГУЗЕЙ**, инж. (Киев. город. госадминистрация)

Исследованы свойства сварочных плавящихся флюсов марганец-силикатного типа, не содержащих фтора и подвергнутых фторизирующей термической обработке совместно с аммонийной солью фтористоводородной кислоты ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) и гексафторсиликатом магния ( $\text{MgSiF}_6$ ). Установлено, что достаточная стойкость металла шва к порообразованию достигается при термообработке флюса с 0,5 % каждой из упомянутых выше солей. При этом содержание фтора во флюсе эквивалентно присутствию в нем 0,4 %  $\text{CaF}_2$ . Эффект достигается за счет локального размещения фтора на поверхности зерен флюса.

*Ключевые слова:* электродуговая сварка, флюсы, газовая защита, пористость, фторизирующая термообработка, растворение азота

Пористость в сварных швах возникает вследствие избыточной растворимости в жидком металле в основном азота и водорода из окружающей газовой атмосферы, а также выделения этих газов при остывании и кристаллизации металла шва [1, 2]. Пористость при электродуговой сварке под флюсом можно предотвращать путем регулирования комплекса физических явлений, включающих шлаковую и газовую защиту сварочной ванны.

Шлаковая защита сварочной ванны основывается на общепринятом представлении о существовании герметичной шлаковой оболочки вокруг дуги, однако, как правило, только такой защиты не достаточно. В работе [3] показано, что в зоне преддугового фронта плавления основного металла и флюса происходит разрыв сплошности шлаковой оболочки вследствие быстрого смещения жидкого шлака под действием высокоскоростных газоплазменных потоков дуги, направленных в хвостовую часть сварочной ванны. В результате эффективность шлаковой защиты расплавленного металла снижается и увеличивается значимость газовой защиты.

Наилучшие результаты для снижения уровня растворимости газов и ограничения пористости металла шва при электродуговой сварке получены при введении в состав флюсов  $\text{CaF}_2$ . Так, при добавлении в марганец-силикатный флюс 3...5 мас. % этой соли концентрация азота в металле сварного шва снижается в 2...3 раза [4] и соответственно увеличивается его стойкость к порообразованию. Первоначально считалось, что при введении фторидов во флюс повышение эффективности защиты от воздуха происходит за счет снижения вязкости шлака и, следовательно, более быстрого образования шлакового «укрытия» на поверхности сварочной ванны. В работе [5] установлена особая роль газообразного тетрафторида кремния  $\text{SiF}_4$ ,

который образуется при взаимодействии  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , содержащихся во флюсах. Особенности протекания этой реакции непосредственно между этими компонентами, а также в составе сварочных флюсов рассмотрены в работах [6–8]. Этот газ уже при нормальной температуре создает давление приблизительно 400 кПа (40 атм) [9] и при сварке достаточно быстро вытесняет воздух из зоны дуги.

Фтористый кальций в сварочных флюсах выполняют двойную функцию. С одной стороны, он влияет на такие физико-химические свойства флюсов, как температура плавления, вязкость, межфазное натяжение, электропроводность, активность компонентов, и через них оказывают металлургическое воздействие на металл; с другой — обеспечивает газовую защиту за счет образования  $\text{SiF}_4$ . Здесь уместно заметить, что если необходимые физико-химические свойства обеспечиваются в результате равномерного распределения компонентов в объеме сварочных шлаков, то образование  $\text{SiF}_4$  происходит на поверхности зерен флюса. Поверхностный характер выделения  $\text{SiF}_4$  подтверждается данными работы [8], в которой с помощью метода потока исследована зависимость интенсивности образования этого газа от температуры. Нагрев флюсов осуществляли от 400 °С и до температуры плавления. Количество этого газа по мере нагрева монотонно увеличивалось, значительно возрастало непосредственно перед плавлением и резко снижалось после расплавления флюса. Поверхностный характер образования  $\text{SiF}_4$  подтверждается также тем, что при нагреве из пемзовидных флюсов выделяется большая его доля, чем из стекловидных. Пемзовидные флюсы обеспечивают также более высокую стойкость металла шва против образования пор при сварке.

Если сравнить интенсивность выделения  $\text{SiF}_4$  из частей засыпки флюса, находящихся в отдельных зонах сварочной ванны (рис. 1), следует, что его максимальное количество будет образовываться в преддуговой области на переднем фронте плавления металла, т. е. именно там, где имеет место разрыв сплошности шлаковой оболочки сварочной

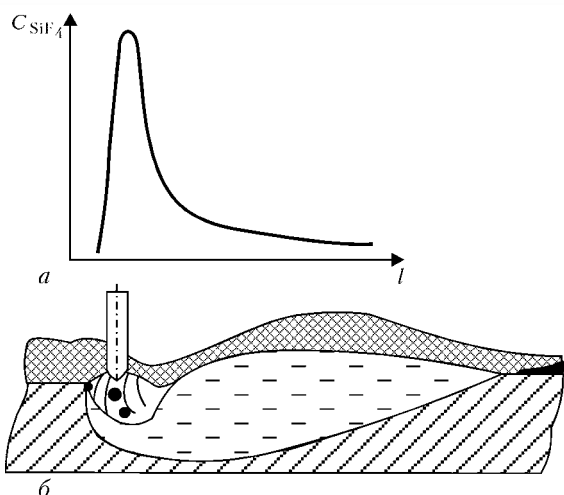


Рис. 1. Интенсивность выделения  $\text{SiF}_4$  (а) из различных частей засыпки флюса, находящихся в отдельных зонах сварочной ванны (б) [6]:  $l$  — длина сварочной ванны

ванны. Учитывая наибольшую вероятность проникновения воздуха в сварочную ванну именно в этой зоне, можно прийти к заключению о целесообразности интенсифицировать процесс образования  $\text{SiF}_4$  на поверхности зерен флюсов. Существующая технология, в соответствии с которой обеспечивается равномерное распределение фтора в объеме зерен флюса, не позволяет локально увеличивать его поверхностную концентрацию.

Ранее нами исследовано влияние фторирующей обработки флюсов на изменение характера их гидратации [10]. Образование барьерного слоя из фторидов на поверхности зерен флюса существенно снижает склонность последнего к влагопоглощению. Можно предположить, что повышенное содержание фторидов в поверхностном слое зерен флюса может также повлиять на процесс поробразования в металле шва при сварке.

При термической обработке газообразным фтористым водородом на поверхности зерен флюсов образуется слой, обогащенный фтором и обедненный кислородом. Очевидно, что такая обработка флюсов, содержащих кремнезем, создает условия для его более энергичного взаимодействия с фторидами и таким образом процесс образования газообразного тетрафторида кремния будет более интенсивным. Влияние фторирующей термической обработки флюсов на стойкость металла шва против образования пористости от ржавчины исследовано нами экспериментально. Для этого в электрической флюсоплавильной печи выплавляли бесфтористый флюс марганец-силикатного типа, близкий по составу к стандартному флюсу марки АН-60. Этот флюс подвергали фторирующей термической обработке в закрытой емкости вместе с 1,5; 3,0 и 4,5 мас. % фторида аммония  $\text{NH}_4\text{F}$  при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Химический состав бесфтористого флюса и флюсов, полученных после фторирующей термической обработки, приведен в табл. 1.

По общепринятой технологии (с введением  $\text{CaF}_2$  в переплавляемую шихту) были изготовлены контрольные флюсы аналогичного типа с различным и близким содержанием фтора к фторированным

Таблица 1. Химический состав (мас. %) бесфтористого флюса и флюсов, полученных с применением фторирующей термической обработки

Массовая доля $\text{NH}_4\text{F}$ во флюсе, %	$\text{SiO}_2$	$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MnO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	S	P
0 (АН-60)	46,2	—	9,4	37,2	4,0	0,02	0,03	0,02
1,5	46,1	1,3	7,7	37,3	4,2	0,02	0,03	0,02
3,0	45,4	2,7	6,5	37,4	4,1	0,02	0,03	0,02
4,0	45,8	3,8	6,2	36,8	3,9	0,02	0,03	0,02

Таблица 2. Химический состав (мас. %) флюсов марганец-силикатного типа с различным содержанием  $\text{CaF}_2$

Массовая доля $\text{CaF}_2$ во флюсе, %	$\text{SiO}_2$	$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MnO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	S	P
2,0	46,2	1,4	9,8	38,7	4,3	0,04	0,02	0,03
3,0	45,9	2,3	9,9	38,3	4,3	0,03	0,03	0,02
4,5	45,7	3,9	10,3	38,4	4,2	0,03	0,03	0,02
6,0	45,5	5,0	9,8	38,2	4,3	0,03	0,02	0,04

флюсам. Химический состав этих флюсов приведен в табл. 2.

С использованием фторированных и контрольных флюсов осуществляли наплавку на пластину из стали Ст3 толщиной 16 мм с канавками, заполненными дозированным количеством воздушно-сухой ржавчины [4]. Масса ржавчины на 100 мм, при которой в наплавленном металле образовывались поры, принималась в качестве порога пористости. Наплавку выполняли с помощью проволоки Св-08А диаметром 4 мм на следующем режиме: сварочный переменный ток  $I_{\text{св}} = 750...800$  А; напряжение на дуге  $U_{\text{д}} = 37...40$  В; скорость сварки  $v_{\text{св}} = 25$  м/ч.

Результаты экспериментов приведены на рис. 2. Во флюсы, обозначенные кривой 1, фтор вводился

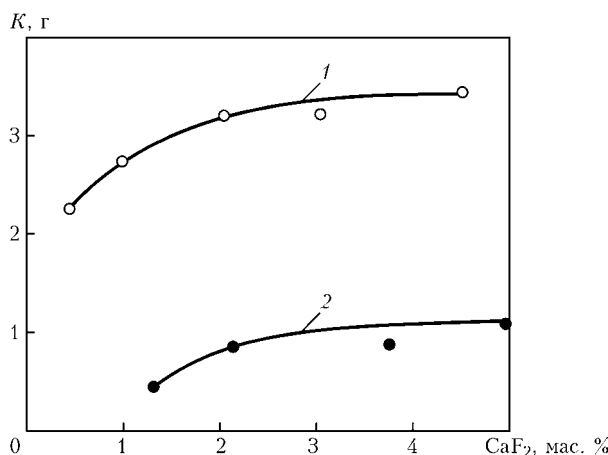


Рис. 2. Склонность металла швов к образованию пор при сварке под плавными флюсами, изготовленными по различным технологиям, в зависимости от содержания  $\text{CaF}_2$  в их составе: 1 — поверхностно-фторированные (ПФ) флюсы (см. табл. 1); 2 — флюсы, изготовленные посредством сплавления всех компонентов в электрической печи (см. табл. 2);  $K$  — масса ржавчины на 100 мм длины шва



Таблица 3. Химический состав (мас. %) исходного и фторированных флюсов, полученных в результате термической обработки с ограниченной массовой долей  $NH_4F$

Массовая доля $NH_4F$ во флюсе, %	$SiO_2$	$MnO$	$CaF_2$	$CaO$	$Fe_2O_3$
0 (АН-60)	45,3	36,5	—	8,9	0,28
0,4	45,1	36,9	0,22	7,9	0,26
0,6	45,0	36,7	0,48	8,2	0,23
1,0	44,8	37,2	0,84	7,7	0,22
1,5	44,3	36,9	1,28	7,9	0,32

через газовую фазу посредством фторирующей обработки, а кривой 2 — по общепринятой технологии (путем введения в шихту). При использовании фторированных флюсов количество ржавчины, при котором в металле шва появлялись поры, в 3...5 раз превосходило этот показатель для флюсов, изготовленных по общепринятой технологии. По-видимому, столь высокие показатели обусловлены более интенсивным образованием тетрафторида кремния вследствие нахождения соответствующих реагентов на поверхности зерен флюсов. Для получения сбалансированных показателей стойкости металла шва против пористости и количества образующихся газообразных фторидов с применением метода фторирования нами изготовлена серия марганец-силикатных флюсов с более низким содержанием фтора. Химический состав бесфтористого и фторированных флюсов, полученных с введением меньшего количества  $NH_4F$ , приведен в табл. 3.

Методом потока с титриметрическим окончанием определяли массовую долю  $SiF_4$ , выделившегося из фторированных флюсов (табл. 3) и стандартного флюса АН-60 при нагреве в температурном интервале 600...900 °С. Представленные на рис. 3 результаты показали, что из флюсов, прошедших фторирующую обработку 0,5 %  $NH_4F$ , выделяется  $SiF_4$  больше, чем из стандартных. Из этого следует, что вполне реально получить флюсы с существенно низким содержанием фтора, размещенным на поверхности их зерен, обеспечивающие равноценную со стандартным флюсом АН-60 стойкость металла шва против пористости. С целью

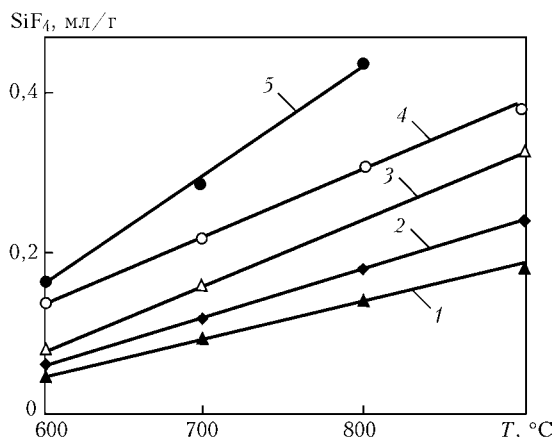


Рис. 3. Влияние температуры на интенсивность выделения  $SiF_4$  из флюсов с различным содержанием  $CaF_2$ , мас. %: 1 — 0,22 (ПФ); 2 — 5,70 (АН-60); 3 — 0,84 (ПФ); 4 — 0,84 (ПФ); 5 — 1,28 (ПФ)

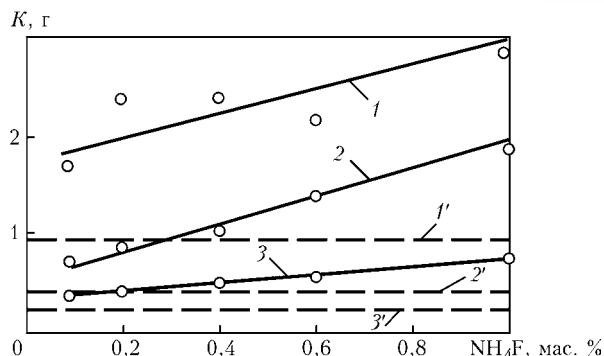


Рис. 4. Склонность металла шва к образованию пористости при сварке на различных скоростях с использованием ПФ флюсов (см. табл. 3) от содержания  $NH_4F$ , применяемого для их фторирующей обработки: 1, 1' —  $v_{св} = 30$ ; 2, 2' — 34,5; 3, 3' — 40 м/ч; 1-3 — ПФ флюсы; 1'-3' — АН-60

проверки этого предположения исследовали стойкость металла швов против пористости от ржавчины при сварке с использованием фторированных флюсов по описанной ранее методике. Эти флюсы получены путем нагрева пемзовидного бесфтористого марганец-силикатного флюса с 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 и 1,0 мас. %  $NH_4F$ . Наплавку выполняли со скоростью 30,0; 34,5 и 40,0 м/ч. Проведены также контрольные испытания с применением стандартного флюса АН-60. Результаты экспериментов приведены на рис. 4. При всех использованных вариантах изменения содержания  $NH_4F$  свыше 0,48 мас. % в смеси при фторирующей обработке и всех скоростях сварки фторированные флюсы показали более высокую стойкость швов против образования пористости от ржавчины, чем стандартный флюс АН-60. Этот показатель повышался по мере увеличения массовой доли  $NH_4F$  в смеси.

Кроме газообразного HF (продукта термического разложения  $NH_4F$ ), в качестве фторирующего реагента может использоваться и газообразный  $SiF_4$ . При этом источником этого газа может гексафторсиликат магния  $MgSiF_6$ . Бесфтористый флюс типа АН-60 (см. табл. 3) обрабатывали по ранее использованной методике в смеси с  $MgSiF_6$  при температуре 500 °С. Массовая доля соли в смеси с флюсом в пересчете на  $SiF_4$  составляла 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 %. С использованием полученных таким образом флюсов по описанной ранее методике определяли стойкость швов против пористости от ржавчины. Условия проведения опы-

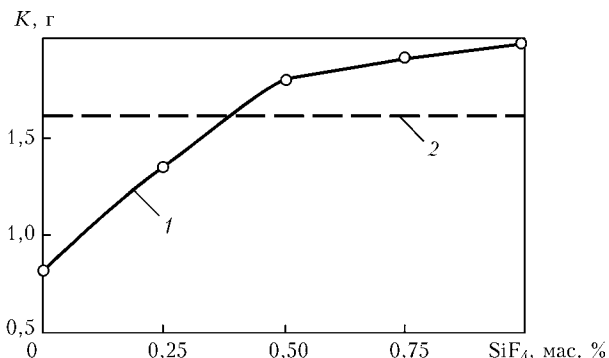


Рис. 5. Зависимость стойкости металла швов против образования пористости при сварке с использованием ПФ флюсов от содержания  $SiF_4$ , полученного при термическом разложении  $MgSiF_6$  в смеси с бесфтористым флюсом: 1 — ПФ флюс; 2 — АН-60



Таблица 4. Эффективность использования фтора во флюсах при сварке

Массовая доля $\text{NH}_4\text{F}$ во флюсе, %	Массовая доля $\text{CaF}_2$ , %		$\Delta\text{F}^-$ , %	$\Delta\text{F}^-/\text{F}^-$ , %	Порог образования пористости
	во флюсе	в шлаковой корке			
0 (АН-60)	5,70	4,84	0,43	15,1	0,4
0,4	0,22	0,10	0,06	54,4	1,0
0,6	0,48	0,17	0,16	66,6	1,3
1,0	0,84	0,28	0,29	69,0	1,8
1,5	1,28	0,32	0,46	71,8	2,4

Примечание.  $\Delta\text{F}^-$  — массовая доля выделившегося фтора;  $\text{F}^-$  — общая массовая доля фтора во флюсе.

тов и используемые материалы были аналогичными, применявшимся ранее (за исключением  $v_{\text{св}} = 21,5 \text{ м/ч}$ ). Результаты опытов представлены на рис. 5. Показатели стойкости швов против пористости от ржавчины, равноценные с флюсом АН-60, получены при использовании опытного флюса, обработанного 0,4 мас. %  $\text{SiF}_4$ . Дальнейшее увеличение содержания реагента при фторирующей обработке к существенному повышению стойкости металла шва против порообразования не приводило.

Повышение интенсивности образования  $\text{SiF}_4$  при сварочном нагреве фторированных флюсов должно способствовать более полному использованию фтора при сварке. Для оценки значения этого показателя выполняли наплавку с применением опытных флюсов, полученных обработкой 0,4; 0,5; 1,0 и 1,5 мас. %  $\text{NH}_4\text{F}$  и стандартного флюса АН-60, а затем находили содержание фтора в исходном флюсе и шлаковой корке.

Эти данные представлены в табл. 4 и на рис. 6. Как следует из них, эффективность использования фтора ПФ флюсов значительно превышает этот показатель у стандартных флюсов.

Таким образом, в результате фторирующей обработки флюсов стойкость металла шва против образования пористости при сварке значительно повышается. Однако эффект достигается при содержании фтора более чем в 10 раз ниже, чем то, которое обеспечивается флюсами, изготовленными по общепринятой технологии.

Использование аммонийных солей фтористоводородной кислоты в качестве HF-образующего реагента при фторирующей термической обработке сварочных флюсов может приводить к увеличению в их составе содержания азота за счет термического разложения аммиака. В свою очередь это может способствовать переходу азота из флюса в металл шва при сварке. На рис. 7 представлены результаты определения содержания азота в стандартном флюсе АН-60 и флюсах типа ПФ, но изготовленных с применением технологии фторирования посредством введения фторида аммония в смесь с флюсом в пределах от 0 до 1,5 % и последующей термической обработке. Как видно из рисунка, содержание азота во флюсе по мере увеличения фторида аммония в смеси незначительно возрастает, по сравнению со стандартным флюсом АН-60, и составляет 0,011... 0,016 мас. %. Тем не менее, нами проведена определяющая проверка посредством выполнения контрольных сварок и определения содержания азота в металле шва. В этих экспериментах оценивали также влияние азота воздуха на насыщение им металла шва при сварке посредством использования флюсов с различной насыпной массой. Результаты экспериментов приведены на рис. 8. Из них следует, что растворение азота в металле шва за счет применения флюсов, обработанных фторидом аммония, невелико и значительно менее существенно, чем его азотирование за счет азота воздуха.

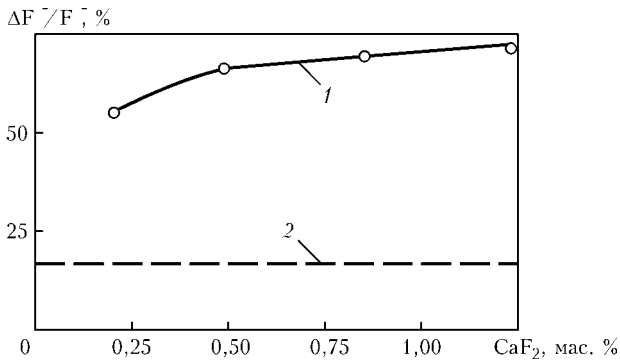


Рис. 6. Эффективность использования фтора при сварке под флюсами типа ПФ (1) и АН-60 (2)

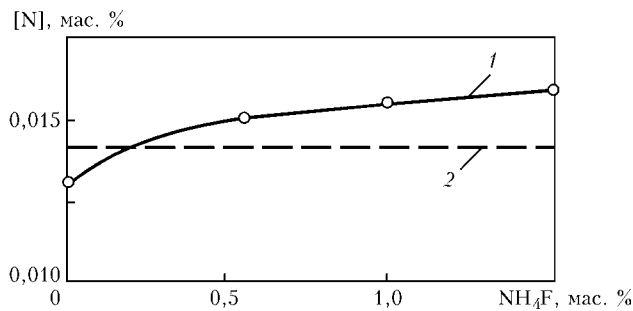


Рис. 7. Зависимость содержания азота в ПФ флюсах от содержания фторида аммония (1, 2 — см. рис. 6)

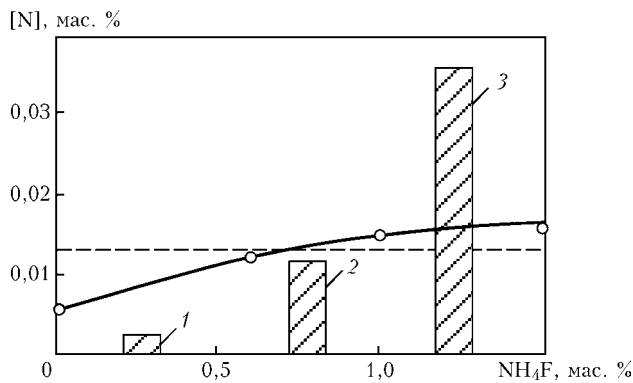


Рис. 8. Зависимость содержания азота в металле шва, полученном с использованием ПФ флюсов с насыпной массой 1,3 (1), 1 (2), 0,7 кг/дм<sup>3</sup> (3), в зависимости от содержания  $\text{NH}_4\text{F}$ : сплошная кривая — ПФ флюсы; штриховая — АН-60



**Выводы**

1. Отсутствие полноценного шлакового «укрытия» сварочной ванны при электродуговой сварке под флюсом требует усиления газовой защиты металла шва с целью предотвращения образования в нем пористости.

2. Увеличение содержания фтора в поверхностном слое зерен марганец-силикатных флюсов при общем его содержании в пересчете на CaF<sub>2</sub> равное 0,5...1,5 %, способствует образованию SiF<sub>4</sub> при нагреве в условиях сварки.

3. Высокотемпературные, бесфтористые, пемзовидные флюсы, подвергнутые фторирующей термической обработке при 500 °С в смеси с 0,5 мас. % NH<sub>4</sub>F или с тем же количеством MgSiF<sub>6</sub>, имеют стойкость против образования пористости от ржавчины при сварке, равноценную со стандартным флюсом АН-60.

1. Подгаецкий В. В., Люборец И. И. Сварочные флюсы. — Киев: Техника, 1984. — 167 с.

2. Походня И. К. Газы в сварных швах. — М.: Машиностроение, 1972. — 256 с.  
 3. Кузьменко В. Г. О сплошности шлаковой оболочки при сварке под флюсом // Автомат. сварка. — 1998. — № 3. — С. 14–19.  
 4. Любавский К. В. Металлургия автоматической сварки малоуглеродистой стали под флюсом // Вопросы теории сварочных процессов. — М.: Машгиз, 1948. — С. 86–214.  
 5. Подгаецкий В. В. Реакции в атмосфере дуги при сварке под флюсом // Автомат. сварка. — 1953. — № 1. — С. 10–12.  
 6. Подгаецкий В. В., Новикова Т. П. О выделении фтористого кремния при нагреве флюса в процессе сварки и сушки // Там же. — 1960. — № 6. — С. 19–22.  
 7. Bratland D., Fekri A. et al. Vapour pressure of silicon tetrafluoride above mixtures of fluorides and silica // Acta Chemica Scandinavica. — 1970. — № 24. — P. 846–870.  
 8. Кузьменко В. Г. Особенности реакции в смесях фтористого кальция и кремнезема // Автомат. сварка. — 1980. — № 4. — С. 33–35.  
 9. Рыс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. — М.: Госхимиздат, 1956. — 718 с.  
 10. Кузьменко В. Г., Гузей В. И. Гидратация флюсов с локально измененным химическим составом зерен // Автомат. сварка. — 2004. — № 6. — С. 44–46.

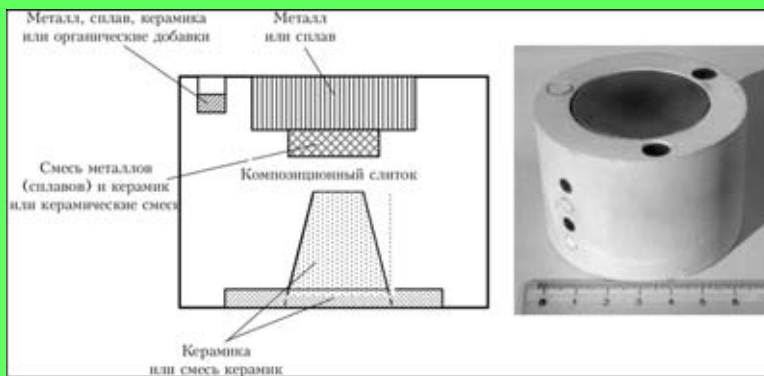
Properties were studied of fused welding fluxes of manganese-silicate type, not containing fluorine and subjected to fluorinating heat treatment together with ammonia salt of hydrofluoric acid (NH<sub>4</sub>F) and magnesium hexafluosilicate (MgSiF<sub>6</sub>). It is established that the weld metal resistance to pore formation is achieved, when using 0.5 % each of the above salts for flux treatment. Fluorine content in the flux is equivalent to adding 0.4 % CaF<sub>2</sub> to it. The effect is achieved due to local arrangement of fluorine on the flux grain surfaces.

Поступила в редакцию 26.03.2004

**ОДНОСТАДИЙНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
НАНЕСЕНИЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

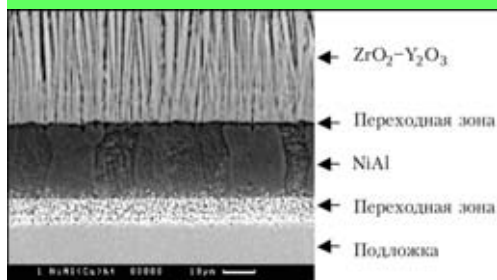
Одностадийная электронно-лучевая технология осаждения термобарьерных градиентных покрытий на лопатки газовых турбин базируется на использовании композиционного слитка и испарителя карусельного типа.

Применение этой технологии позволяет, используя одну электронно-лучевую установку, наносить термобарьерное градиентное покрытие, включающее связующий металлический слой, переходные зоны и внешний керамический слой, полностью за один технологический цикл.



Строение и внешний вид композиционного керамического слитка, используемого для осаждения термобарьерных градиентных покрытий

Композиционный керамический слиток содержит программу испарения и осаждения термобарьерного градиентного покрытия в зависимости от формы, размеров и количества соответствующих вставок, их состава и расположения внутри слитка. Вставки определяют состав, структуру и свойства всех уровней термобарьерного градиентного покрытия.



Микроструктура поперечного сечения термобарьерного градиентного покрытия

03150, Украина, Киев-150, ул. Горького, 68  
 ИЭС им. Е.О. Патона, отд. № 13  
 Тел./факс: (38044) 227 31 66  
 E-mail: movchan@paton-icebt.kiev.ua  
 http://www.paton-icebt.kiev.ua