



УДК 621.791.04

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЛАВЛЕННЫХ ФЛЮСОВ

В. Э. СОКОЛЬСКИЙ, д-р хим. наук, **А. С. РОИК**, канд. техн. наук, **В. П. КАЗИМИРОВ**, д-р хим. наук
(Киев. нац. ун-т имени Тараса Шевченко),

В. С. ТОКАРЕВ, инж., **И. А. ГОНЧАРОВ**, **В. И. ГАЛИНИЧ**,

Д. Д. МИЩЕНКО, **Р. Н. ШЕВЧУК**, кандидаты техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Методом дифракции рентгеновских лучей исследованы гранулированные твердые и расплавленные сварочные флюсы марок типа АН-67. Наличие кристаллических фаз в некоторых из них свидетельствует о нарушении технологии изготовления флюсов и в связи с этим ухудшении их качества (при полном соответствии требованиям технических условий).

Ключевые слова: дуговая сварка, плавный флюс, дифракция, рентгеновский луч, качество флюса, технология изготовления, аморфная фаза, кристаллическая фаза, шпатель, матрица, наномицелла, раствор, катион, анион

При автоматической сварке, наплавке и электрошлаковым переплаве сварочный флюс играет очень важную роль. Выбор типа флюса для формирования качественного сварного шва является весьма трудоемкой задачей. Флюс должен обеспечивать надежную защиту зоны дуги и жидкой сварочной ванны от воздействия азота, кислорода и водяных паров воздуха, гарантировать хорошее формирование шва или наплавленного валика, легкую отделимость шлаковой корки, отсутствие пор, трещин и других дефектов в сварных швах. Для выполнения перечисленных выше требований флюсы должны характеризоваться определенным комплексом физико-химических свойств, которые определяются не только их химическим составом, но и технологией изготовления. При этом первостепенное значение имеет тщательное выполнение отдельных технологических операций [1], особенно при выплавке флюса и его грануляции. Нарушение технологии этих операций может привести к отрицательным последствиям при сварке.

На заключительной стадии получения флюса осуществляют контроль качества готового продукта и устанавливают его соответствия требованиям действующей нормативно-технической документации. Качество флюса контролируется партиями, состоящими из флюса одной марки, изготовленного из определенных шихтовых материалов по утвержденной технологии. Контролю подвергаются такие характеристики флюса, как однородность, строение и цвет зерен, химический состав, влажность и объемная масса. По мнению В. В. Подгаецкого [1], этих показателей достаточно для определения качества флюса. Однако известны случаи, когда сварочный флюс отвечал

предъявляемым к нему требованиям, но при этом вызывал нарекания потребителей, что, вероятно, связано с несоблюдением технологии его изготовления.

В работах [2, 3] проведено исследование методом дифракции рентгеновских лучей гранулированных твердых и расплавленных сварочных флюсов, которые изготавливались в СССР до 1991 г. Обращает внимание тот факт, что все гранулированные флюсы в твердом состоянии давали дифракционную картину, характерную для аморфного или стеклообразного их состояния, т. е. дифрактограмма отличалась полным отсутствием кристаллических пиков. Таким образом, технология изготовления сварочных флюсов, а особенно операций выплавки и грануляции, предусматривает получение флюса с полностью аморфной структурой зерна, что улучшает качество флюса и является одной из целей настоящей работы.

Как известно, сварка — быстротечный и неравновесный процесс, в течение которого флюс выполняет свои функции, поэтому он должен быть максимально реакционноспособным. Рассмотрим некоторые аспекты взаимодействия флюса и расплавленного металла в зоне сварочной ванны. Здесь можно выделить несколько типов их взаимодействия при сварке: 1-й — в зоне дуги, где состояния расплавленного металла и шлака близки к состоянию плазмы; 2-й — расплавленного металла и расплавленного шлака в зоне сварочной ванны; 3-й — расплавленного шлака и твердого металла; 4-й — твердого шлака и твердого металла.

Наиболее эффективными являются 1-й и 2-й типы взаимодействия. Это обусловлено тем, что размеры взаимодействующих частиц очень малы: в первом случае сильноионизированные атомы или молекулы, во втором — частицы жидкостного типа, имеющие размер около 1 нм [2]. На первый взгляд,



наиболее интенсивно происходит взаимодействие в зоне дуги, но из-за малой концентрации частиц эффективнее взаимодействие расплавленных металла и шлака. Появление кристаллитов при взаимодействиях 3-го и 4-го типов, области упорядочения в которых на порядок превышают размер и количество частиц, значительно уменьшает вероятность взаимодействия частиц металла и шлака из-за необходимости предварительного разрушения кристаллической решетки, на что требуется дополнительное время и энергия.

Возникает вопрос, является ли флюс однородным, если он находится в частично закристаллизованном виде? Наличие аморфной (стеклообразной) составляющей и кристаллитов свидетельствует о том, что флюс многофазный и его свойства зависят от качественного и количественного состава присутствующих фаз. Если кристаллические вкрапления содержатся в матрице аморфной фазы и не контактируют друг с другом, то свойства флюса в основном будут определяться свойствами этой матрицы. Если же кристаллиты контактируют друг с другом, образуя непрерывный каркас, то может реализоваться двухкаркасная структура на основе аморфной и кристаллической фаз, и тогда свойства флюса определяются свойствами каркасов в зависимости от их количественного состава. При повышенной концентрации кристаллитов возможно образование вкраплений аморфной фазы в кристаллической матрице, а это в отличие от сварки относится к равновесным процессам. Однако свойства расплавленного флюса при кратковременных процессах, происходящих в движущейся сварочной ванне, существенно не изменяются без наличия больших структурных перестроек, для образования которых необходимо время и дополнительная энергия. Следует заметить, что свойства аморфной и кристаллической фаз одного химического состава могут существенно отличаться.

Рассмотрим некоторые вопросы, связанные с кристаллизацией, поскольку именно она влияет на реакционную способность флюса. В свою очередь реакционная способность флюса зависит от

средней энергии входящих в него атомов и молекул. На рис. 1 показана средняя энергия атома в кристаллическом и расплавленном состоянии [4]. Как видно из рисунка, средняя энергия атома в расплавленном состоянии ϵ_c выше его средней энергии в кристаллическом состоянии ϵ_k на величину ΔH [4]. Кроме того, при переходе из кристаллического в жидкое состояние необходимо преодолеть энергетический барьер — среднюю энергию стали E . Таким образом, на переход атома из кристалла в жидкость необходимо затратить энергию $\Delta H + E$. Это возможно при некоторой температуре, когда появляются достаточно устойчивые группы молекул, которые образуют зародыши новой фазы. Для процесса кристаллизации весьма существенно, чтобы мгновенное расположение атомов в зародышах в предкристаллизационный период соответствовало их расположению в кристаллической решетке. Согласно [5] при возникновении кристаллического зародыша затрачивается энергия на образование поверхности раздела. Если размер зародыша меньше некоторого критического, то его разрушение энергетически выгодно, поскольку в этом случае поверхностная энергия превышает выигрыш в энергии, связанный с переходом в устойчивое состояние. Если размер зародыша больше некоторого критического, то в энергетическом плане выгоден его рост. Общее изменение свободной энергии системы ΔF равно разности между поверхностной энергией (результат изменения поверхности раздела, полученного методом рентгенографии) и энергией, связанной с изменением объемной свободной энергии при фазовом превращении жидкость-кристалл, и выражается формулой

$$\Delta F = 4\pi r^2 \Delta f_s - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta f_v \quad (1)$$

где r — размер зародыша; Δf_s — изменение свободной энергии на единицу площади межфазной поверхности; Δf_v — изменение свободной энергии при фазовом превращении в единице объема вещества на единицу площади межфазной поверхности. Как видно из рис. 2, уменьшение ΔF после достижения критического размера обусловлено возрастающим вкладом второго члена уравнения (1), поскольку значение r^3 возрастает быстрее, чем r^2 . При плавлении флюса для формирования жидкостных микрогруппировок докритического размера необходимо затратить энергию превращения жидкость-кристалл $\Delta F_{ж-к}$, которая тем больше, чем больше размер кристаллитов. Очевидно, что при изготовлении гранулированного флюса необходимо, чтобы его микрогруппировки были жидкостного типа и желательно докритического размера. При сварке под таким флюсом нет необходимости затрачивать дополнительную

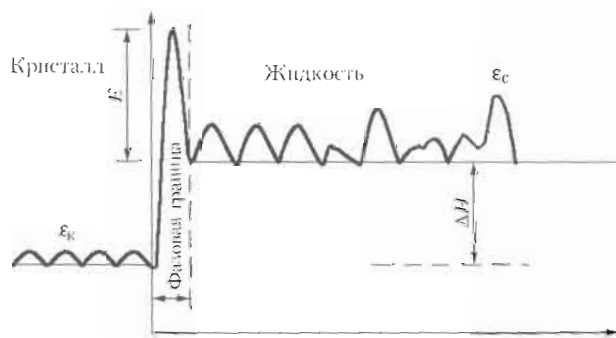


Рис. 1. Средняя энергия атома в кристаллическом и расплавленном состоянии [4]

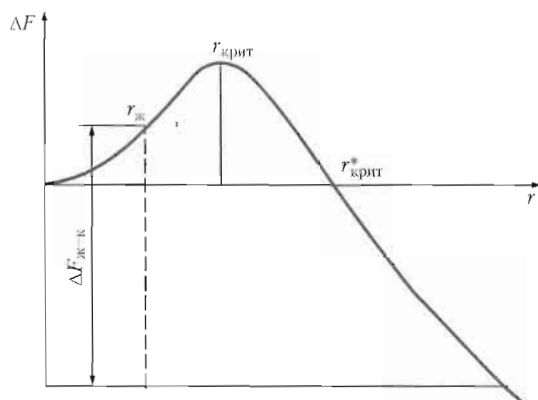


Рис. 2. Зависимость изменения свободной энергии поверхности ΔF от размеров зародышей

энергию и время на плавление кристаллитов и установление равновесного состояния. Энергетические (напряжение и ток) и временные (скорость сварки) параметры режима могут быть экономичнее, а качество формирования шва лучше. Это связано с тем, что флюс с аморфной структурой сохраняет определенное сходство со свойствами расплава, что положительно влияет на протекание сварочного процесса.

Как свидетельствуют данные, полученные нами [2, 3], у большинства сварочных флюсов в расплавленном состоянии формируются атомные группировки нанометрических размеров, которые существенно отличаются от кристаллических аналогов. По мнению авторов работы [6], строение такой частицы близко к коллоидной мицелле. На основании экспериментальных данных (об изотермической зависимости плотности, поверхностном натяжении, относительной активности кислорода, растворимости водяных паров и других параметров) можно сделать вывод, что при изменении концентрации или температуры расплава состав наномицеллы трансформируется. Перестройка всей наномицеллы под действием температуры начинается в ее периферийной зоне с распада верхних слоев, что приводит к образованию более мелкой и простой по строению, но термически устойчивой наночастицы. Термическое разупорядочение достигается при температуре полного разрушения кремнекислородной части агрегата наномицеллы. При этом свойства расплава описываются законами идеальных растворов.

Непосредственно вблизи ядра находятся связанные с ним атомные комплексы, которые могут рассматриваться как недиссоциированные молекулы, а ближе к его периферийной части расположен разреженный диффузный слой, состоящий из относительно свободных ионов. Основное отличие от коллоидных систем состоит в том, что межмолекулярная жидкость отсутствует, а диффузный слой перекрывается и образует непрерывную матрицу.

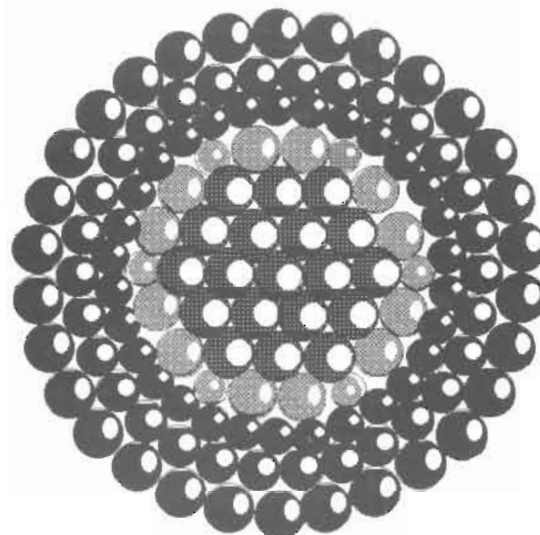


Рис. 3. Строение агрегата наномицеллы

Наша модель оксидного расплава основана на выводах работ [2, 3], из которых следует, что после плавления образуется среда, состоящая из наномицелл с обобщенным диффузным слоем. Мицеллы взаимодействуют между собой слабо, но существует равновесный обмен частицами с диффузной средой, если температура и внешнее давление не изменяются. Количество атомов в наномицеллах колеблется от одной тысячи до нескольких тысяч, а размер мицелл — от 1,2 до 10,9 нм. Наномицеллы можно рассматривать как гигантские молекулы в диффузной (квазигазовой) среде. Агрегат наномицеллы имеет сложное строение (рис. 3). Его середина состоит из атомов, которые отвечают составу наиболее стойких соединений, и может исполнять роль кристаллического зародыша при кристаллизации, а периферия — из сферических слоев по типу плотной упаковки. В сферических слоях расстояние кислород-кислород увеличивается при переходе от центра к периферии частицы. В пустотах между кислородными слоями расположены катионы, которые лучше всего вписываются в тетра- и октаэдрические пустоты. При этом катионы малых размеров будут находиться ближе к центру агрегата, а больших — на его периферии. В частицу мицеллы входят анионы, которые жестко связаны с ядром, передвигаются с ним в электрическом поле и составляют коллоидную частицу. Другие анионы образуют диффузный слой. Они относительно свободны и не перемещаются в электрическом поле к аноду.

Таким образом, предложенное строение наномицеллы отвечает всем требованиям коллоидной химии. Однако в отличие от коллоидной системы оксидные мицеллы не находятся в растворе (межмицеллярная жидкость), который не взаимодействует с мицеллой и образует ее заряд или сольватную оболочку, что и обеспечивает стабильность системы.

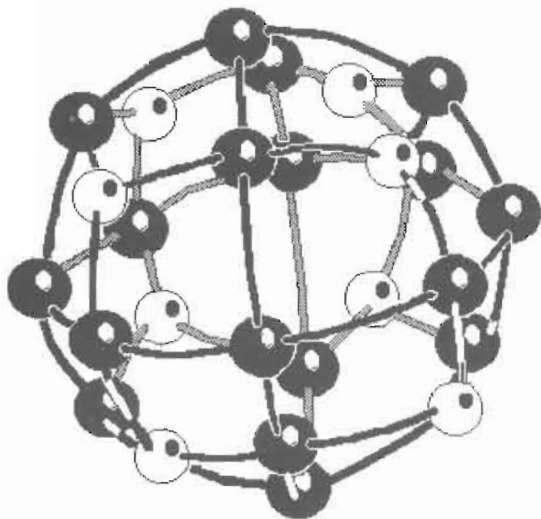


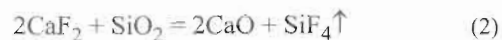
Рис. 4. Схема сферического слоя, состоящего из кислородных атомов минимального размера

Плотная шарообразная упаковка кислородных атомов жидкостного типа может реализоваться различными способами, например по принципу фуллеренов. Может существовать и более простой способ ее реализации. На рис. 4 показан сферический слой из кислородных атомов минимального размера, где атомы формируют сферическую сетку, составленную не из правильных пяти- и шестивершинников (как в фуллеренах), а из искаженных четырехугольников. Несколько сферических слоев такого типа, расположенных один над другим со смещением атомного узла в центр четырехугольника нижнего слоя, могут реализовать плотную упаковку атомов, подобную плотной кубической упаковке кристаллов, но в отличие от плотной кристаллической упаковки расстояние кислород-кислород в таких образованиях не является постоянным.

Оксидные наномицеллы находятся в непрерывной диффузной среде, где концентрация частиц близка к уплотненному газу в динамическом равновесии с диффузной средой, а состав мицелл и диффузной среды зависит от внешних параметров — температуры и давления. Кислород, который входит в состав диффузной среды, можно расценивать как свободный кислород. Для иллюстра-

трации отмеченного выше мы ограничились только кислородными слоями.

При выплавке флюсов из шихтовых материалов возможно сближение молекул CaF_2 и SiO_2 настолько, что протекание реакции



будет возможным. Влага, которая присутствует в шихтовых материалах, также способствует прохождению реакции (2) [7]. Однако после формирования мицеллярной структуры ее протекание возможно только при высокой температуре при разрушении мицелл с высвобождением диоксида кремния из нижних слоев агрегата. Эта реакция обеспечивает газовую защиту зоны дуги от вредного воздействия атмосферного воздуха. Более подробно данные вопросы рассмотрены в работах [2, 3].

На рис. 5 представлено строение расплава на основе наномицелл плотной упаковки атомов кислорода при низких (рис. 5, а) и высоких (рис. 5, б) температурах. После взаимодействия шлака с газовой или расплавленной металлической средой состав диффузного пространства может изменяться и приближаться к составу сульфидной, сульфатной, водной и других емкостей или к продуктам взаимодействия шлака с металлической фазой в зависимости от приоритетов взаимодействия с фазами, которые контактируют. Не исключено, что состав диффузной среды, которая находится ближе к одной из контактирующих фаз, будет более насыщен продуктами взаимодействия, поступающими из зоны контакта. На рис. 6 показано возможное строение периферийных тетраэдрических слоев агрегата мицеллы, где нижний слой образован меньшими тетраэдрами, а верхний — большими. Катионы на рисунке не изображены.

Нами исследованы флюсы типа АН-67Б различных партий. Флюсы, выплавленные в последнее время, сравнивали с подобными, но изготовленными более 15 лет назад. Твердые гранулированные флюсы исследовали на дифрактометре «Дрон-3» с использованием CuK_α -излучения, расплавленные флюсы — на дифрактометре для исследования расплавов с использованием

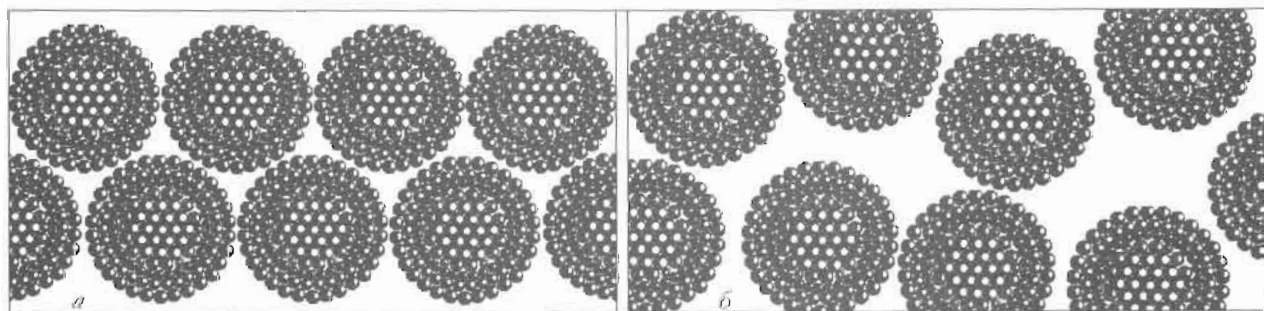


Рис. 5. Схема строения расплава на основе наномицелл плотной упаковки атомов кислорода при низкой (а) и высокой (б) температуре

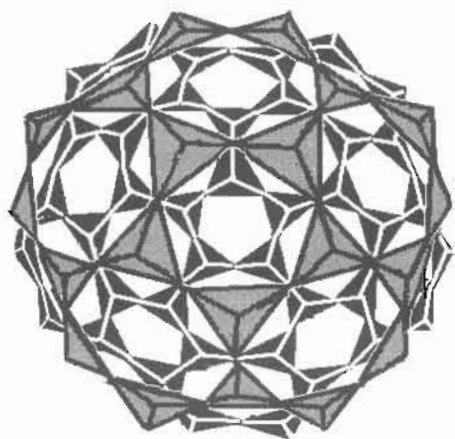


Рис. 6. Возможное строение периферийных тетраэдрических слоев агрегата мицеллы

MoK α -излучения. На рис. 7 представлены дифрактограммы различных партий плавяных флюсов типа АН-67Б производства Никопольского завода ферросплавов, номера их партий 137, 2, 3, 4, 5, 6, 71. На рисунке сверху показаны дифрактограммы флюсов типа АН-67У и АН-67А, изготовленных приблизительно 20 лет назад. Как и предполагалось, они имеют аморфное строение.

На рис. 8 сравниваются дифрактограммы флюса типа АН-67Б, полученные при комнатной температуре и при 1350 °С. Как видно из рисунка, кристаллические пики не пропадают полностью и при высоких температурах.

Таким образом, большинство сварочных флюсов АН-67Б, полученных в последнее время (кроме партии 71, рис. 7), не являются аморфными. Кристаллические пики на дифрактограммах идентифицируются как две фазы: одна — на основе алюминатной шпинели (температура плавления более 1520 °С), вторая — флюорит CaF $_2$ (температура плавления около 1418 °С). Только в пробе 137 идентифицируется исключительно алюминатная шпинель (рис. 9). Кристаллические пики CaF $_2$ пропадают после достижения температуры

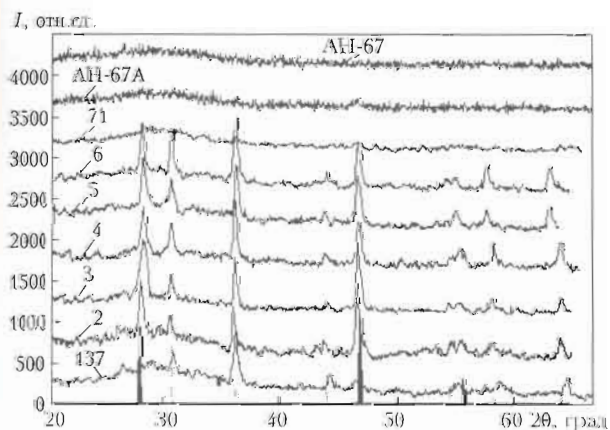


Рис. 7. Дифрактограммы различных партий плавяных флюсов типа АН-67Б; θ — угол рассеяния рентгеновских лучей; I — интенсивность их рассеяния

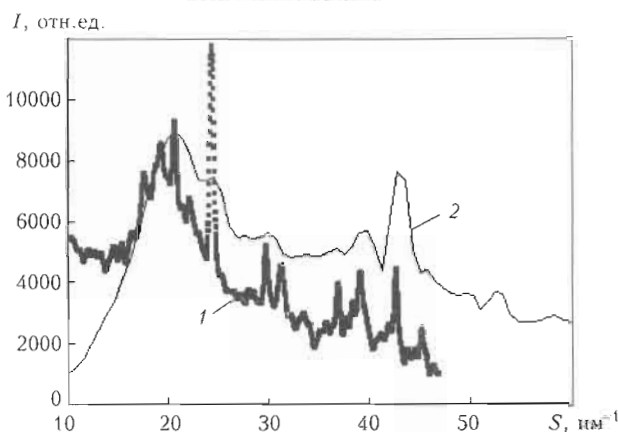


Рис. 8. Дифрактограммы флюсов АН-67Б, полученные при комнатной температуре (1) и при 1350 °С (2); S — вектор рассеяния

1450 °С и изотермической выдержки при этой температуре в течение 40...60 мин. При быстром охлаждении в режиме отключения питания печи от 1450 °С пики CaF $_2$ в переплавленном шлаке не восстанавливаются. Провести эксперименты с более высокотемпературной фазой типа шпинели не удалось, поскольку начиналось кипение шлакового расплава, что значительно искажало поверхность отражения рентгеновских лучей и дифрактограмму. Однако можно предположить, что при достижении 1600...1650 °С, изотермической выдержки при этих температурах и последующей закалке шлакового расплава можно получить полностью аморфный флюс.

Вероятно, что при соблюдении технологического режима в твердом гранулированном флюсе атомные микрогруппировки по размерам и строению будут близки к наномицеллам расплава, а CaF $_2$ расположится на периферии группировок. Такое строение, близкое к равновесному жидкостному, даст возможность избежать дополнительных энергетических затрат при плавлении, максимально использовать реакцию (2) и физико-химические свойства расплавленного шлака.

Для сравнения определена основность сварочного флюса АН-67Б и ее температурная зависи-

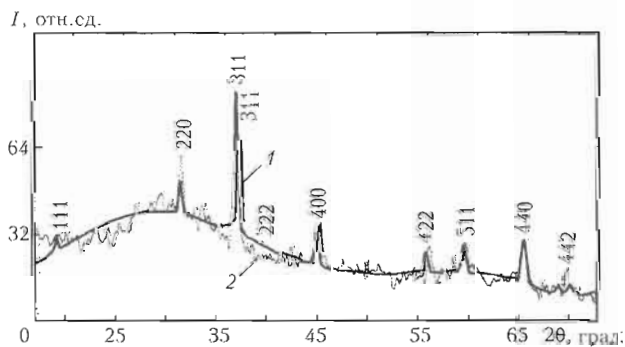


Рис. 9. Полнопрофильное описание дифракционной кривой, полученной по методу Ритвельда, для флюса типа АН-67Б (партия 137) с помощью решетки σ -Al $_2$ O $_3$: 1 — шпинель Al $_2$ O $_3$; 2 — экспериментальный флюс



мость с использованием результатов рентгенодифракционного эксперимента [8]. Ранее нами было показано, что для алюминатных флюсов типа АН-67 при росте температуры имеет место монотонное увеличение основности [2], что коррелирует с процессами, происходящими в сварочной ванне. Однако эти исследования касались аморфных плавящихся флюсов. Полученные результаты свидетельствуют, что у частично закристаллизованного флюса типа АН-67Б температурная зависимость основности существенно отличается от аморфного, что может ухудшить его сварочно-технологические свойства. Следовательно, температура печи при выплавке флюсов была ниже 1418 °С или же время выдержки при максимальных температурах шлакового расплава было предельно малым, что является следствием несоблюдения технологического режима при изготовлении плавящихся флюсов.

Таким образом, методом дифракции рентгеновских лучей можно установить наличие неблагоприятных кристаллических фаз в флюсах, сви-

детельствующих о нарушении технологии его изготовления.

1. Подгаецкий В. В., Люборец И. И. Сварочные флюсы. — Киев: Техніка, 1984. — 167 с.
2. Сокольский В. Э. Стрессные расплавы многокомпонентных оксидных систем: Дис. ... д-ра хим. наук. — Киев, 2002. — 351 с.
3. Структурные особенности расплавы оксидных систем / А. П. Шпак, В. Э. Сокольский, В. П. Казимиров и др. — Киев: Академперіодика, 2003. — 138 с.
4. Современная кристаллография / Под ред. В. К. Ванштейна и др. — В 4 т. — М.: Наука, 1979. — Т. 2: Образование кристаллов. — 360 с.
5. Физическая химия силикатов / А. А. Пашенко, А. А. Мясников, Е. А. Мясникова и др. — М.: Высш. шк., 1986. — 368 с.
6. Высокотемпературное центрифугирование окисных расплавы / В. И. Езиков, М. А. Шелудько, С. К. Чукмарев, В. С. Возник // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1986. — № 3. — С. 4-9.
7. Tworzenie sie lotnych fluorocov przy spawanie pod topnikiem / W. J. Galinic, W. S. Tokariev, W. S. Bender, W. W. Podgajeckij // Biul. Inst. Spawalnictwa. — № 52. — S. 41-44.
8. Сокольский В. Э. Применение альтернативных методов определения основности металлургических шлаков // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1998. — 51, № 1. — С. 66-73.

The method of X-ray diffraction was used to study the granulated solid and fused welding fluxes of the grades of АН-67 type. Presence of crystalline phases in some of them is indicative of violation of the flux manufacturing process and deterioration of their quality (at complete compliance with the specification requirements).

Поступила в редакцию 14.05.2007

УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ПРИБОР ДЛЯ КОНТРОЛЯ НАПРЯЖЕНИЙ

Одним из основных факторов, определяющих работоспособность сварных конструкций, являются остаточные сварочные напряжения, которые могут достигать высоких уровней. В ИЭС им. Е. О. Патона совместно с НИИ «Квант» (г. Киев) создан малогабаритный автоматизированный ультразвуковой прибор для контроля напряжений. Определение напряжений основано на эффекте акустоупругости. Процессы измерения и обработки результатов компьютеризированы. Результаты измерения сохраняются в памяти прибора. Имеется возможность передачи результатов измерений на ПК. Отличительная особенность прибора заключается в новом принципе приема и обработки ультразвуковых колебаний, что позволяет автоматизировать процесс измерения и значительно повысить точность определения напряжений.



Назначение. Оперативное определение в элементах металлоконструкций значения и знака одно-, двух- и трехосных остаточных напряжений без разрушения; контроль поля остаточных напряжений при послесварочной упрочняющей обработке в процессе изготовления и эксплуатации конструкции.

Контакты: 03680, Украина, Киев-150, ул. Боженко, 11
Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, отд. № 3
Тел./факс: (38044) 287 60 05, факс: (38044) 261 04 86
E-mail: office@paton.kiev.ua; kiryan@svitonline.com