



## ГИДРАТАЦИЯ ФЛЮСОВ С ЛОКАЛЬНО ИЗМЕНЕННЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ ЗЕРЕН

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

Приведены результаты исследований особенностей гидратации ряда марок стандартных сварочных плавящихся флюсов, подвергнутых в исходном состоянии термической фторирующей обработке в газообразной среде, содержащей HF. Образование малогидратирующего слоя на поверхности зерен флюсов резко снижает их склонность к влагопоглощению. Особенно эффективна такая обработка применительно к флюсам основного типа, а также имеющим пемзовидную структуру зерен.

*Ключевые слова:* электродуговая сварка, флюсы, гидратация, фторирующая обработка

Наличие излишней влаги во флюсах при сварке способствует перенасыщению металла сварочной ванны и шва водородом, что приводит к пористости и существенному снижению уровня его механических свойств. Поэтому ограничение склонности к гидратации — одна из основных задач, которую следует решать при разработке и использовании сварочных флюсов [1].

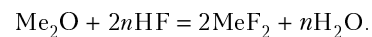
Существуют несколько путей решения этой задачи. Первый состоит во введении в состав флюсов малогидратируемых компонентов. В перечне таковых представлены оксиды кремния, алюминия, титана, циркония и фториды, наиболее широко применяющиеся при составлении флюсов. Они в меньшей степени склонны к гидратации. Однако некоторые компоненты усиливают поглощение влаги флюсами, например, оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, и, в частности, наиболее часто присутствующий в плавящихся флюсах оксид кальция. Путь, при котором ограничивают степень гидратации флюсов благодаря выбору соответствующих компонентов, достаточно эффективен и широко используется при разработке флюсов кислорода и нейтрального типов. Однако возникают значительные сложности при разработке высокотехнологичных сварочных флюсов основного типа, где присутствие кислых оксидов ограничено, но зато достаточно полно представлены оксиды основного типа.

Второй путь — это нанесение на поверхность зерен флюсов слоя из веществ, обладающих герметизирующими и гидрофобизирующими свойствами [2]. Такая обработка также значительно снижает влагопоглощение. Для этого требуется проведение специальной дополнительной обработки флюса, но при этом в него могут быть внесены такие нежелательные примеси, как азот, углерод и пр. Кроме того, подобные покрытия термически недостаточно стойки, что ограничивает термообработку флюсов.

Возможен еще один путь решения этой задачи. Он предусматривает перераспределение компонен-

тов в пределах объема зерна флюса, в результате чего менее склонные из них к гидратации располагаются на поверхности зерен. При этом образуется барьерный слой, защищающий внутренний объем зерен флюса от взаимодействия с воздухом. По-видимому, при использовании существующей технологии обеспечить такое перераспределение компонентов в объеме зерна флюсов невозможно. Поэтому нами рассматривалась возможность достижения этой цели за счет специальной обработки, обеспечивающей замещение в поверхностном слое зерен флюса кислорода фтором.

Известно, что фтор и фтористый водород HF энергично взаимодействуют с оксидами, образуя соответствующие фториды [3]. Реакция фтористого водорода с оксидами может быть представлена в виде



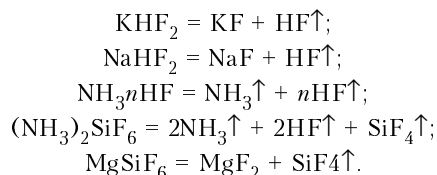
При компоновке составов флюсов предпочтительно использовать такие оксиды, как  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ . Им соответствуют следующие фториды:  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{MnF}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{TiF}_2$ ,  $\text{TiF}_3$ ,  $\text{ZrF}$ ,  $\text{ZrF}_2$ ,  $\text{ZrF}_3$ ,  $\text{FeF}_2$  [3]. Почти все перечисленные фториды при достаточно высокой температуре находятся в твердом состоянии, за исключением тетрафторида кремния  $\text{SiF}_4$ , который при нормальной температуре образует газ [3, 4]. Тем не менее, тетрафторид кремния может также образовывать достаточно устойчивое соединение типа  $\text{MeSiF}_6$  [3]. Все указанные фториды формируются в поверхностном слое зерен флюсов, а их твердое состояние предопределяет достаточно высокую степень термической стойкости и прочность связи с материалом зерна флюса. Такой флюс может быть получен как в результате взаимодействия с водными фторсодержащими растворами, так и при обработке соответствующими газообразными реагентами. По-видимому, последний вариант предпочтительнее благодаря более эффективному контакту газа с обрабатываемой поверхностью, снижению уровня диффузионных ограничений химической реакции и возможности совмещения обработки флюса фторсодержащими газами с его прокалкой. При этом насыщение флюсов фтором будет определяться

диффузией фторсодержащего газа в зерно флюса и зависеть от скорости его химической реакции с оксидами. Распределение содержания фтора в зерне флюса может быть представлено выражением [5]:

$$C_F = C_{F_1} \exp[-\sqrt{K/Dx}],$$

где  $C_{F_1}$  — концентрация фтора на поверхности зерна флюса;  $K$  — константа скорости химической реакции газообразного реагента с веществом флюса;  $D$  — коэффициент диффузии газа в объеме зерна флюса;  $x$  — расстояние от поверхности зерна до рассматриваемой точки. Согласно приведенной выше формуле, в результате фторирующей обработки флюса можно ожидать образование слоя, в котором содержание фтора будет максимальным на поверхности и монотонно убывающим по мере продвижения в глубь зерна [5]. При этом эффект фторирующей обработки усиливается у флюсов основного типа, особенно имеющих развитую поверхность (пемзовидное строение зерен).

В качестве фторирующих реагентов в химической промышленности применяют газообразные фтор и фтористый водород. Однако использовать их для обработки флюсов достаточно сложно и требует соблюдения определенных мер безопасности. По-видимому, для этих целей предпочтительнее твердые при нормальной температуре и легкоразлагающиеся при нагреве соли фтористоводородной кислоты такие, как  $KHF_2$ ,  $NaHF_2$ ,  $NH_3nHF$ ,  $(NH_3)_2SiF_6$ ,  $MgSiF_6$ :



Наиболее пригодны в качестве источника фторсодержащих газов соли аммония, поскольку имеют низкую (несколько выше 100 °С) температуру разложения и образуют при этом только газообразные продукты [3].

Нами проводились исследования склонности к гидратации стандартных флюсов 13 марок (АН-348-А, АН-20С, АН-18, АН-20П, АН-60, АН-26П, 48-ОФ-10, АН-22, АН-47, АН-26С, ОСЦ-45М, АН-65, АН-15) в исходном состоянии, а некоторых из них после фторирующей обработки. Исходные флюсы прокаливали при температуре 500 °С и затем помещали в эксикатор, заполненный водой, где обеспечивалась влажность, близкая к 100 %, и температура приблизительно 20 °С. Продолжительность выдержки флюсов в эксикаторе составляла 9 сут. Каждые сутки в одно и то же время производили взвешивание навесок (с точностью  $1 \cdot 10^{-5}$  г), результаты которого представлены на рис. 1. Одновременно в том же эксикаторе выдерживали и подвергали периодическому контролю изменения массы флюсов марок АН-20П, АН-348-А, АН-60, 48-ОФ-10, АН-26П, АН-22, АН-65 и АН-15. Все они были предварительно подвергнуты фторирующей обработке, которая состояла в про-

калке смеси флюса каждой отдельно взятой марки с 5 % фторида аммония  $NH_4F$  в закрытой емкости при температуре 500 °С в течение 1 ч. Кинетика изменения массы навесок фторированных флюсов в процессе увлажнения представлена на рис. 2, кривые 8–13. Поскольку в течение 10 сут наблюдали относительно низкое приращение массы флюсов, выдержка фторированных флюсов в эксикаторе была увеличена до 18 сут. Как видно на рис. 1, процесс влагопоглощения стандартных флюсов происходил в два этапа. Максимальное приращение массы флюсов наблюдали в первые сутки. При этом наибольшую склонность к гидратации проявляли флюсы основного типа (АН-15), особенно с пемзовидным строением зерна (48-ОФ-10). Сам фактор наличия такой структуры зерен является определяющим для усиления влагопоглощения даже у ярко выраженных кислых флюсов (АН-60). Дальнейшая выдержка стандартных флюсов в эксикаторе сказывается на увеличении их влагопоглощения незначительно, носит монотонный характер и при этом проявляется тенденция к насыщению их влагой.

Характер изменения влагопоглощения флюсов, подвергнутых фторирующей обработке, принципиально отличается от такового у стандартных флюсов (рис. 2). У последних уровень насыщения влагой в первые сутки выдержки в 4...10 раз меньше, особенно у флюсов основного типа (АН-15), а также у основных (48-ОФ-10) и кислых флюсов (АН-60) с пемзовидной структурой зерен. Для флюсов кислого и нейтрального типов со стекловидной струк-

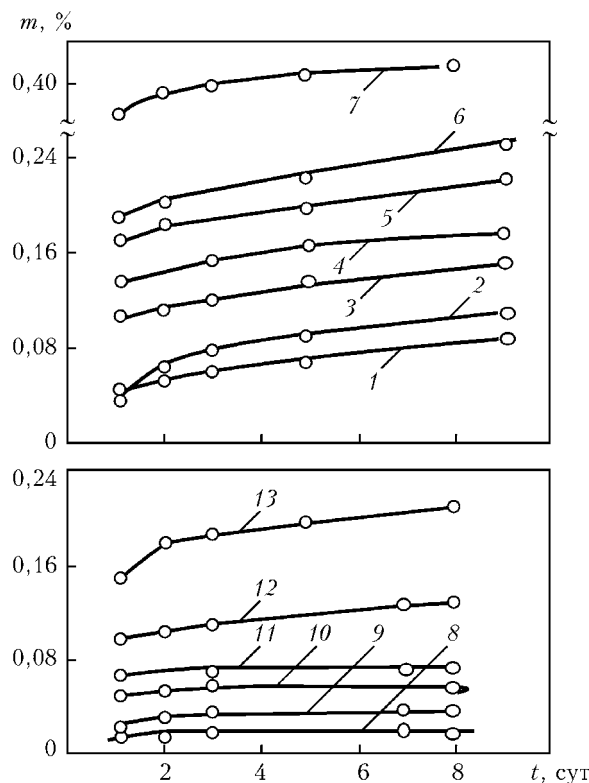


Рис. 1. Кинетика гидратации стандартных флюсов различных марок: АН-20С (1), АН-348-А (2), АН-18 (3), АН-20П (4), АН-60 (5), АН-26П (6), 48-ОФ-10 (7), АН-22 (8), АН-47 (9), АН-26С (10), ОСЦ-45М (11), АН-65 (12), АН-15 (13);  $m$  — увеличение массы флюса;  $t$  — время выдержки

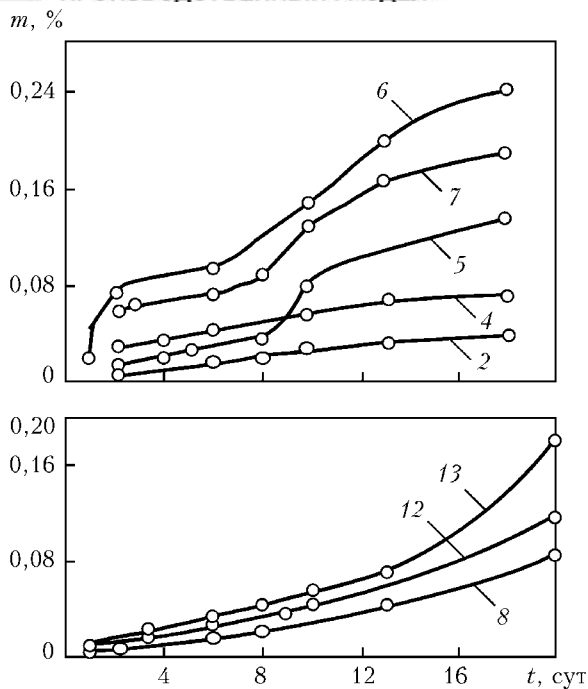


Рис. 2. Кинетика гидратации стандартных флюсов различных марок (см. обозначения на рис. 1), прошедших фторирующую обработку при температуре 500 °С в смеси с 5 %  $\text{NH}_4\text{F}$

турой зерен этот показатель значительно (в 3...4 раза) увеличивается. Характер поведения фторированных флюсов при дальнейшей выдержке также имеет существенные отличия. На 8–10-е сут наблюдается некоторое увеличение массы образцов. Это, по-видимому, связано с частичным проникновением влажного воздуха через защитный барьер, образованный высокофтористым слоем на поверхности зерен флюсов. Далее скорость увлажнения образцов несколько возрастает. Тем не менее, даже после выдержки в течение 18 сут приращение влаги в образцах фторированных флюсов в 1,5...2,0 раза

Investigation results on peculiarities of hydration of some grades of welding fluxes, e.g. fused ones and those subjected to preliminary thermal fluorination treatment in a gaseous environment containing HF, are presented. Formation of a low-hydrated layer on the surface of flux grains leads to a dramatic decrease in their susceptibility to moisture absorption. This treatment is especially efficient for fluxes of the basic type and those that have a porous grain structure.

ниже, чем у необработанных флюсов после выдержки в течение 8 сут.

Обобщая полученные результаты сравнительных исследований характера гидратации ряда стандартных и подвергнутых фторирующей обработке сварочных флюсов, можно заключить, что такая обработка является эффективным средством ограничения насыщения их влагой. Флюсы, подвергнутые обработке, могут использоваться без прокатки по крайней мере в течение двух-трех недель с момента изготовления.

## Выводы

1. Фторирующая термическая обработка ряда стандартных сварочных флюсов в среде, содержащей газообразные фториды HF, приводит к образованию зерен с локально измененным химическим составом, что происходит вследствие замещения кислорода фтором в их поверхностном слое.

2. В связи с образованием на поверхности зерен флюсов малогидратируемого защитного слоя из фторидов склонность их к гидратации во время выдержки во влажной атмосфере снижается в 2...4 раза.

3. Особенно эффективна фторирующая обработка применительно к флюсам основного типа, а также к флюсам, имеющим пемзовидную структуру зерен, для которых проблема гидратации особенно актуальна.

1. Подгаецкий В. В., Люборец И. И. Сварочные флюсы. — Киев: Техника, 1984. — 167 с.
2. А. с. 492368 СССР, МКИ В 23 к 35/36. Способ грануляции флюса / В. С. Бендер, С. Д. Макеев, В. И. Галинич и др. — Оpubл. 25.11.75; Бюл. № 43.
3. Рыс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. — М.: Госхимиздат, 1956. — 718 с.
4. Уикс К. Е., Блок Ф. Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. — М.: Металлургия, 1965. — 240 с.
5. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физико-химические основы металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1973. — 392 с.

Поступила в редакцию 08.01.2004