



## О ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В АГЛОМЕРИРОВАННОМ ФЛЮСЕ СОЛЕОКСИДНОЙ ШЛАКОВОЙ СИСТЕМЫ ПРИ НАГРЕВЕ

**В. Э. СОКОЛЬСКИЙ**, д-р хим. наук, **А. С. РОИК**, канд. хим. наук, **А. О. ДАВИДЕНКО**, инж.  
(Нац. ун-т им. Тараса Шевченко, г. Киев),

**В. И. ГАЛИНИЧ**, **И. А. ГОНЧАРОВ**, **Д. Д. МИЩЕНКО**, кандидаты техн. наук, **В. С. ТОКАРЕВ**, инж.  
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Электронно-оптическими и рентгенографическими методами исследовано строение и фазовый состав агломерированного сварочного флюса системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-MgO}$ .

*Ключевые слова:* дуговая сварка, агломерированный сварочный флюс, электронно-оптический и рентгенографический методы исследования, реакции взаимодействия, фазовые превращения

Производство агломерированных флюсов требует гораздо меньших энергетических затрат, чем изготовление плавящихся флюсов. Керамические флюсы изготавливают смешиванием в грануляторе компонентов шихты с вязущим веществом (жидкое стекло) с последующей прокалкой при температуре 600...700 °С [1, 2]. Плавящийся флюс после длительной изотермической выдержки в расплавленном состоянии при 1500...1750 °С, что выше температуры его плавления на 300...600 °С, проходит закалку с помощью «мокрой грануляции» (выливания струи расплава в воду). Поэтому он имеет строение, близкое к строению расплава. В агломерированном флюсе в основном сохраняется кристаллическая структура исходных шихтовых материалов. Быстротечный процесс сварки под агломерированными флюсами при наличии различных температурных зон в сварочной ванне не может полностью обеспечить формирование шлака с более предпочтительными структурами жидкостного типа [3], а описание процессов структурообразования в них практически отсутствует в научной литературе. Таким образом, комплексное структурное исследование агломерированных флюсов представляет значительный научный интерес.

**Условия эксперимента.** Порошкообразный образец флюса на графитовой подложке подвергали электронно-оптическому исследованию на растровом электронном микроскопе JSM-7700F с приставкой для рентгеноспектрального химического микроанализа. Массивный образец шлака, который извлекали из тигля после полного плавления флюса (1500 °С), исследовали отдельно со стороны дна и поверхности. Для предотвращения влияния зарядки электронным пучком в общем

слабопроводящем флюсе на поверхность образца напыляли слой чистой платины толщиной 3 нм. Рентгенографический анализ ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, дифрактометр «ДРОН-3М») проводили после грануляции и просушки флюса, а также полного плавления со стороны дна и поверхности тигля.

Для проведения высокотемпературных рентгенографических исследований использовали высокотемпературный дифрактометр, предназначенный для изучения расплавов ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение). Монохроматизацию излучения осуществляли парой сбалансированных дифференциальных фильтров Zr-Y [3]. Съемку провели при температурах 600, 800, 1000, 1200, 1350 и 1450 °С в высокотемпературной вакуумной камере в атмосфере высокочистого гелия.

Для интерпретации данных рентгенографического анализа использовали структурные программы Powdercell, Mercury, базы данных Match и Retgивe, которые свободно распространяются через Интернет. В расчетах при исследовании шлакового расплава использовали программы собственной разработки [3].

**Исследования при комнатной температуре.** Расчетное соотношение основных компонентов  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaF}_2$  приведено в табл. 1. В грануляторе к измельченной механической смеси основных компонентов добавлено натрийкалиевое жидкое стекло. После грануляции и выдержки на воздухе проводили прокалку при 500 °С. Химический состав полученного флюса определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Данные рентгенофазового анализа (рис. 1) показывают, что после грануляции и прокаливания в образце присутствуют только исходные компоненты —  $\alpha\text{-SiO}_2$ , тригональный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кубические  $\text{MgO}$  и  $\text{CaF}_2$ . Продуктов взаимодействия компонентов флюса методами рентгенофазового анализа не обнаружено.



Таблица 1. Состав флюса для наплавки, мас. %

Оценка	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Расчетная	10,0	25,0	40,0	25,0	—	—	—
Фактическая	8,90	22,6	42,0	22,9	1,4	0,8	1,4

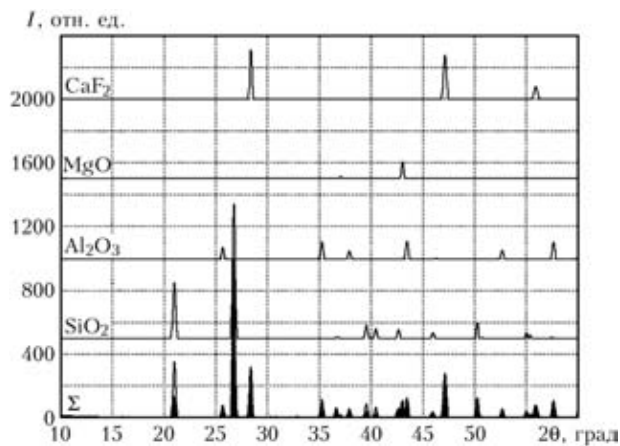


Рис. 1. Рентгенограммы составляющих перетертого в порошок агломерированного флюса и суммарная кривая после усовершенствования профиля на основе элементарных ячеек SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и CaF<sub>2</sub> по Powdercell

В табл. 2 приведены микрофотографии и данные микроанализа дна и поверхности образца после переплавки в молибденовом тигле. Микрофотографии поверхности и дна тигля несколько различаются. Со стороны дна образовавшиеся кристаллические фазы более мелкодисперсные, наб-

людаются раковины, в которых скапливались газовые пузыри, четко просматриваются трещины. Эти особенности характеризуют хорошую отделимость шлаковой корки от дна тигля. Образец не является гомогенным. На поверхности заметно меньше фтора (0,99...3,50 ат. %), в то время как со стороны дна тигля (если не учитывать уменьшенного количества фтора в раковинах — отражение 1, спектр 2) содержание фтора превышает 7 ат. %. Наблюдаются также светлые вкрапления типа спектра 3 в отражении 2, где значительные концентрации фтора, хотя визуально площадь этих частиц незначительная.

Следует также обратить внимание на то, что приблизительное соотношение компонентов Ca:Al:Si = 1:2:2 (табл. 2) в большинстве отражений соответствует анортиту — известковому полевому шпату Ca(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Содержание натрия в этих пробах значительно меньше, чем в образцах до переплава. Это означает, что щелочной оксид равномерно распределяется по объему после плавления, а не концентрируется на поверхности частиц, как в свежеприготовленном флюсе. Со стороны дна содержание фтора C<sub>F</sub> в пределах 3...16 ат. %, в то время как со стороны поверхности C<sub>F</sub> не превышает 3,5 ат. %. Содержание фтора не коррелирует с содержанием кальция C<sub>Ca</sub>, где C<sub>Ca</sub>/C<sub>F</sub> ≠ 1:2. Магния значительно больше со стороны дна, чем со стороны поверхности (рис. 2). Там же прослеживается зависимость C<sub>F</sub> во всех пробах (как со стороны подложки, так и со стороны

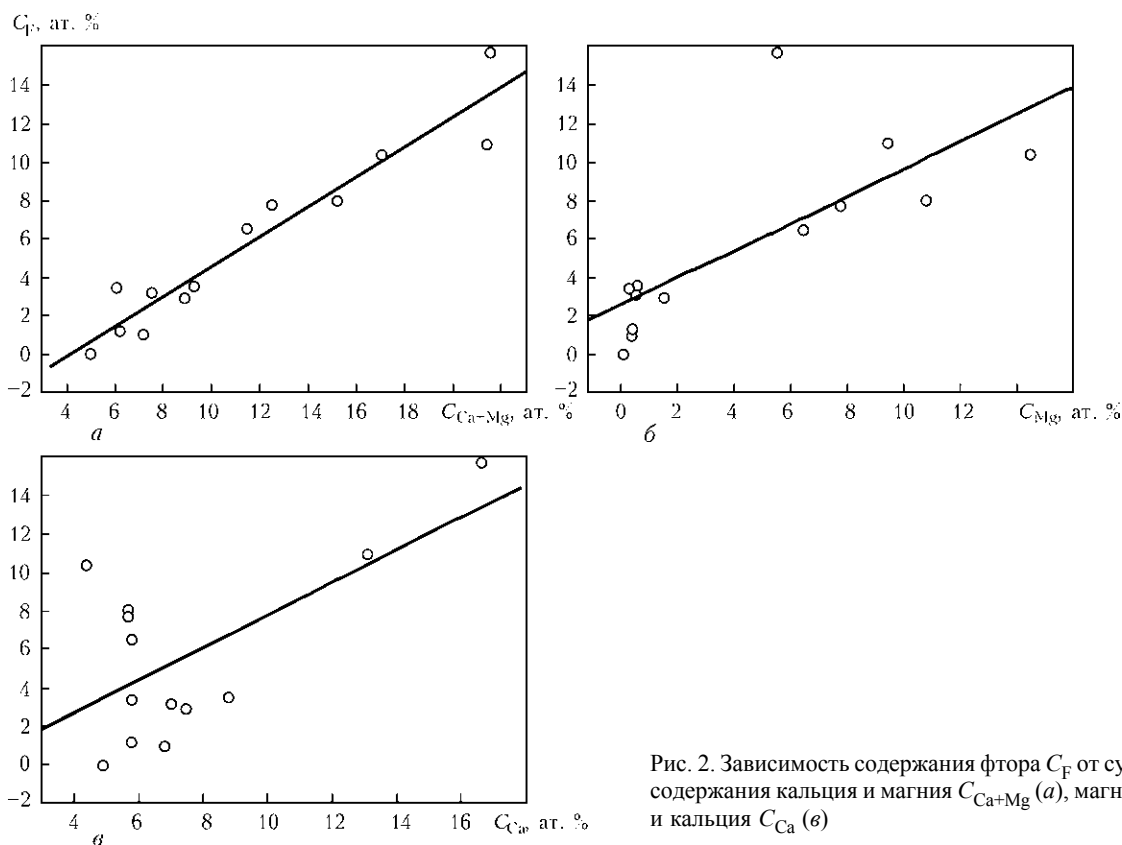
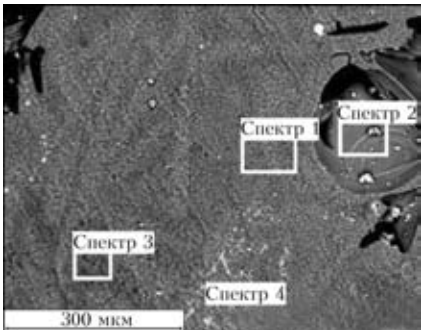


Рис. 2. Зависимость содержания фтора C<sub>F</sub> от суммарного содержания кальция и магния C<sub>Ca+Mg</sub> (а), магния C<sub>Mg</sub> (б) и кальция C<sub>Ca</sub> (в)

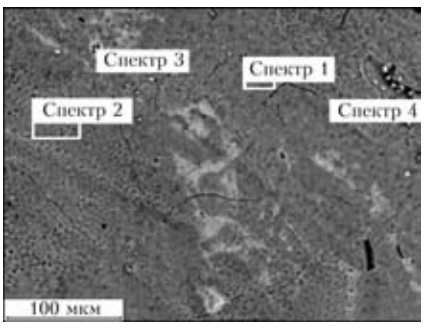


Т а б л и ц а 2. Данные рентгеноспектрального (ат. %) и визуального анализа переплавленного флюса

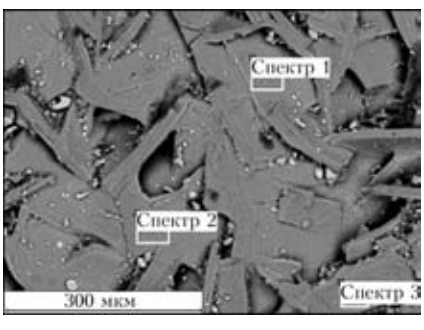
Дно, отражение 1				
Химический элемент	Спектр			
	1	2	3	4
O	58,9	67,6	56,3	54,0
F	8,0	3,4	10,3	10,9
Na	0,2	0,3	0,4	0,00
Mg	9,5	0,3	12,7	8,3
Al	6,7	12,0	5,8	2,3
Si	11,0	11,1	10,1	11,4
Ca	5,7	5,8	4,4	13,1
Ti	—	—	<0,1	—

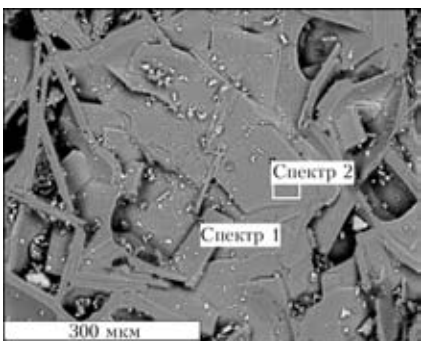
Дно, отражение 2				
Химический элемент	Спектр			
	1	2	3	4
O	59,7	60,92	51,55	63,29
F	7,7	6,48	15,63	3,17
Na	0,1	0,14	0,00	0,02
Mg	6,8	5,69	4,89	0,49
Al	8,8	9,48	1,22	13,25
Si	11,1	11,47	10,08	12,74
Ca	5,7	5,81	16,64	7,04

Поверхность, отражение 1			
Химический элемент	Спектр		
	1	2	3
O	62,6	66,0	60,9
F	2,9	1,0	3,5
Na	0,1	0,3	0,3
Mg	1,4	0,4	0,5
Al	12,8	12,8	13,5
Si	12,7	12,6	12,6
Ca	7,5	6,8	8,8

Поверхность, отражение 2		
Химический элемент	Спектр	
	1	2
O	72,1	67,9
F	—	1,2
Na	0,1	0,1
Mg	0,1	0,4
Al	11,7	12,5
Si	11,1	12,1
Ca	4,9	5,8



дна) от  $C_{Ca+Mg}$ ,  $C_{Mg}$  и  $C_{Ca}$ . На наш взгляд, такая зависимость  $C_{Ca+Mg}$  с наибольшим из трех коэффициентов корреляции свидетельствует о том, что фтор частично перераспределяется между кальцием

и магнием, что предполагает образование оксида кальция за счет оксида магния.

Рентгенофазовый анализ переплавленного при 1500 °С образца (рис. 3) свидетельствует о том,

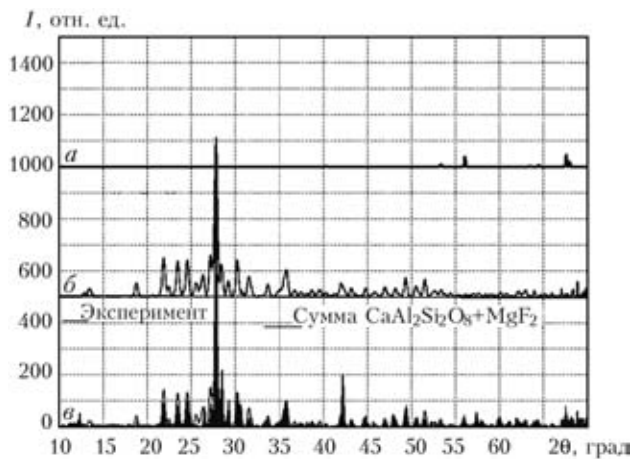


Рис. 3. Дифрактограммы флюса при 1500 °С со стороны дна: *a, б* — усовершенствованный профиль соответственно фторида магния и анортита; *в* — эксперимент и суммарная кривая из моноклинного анортита и фторида магния (линия с затушеванной площадью под кривой)

что основными фазами как со стороны подложки, так и со стороны дна тигля являются триклинная ( $a = 0,8192$  нм,  $b = 1,2869$  нм,  $c = 1,4180$  нм,  $\alpha = 93,18^\circ$ ,  $\beta = 115,63^\circ$ ,  $\gamma = 91,08^\circ$ ) и моноклинная ( $a = 0,8235$  нм,  $b = 0,863$  нм,  $c = 0,4833$  нм,  $\alpha = 90,00^\circ$ ,  $\beta = 89,37^\circ$ ,  $\gamma = 90,00^\circ$ ) модификации анортита. Со стороны дна в небольших количествах

присутствует  $MgF_2$  (рис. 3). Таким образом, рентгенофазовый анализ подтверждает тот факт, что при переплавке кальций и магний обмениваются анионами и в анортите кальций (по крайней мере частично) находится в форме оксида, а магний, частично, образует фторид.

**Высокотемпературные рентгеновские исследования в твердом состоянии.** Чтобы проследить последовательность реакций в твердой фазе перетертый в порошок керамический флюс помещали в молибденовый тигель, который располагался на рабочем столе высокотемпературной вакуумной камеры дифрактометра для исследования расплавов [3], и подвергали высокотемпературному рентгенофазовому анализу. Как показал анализ, структурные изменения в образце происходят во всем температурном интервале (рис. 4). До 1200 °С эти изменения происходят в твердой фазе. При низких температурах перестройки идут медленно и в основном происходят внутри фаз. Например, уже при 600 °С резко уменьшается наиболее интенсивный пик, который отвечает 100%-й интенсивности гексагонального  $\alpha$ -кварца. В то же время появляются пики, которые можно отнести к другим модификациям кремнезема.

При более высоких температурах начинаются межфазные взаимодействия. Надо учесть, что в агломерированном флюсе основные компоненты находятся в матрице из вязущего материала (продукт термообработки жидкого стекла). Поэтому межфазное взаимодействие будет происходить в результате диффузии атомов компонентов флюса в матрицу, и наоборот. Согласно правилу Сена [4] скорость диффузии больше в направлении того тела, в котором большие межатомные расстояния. Из всех компонентов флюса наибольшие межатомные расстояния ( $R_{\text{катион-анион}}$ ) реализуются при изготовлении жидкого стекла из натриево-калиевой силикатной глыбы (расстояния  $R_{Na-O}$  и  $R_{K-O}$ ), в связи с чем продукты на основе жидкого стекла насыщаются остальными компонентами флюса. Скорость диффузии может дополнительно увеличиться в результате образования вакансий при испарении воды из жидкого стекла (испаряющаяся группа  $OH^-$  и пришедший ей на замену анион  $F^-$  имеют близкие ионные радиусы 0,118 и 0,115 нм соответственно).

Следует указать на трудности интерпретации дифрактограмм многокомпонентных веществ, большинство из которых имеет низкую симметрию. Например, на рис. 5 видно, что отражения  $MgF_2$  перекрываются отражениями уширенного анортита.

Для интерпретации полученных результатов необходимо использовать сложную диаграмму состояния  $Na_2O-Al_2O_3-MgO-CaO-SiO_2-CaF_2-MgF_2$ , но такой оксидно-фторидной диаграммы

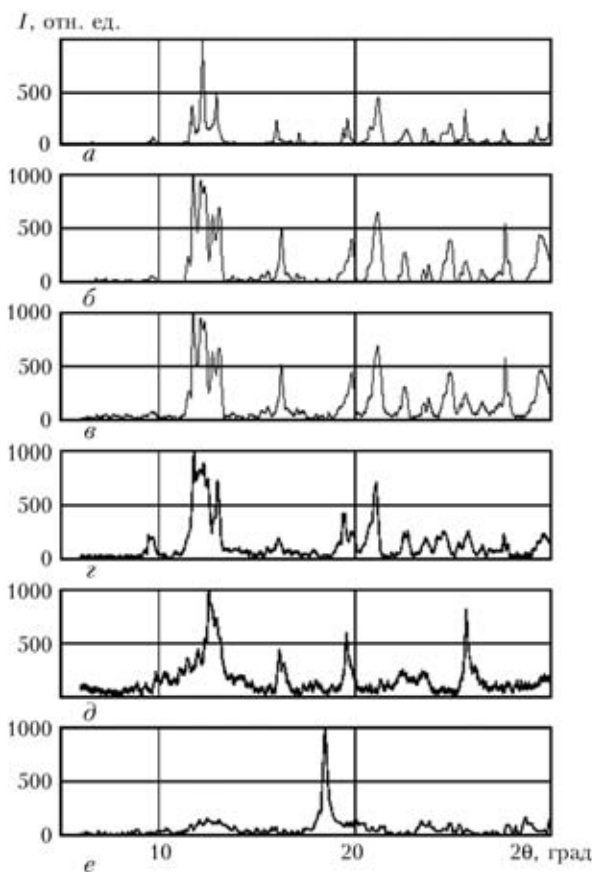


Рис. 4. Дифрактограммы флюса при различных температурах: *a* — комнатная температура; *б-е* — соответственно 600, 800, 1000, 1200, 1350 °С



в научной литературе не существует. Ближайшая исследованная диаграмма состояния — четырехкомпонентная система  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [4, 5], на которой поле кристаллизации анортита появляется на сечении 15 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и вытесняет поля кристаллизации волластонита ( $\text{CaSiO}_3$ ) и пироксена ( $\text{MgSiO}_3$ ). При 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  поле кристаллизации волластонита отсутствует, а пироксена сильно сужается. На сечении 10 %  $\text{MgO}$  уже нет полей кристаллизации алюмината кальция, но есть поля кристаллизации периклаза ( $\text{MgO}$ ), шпинели ( $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ ), кордиерита ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ) [4]. Характерно, что на диаграмме состояния системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  анортит образуется при небольших содержаниях  $\text{MgO}$  (10...15 %), при более высоких содержаниях оксида магния образуются шпинели.

Рассмотрим механизм анионного перераспределения между катионами кальция и магния. Упрощенно проиллюстрируем химическое взаимодействие в смеси твердых реагентов в матрице вяжущего материала (рис. 6). На первой стадии компоненты после грануляции помещаются в матрицу вяжущего вещества (рис. 6, а). При повышении температуры значительно усиливается диффузия на поверхности контакта фаз и в матрице вяжущего материала на основе продуктов прокаливания жидкого стекла образуются поверхностные слои, насыщенные контактирующими фазами (рис. 6, б). На третьей стадии процесса образуются более сложные химические соединения на основе взаимодействия пограничных слоев вокруг компонентов внутри вяжущей матрицы (рис. 6, в). Дальнейшее повышение температуры и растворение компонентов может привести к

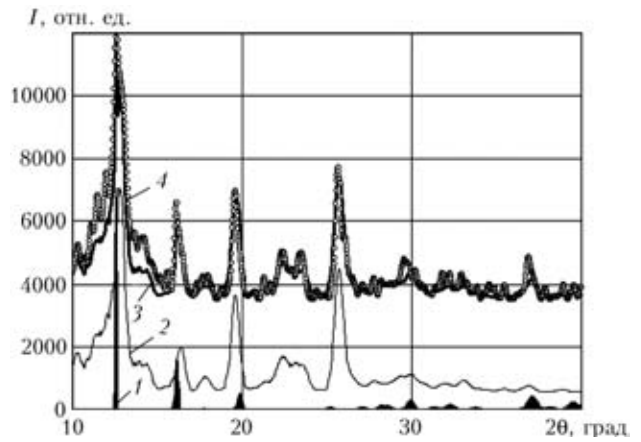


Рис. 5. Рентгенограммы  $\text{MgF}_2$  (1) и  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  с уширенной полушириной пиков после усовершенствования дифракционного профиля (2) по Powdercell, суммарная 1+2 (3) экспериментальная кривая при 1200 °С (4)

плавлению (вероятно частичному) и образованию сначала локальных расплавленных включений. Скорость диффузии вещества между расплавленными группировками значительно возрастет. Менее значительно увеличится диффузия между твердыми и жидкими компонентами. Таким образом, на заключительной стадии (рис. 6, г) образуется однородная жидкая матрица и частично растворенные компоненты флюса. Если силикатный модуль у жидкого стекла невысокий, то растворение в нем кремнезема с повышением силикатного модуля может значительно снизить температуру образования жидкой натриево-силикатной фазы до 790 °С (самая легкоплавкая эвтектика в системе  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  имеет состав  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{SiO}_2$  + жидкость  $T_{\text{пл}} = 793$  °С) Очевидно, что растворение других компонентов флюса также по-

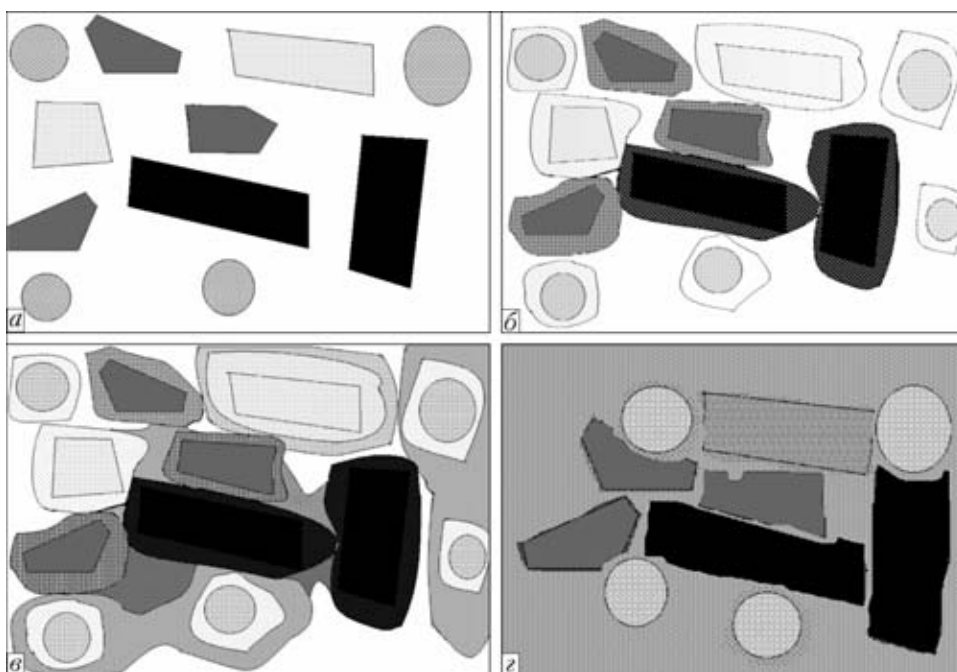
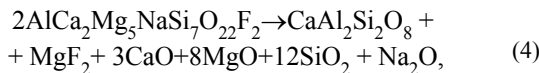
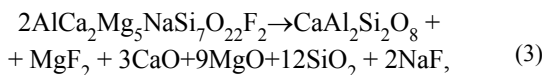
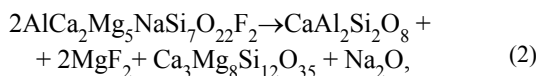
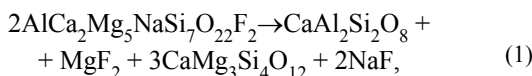


Рис. 6. Структурные изменения при нагреве флюса: а-г — соответственно первый-четвертый периоды



нижает температуру смеси силиката натрия. При дальнейшем повышении температуры все компоненты или плавятся, или полностью растворяются в жидкой фазе с образованием однородной гомогенной жидкой фазы.

При низких температурах проковки (3 период), вероятно, образуются сложные оксифторидные соединения на основе продуктов разложения жидкого стекла и пограничного с ним слоя из нескольких компонентов флюса (например,  $\text{AlCa}_2\text{Mg}_5\text{NaSi}_7\text{O}_{22}\text{F}_2$ ). Такие соединения не могут быть устойчивыми в широком температурном интервале, поскольку состоят из большого количества разнозарядных катионов и анионов с существенными различиями в размерах ионных радиусов. Возможно, соединения такого типа имеют не полностью сформированную кристаллическую структуру или даже существуют в аморфном виде, поскольку время их выдержки при высоких температурах невелико (на рентгенограммах их также не обнаружено). Однако если они образовались, а потом разложились при высоких температурах, то возможный распад  $\text{AlCa}_2\text{Mg}_5\text{NaSi}_7\text{O}_{22}\text{F}_2$  можно представить одним из уравнений



исходя из которых следует ожидать образования  $\text{MgF}_2$  и анортита. В пользу такого предположения может свидетельствовать тот факт, что при анализе соединений типа  $\text{AlCa}_2\text{Mg}_5\text{NaSi}_7\text{O}_{22}\text{F}_2$  в диф-

рационных базах данных установлено, что все сложные оксифториды такого типа имеют пространственную группу  $C 2/m$  и анионы фтора в них выбирают своими ближайшими соседями катионы магния, а кальций окружен кислородом.

При термическом разложении такого соединения на более простые компоненты по одной из приведенных выше формул возможно преобразование оксидно-фторидных компонентов с образованием  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaO}$  и анортита. Не исключено образование фторида магния и анортита по другим механизмам. Анортит как полевой шпат является одним из самых распространенных минералов земной коры, идентифицируется в метеоритном веществе, глубинном веществе коры и, возможно, в мантии, что свидетельствует о его достаточной устойчивости. Поэтому образовавшиеся зародыши анортита по одной из реакций (1)–(4) могут наращиваться за счет других компонентов флюса  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , а также  $\text{CaO}$ , который образовался по реакции (3), (4).

При 1200 °C образец частично плавится, частично остается и кристаллическая фаза. При взаимодействии жидкой и твердой фаз значительно увеличивается как поверхность взаимодействия ( $10^4 \dots 10^7$ ), так и интенсивность массопередачи в результате диффузии на несколько порядков [4]. Таким образом, основные компоненты могут раствориться в жидкой фазе, остается только кристаллический анортит ( $T_{\text{пл}} = 1540$  °C) и  $\text{MgF}_2$  ( $T_{\text{пл}} = 1261$  °C).

При 1350 °C дифракционная картина (см. рис. 4) неустойчивая. На первой съемке на фоне жидкой фазы присутствуют отражения  $\text{MgO}$ . Вероятно, разложилось одно из более сложных соединений, часть которого растворилась в жидкой фазе. На второй и третьей съемках отражения  $\text{MgO}$  пропадают, однако на фоне жидкостной составляющей присутствуют кристаллические пики, идентифицировать которые не удалось.

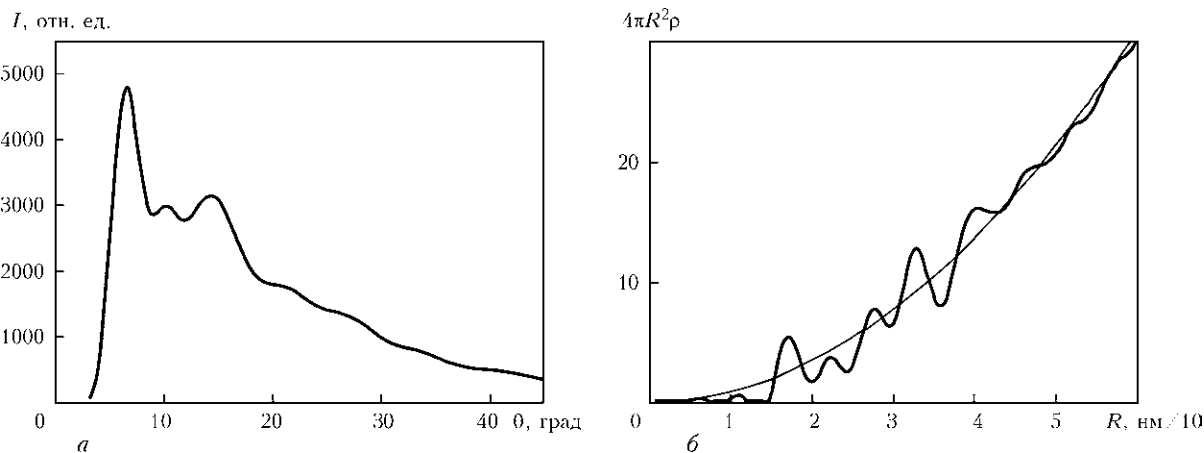


Рис. 7. Кривая интенсивности рассеянных рентгеновских лучей от расплавленного образца (а) при 1450 °C и кривая радиального распределения атомов (б)



**Рентгенографическое исследование расплавленного флюса.** Жидкая фаза полностью формируется при 1450 °С (рис. 7, а). Провести рентгенографические исследования при более высоких температурах не удалось, поскольку расплавленный шлаковый расплав начинает пузыриться при 1500 °С, что существенно искажает свободную поверхность шлакового расплава, основные требования к которой — отсутствие неровностей и горизонтальность. Поскольку свободная поверхность жидкости всегда стремится занять горизонтальное положение, пузырение, подобно процессу кипения, сильно искажает поверхность.

Как показали электронно-микроскопические исследования, химический состав поверхности и дна тигля не соответствуют друг другу. Так, со стороны поверхности (см. табл. 2) значительно меньше фтора, чем со стороны дна тигля, т. е. со стороны дна меньше оксидная и больше фторидная составляющая, что делает расплавленный флюс в месте контакта с металлом еще более кислым.

В заключение следует отметить, что проведенное исследование показало сложный характер взаимодействия в агломерированном флюсе перед формированием расплавленной шлаковой фазы. Основные структурные изменения при нагреве флюса до 1200 °С происходят в результате твердофазных взаимодействий в продукте, образованном спеканием жидкого стекла с граничащими с ними основными компонентами флюса. Возможно образование сложных соединений типа  $AlCa_2Mg_5NaSi_7O_{22}F_2$ .

Electron-optical and X-ray diffraction methods were used to study the structure and phase composition of agglomerated welding flux of  $SiO_2-Al_2O_3-CaF_2-MgO$  system.

В области температур около 1200 °С начинается формирование жидкой фазы путем плавления спека жидкого стекла с основными компонентами и сложными неустойчивыми соединениями. При этом происходит анионное перераспределение между катионами кальция и магния. В результате формируется анортит  $CaAl_2Si_2O_8$ . Еще одним продуктом распада сложных соединений может быть образование  $MgF_2$  в результате того, что фтор в них находится в ближайшем окружении магния. При 1350 °С  $MgF_2$  является основной кристаллической фазой на фоне жидкой.

При 1450 °С наблюдается полное плавление флюса, однако расплав не является гомогенным, строение дна и поверхности полученной шлаковой корки заметно отличаются.

*Авторы выражают благодарность фирме «Токё Боёки» и лично канд. физ.-мат. наук В. А. Тинькову за проведение электронно-микроскопического исследования и помощь в интерпретации полученных данных.*

1. Подгаецкий В. В., Кузьменко В. Г. Сварочные шлаки. — Киев: Наук. думка, 1988. — 252 с.
2. Подгаецкий В. В., Люборец И. И. Сварочные флюсы. — Киев: Наук. думка, 1978. — 232 с.
3. Структурные особенности расплавов оксидных систем / А. П. Шпак, В. Э. Сокольский, В. П. Казимиров и др. — Киев: Академперіодика, 2003. — 138 с.
4. Физическая химия силикатов / А. А. Пашенко, А. А. Мясников, Е. А. Мясникова и др.; под ред. А. А. Пашенко. — М.: Высш. шк., 1986. — 368 с.
5. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. — Киев: Наук. думка. — 544 с.

Поступила в редакцию 18.02.2010

## НОВАЯ КНИГА

**Кононенко В. Я.** Сварка алюминия. — К., 2010. — 216 с.

*В справочнике систематизирована информация о технологиях газовой сварки, дуговой сварки алюминия покрытым электродом, в среде защитных газов неплавящимся и плавящимся электродом, а также об оборудовании, инструментах, приспособлениях для реализации этих технологий. Приведены системы маркировки электродов и проволок, описано сложившееся состояние нормативной документации в этом направлении.*

*Справочник предназначен для инженерно-технических работников, студентов вузов и ПТУ сварочных, металлургических и машиностроительных специальностей, мастеров, рабочих.*

