



УДК 621.791.75.01

ОБРАЗОВАНИЕ ШПИНЕЛИ В РАСПЛАВЕ АГЛОМЕРИРОВАННОГО СВАРОЧНОГО ФЛЮСА СИСТЕМЫ MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ВЯЗКОСТЬ ШЛАКА

И. А. ГОНЧАРОВ¹, канд. техн. наук, В. Э. СОКОЛЬСКИЙ², д-р хим. наук,
А. О. ДАВИДЕНКО², инж., В. И. ГАЛИНИЧ¹, Д. Д. МИЩЕНКО¹, кандидаты техн. наук
(¹Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины,
²Нац. ун-т им. Тараса Шевченко)

Проведенные рентгенографические исследования строения агломерированного флюса системы MgO–Al₂O₃–SiO₂–CaF₂ в твердом и расплавленном состояниях свидетельствуют, что в области температур выше 1200 °С в шлаковом расплаве образуется твердая шпинельная фаза Al₂MgO₄, температура плавления которой составляет 2105 °С. Она определяет физико-химические свойства расплава, в частности плавный характер изменения вязкости в области температур 1180...1540 °С. Манипулируя соотношением и концентрацией шпинелеобразующих компонентов Al₂O₃ и MgO можно достигать оптимальных значений температурной зависимости вязкости шлакового расплава и на этой основе создавать сварочные флюсы с прогнозируемыми технологическими свойствами.

Ключевые слова: сварка, агломерированный флюс, строение шлаковых расплавов, вязкость, дифракционные исследования, шпинель

В последние годы стали обычной прочности постепенно вытесняются сталями повышенной прочности и высокопрочными сталями. Сварка таких сталей нуждается в применении ряда соответствующих металлургических процессов и материалов.

При сварке сталей обычной прочности применяют флюсы шлаковой системы MnO–SiO₂–CaF₂, которые имеют хорошие сварочно-технологические свойства. Последние достигаются благодаря тому, что строение расплавов этих флюсов определяется силикатным каркасом различной степени полимеризации, который в свою очередь определяет физико-химические свойства шлака в расплавленном состоянии при температурах существования сварочной ванны. Для формирования бездефектных швов при сварке под флюсом перед шлаковой ванной стоит задача гасить колебания металлической ванны. Поэтому шлаки должны характеризоваться плавным повышением вязкости при снижении температуры, т. е. быть «длинными» [1]. Однако марганцево-силикатные флюсы при хороших технологических свойствах имеют ограниченные возможности влияния на показатели механических свойств металла шва, в частности ударную вязкость. Это связано с тем, что при сварке под этими флюсами идут нежелательные для сталей повышенной прочности процессы формирования силикатных неметаллических включений и восстановления кремния в металле шва. Для достижения требуемых при

сварке высокопрочных сталей показателей механических свойств обычно используют высокоосновные флюсы с повышенным содержанием оксида и фторида кальция. Однако они не обеспечивают стабильности процесса сварки и качественного формирования швов при многодуговой сварке труб на скорости свыше 100 м/ч, поскольку в отличие от марганцево-силикатных флюсов являются «короткими».

Все более широкое применение при сварке высокопрочных сталей и сталей повышенной прочности находят агломерированные флюсы. Это объясняется более широкими металлургическими возможностями их влияния на металл сварочной ванны. В целом вопросы металлургии сварки низколегированных высокопрочных сталей под агломерированными флюсами довольно подробно изучены в работах И. К. Походни [2], Д. Ольсена [3], Т. Эгара [4] и др. При этом работ, посвященных фундаментальным исследованиям строения, физико-химических свойств шлаковых расплавов в их связи с технологическими свойствами сварочных флюсов, почти нет.

Сварочные шлаковые расплавы описываются несколькими теориями строения, но все они в основном применимы к равновесным процессам металлургии [5–8], отличающимся полным переплавом шлаковых компонентов и образованием жидкостной шлаковой фазы. Сварочные процессы в отличие от металлургических быстрыречны, характеризуются значительными градиентами температур в различных зонах сварочной ванны и, таким образом, далеки от равновесных. К тому же, большинство современных агломерированных флюсов при плавлении в процессе сварки пред-



ставляет собой не гомогенную жидкость, как в плавляемых флюсах, а гетерогенную смесь различных фаз, часть из которых является кристаллической. В настоящее время не существует шлаковых теорий жидкостно-кристаллического строения шлака, что не позволяет теоретически оценить влияние кристаллической составляющей шлака на процессы в сварочной ванне.

Присутствие крупных кристаллитов в матрице жидкостной части шлака должно существенно повлиять на вязкость, а следовательно, и сварочно-технологические свойства флюса. Поэтому одной из целей данной работы было качественное выявление влияния кристаллических включений на вязкость шлака.

Нами уже в течение нескольких лет разрабатываются агломерированные сварочные флюсы на основе шлаковой системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$. Полученные результаты свидетельствуют о возможности разработки нового поколения сварочных флюсов на основе этой системы. В работе [9] исследовано строение сварочного флюса данной системы с малым содержанием MgO (10 мас. %), а в [10] — процесс плавления и кристаллизации флюсов этой шлаковой системы. В [11] установлено, что увеличение содержания оксида магния в составе флюсов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ приводит к снижению термодинамической активности SiO_2 в шлаковом расплаве. Этот факт очень важен с точки зрения металлургии сварки высокопрочных сталей, поскольку позволяет обоснованно подавить нежелательные процессы восстановления кремния и образования силикатных неметаллических включений в металле шва.

Условия эксперимента и анализ экспериментальных данных. Рентгенографические исследования строения расплавленного и твердого шлака выполнены на кафедре физической химии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко с применением модернизированного рентгеновского дифрактометра для исследования расплавов. Монохроматизацию MoK_{α} -излучения осуществляли парой сбалансированных дифференциальных фильтров $Zr-Y$. Ранее дифрактометр с успехом использовали при исследовании плавляемых флюсов в стеклообразном и твердом состояниях [12]. После модернизации такой дифрактометр позволяет проводить дифракционные исследования образцов как в жидком, так и в твердом состоянии в температурном интервале 100...1700 °С. Рентгенофазовый анализ (CuK_{α} -излучение, дифрактометр «ДРОН-3М») перетертого в порошок флюса проводили после грануляции и просушки флюса. Изучали также твердый образец шлака после выдержки при 1500 °С со стороны дна и поверхности тигля.

В ИЭС им. Е. О. Патона с целью определения влияния твердой фазы, находящейся в жидком шлаковом расплаве, на физико-химические свойства было проведено исследование температурной зависимости вязкости изученного флюса, а также ряда модельных флюсов той же шлаковой системы. Вязкость шлаков измеряли ротационным вискозиметром в печи Таммана в токе очищенного аргона.

Растровый электронный микроскоп «JSM-7700F» с рентгеноспектральным микроанализом использовали для получения изображений исходного и переплавленного флюса и для локального химического анализа микровключений.

Порошкообразный образец флюса на графитовой подложке и затвердевший образец полученного из него переплавки в молибденовом тигле при температуре 1500 °С в атмосфере высококачистого гелия шлака подвергали электронно-оптическому исследованию. Образец шлака исследовали со стороны как дна молибденового тигля, так и его поверхности. Для предотвращения влияния зарядки образца электронным пучком на поверхность образца напыляли слой чистой платины толщиной 3 нм.

Съемку образца флюса проводили при температурах 600, 800, 1000, 1200, 1300, 1400 и 1500 °С в высокотемпературной вакуумной камере в атмосфере высококачистого гелия.

Химический состав образцов контролировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Для интерпретации данных рентгенографического анализа использовали структурные программы Powdercell, Mercury, базы данных Match и Retgite, которые свободно распространяются через сеть Интернет. В расчетах при исследовании шлакового расплава использовали программы собственной разработки [12].

Исследования при комнатной температуре. Расчетное содержание основных компонентов MgO , Al_2O_3 , SiO_2 и CaF_2 во флюсе приведено в табл. 1. В гранулятор к измельченной механической смеси основных компонентов добавлено Na-K жидкое стекло. После грануляции флюс выдерживали в течение суток при температуре 20 °С, а затем прокаливали в течение 1 ч при 500 °С. Фактический химический состав флюса по данным рентгенофлуоресцентного анализа представлен также в табл. 1.

Результаты электронно-микроскопического исследования порошкообразного агломерированного флюса свидетельствуют, что частицы исходных

Таблица 1. Состав флюса для наплавки, мас. %

| Вид анализа | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaF ₂ | Na ₂ O | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ |
|-------------|------|--------------------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|
| Расчетный | 30 | 25 | 20 | 25 | — | — | — |
| Фактический | 25,8 | 18,7 | 28,4 | 22,2 | 1,58 | 0,8 | 1,88 |

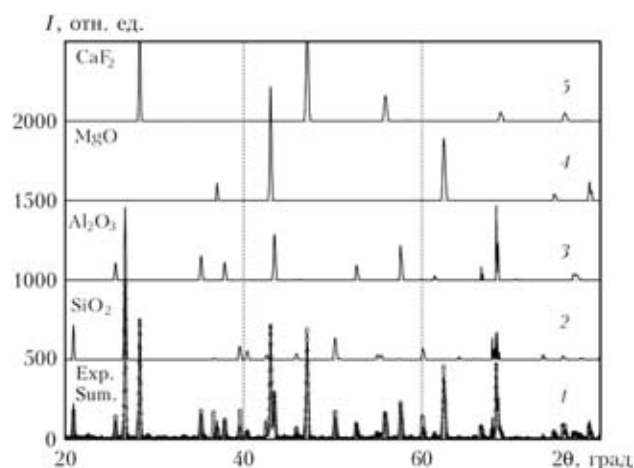


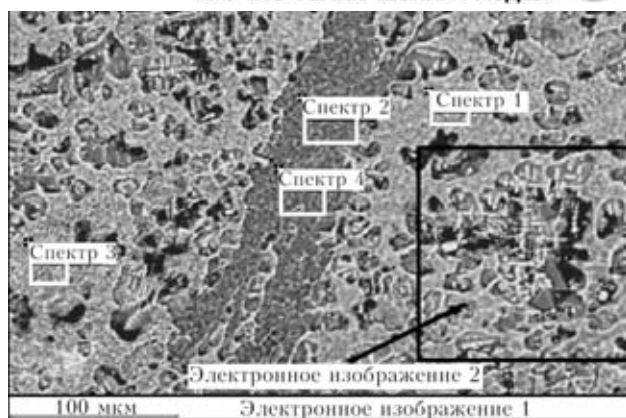
Рис. 1. Дифрактограммы перетертого в порошок агломерированного флюса (точки) и суммарная кривая после усовершенствования профиля на основе элементарных ячеек SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и CaF_2 по Powdercell (сплошная линия) (1); α -кварца (2), корунда (3), периклаза (4), флюорита (5)

компонентов MgO , Al_2O_3 , SiO_2 и CaF_2 практически не претерпевают изменений в результате грануляции и последующего отжига при температуре 500 °С.

Рентгенофазовый анализ (рис. 1) показывает, что после грануляции и сушки в образце присутствуют только исходные компоненты — α -кварц, тригональный Al_2O_3 , кубические MgO и CaF_2 . Первичных продуктов кристаллизации компонентов на основе жидкого стекла не обнаружено.

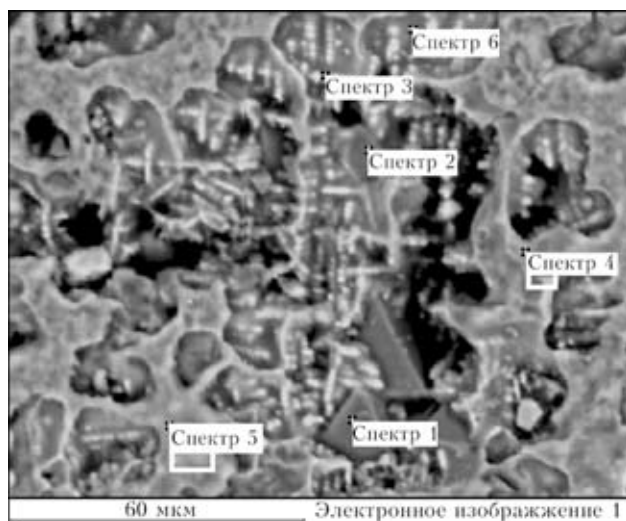
На рис. 2–5 приведены микроstructures и данные микроанализа дна и поверхности образца после переплавки в молибденовом тигле. Микроstructure поверхности и дна тигля несколько различаются. Со стороны дна образовавшиеся кристаллические фазы более мелкодисперсны (рис. 2, спектр 3). Явно видно, что в непрерывной матрице одной из фаз (наиболее светлая) присутствуют включения других более дисперсных фаз. Идентифицировать эту фазу как одно соединение практически невозможно. Вероятно, эта фаза образовалась в результате плавления легкоплавких компонентов флюса и растворения в расплаве некоторых твердых компонентов. Более темная фаза в центре (рис. 2, спектры 2 и 4), если отбросить примеси до 2 ат. % и не учитывать слишком большую концентрацию фтора, можно идентифицировать, как Mg_2SiO_4 . Несколько увеличенная часть изображения 1 (выделена в черной рамке) иллюстрируется, как электронное изображение 2 (рис. 3), где четко выделяется шпинель Al_2MgO_4 в кристаллитах, подобных октаэдру, и CaF_2 в форме, подобной сферолитам (спектр 3 и 6). Со стороны дна рентгеноспектральным анализом не обнаружено областей с включениями оксида натрия.

Исследования, проведенные со стороны поверхности переплавленного флюса, свидетельствуют



| Спектр | O | F | Mg | Al | Si | Ca |
|--------|------|------|------|-----|------|------|
| 1 | 55,4 | 13,2 | 7,5 | 3,9 | 10,1 | 10,0 |
| 2 | 54,4 | 6,2 | 25,5 | 0,9 | 11,6 | 1,4 |
| 3 | 55,3 | 13,0 | 7,4 | 4,3 | 10,3 | 9,7 |
| 4 | 54,3 | 6,6 | 25,0 | 1,4 | 11,2 | 1,5 |

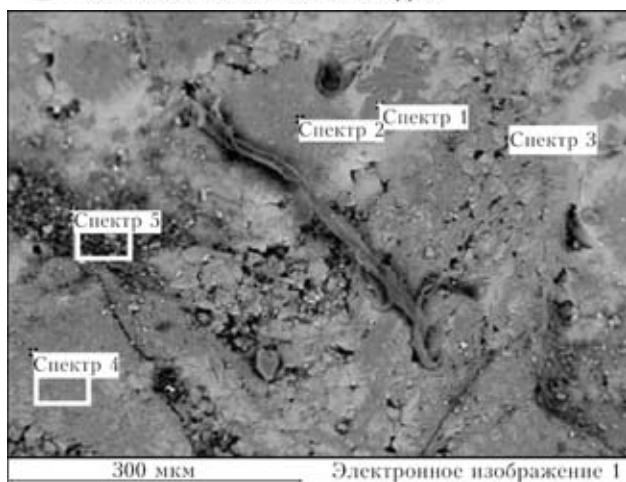
Рис. 2. Микроstructure переплавленного флюса (дно тигля, изображение 1) и результаты рентгеноспектрального анализа (ат. %). Спектры № 2, 4 можно идентифицировать как Mg_2SiO_4



| Спектр | O | F | Mg | Al | Si | Ca |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| 1 | 65,5 | 1,1 | 12,8 | 20,2 | 0,3 | 0,2 |
| 2 | 58,3 | 3,9 | 14,0 | 22,2 | 0,9 | 0,8 |
| 3 | 44,3 | 32,8 | 4,0 | 2,1 | 5,4 | 11,3 |
| 4 | 59,6 | 14,6 | 7,2 | 3,0 | 8,6 | 7,0 |
| 5 | 56,7 | 12,5 | 6,8 | 3,8 | 10,9 | 9,3 |
| 6 | 44,1 | 33,3 | 3,5 | 2,0 | 5,0 | 12,1 |

Рис. 3. Микроstructure переплавленного флюса (дно тигля, изображение 2 (рис. 2)) и результаты рентгеноспектрального анализа (ат. %). Спектры № 1, 2 можно идентифицировать как Al_2MgO_4 , а спектры № 3, 6 — как CaF_2

о более сложном характере взаимодействий между компонентами, чем со стороны дна. На поверхности можно обнаружить включения, сильно насыщенные примесями (рис. 4, спектр 5). Сле-

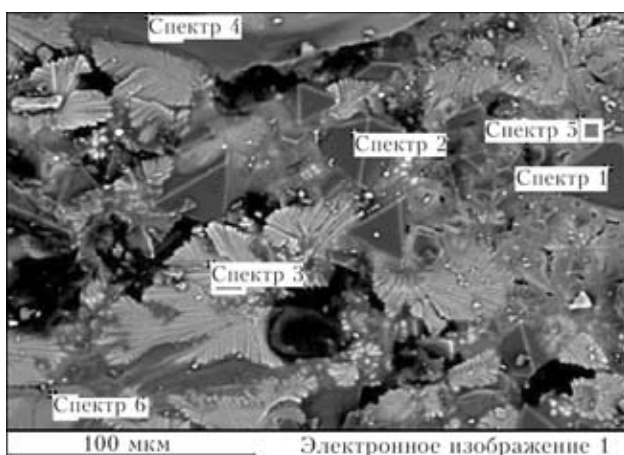


| Спектр | O | F | Na | Mg | Al | Si | Ca |
|--------|------|------|-----|------|-----|------|------|
| 1 | 59,5 | 10,3 | — | 11,8 | 6,2 | 8,1 | 4,09 |
| 2 | 55,1 | 7,7 | — | 17,2 | 4,4 | 10,6 | 4,92 |
| 3 | 44,3 | 32,8 | — | 4,0 | 2,1 | 5,4 | 11,3 |
| 4 | 56,5 | 14,8 | — | 15,5 | 2,6 | 7,2 | 3,36 |
| 5 | 58,6 | 17,9 | 1,3 | 7,0 | 2,5 | 3,8 | 7,9 |

Рис. 4. Микроструктура продуктов кристаллизации легкоплавкой фазы переплавленного флюса (поверхность тигля) и результаты рентгеноспектрального анализа (ат. %)

дует обратить внимание, что натрий концентрируется именно во включениях такого типа. Спектр 2 интерпретируется как $(\text{MgCa})_2\text{SiO}_4$, возможно с примесью катионов алюминия, если игнорировать концентрацию фтора. Спектр 3 ближе всего к CaF_2 , но с избытком кислорода. Спектры 1 и 4 на рис. 4, видимо, образовались на основе частичной кристаллизации легкоплавкой фазы, как спектры 1, 3 на рис. 2, однако они больше отличаются по составу как между собой, так и относительно подобных изображений со стороны дна.

Следует обратить внимание на тот факт, что фтор в значительных количествах присутствует практически во всех отражениях, а кислород превышает стехиометрические составы идентифицированных фаз (рис. 2–5). Наименьшее количество примесей в шпинельных кристаллитах, хотя соотношение $\text{Al/Mg} \sim 1,58$ со стороны дна и 1,50 со стороны поверхности (в стехиометрической шпинели $\text{Al/Mg} = 2$). Практически во всех пробах отсутствует натрий. Вероятно, он концентрируется в местах скопления примесных оксидов (рис. 4, спектр 5) или по границам зерен кристаллитов. Следует отметить, что спектры близких фаз со стороны дна отличаются от спектров со стороны поверхности (рис. 5). Рентгенограмма образца переплавленного при температуре 1500 °С со стороны поверхности показана на рис. 6. Основными фазами со стороны поверхности тигля являются кубическая шпинель (пространственная группа $Fd\bar{3}m$ (227), $a = 0,8100$ нм), кубический CaF_2 (пространственная группа $F4/m\bar{3}2/m$ (225),



| Спектр | O | F | Mg | Al | Si | Ca |
|--------|------|------|------|------|------|------|
| 1 | 66,8 | — | 13,2 | 19,8 | 0,1 | 0,1 |
| 2 | 73,5 | — | 10,7 | 15,6 | 0,1 | 0,1 |
| 3 | 24,1 | 51,7 | 1,5 | 1,5 | 3,7 | 17,5 |
| 4 | 65,6 | 1,3 | 21,7 | 0,0 | 11,0 | 0,3 |
| 5 | 67,3 | — | 13,0 | 19,5 | 0,1 | 0,1 |
| 6 | 67,5 | — | 12,9 | 19,4 | 0,1 | 0,1 |

Рис. 5. Микроструктура продуктов кристаллизации основной части переплавленного флюса (поверхность тигля) и результаты рентгеноспектрального анализа (ат. %). Спектры № 1, 2, 5, 6 можно идентифицировать как Al_2MgO_4 , а спектр № 4 — как Mg_2SiO_4

$a = 0,546$ нм) и Mg_2SiO_4 . Относительно фазы Mg_2SiO_4 известно, что она существует в нескольких модификациях. Кубическая модификация этой фазы (тип шпинели) с параметрами $a = 0,806...0,811$ нм очень близка к классической шпинели. Дифракционные отражения шпинельной формы Mg_2SiO_4 практически полностью совпадают с отражением шпинели, если параметры решетки у них одинаковы. Следует обратить внимание, что отражение (440) как для шпинели, так и для Mg_2SiO_4 локализуется в районе $65,25^\circ$ по 2θ . Однако данное отражение не является самым интенсивным для этих двух фаз. Рентгенофазовый анализ (рис. 6) подтверждает наличие орторомбической фазы ($Pbnm$) Mg_2SiO_4 $a = 0,4822$, $b = 1,1108$, $c = 0,6382$ нм. Существует и фаза, близкая к шпинельной для Al_2O_3 , однако параметр решетки такой шпинели значительно меньше магниево-алюминатной ($a = 0,7932$ нм). Возможно, что сначала корундоподобная решетка Al_2O_3 с повышением температуры переходит в кубическую форму, близкую к шпинельной, диффузия MgO в такую решетку значительно увеличивается и образуется нормальная шпинельная фаза. Относительная интенсивность этого отражения у фаз шпинельного типа не превышает 70% (а то и значительно меньше) от 100%-го отражения (311) в районе $36,85^\circ$. В нашем случае наиболее интенсивным является отражение (440). Очевидно, что это возможно,

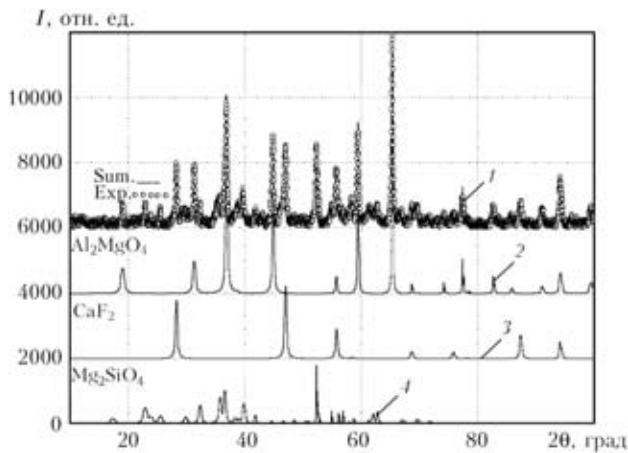


Рис. 6. Дифрактограммы флюса, переплавленного при 1500 °С со стороны поверхности: 1 — эксперимент и суммарная кривая из шпинели Al_2MgO_4 , фторида кальция и Mg_2SiO_4 ; 2–4 — усовершенствованные профили по PCW соответственно шпинели Al_2MgO_4 (2), CaF_2 (3) и Mg_2SiO_4 (4)

когда сначала образуется одна из фаз, а вторая эпитаксиально начинает расти на одной из ее граней. Или, что более вероятно, при образовании жидкой фазы совместно с кристаллической шпинелью ее кристаллиты ориентируются определенным образом относительно поверхности расплава. Следует добавить, что шпинельные Al_2MgO_4 кристаллиты в виде черных октаэдров однозначно интерпретируются электронно-микроскопическим анализом (см. рис. 3, 5), а фаза, близкая к шпинели Mg_2SiO_4 , не кристаллизуется в виде октаэдров. Рентгеноспектральный анализ подтверждает наличие Mg_2SiO_4 , возможно $(\text{CaMg})_2\text{SiO}_4$ (см. рис. 2, 4).

Со стороны дна шпинель не является основной фазой. Более того, обнаружить шпинель со стороны дна было сложно из-за ее малой концентрации. На рис. 2 показана, пожалуй, единственная, найденная на дне шпинельная фаза, а на рис. 3 она дана в увеличенном масштабе. Спектры 1, 3 (см. рис. 2) характеризуются заметным присутствием всех элементов и однозначно трудно интерпретируемы. Вероятно, это фаза, которая образовалась из расплава и не успела закристаллизоваться с сохранением частично аморфного строения. Фазы с близким к ней составом не было зафиксировано на дифрактограммах. Таким образом, со стороны дна однозначно интерпретируются шпинельные октаэдры (см. рис. 3, спектр 1, 2), Mg_2SiO_4 (см. рис. 2, спектр 2, 4), CaF_2 в образованиях, которые напоминают сферолиты, и фаза жидкостного типа.

Рентгенограмма переплавленного флюса со стороны дна довольно сложная для интерпретации. Практически каждый пик имеет сильную асимметрию со стороны малых углов рассеяния, что свидетельствует о плохом формировании фаз со стороны дна. Например, со стороны дна сохраняются фазы, близкие по структуре, т. е. шпинельная форма диоксида алюминия, Mg_2SiO_4 , вы-

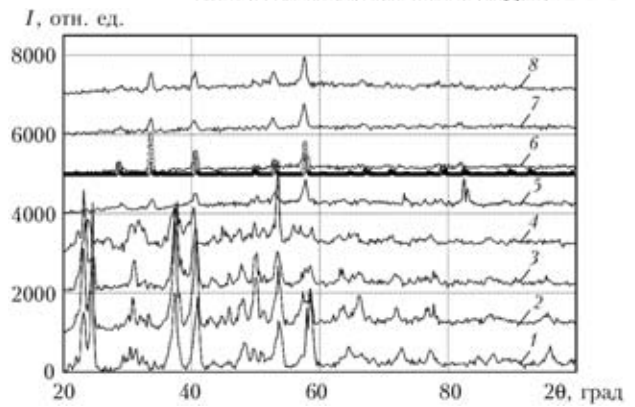


Рис. 7. Дифрактограммы флюса (MoK_α -излучение) при комнатной температуре (1), 600 (2), 800 (3), 1000 (4), 1200 (5), 1300 (6), 1400 (7), 1500 °С (8). На дифрактограмму при 1300 °С наложена (точки) дифрактограмма чистой шпинели. Диффузный фон полностью убран

соко- и низкотемпературная шпинель, параметры решетки a которых имеют один и тот же структурный тип $Fd\bar{3}m$, но могут находиться в диапазоне 7,90...8,20 нм. В общем образующиеся со стороны дна фазы плохо сформированы и трудно различимы. Рентгенографический анализ подтверждает существование шпинели Al_2MgO_4 , Mg_2SiO_4 и CaF_2 .

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 [12], и подвергали высокотемпературному рентгенофазовому анализу. Как показал анализ, структурные изменения в образце происходят во всем температурном интервале (рис. 7). До 1200 °С они 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 % интенсивности гексагонального α -кварца. В то же время появляются пики, которые можно отнести к другим модификациям кремнезема.

При более высоких температурах начинаются твердофазные взаимодействия между фазами. Надо учесть, что в агломерированном флюсе основные компоненты находятся в матрице из вязущего материала (продукт отжига Na–K жидкого стекла). Образование вакансий в матрице при испарении воды приведет к тому, что межфазное взаимодействие будет происходить за счет диффузии атомов компонентов флюса в матрицу с достаточно высокой скоростью. Возможно, в матрице на основе остатков жидкого стекла начнут образовываться зародыши новых фаз, которые частично могут раствориться на начальной стадии



плавления некоторых компонентов флюса в расплавленной фазе или, наоборот, накапливаться за счет усиленного взаимодействия с расплавленной фазой. До температуры 1200 °С в расплавах еще сохраняются основные компоненты, хотя из рис. 7 видно, что происходит интенсивное уменьшение их пиков и, следовательно, разрушение исходных структур. При температуре 1200 °С на дифрактограммах практически отсутствуют отражения, которые соответствуют исходным компонентам флюса. Флюс плавится, однако, на фоне расплавленной составляющей образуется новая кристаллическая фаза — шпинель Al_2MgO_4 .

На дифрактограмме образца при температуре 1300 °С наложена дифрактограмма чистой шпинели (рис. 7). Далее отражения шпинели в температурном интервале 1200...1500 °С совпадают по местоположению с отражениями образца. Относительная интенсивность отражений несколько не соответствует табличным данным. Это может быть в том случае, если кристаллиты шпинели в расплаве располагаются не хаотично, а ориентируются определенной плоскостью относительно поверхности расплава. Поскольку поверхность расплава гораздо в большей степени насыщена шпинелью, а дно в меньшей степени, то можно сделать предположение, что шпинель легче жидкой фазы и как бы всплывает на поверхность.

Обсуждение результатов. Если не принимать во внимание незначительные добавки, содержание которых не превышает 1 мас. %, то для интерпретации полученных результатов необходимо использовать сложную диаграмму состояния $Na_2O-Al_2O_3-MgO-SiO_2-CaF_2$. Но такой оксидно-фторидной диаграммы не существует в научной литературе. Ближайшая, хорошо исследованная диаграмма состояния для четырехкомпонентной системы $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ [13]. При исследовании агломерированного флюса расчетного состава MgO (10 мас. %)– Al_2O_3 (25 мас. %)– SiO_2 (40 мас. %)– CaF_2 (25 мас. %) было обнаружено, что, по крайней мере, частично, CaF_2 преобразуется в оксид [9, 14]. Для этого флюса точно установлено, что формируется основная фаза в виде анортита — $CaAl_2Si_2O_8$, где реализуется оксидная форма кальция. Возможно, в небольших количествах образуется MgF_2 . Шпинель Al_2MgO_4 при этом не образуется. Поля шпинели появляются на диаграмме $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ уже на сечении 15 мас. % Al_2O_3 . На двойной диаграмме состояния $MgO-Al_2O_3$ шпинель практически стехиометрична при низких температурах и имеет широкую область гомогенности при высоких. Ранее шпинель не отличали от кубической модификации Al_2O_3 . Твердые растворы на основе MgO шпинели и Al_2O_3 находятся во всей концентрационной области диаграммы состояния, вплоть до 2000 °С. Исследования твердых рас-

плавов Al_2O_3 в шпинели показали, что они имеют катионные вакансии, которые легко заполняются из внешних источников. Реакция образования шпинели в твердой фазе начинается примерно при 750 °С из оксида алюминия [15]. Согласно работе [13] начальная стадия образования шпинели протекает путем поверхностной диффузии глинозема на MgO , затем начинается объемная диффузия атомов (ионов) магния и алюминия через кислородную подрешетку с преобразованием гексагональной укладки таковой у корунда в кубическую (возможно корунд сам сначала образует кубическую решетку типа шпинели). Высокая температура плавления шпинели и определяемые ею физико-химические свойства шлаковых расплавов обуславливают значительный интерес к шпинели при разработке нового поколения сварочных флюсов. После переплава флюса в процессе сварки и превращения его в шлаковую корку шпинельная фаза остается.

Таким образом, присутствие шпинели — экспериментальный факт и необходимо выявить все преимущества и недостатки наличия в расплаве твердой шпинельной фазы, а также ее влияние на сварочный процесс. Можно выделить четыре момента, на которые может повлиять образование кристаллической шпинели, хотя, в общем, их может быть значительно больше.

1. Если коэффициенты термического расширения шпинели и продуктов затвердевания жидкой фазы будут существенно различаться при температурах, при которых происходит отделение шлаковой корки с поверхности металла шва (250...500 °С), то возможно создание микронапряжений внутри матрицы бывшей жидкостной фазы, что создаст предпосылки для хорошей отделенности шлаковой корки с поверхности свариваемого металла.

2. Наличие кристаллической фазы в жидком шлаковом расплаве при температурах порядка 1100...2000 °С будет существенно влиять на вязкость расплава. Увеличение количества кристаллической шпинели в расплавленном шлаке может привести к увеличению вязкости и сделать расплавленный шлак более длинным, что является положительным моментом с точки зрения технологических свойств флюса, о чем уже говорилось в начале данной статьи.

3. Общее уменьшение носителей электричества в шлаке при образовании шпинельной фазы за счет уменьшения количества и подвижности элементарных частиц (ионов и электронов) может привести к значительному уменьшению электропроводности. Это тоже является положительным фактором, поскольку позволит снизить эффект шунтирования тока через шлак и улучшит стабильность процесса в случае многодуговой сварки.

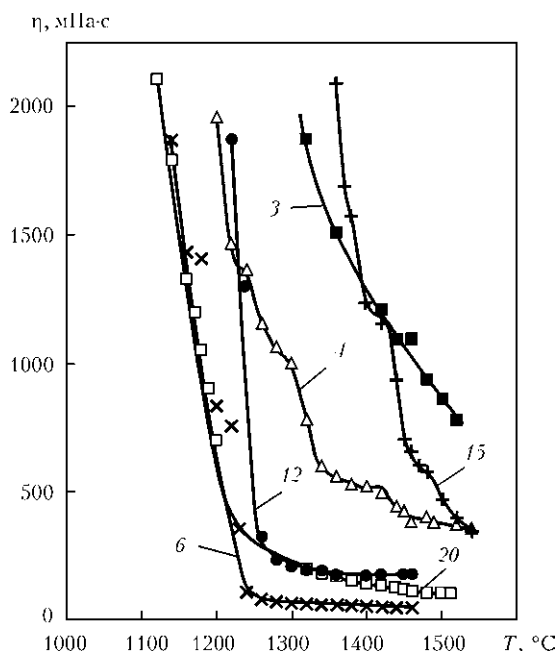


Рис. 8. Температурная зависимость вязкости модельных шлаков системы MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂ (номера кривых соответствуют номерам флюсов из табл. 2)

4. Присутствие твердой фазы в шлаковом расплаве будет снижать термодинамическую активность некоторых компонентов флюса и, следовательно, влиять на его металлургические свойства, что подтверждено исследованиями [11].

Наиболее важным с точки зрения обеспечения требуемых технологических свойств сварочного флюса является его температурная зависимость вязкости. Для дальнейших исследований вязкости было изготовлено несколько модельных агломерированных сварочных флюсов исследуемой системы. Расчетные составы флюсов приведены в табл. 2, а результаты измерений вязкости на рис. 8. Установлено, что интенсивность отражения кристаллической шпинели уменьшается от образца к образцу в последовательности 3→15→4→12, что коррелирует уменьшение суммы шпинельных компонентов MgO + Al₂O₃ (последний столбец табл. 2). По нашему мнению, сумма шпинельных компонентов может служить в первом приближении для количественной оценки шпинели, пока не найден другой критерий, который мог бы коррелировать с количеством кристаллической шпинели в образце. В образцах № 6 и 20 шпинель не обнаружена из-за отсутствия Al₂O₃, а в образце № 12 ее очень мало из-за малого содержания Al₂O₃.

Установлено, что флюсы (№ 6, 12, 20) с содержанием оксидов магния и кремния 35...40 % и оксида алюминия до 10 % характеризуются скачкообразным изменением вязкости в интервале температур 1150...1250 °С. Это так называемые короткие флюсы. Флюсы № 3 и 15 с содержанием оксида магния 40 мас. % и оксида алюминия 25...30 мас. % отличаются высокой

Таблица 2. Расчетный состав модельных сварочных флюсов, мас. %

| Номер флюса | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaF ₂ | MgO + Al ₂ O ₃ |
|-------------|-----|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|
| 3 | 40 | 30 | 15 | 15 | 70 |
| 4 | 30 | 25 | 20 | 25 | 55 |
| 6 | 40 | 0 | 35 | 25 | — |
| 12 | 40 | 10 | 40 | 10 | 50 |
| 15 | 40 | 25 | 10 | 25 | 65 |
| 20 | 35 | 0 | 40 | 25 | — |

вязкостью во всем диапазоне исследованных температур. Отсутствие пологой части на кривой вязкости указывает на неполное расплавление этих шлаков и присутствие в расплаве достаточно большого количества твердых частичек, которые можно было наблюдать в ходе эксперимента. Вероятнее всего, этой фазой является Al₂MgO₄. Исследованный нами в ходе данной работы флюс № 4 имеет несколько меньшее расчетное содержание оксида магния (30 мас. %), а содержание оксида алюминия в нем составляет 25 мас. % (табл. 1, 2). Для этого флюса характерно довольно плавное изменение вязкости во всем температурном интервале (рис. 8, флюс № 4 по табл. 2). При этом на кривой наблюдаются «ступеньки», которые можно объяснить выкристаллизацией из расплава дополнительных порций твердой фазы Al₂MgO₄. По характеру температурной зависимости вязкости флюс № 4 близок к марганцево-силикатному флюсу АН-60. Сварочно-технологическое испытание флюсов, приведенных в табл. 2, показало, что флюс № 4 имеет наилучшие показатели. Таким образом, именно присутствие в шлаковом расплаве твердой фазы, по нашему мнению, определяет характер температурной зависимости вязкости. Очевидно, манипулируя соотношением и концентрацией шпинельных компонентов Al₂O₃ и MgO можно добиться нужных значений вязкости и характера температурной зависимости и на этой основе можно создать флюсы с управляемой вязкостью и прогнозируемыми технологическими свойствами. Полагаем, что флюсы, в расплаве которых образуется кристаллическая алюмомагниева шпинель, будут сочетать хорошие технологические и металлургические свойства.

Выводы

1. Проведены рентгенографические исследования строения агломерированного флюса системы MgO-Al₂O₃-SiO₂-CaF₂ в исходном, расплавленном и твердом после выдержки при 1500 °С состоянии. На растровом электронном микроскопе JSM-7700F с рентгеноспектральным микроанализом получены изображения исходного и переп-



лавленного флюса и определен локальный химический состав микровключений. Вязкость шлаков измеряли ротационным вискозиметром в печи Таммана в токе очищенного аргона.

2. Проведенное исследование свидетельствует о сложном характере взаимодействия в агломерированном флюсе перед формированием расплавленной шлаковой фазы. Основные структурные изменения при нагреве флюса до 1200 °С происходят за счет твердофазных взаимодействий в продукте, образованном спеком жидкого стекла с граничащими с ним основными компонентами флюса.

3. В области температур около 1200 °С начинается формирование жидкой фазы за счет плавления спека жидкого стекла с основными компонентами и сложных неустойчивых соединений. При этом в расплаве образуется твердая шпинельная фаза Al_2MgO_4 , температура плавления которой составляет 2105 °С. Полного плавления флюса, изученного состава в области температур до 1500 °С, не происходит. Указанная фаза присутствует в шлаковой корке после переплава флюса в процессе сварки. Присутствие твердой фазы Al_2MgO_4 в шлаковом расплаве системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ определяет его физико-химические свойства, в частности, плавный характер изменения вязкости в области температур 1180...1540 °С.

4. Установленный факт, манипулируя соотношением и концентрацией шпинелеобразующих компонентов Al_2O_3 и MgO , позволяет добиваться оптимальных значений температурной зависимости вязкости шлакового расплава и на этой основе создавать сварочные флюсы с прогнозируемыми технологическими свойствами.

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

Conducted X-Ray examination of the structure of agglomerated flux of $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ system in the solid and molten states is indicative of the fact that in the temperature region above 1200 °С a hard spinel phase Al_2MgO_4 with melting temperature of 2105 °С, forms in the slag melt. It determines the physico-chemical properties of the melt, in particular, smooth nature of variation of viscosity in the temperature region of 1180...1540 °С. Manipulating the proportions and concentrations of spinel forming components Al_2O_3 and MgO it is possible to achieve optimum values of temperature dependence of slag melt viscosity and on this basis to create welding fluxes with predicted technological properties.

1. Подгаецкий В. В., Люборец И. И. Сварочные флюсы. — Киев: Техніка, 1984. — 167 с.
2. *Металлургия* дуговой сварки. Взаимодействие газов с металлами / И. К. Походня, И. Р. Явдошин, В. И. Швачко и др.; под ред. И. К. Походни. — Киев: Наук. думка, 2004. — 442 с.
3. Olson D. L. The investigation of the influence of welding flux on the pyrametallurgical, physical and mechanical behavior of weld metal // Final report, center for welding research Colorado school of mines Golden Colorado, 1983. — 36 p.
4. Eagar T. W. Thermochemistry of joining // Elliot symp. on chemical process metallurgy, 1991. — 12 p.
5. Herasymenko P., Speigth G. E. Ionic theory of slag-metal equilibrium // J. Iron and Steel Inst. — 1950. — 166. — P. 169–183, 289–303.
6. Темкин М. И. Смеси расплавленных солей как ионные растворы // Журн. физ. химии. — 1946. — Вып. 1. — С. 105–110.
7. Кожеуров В. А. Термодинамика металлургических шлаков. — Свердловск: Metallurgizdat, 1955. — 164 с.
8. Есин О. А. О природе расплавленных силикатов // Тр. Урал. политехн. ин-та. — 1961. — Вып. 122. — С. 29–39.
9. X-ray diffraction and sem/edx studies on technological evolution of the oxide-fluoride ceramic flux for submerged arc-surfacing / V. E. Sokolskii, A. S. Roik, A. O. Davidenko et al. // J. Min. Metall. B. — 2012. — № 48. — P. 101–113.
10. Исследование процесса плавления и кристаллизации флюсов шлаковой системы $Al_2O_3-MgO-SiO_2-CaF_2$ / А. Н. Дученко, Д. Д. Мищенко, И. А. Гончаров, А. О. Давиденко // Тр. XIII Рос. конф. «Строение и свойства металлургических и шлаковых расплавов». Т. 3. Экспериментальное изучение шлаковых расплавов, взаимодействие металл-шлак. — Екатеринбург, 2011. — С. 136–139.
11. Прогнозирование термодинамических свойств расплавов системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$ / И. А. Гончаров, В. И. Галинич, Д. Д. Мищенко и др. // Автомат. сварка. — 2011. — № 10. — С. 3–6.
12. Структурные особенности расплавов оксидных систем / А. П. Шпак, В. Э. Сокольский, В. П. Казимиров и др. — Киев: Академперіодика, 2003. — 138 с.
13. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. — Киев: Наук. думка, 1970. — 544 с.
14. О фазовых превращениях в агломерированном флюсе солеоксидной шлаковой системы при нагреве / В. Э. Сокольский, А. С. Роик, А. О. Давиденко и др. // Автомат. сварка. — 2010. — № 12. — С. 13–19.
15. Физическая химия силикатов: Учеб. для студентов вузов / А. А. Пашенко, А. А. Мясников, Е. А. Мясникова и др.; под ред. А. А. Пашенко. — М.: Высш. шк., 1986. — 368 с.

Поступила в редакцию 09.07.2012