

УДК 621.791.75.01

Сокольский В. Е., Роик О. С., Давиденко А. О., Самсонников А. В., Казимиров В. П., Галинич В. И., Гончаров І. О., Міщенко Д. Д., Токарев В. С.

### РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО ФЛЮСА ДЛЯ НАПЛАВКИ НА ОСНОВЕ СОЛЕОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-SiO_2-CaF_2$

Большая энергоемкость плавящихся флюсов для сварки и наплавки металла, которые производятся в Украине в больших количествах, вызывает необходимость применять альтернативные методы их получения [1]. Гораздо меньшей энергоемкостью обладают керамические флюсы, которые изготавливают смешиванием в грануляторе компонентов шихты с вяжущим веществом (обычно жидкое стекло) с последующим отжигом при низких температурах (500–700 °С) [2]. Плавящийся флюс, после длительной изотермической выдержки в расплавленном состоянии, закаляется от температур 1500–1750 °С, что выше температуры его плавления на 300–600 °С. Он имеет строение близкое к структуре расплава. В отличие от плавящегося флюса в керамическом флюсе, в основном, сохраняется кристаллическая структура исходных шихтовых материалов. Быстропротекающий сварочный процесс под керамическими флюсами, при наличии различных температурных зон в сварочной ванне, не может полностью обеспечить формирование более предпочтительных структур жидкостного типа [3], а описание процессов структурообразования в них практически отсутствуют в научной литературе.

Целью данной работы является комплексное структурное исследование керамических флюсов.

Расчетное соотношение основных компонентов  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $CaF_2$  показано в верхней строке табл. 1. В грануляторе к измельченной механической смеси основных компонентов добавлено жидкое стекло. После просеивания гранул через сита происходит их сушка при 600 °С. Химический состав полученного флюса определен с помощью рентгенофлуоресцентного анализа и представлен в нижней строке табл. 1.

Порошкообразный образец флюса на графитовой подложке подвергался электронооптическому исследованию на растровом электронном микроскопе JSM-7700F с приставкой для рентгеноспектрального химического микроанализа. После полного плавления при 1500 °С массивный образец извлекался из тигля и исследовался отдельно со стороны дна и поверхности. Для предотвращения влияния зарядки электронным пучком, в общем слабопроводящем флюсе, на поверхность образца напылялся слой чистой платины толщиной 3 нм.

Таблица 1

Состав флюса для наплавки

	Состав флюса, масс. %						
	MgO	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$CaF_2$	$Na_2O$	$K_2O$	$Fe_2O_3$
Расчет	10,0	25,0	40,0	25,0			
Факт	8,9	22,6	42,0	21,9	1,4	0,8	1,4

Результаты электронномикроскопического исследования керамического флюса, перетертого в порошок, свидетельствуют, что частицы исходных компонентов  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $CaF_2$  практически не претерпевают изменений в результате грануляции и последующего отжига при 600 °С. (табл. 2). Повышенное содержание оксида натрия в частицах, где преобладает кремнезем, глинозем и оксид магния по сравнению со средним содержанием оксида натрия в образце связано с тем, что эффективный отражающий слой для электронов находится довольно близко к поверхности частиц, которые насыщены продуктами спекания на

основе силиката натрия. Насыщение продуктов спекания жидкого стекла другими компонентами зависит от размеров частиц и их пористости адгезии и т. д. Повышенное содержание фтора во всех образцах относительно содержания кальция можно объяснить тем, что флюорит более мягкий и пористый, относительно остальных компонентов системы, а жидкое стекло хорошо смачивает поверхность флюорита и проникает глубоко в его поры. Поэтому при перетирке образца перед исследованием продукты спекания жидкого стекла насыщены фтором.

Таблица 2

## Микроизображение и рентгеноспектральный анализ компонентов флюса

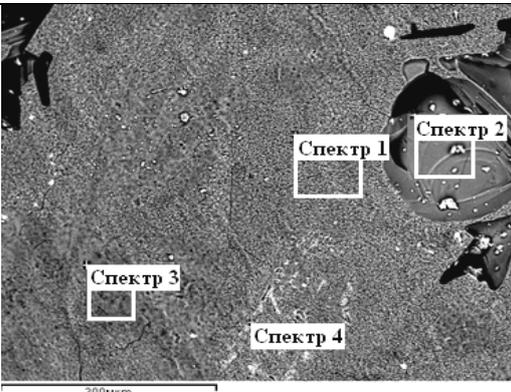
SiO <sub>2</sub>		CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Элемент	ат, %	ат, %	ат, %	ат, %
O	50,6	6,0	45,8	43,3
F	15,0	72,4	12,2	18,7
Na	4,9	0,6	2,8	2,7
Mg	5,5		2,8	29,7
Al	7,1	0,3	24,7	0,5
Si	11,7	0,5	6,7	3,3
K	1,9	–	0,8	0,4
Ca	3,2	20,3	4,3	1,2
Fe	0,1	–		0,2

В табл. 3 показаны микрофотографии и данные микроанализа дна и поверхности образца после переплавки в молибденовом тигле. Микрофотографии поверхности и дна тигля существенно различаются. Со стороны дна образовавшиеся кристаллические фазы более мелкодисперсны, наблюдаются раковины, в которых скапливались газовые пузыри, четко просматриваются трещины (это является одним из признаков хорошей отделимости шлаковой корки от дна тигля). Образец не является гомогенным. На поверхности заметно меньше фтора (0,99–3,50 ат. %), в то же время со стороны дна тигля (если не учитывать уменьшенного количества фтора в раковинах – отражение 1, спектр 2) содержание фтора может быть более 7 ат. %. Наблюдаются также светлые вкрапления типа спектра 3 в отражении 2, где значительные концентрации фтора, хотя визуально площадь этих частиц незначительная. Рентгенографический анализ (CuK $\alpha$ -излучение) свидетельствует, что основные фазы, как со стороны подложки, так и со стороны дна – триклинный ( $a = 8,192$ ,  $b = 12,869$ ,  $c = 14,180$ ,  $\alpha = 93,18$ ,  $\beta = 115,63$ ,  $\gamma = 91,08$ ) и моноклинный ( $a = 8,235$ ,  $b = 8,63$ ,  $c = 4,833$ ,  $\alpha = 90,00$ ,  $\beta = 89,37$ ,  $\gamma = 90,00$ ) анортит или известковый полевошпат – Ca(Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Со стороны подложки их соотношение приблизительно 1 : 1, а со стороны дна – 9 : 1. Параметры решетки со стороны дна  $\sim 0,02$  Å больше, а углы отличаются на  $0,1^\circ$ . Для интерпретации всех данных рентгенографического анализа использовались структурные программы «Powdercell», «Mtrcury», базы данных «Match» и «Retrive», которые свободно распространяются через сеть Интернет. С большой долей вероятности можно констатировать присутствие в образце в небольших количествах MgF<sub>2</sub> и CaF<sub>2</sub>.

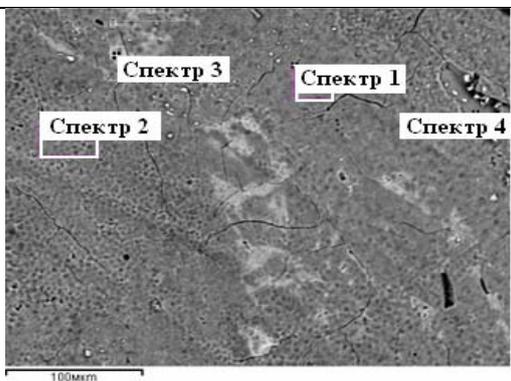
Таблиця 3

Микроизображение и рентгеноспектральный анализ переплавленного флюса

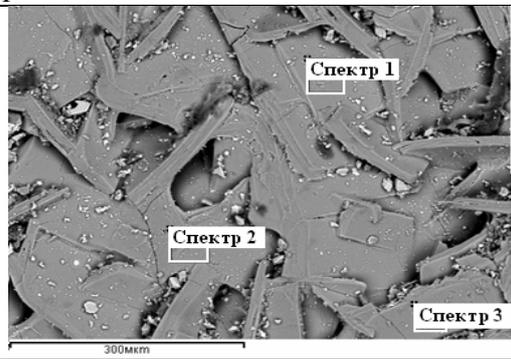
Дно, отражение 1				
Спектр	1	2	3	4
Элем,	ат, %	ат, %	ат, %	ат, %
O	58,9	67,6	56,3	54,0
F	8,0	3,4	10,3	10,9
Na	0,2	0,3	0,4	0,0
Mg	9,5	0,3	12,7	8,3
Al	6,7	12,0	5,8	2,3
Si	11,0	11,1	10,1	11,4
Ca	5,7	5,8	4,4	13,1
Ti			< 0,1	

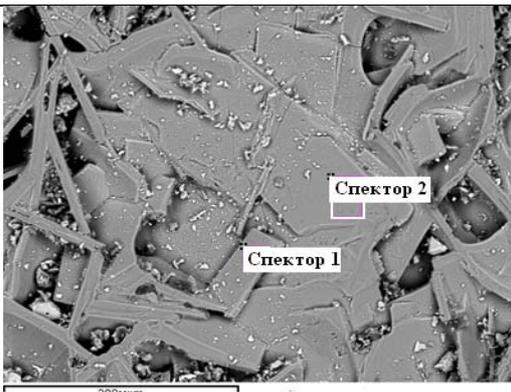
Дно, отражение 2				
Спектр	1	2	3	4
Элем,	ат, %	ат, %	ат, %	ат, %
O	59,7	60,92	51,55	63,29
F	7,7	6,48	15,63	3,17
Na	0,1	0,14	0,00	0,02
Mg	6,8	5,69	4,89	0,49
Al	8,8	9,48	1,22	13,25
Si	11,1	11,47	10,08	12,74
Ca	5,7	5,81	16,64	7,04

Поверхность, отражение 1			
Спектр	1	2	3
Элем,	ат, %	ат, %	ат, %
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		
Спектр	1	2
Элем,	ат, %	ат, %
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



Приблизительное соотношение компонентов  $\text{Ca} : \text{Al} : \text{Si} = 1 : 2 : 2$ , как в анортите подтверждается рентгеноспектральным анализом (табл. 3). Содержание натрия в этих пробах значительно меньше, чем в образцах до переплавки. Это означает, щелочной оксид равномерно распределился по объему после плавления, а не концентрируется на поверхности частиц как в свежеприготовленном флюсе.

Чтобы определить процессы, которые происходят со сварочным флюсом, был применен высокотемпературный рентгенофазовый анализ. Перетертый в порошок керамический флюс помещался в Мо-тигель, располагался на рабочем столе высокотемпературной вакуумной камеры дифрактометра для исследования расплавов [3]. Съемка проведена на  $\text{MoK}\alpha$  излучении, при температурах 600, 800, 1000, 1200, 1350 и 1450 °С. Монохроматизация осуществлялась парой сбалансированных дифференциальных фильтров, в высокотемпературной вакуумной камере в атмосфере высокочистого гелия. Как показал анализ, структурные изменения в образце происходят во всем температурном интервале. До 1200 °С эти изменения происходят в твердой фазе. Вероятно, при низких температурах отжига образуются сложные соединения на основе продуктов разложения жидкого стекла и пограничного слоя с ним слоя из компонентов флюса (например,  $\text{AlCa}_2\text{Mg}_5\text{NaSi}_7\text{O}_{22}\text{F}_2$ ). В сложных соединениях такого типа анионы фтора выбирают своими ближайшими соседями катионы магния, а кальций окружается кислородом, поэтому при их разложении может образовываться  $\text{MgF}_2$  и  $\text{CaO}$ . При 1200 °С образец частично плавится, частично остается и кристаллическая фаза. В интервале температур комн. – 1000, при 1200 °С  $\text{MgF}_2$  присутствует совместно с анортитом (рис. 1), а при 1350 °С эта фаза сосуществует только с жидкой фазой.

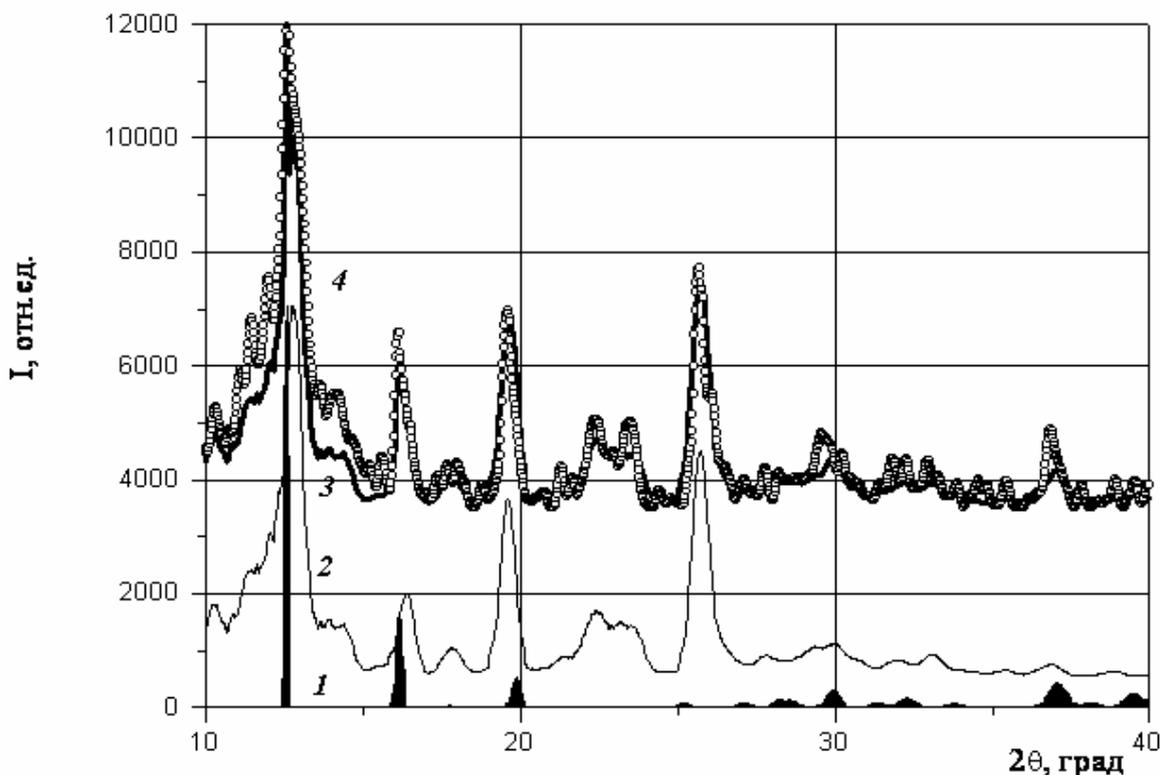


Рис. 1. Рентгенограммы  $\text{MgF}_2$  (1) и  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$  с уширенной полушириной пиков после усовершенствования дифракционного профиля (2) по PCW, суммарная кривая 1 + 2 (3) и экспериментальная при 1200 °С (4)

На рис. 1 видно про трудности интерпретации  $\text{MgF}_2$ , отражения которого перекрываются отражениями анортита.

При взаимодействии жидкой и твердой фаз значительно увеличивается поверхность взаимодействия в (104–107), интенсивность массопередачи за счет диффузии увеличивается на несколько порядков [4].

Полностью формируется жидкая фаза при 1450 °С. На рис. 2, а показана кривая интенсивности расплавленного образца (КИ) при 1450 °С, на рис. 2, б – структурный фактор (СФ), который рассчитан из КИ расплава, а на рис. 3, в кривая радиального распределения атомов (КРРА). Как видно из рис. 3, б первый максимум СФ несколько меньше единицы. Такие СФ довольно редко, но встречаются для сложных оксидных расплавов.

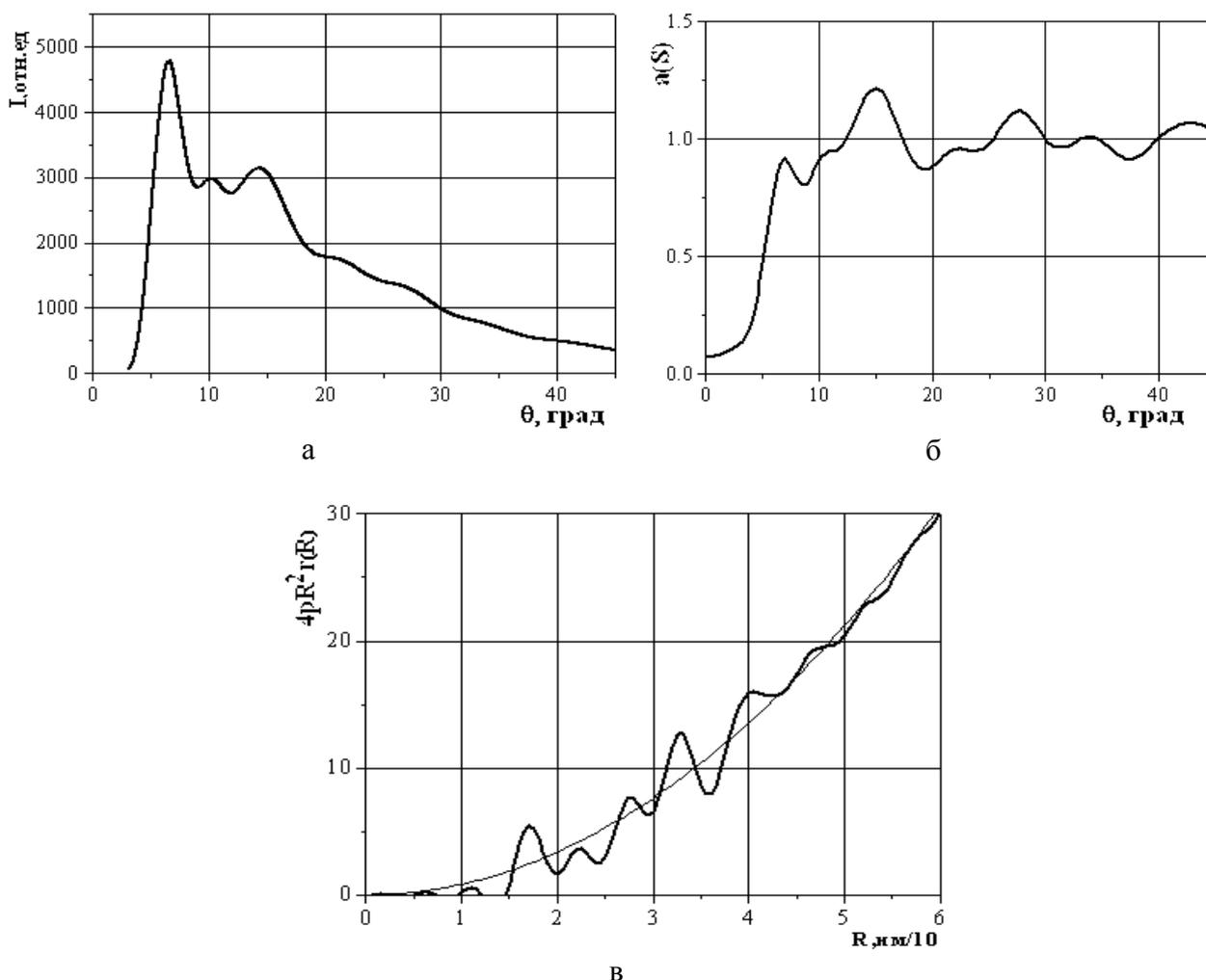


Рис. 2. Кривая интенсивности рассеянных рентгеновских лучей от расплавленного образца для (а), структурный фактор (б) и кривая радиального распределения атомов (в)

Нами проведен расчет основности флюса по данным рентгенографического анализа [3]. Расчет основности проведен со стороны поверхности, поскольку дифракция рентгеновских лучей может быть осуществлена только со стороны свободной поверхности шлакового расплава. В таком расчете суммарный вклад координации каждого оксида описывает профиль КРРА в области двух первых структурных максимумов (рис. 2, в). При таком химическом составе основную функцию выполняют оксиды магния, натрия, кальция (возможно, образуется при распаде сложных соединений на основе продуктов распада жидкого стекла) и частично из оксида алюминия, который может выполнять как кислотную, так и основную функцию. По нашим расчетам основную роль выполняет 0,86 % кальция в пересчете на оксид (очевидно, такая доля образовавшегося оксида кальция), 0,56 % оксида алюминия

и 100 % оксида магния. Кислая доля в расчете основности состоит из 100 % диоксида кремния и 44 % оксида алюминия. По нашим данным только 14 % катионов кальция формируют фторид кальция. Если фторид кальция принять за нейтральный компонент, основность  $B$  флюса можно рассчитать:

$$B = \frac{0,86CaO + Na_2O + 0,56Al_2O_3 + MgO + 0,5Fe_2O_3}{SiO_2 + 0,44Al_2O_3 + 0,5Fe_2O_3} = 0,44, \quad (1)$$

где CaO, MgO и т. д. мол. % соответствующего компонента. В числителе формулы (1) находятся основные компоненты, а в знаменателе кислоты. Следует обратить внимание, что расчет основности проведен со стороны поверхности расплавленного образца, а как показали дальнейшие электронно-микроскопические исследования химический состав поверхности и дна тигля не соответствуют друг другу. Так со стороны поверхности (табл. 3) значительно меньше фтора, чем со стороны дна тигля, что свидетельствует, что со стороны дна меньше оксидная и больше фторидная составляющая. Это сделает расплавленный флюс в месте контакта с металлом еще более кислым.

### ВЫВОДЫ

Проведенное исследование свидетельствует о сложном характере взаимодействия в керамическом 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. Возможно образование сложных соединений типа  $AlCa_2Mg_5NaSi_7O_{22}F_2$ .

В области температур ~ 1200 °С начинается формирование жидкой фазы за счет плавления спека жидкого стекла с основными компонентами и сложных неустойчивых соединений. При этом формируется анортит ( $CaAl_2Si_2O_8$ ). Еще одним продуктом распада сложных соединений может быть образование  $MgF_2$  за счет того, что в них фтор находится в ближайшем окружении Mg. 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. Рассчитана основность расплавленного керамического флюса из рентгенографических данных по разработанной нами методике. Его основность со стороны поверхности равна 0,44 и, вероятно, несколько меньше со стороны дна, т. е. флюс является кислым.

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

### ЛИТЕРАТУРА

1. Подгаецкий В. В. Сварочные шлаки / В. В. Подгаецкий, В. Г. Кузьменко. – К. : Наукова думка, 1988. – 252 с.
2. Подгаецкий В. В. Сварочные флюсы / В. В. Подгаецкий, И. И. Люборец. – К. : Наукова думка, 1978. – 232 с.
3. Структурные особенности расплавов оксидных систем / А. П. Шпак, В. Э. Сокольский, В. П. Казимиров и др. – К. : Академперіодика, 2003. – 138 с.
4. Пащенко А. А. Физическая химия силикатов : учеб. для студентов вузов / А. А. Пащенко, А. А. Мясников, Е. А. Мясникова. – М. : Высш. шк., 1986. – 368 с.