

УДК 621.791:624

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ УДАЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ СВАРКЕ ПОД ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ ФЛЮСАМИ\*

**Крюков Р.Е.**, аспирант кафедры материаловедения, литейного  
и сварочного производства (rek\_nzrmk@mail.ru)

**Бендре Ю.В.**, к.х.н., доцент кафедры общей и аналитической химии (bendre@list.ru)

**Галевский Г.В.**, д.т.н., профессор, директор института металлургии  
и материаловедения (pimm@sibsiu.ru)

**Козырев Н.А.**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения, литейного  
и сварочного производства (kozyrev\_na@mtsp.sibsiu.ru)

**Горюшкин В.Ф.**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой общей  
и аналитической химии (koax@sibsiu.ru)

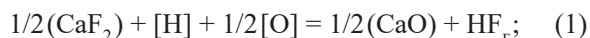
Сибирский государственный индустриальный университет  
(654007, Россия, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

**Аннотация.** Проведена термодинамическая оценка вероятности протекания процессов удаления водорода из металла сварного шва при сварке под фторсодержащим флюсом в стандартных состояниях в интервале температур 1700 – 2200 К. В качестве стандартных состояний для веществ-реагентов были выбраны  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2$ . В результате расчетов стандартной энергии Гиббса и констант равновесия реакций определено, что из реакций прямого взаимодействия фторагентов шлака с водородом и кислородом металла наиболее вероятной является реакция взаимодействия с криолитом. Более сложным взаимодействием с участием в реакции, кроме фторагентов, кремнезема шлака и возможным образованием промежуточного продукта  $\text{SiF}_4$  и более вероятным является процесс взаимодействия с флюоритом. Расчеты показали целесообразность использования соединения  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  наряду с флюоритом для удаления водорода при сварке под флюсом. Проведенные расчеты легли в основу разработки составов новых флюс-добавок, защищенных патентами РФ.

**Ключевые слова:** сварка, флюс, шлак, водород, неметаллические включения, углерод, фтор.

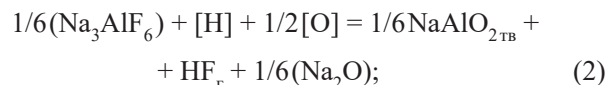
**DOI:** 10.17073/0368-0797-2016-2-99-104

Процесс удаления водорода из металла сварного шва при использовании сварки под флюсом осуществляется введением во флюс фторсодержащих добавок (обычно флюорита или криолита), которые позволяют в результате связывания водорода со фтором проводить удаление водорода в виде соединения  $\text{HF}$  [1 – 9]. При разработке технологии сварки под флюсом с использованием углеродфторсодержащей добавки [10] на основе отходов алюминиевого производства одним из изучаемых вопросов был химический механизм удаления водорода из металла сварного шва, находящегося в контакте с жидким шлаком. При этом учитывали также то, что наряду с водородом металл содержит растворенный кислород. В качестве вероятных рассматривали реакции между компонентами шлака, металла и газовой фазы

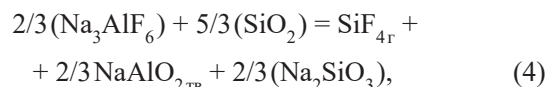


\* Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части Государственного задания Минобрнауки РФ № 11.1531.2014/к.

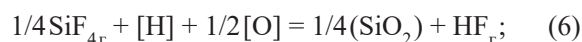
При испытании, исследовании, измерении было использовано оборудование Центра коллективного пользования «Материаловедение» СибГИУ.



а также превращения в шлаке с образованием газа  $\text{SiF}_4$ :



который способен быть промежуточным звеном с последующим связыванием водорода металла с образованием фтороводорода и низших фторидов кремния



В настоящей работе оценивали термодинамическую вероятность протекания реакций (1) – (8) в изучаемой системе жидкий металл шва – оксидный расплав – газ в стандартных состояниях. Результатом этих реакций является снижение содержания водорода в металле сварного шва.

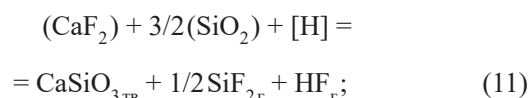
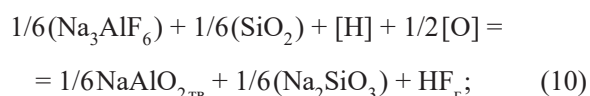
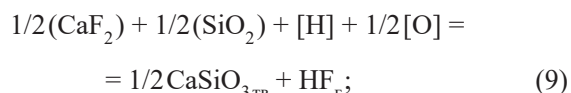
Необходимые для оценки вероятности протекания реакций термодинамические характеристики в стандартных условиях ( $\Delta_r H^\circ(T)$ ,  $\Delta_r S^\circ(T)$ ,  $\Delta_r G^\circ(T)$ ) рассчитывали известными методами [11] в интервале температуры сварочных процессов 1700 – 2200 К [12] по термодинамическим свойствам реагентов ( $[H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})]$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Delta_f H^\circ(298,15 \text{ К})$ ) [13, 14]. В качестве стандартных для веществ-реагентов в интервале температур 1700 – 2200 К были выбраны состояния  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ж,  $\text{SiO}_2$ ж,  $\text{SiF}_4$ г,  $\text{NaAlO}_2$ тв,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ж,  $\text{CaF}_2$ ж,  $\text{CaSiO}_3$ тв,  $\text{H}_2$ г (реакции (1), (2), (5) – (7)),  $\text{SiF}_2$ г,  $\text{HF}$ г,  $\text{O}_2$ г,  $\text{SiF}_4$ г,  $\text{H}_2$ г (реакция (8)) в соответствии с реальным агрегатным состоянием фаз в изучаемой системе.

Результаты расчетов приведены в табл. 1.

При прямом взаимодействии фторагентов шлака с водородом и кислородом металла наиболее термодинамически вероятной является реакция (2) (удаление водорода с участием криолита), затем реакция (1) (удаление водорода с участием флюорита). Реакции (3) и (4) в стандартных условиях маловероятны: стандартные энергии Гиббса имеют положительные значения, а константы равновесия по величине составляют десятые, сотые и даже тысячные доли единицы. Однако из

реакций (5) – (8) две (реакции (6) и (8)) отличаются отрицательными значениями  $\Delta_r G^\circ(T)$  и высокими значениями  $K(T)$ . Это означает, что из возможных путей связывания в зоне сварки  $\text{SiF}_4$  более вероятными являются процессы с одновременным участием водорода и кислорода (реакция (6)), а также взаимодействие только с водородом металла (стандартное состояние: атомарный водород), но с образованием низшего фторида кремния  $\text{SiF}_2$  (реакция (8)). Обоснованием возможности протекания реакций с промежуточным фторидом кремния  $\text{SiF}_4$  могут быть данные работы [12], в которых  $\text{SiF}_4$  обнаружен при химическом анализе газовой фазы.

Путем попарного алгебраического сложения реакций (3) и (4) с термодинамически вероятными реакциями из (6) – (8) получили еще четыре наиболее вероятных процесса (отрицательные значения  $\Delta_r G^\circ(T)$ ), каждый из которых приводит к уменьшению содержания водорода в металле сварного шва:

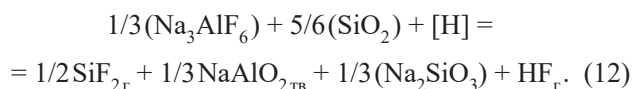


Т а б л и ц а 1

**Стандартные энергии Гиббса  $\Delta_r G^\circ(T)$  (числитель) и константы равновесия  $K(T)$  (знаменатель) реакций (1) – (8) в зависимости от температуры**

*Table 1. Standard Gibbs energy  $\Delta_r G^\circ(T)$  (numerator) and equilibrium constants  $K(T)$  (denominator) of reactions (1) – (8) in dependence on the temperature*

Реакция	$\Delta_r G^\circ(T)$ , кДж, и $K(T)$ при $T$ , К					
	1700	1800	1900	2000	2100	2200
1	$\frac{-16,22}{3,20}$	$\frac{-18,61}{3,50}$	$\frac{-20,93}{3,80}$	$\frac{-23,17}{4,00}$	$\frac{-25,36}{4,30}$	$\frac{-27,47}{4,50}$
2	$\frac{-32,32}{9,80}$	$\frac{-33,82}{9,60}$	$\frac{-35,20}{9,30}$	$\frac{-36,46}{9,00}$	$\frac{-37,62}{8,60}$	$\frac{-38,68}{8,30}$
3	$\frac{41,80}{0,05}$	$\frac{35,98}{0,09}$	$\frac{30,62}{0,14}$	$\frac{25,71}{0,21}$	$\frac{21,22}{0,30}$	$\frac{17,18}{0,39}$
4	$\frac{82,41}{0,003}$	$\frac{76,11}{0,006}$	$\frac{70,40}{0,012}$	$\frac{65,22}{0,020}$	$\frac{60,56}{0,031}$	$\frac{56,38}{0,046}$
5	$\frac{86,62}{0,002}$	$\frac{78,13}{0,005}$	$\frac{69,68}{0,012}$	$\frac{61,27}{0,025}$	$\frac{52,90}{0,048}$	$\frac{44,57}{0,087}$
6	$\frac{-90,16}{589,50}$	$\frac{-89,83}{404,50}$	$\frac{-89,51}{289,10}$	$\frac{-89,21}{213,80}$	$\frac{-88,91}{162,80}$	$\frac{-88,63}{127,20}$
7	$\frac{113,04}{0,0003}$	$\frac{104,93}{0,0009}$	$\frac{96,86}{0,0022}$	$\frac{88,82}{0,0048}$	$\frac{80,80}{0,0098}$	$\frac{72,82}{0,0187}$
8	$\frac{-38,07}{14,78}$	$\frac{-40,60}{15,08}$	$\frac{-43,08}{15,29}$	$\frac{-45,49}{15,42}$	$\frac{-47,84}{15,49}$	$\frac{-50,14}{15,51}$



Термодинамические характеристики реакций (9)–(12) приведены в табл. 2. В ряду (9) – (12) реакции расположены в порядке уменьшения термодинамической вероятности их протекания. Таким образом, как и в случае реакций (1) и (2), наиболее вероятными процессами удаления водорода из металла являются процессы с участием кислорода.

Согласно проведенному термодинамическому анализу можно принять, что использование соединения  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  для удаления водорода при сварке под флюсом все же более целесообразно в сравнении с флюоритом, так как его прямое взаимодействие с водородом и кислородом металла более вероятно в стандартных условиях. Более корректная оценка направления и глубины протекания реакций (1), (2), (9) – (12) может быть выполнена только при использовании уравнения изотермы Вант-Гоффа.

Исходя из рассмотренных предпосылок, разработана технология сварки под флюсом с использованием углеродфторсодержащей добавки. За основу углеродфторсодержащей добавки были взяты отходы металлургического производства в виде пыли со следующим химическим составом: 21,00 – 46,23 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 18 – 27 % F; 8 – 15 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,4 – 6,0 %  $\text{K}_2\text{O}$ ; 0,7 – 2,3 % CaO; 0,50 – 2,48 %  $\text{SiO}_2$ ; 2,10 – 3,27 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 12,5 – 30,2 %  $\text{C}_{\text{общ}}$ ; 0,07 – 0,90 % MnO; 0,06 – 0,90 % MgO; 0,09 – 0,19 % S; 0,10 – 0,18 % P (по массе).

Минералогический состав пыли электрофильтров определен на основе данных рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре ДРОН-2 в режиме: Fe- $\text{K}_\alpha$ -излучение, напряжение 26 кВ, ток 30 мА.

Исследования пыли электрофильтров показало, что материал состоит из двухмерноупорядоченного угле-

рода ( $d_{002} = 3,47 \text{ \AA}$ ,  $L_c = 45,8 \text{ \AA}$ ), рентгеноаморфного вещества, криолита, корунда, хиолита и различных примесей. Анализ дифрактограмм обожженного при 700 °С продукта свидетельствует об отсутствии отражений минерала графита (что связано с практически полным выгоранием в данном температурном интервале углеродистой массы), а также о значительном сглаживании кривой на дифрактограмме (что указывает на уменьшение содержания рентгеноаморфного вещества). Последнее обстоятельство можно объяснить тем, что рентгеноаморфное вещество состоит в основном из углерода и карбидов. На дифрактограммах образцов после озоления зафиксировано изменение интенсивности отражений минералов: криолита, корунда, флюорита, гематита и различных примесей.

Теоретически предложенная добавка должна позволять: проводить удаление водорода за счет фторсодержащих соединений металлов (типа  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{CaF}_2$ ); осуществлять интенсивный углеродный «кип» и отеснять атмосферные газы из области сварки за счет газов CO и  $\text{CO}_2$ , образующихся при взаимодействии углерода с кислородом; повышать устойчивость дуги за счет элементов, облегчающих ионизацию в столбе дуги (калия и натрия).

Технология изготовления добавки к флюсу заключается в смешении углеродфторсодержащего компонента с жидким стеклом, последующей сушке, охлаждении, дроблении и фракционировании. Затем добавку перемешивают с флюсом в специальном смесителе в определенном, строго заданном соотношении. Для исследования взяты флюсы марок АН-348А, АН-60, АН-67 как базовые варианты и их смеси с добавлением флюса-добавки.

Эксперименты проводили на образцах из стали 09Г2С толщиной 16 мм размером 200×500 мм. Сварку стыковых швов без разделки кромок проводили с двух сторон как при сварке полотнищ стенок резервуаров на

Т а б л и ц а 2

Стандартные энергии Гиббса  $\Delta_r G^\circ(T)$  (числитель) и константы равновесия  $K(T)$  (знаменатель) реакций (9) – (12) в зависимости от температуры

Table 2. Standard Gibbs energy  $\Delta_r G^\circ(T)$  (numerator) and equilibrium constants  $K(T)$  (denominator) of reactions (9) – (12) in dependence on the temperature

Реакция	$\Delta_r G^\circ(T)$ , кДж, и $K(T)$ при $T$ , К					
	1700К	1800К	1900К	2000К	2100К	2200К
9	$\frac{-79,71}{281,4}$	$\frac{-80,84}{221,8}$	$\frac{-81,86}{178,0}$	$\frac{-82,78}{145,2}$	$\frac{-83,61}{120,1}$	$\frac{-84,33}{100,5}$
10	$\frac{-69,56}{137,2}$	$\frac{-70,80}{113,4}$	$\frac{-71,91}{94,9}$	$\frac{-72,90}{80,2}$	$\frac{-73,77}{68,4}$	$\frac{-74,53}{58,8}$
11	$\frac{-17,17}{3,4}$	$\frac{-22,62}{4,5}$	$\frac{-27,77}{5,8}$	$\frac{-32,63}{7,1}$	$\frac{-37,23}{8,4}$	$\frac{-41,55}{9,7}$
12	$\frac{3,13}{0,8}$	$\frac{-2,55}{1,2}$	$\frac{-7,88}{1,6}$	$\frac{-12,88}{2,2}$	$\frac{-17,56}{2,7}$	$\frac{-21,95}{3,3}$

стенде для рулонирования. В качестве присадочного металла использовали проволоку Св-08ГА diam. 5 мм.

Сварку образцов под флюсами проводили при одинаковых режимах. Из сваренных пластин вырезали образцы и выполняли следующие исследования: рентгеноспектральный анализ состава металла швов; металлографические исследования металла сварных швов; определение содержания общего кислорода в металле швов; определение механических свойств, твердости, ударной вязкости металла швов при температурах 20 и -40 °С. Определение химического состава металла сварных швов на содержание углерода, серы и фосфора проводили химическими методами по ГОСТ 12344 – 2003, ГОСТ 12345 – 2001, ГОСТ 12347 – 77 соответственно. Содержание легирующих элементов в металле шва, оксидов кальция, кремния, магния, алюминия, марганца, железа, калия, натрия и фтористых соединений во флюсах с добавками и в полученных после сварки шлаках определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800 фирмы SHIMADZU.

Опыты показали, что при использовании углеродфторсодержащей добавки в количестве до 6 % обеспечивается концентрация углерода в металле шва, соответствующая концентрации углерода в исходном металле (рис. 1), при этом снижается концентрация водорода (рис. 2).

Металлографические исследования полированных микрошлифов сварных соединений проводили с помощью оптического микроскопа OLYMPUS GX-51 в светлом поле при увеличениях 100 и 500. Микроструктуру металла выявляли травлением в 4 %-ом растворе HNO<sub>3</sub> в этиловом спирте. Структура основного металла всех проб состоит из зерен феррита и пластинчатого перлита (4 – 5 мкм). В переходной зоне от основного металла к наплавленному наблюдается мелкозернистая (1 – 2 мкм) структура, образовавшаяся в резуль-

тате рекристаллизации при нагреве в процессе сварки. В микроструктуре сварного шва присутствуют ферритные зерна, вытянутые в направлении отвода теплоты вследствие нагрева и ускоренного охлаждения. Заметного отличия структуры швов, выполненных под разными флюсами, не обнаружено. В образцах, сваренных под флюсами с углеродфторсодержащими добавками, пор и флокенов не наблюдалось.

Проведенные расчеты легли в основу обоснования состава разработанной флюс-добавки, защищенной патентом РФ [15].

**Выводы.** Проведена термодинамическая оценка вероятности протекания процессов удаления водорода из металла сварного шва при сварке под фторсодержащим флюсом в стандартных состояниях в интервале температур 1700 – 2200 К. При этом в качестве стандартных состояний для веществ-реагентов были выбраны Na<sub>3</sub>AlF<sub>6ж</sub>, SiO<sub>2ж</sub>, SiF<sub>4г</sub>, NaAlO<sub>2тв</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3ж</sub>, CaF<sub>2ж</sub>, CaSiO<sub>3тв</sub>, H<sub>2г</sub>, SiF<sub>2г</sub>, HF<sub>г</sub>, O<sub>2г</sub>, SiF<sub>г</sub>, H<sub>г</sub>. В результате расчетов стандартных энергий Гиббса и констант равновесия реакций определено, что из реакций прямого взаимодействия фторагентов шлака с водородом и кислородом металла наиболее вероятной является реакция взаимодействия с криолитом. В механизме более сложного взаимодействия с участием в реакции, кроме фторагентов, кремнезема шлака и возможным образованием промежуточного продукта SiF<sub>4г</sub> более вероятным является взаимодействие с флюоритом. Расчеты показали целесообразность использования соединения Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (наряду с флюоритом) для удаления водорода при сварке под флюсом. Расчеты и эксперименты показали возможность и перспективность использования углеродфторсодержащих добавок для сварочных флюсов с целью повышения механических свойств сварных металлоконструкций. При введении разработанной углеродфторсодержащей добавки в количестве

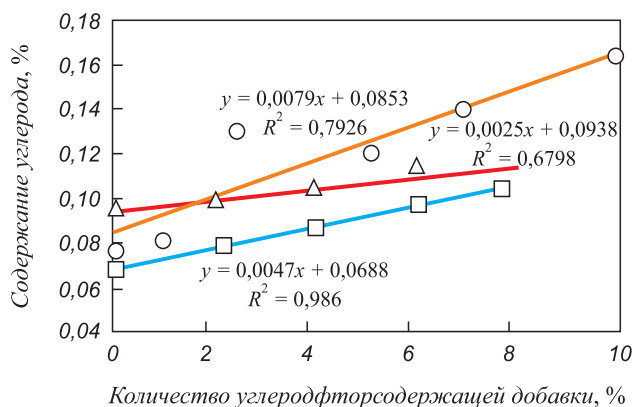


Рис. 1. Содержание углерода в металле сварного шва в зависимости от количества углеродфторсодержащей добавки:

○ – АН-348; □ – АН-60; △ – АН-67

Fig. 1. Carbon content in the metal of welded seam in dependence on the number of carbon-fluorine-containing additives:

○ – АН-348; □ – АН-60; △ – АН-67

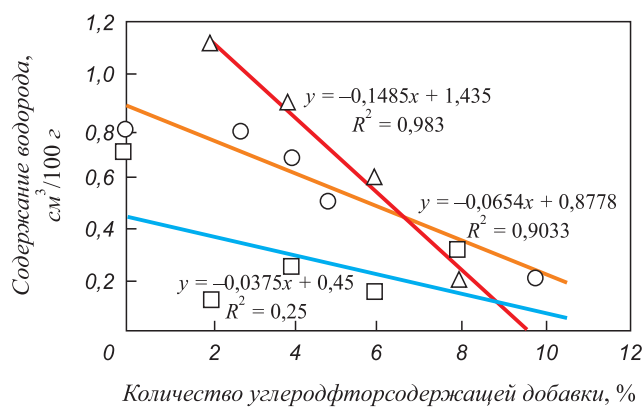


Рис. 2. Изменение содержания водорода в зависимости от количества углеродфторсодержащей добавки:

○ – АН-348; □ – АН-60; △ – АН-67

Fig. 2. Change of hydrogen content in dependence on the number of carbon-fluorine-containing additives:

○ – АН-348; □ – АН-60; △ – АН-67



до 6 % во флюсы АН-348А, АН-60 и АН-67 снижается концентрация водорода и газонасыщенность металла сварного шва, при этом обеспечивается концентрация углерода в металле шва, соответствующая концентрации углерода в исходном металле.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Теория сварочных процессов: учебн. изд. / А.В. Коновалов, А.С. Куркин, Э.Л. Макаров и др.; под ред. В.М. Неровного. – М.: изд. МГТУ им. Баумана, 2007. – 752 с.
2. Подгаецкий В.В., Рабкин Д.М. Флюсы для автоматической и полуавтоматической сварки. – Киев: Изд-во АН УССР, 1954. – 56 с.
3. Багрянский К.В., Добротина З.А., Хренов К.К. Теория сварочных процессов. – Киев: Вища школа, 1976. – 559 с.
4. Теория сварочных процессов: учеб. для вузов по спец. «Оборудование и технология свароч. пр-ва» / В.Н. Волченко, В.М. Ямпольский, В.А. Винокуров и др.; под ред. В.В. Фролова. – М.: Высшая школа, 1988. – 559 с.
5. Петров Г.Л., Тумарев А.С. Теория сварочных процессов (с основами физической химии): учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 1977. – 559 с.
6. Тарлинский В.Д., Рогова Е.М., Сбарская Н.П. Электроды, флюсы и проволоки для сварки трубопроводов. – Л.: Недра, 1975. – 96 с.
7. Патон Б.Е. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением. – М.: Машиностроение, 1974. – 768 с.
8. Головки В.В. Пути снижения содержания водорода в металле сварных соединений низколегированных сталей при сварке под флюсом // Автоматическая сварка. 2006. № 2. С. 37 – 40.
9. Теория сварочных процессов (с основами физической химии): учеб. пособие для вузов / В.Г. Радченко, В.П. Тимошенко, В.П. Петров, М.В. Радченко; под общ. ред. М.В. Радченко; Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова. – Барнаул: изд. АлтГТУ, 2006. – 215 с.
10. Козырев Н.А., Игушев В.Ф., Старовацкая С.Н. и др. Влияние углеродфторсодержащих добавок для сварочных флюсов на свойства сварных швов // Изв. вуз. Черная металлургия. 2012. № 6. С. 26 – 29.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. Т. 1. Кн. 1 / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича и др. – М.: Наука, 1978. С. 22.
12. Сварочные материалы для дуговой сварки: Справочное пособие в 2 т. Т. 1. Защитные газы и сварочные флюсы / Б.П. Конищев, С.А. Курланов, Н.Н. Потапов и др.; под общ. ред. Н.Н. Потапова. – М.: Машиностроение, 1989. С. 104.
13. John L. Haas, Jr., Gilpin R. Robinson, Jr., and Bruse S. Hemingway // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1981. Vol. 10. № 3. P. 575 – 669.
14. NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0 [Электронный ресурс]: data compiled and evaluated by M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Dawney, Jr., D.J. Frurip, R.A. Mc Donald, and A.N. Syvernd. – Режим доступа: <http://kinetics.nist.gov/janaf>.
15. Пат. 2484936 РФ. Керамический флюс-добавка / Н.А. Козырев, В.Ф. Игушев, Р.Е. Крюков, З.В. Голдун; ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный индустриальный университет. Заявл. 13.02.2012; опубл. 20.06.2013.

Поступила 2 июня 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 2, pp. 99–104.

## THERMODYNAMIC ASPECTS OF HYDROGEN REMOVAL DURING WELDING UNDER FLUORINE-CONTAINING FLUXES

R.E. Kryukov, Yu.V. Bendre, G.V. Galevskii, N.A. Kozyrev, V.F. Goryushkin

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

**Abstract.** The article gives the thermodynamic assessment of the probability of hydrogen removal processes from the welded metal during welding under fluoride flux in standard states at the temperature range 1700 – 2200 K.  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SiF}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{N}_2$  have been selected as the standard states for substances reagents. As the result of calculation of standard Gibbs energy and the equilibrium constants of the reactions, it has been determined that the reactions of direct interaction between fluorine agents of slag with hydrogen and oxygen in metal are the most probable reactions of the interaction with cryolite. In more complex mechanism of interaction involving in the reactions, except fluorite, silica slag and the possible formation of an intermediate product  $\text{SiF}_4$ , process of interaction with the fluorite is more probable. The calculations have shown the feasibility of using  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  compounds with fluorite for hydrogen removal in submerged-arc welding. The calculations have formed the basis for the development of new compositions of flux-additives, protected by patents of the Russian Federation.

**Keywords:** welding, flux, slag, hydrogen, non-metallic inclusions, carbon, fluorine.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2016-2-99-104

#### REFERENCES

1. Kononov A.V., Kurkin A.S., Makarov E.L., Neronnyi V.M., Yakushin B.F. *Teoriya svarochnykh protsessov: uchebn. izd.* [Theory of welding processes: instructional aid]. Neronnyi V.M. ed. Moscow: izd. MGTU im. Bauman, 2007. 752 p. (In Russ.).
2. Podgaetskii V.V., Rabkin D.M. *Flyusy dlya avtomaticheskoi i poluavtomaticheskoi svarki* [Fluxes for automatic and semi-automatic welding]. Kiev: Izd-vo AN USSR, 1954. 56 p. (In Russ.).
3. Bagryanskii K.V., Dobrotina Z.A., Khrenov K.K. *Teoriya svarochnykh protsessov* [Theory of welding processes]. Kiev: Vishcha shkola, 1976. 559 p. (In Russ.).
4. Volchenko V.N., Yampol'skii V.M., Vinokurov V.A. etc. *Teoriya svarochnykh protsessov: ucheb. dlya vuzov po spets. «Oborudovanie i tekhnologiya svaroch. pr-va»* [Theory of welding processes (with the basis of physical chemistry): textbook for higher educational institutions]. Frolov V.V. ed. Moscow: Vysshaya shkola, 1988. 559 p. (In Russ.).
5. Petrov G.L., Tumarev A.S. *Teoriya svarochnykh protsessov (s osnovami fizicheskoi khimii): uchebnik dlya vuzov* [Theory of welding processes (with the basis of physical chemistry): textbook for higher educational institutions]. Moscow: Vysshaya shkola, 1977. 559 p. (In Russ.).
6. Tarlinskii V.D., Rogova E.M., Sbarskaya N.P. *Elektrody, flyusy i provoloki dlya svarki truboprovodov* [Electrodes, fluxes and wire for pipeline welding]. Leningrad: Nedra, 1975. 96 p. (In Russ.). (In Russ.).
7. Paton B.E. *Tekhnologiya elektricheskoi svarki metallov i splavov plavleniem* [Technology of electrical welding of metals and alloys with melting]. Moscow: Mashinostroenie, 1974. 768 p. (In Russ.).
8. Golovko V.V. Ways of reducing hydrogen content in metal of welded joining of low-alloyed steels when welding under fluxes. *Avtomaticheskaya svarka*. 2006, no. 2, pp. 37–40. (In Russ.).
9. Radchenko V.G., Timoshenko V.P., Petrov V.P., Radchenko M.V. *Teoriya svarochnykh protsessov (s osnovami fizicheskoi khimii):*

- ucheb. posobie dlya vuzov* [Theory of welding processes (with the basis of physical chemistry): textbook for higher educational institutions]. Radchenko M.V. ed; Alt. gos. tekhn. un-t im. I.I. Polzunova. Barnaul: izd. AltGTU, 2006. 215 p. (In Russ.).
10. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Starovatskaya S.N., Kryukov R.E., Goldun Z.V. Influence of carbon-fluorine-containing additives for welding fluxes on the properties of welded seams. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2012, no. 6, pp. 26–29. (In Russ.).
  11. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv: Sprav. T. 1. Kn. 1* [Thermodynamic properties of individual substances: Reference book. Vol. 1. Book 1]. Glushko V.P., Gurvich L.V. etc. eds. Moscow: Nauka, 1978, p. 22. (In Russ.).
  12. Konishchev B.P., Kurlanov S.A., Potapov N.N. etc. *Svarochnye materialy dlya dugovoi svarki: Spravochnoe posobie v 2 t. T. 1. Zashchitnye gazy i svarochnye ftyusy* [Welded materials for arc welding: Reference book in 2 volumes. Vol. 1. Protective gases and welded fluxes]. Potapov N.N. ed. Moscow: Mashinostroenie, 1989, p. 104. (In Russ.).
  13. John L. Haas, Jr., Gilpin R. Robinson, Jr., and Bruse S. Hemingway. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1981, vol. 10, no. 3, pp. 575–669.
  14. *NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985*. Version 1.0: data compiled and evaluated by M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Dawney, Jr., D.J. Frurip, R.A. Mc Donald, and A.N. Syvernd. Available at URL: <http://kinetics.nist.gov/janaf>
  15. Kozyrev N.A., Igushev V.F., Kryukov R.E., Goldun Z.V. *Keramicheskii ftyus-dobavka* [Ceramic flux-additive]. Patent RF no. 2484936. *Byulleten' izobretenii*. no. 17, 2013. (In Russ.).
- Acknowledgements.** The work was performed in SibSIU in the frameworks of project part of the State task of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation no. 11.1531.2014/к. The authors have used the equipment of the Center of multiple access «Material Science» of SibSIU during the researches and tests.
- Information about the authors:**
- R.E. Kryukov**, Postgraduate of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (rek\_nzrmk@mail.ru)
- Yu.V. Bendre**, Cand. Sci. (Chem.), Assist. Professor of the Chair of General and Analytical Chemistry (bendre@list.ru)
- G.V. Galevskii**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Director of the Institute of Metallurgy and Materials (pimm@sibsiu.ru)
- N.A. Kozyrev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”, (kozyrev\_na@mtsp.sibsiu.ru)
- V.F. Goryushkin**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair of General and Analytical Chemistry (koax@sibsiu.ru)

Received June 2, 2015