

SCIENCE AND  
EDUCATION  
A NEW  
DIMENSION  
NATURAL  
AND  
TECHNICAL SCIENCE



---

**p-ISSN 2308-5258**

**e-ISSN 2308-1996**

Vol. 8. 2013

**SCIENCE AND EDUCATION A NEW DIMENSION**

**Natural and Technical Science**

[www.seanewdim.com](http://www.seanewdim.com)

**CONTENT**

MEDICINE.....	8
<i>Фурман О.В.</i> Цервикальная слизь как биомаркер фертильности .....	8
<i>Яцків О.М., Тарновська А.В.</i> Запліднююча здатність сперматозоїда з аномальною морфологією.....	13
BIOLOGY .....	18
<i>Pokhylenko A.P., Korolev A.V.</i> Importance of Julida (Diplopoda) trophical and biotopical characteristics for anthropogenic impact estimation of millipede habitat in forest ecosystems of Samarskyi Forest ..	18
<i>Корж А.П., Фролов Д.А.</i> Проблемы управления метапопуляцией охотничьего фазана ex-situ.....	21
ECOLOGY, ENVIRONMENT AND SOCIETY SAFETY .....	26
<i>Бигалиев А.Б., Жанбуришин Е.Т., Бигалиева Р., Рыскулова А.Р., Бильдеббаева Р.М., Рахманова Ж., Кожсахметова А.</i> Современное состояние социально-экономического развития Казахстана и научные основы экологической безопасности.....	26
<i>Кірієнко С.М.</i> Середовищетвірна діяльність ссавців як фактор впливу на виділення ґрунтом CO <sub>2</sub> .....	32
<i>Кур'янова С.О., Юрасов С.М.</i> Недоліки вітчизняних класифікацій якості водних об'єктів централізованого водопостачання .....	36
<i>Bernát N.</i> Szernye szennyező forrásainak felkutatása és bemutatása .....	41
<i>Казімір І.І., Солодкий В.Д., Беспалько Р.І.</i> Імплементация принципів сталого розвитку в умовах гірських екосистем Українських Карпат.....	44
CHEMISTRY .....	49
<i>Брем В.В.</i> насыщение расплавленных флюсов парами воды и водородом.....	49
<i>Дмитренко І.В.</i> Проницаемость водорода во фторидно-оксидных расплавах .....	55
PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCE .....	61
<i>Mitsa V., Borkach E, Lovas G., Holomb R., Rosola I., Rudyko G., Gule E., Fekeshgazi I.</i> The visible photoluminescence from aged and freshly fractured surfacees of chalcogenide glasses ...	61
<i>Демеш Ш.Ш., Боркач Е.І., Ковтуненко В.С.</i> Визначення параметрів аналітичних виразів потенціалів міжатомної взаємодії кристалів As <sub>n</sub> S <sub>m</sub> методом функціонала густини.....	65
<i>Сорокина М.М.</i> Критические $\tau$ -замкнутые $n$ -кратно $\omega$ -специальные формации конечных групп ....	71
<i>Shvachych G.G., Konovalenkov V.S., Tkach M.A.</i> Model-based parallel construction of a numerical-analytical scheme .....	76
TECHNICAL SCIENCE.....	79
<i>Чейлях А.П., Куцомеля Ю.Ю., Федун В.И., Рябикина М.А.</i> Структура и свойства стали 40Х после импульсно-плазменной обработки с использованием титанового электрода .....	79
<i>Ткаченко Ф.К., Рябикина М.А., Ткаченко Н.В.</i> Влияние параметров изотермической обработки на структурообразование и свойства стали Х70 .....	85
<i>Чейлях А.П., Караваева Н.Е.</i> Влияние термообработки на структуру, метастабильность аустенита и износостойкость цементованных сталей 12Х2Н4МА и 18Х2Н4МА.....	89

<i>Говорун А.Г., Сельский М.П., Куцкий П.В.</i> Определение потерь энергии КТС в условиях неустановившихся режимов движения .....	92
<i>Волков В.П., Комов П.Б., Комов А.Б., Комов Е.А., Комов А.П.</i> Анализ влияния факторов, обеспечивающих техническую исправность транспортных средств на безопасность автомобильного транспорта .....	98
<i>Виноградов С.А., Консуров Н.О., Грицына И.Н.</i> Высокоскоростные струи жидкости как механизм разрушения элементов строительных конструкций при проведении аварийно-спасательных работ .....	103
<i>Липовой В.А.</i> Решение задачи теплообмена при струйной очистке резервуаров от остатков нефтепродуктов .....	107
<i>Лагутин В.Л.</i> Некоторые особенности работы второй ступени рессорного подвешивания несамоходной тележки для транспортировки опасных грузов.....	109
<i>Ларін О.М.<sup>1</sup>, Чигрин В.В.<sup>1</sup>, Ларін О.О.<sup>2</sup></i> Діагностика технічного стану кріплень пожежного насосу по спектрам його вібрацій .....	112
<i>Savvitskyi A.</i> Determination of reinforced concrete bending structures strength by test load .....	117
<i>Гутаревич Ю.Ф., Грищук І.В., Добровольський О.С., Адров Д.С., Вербовський В.С., Краснокутська З.І.<sup>1</sup></i> Аналіз результатів дослідження паливної економічності і екологічних показників газового двигуна внутрішнього згорання, оснащеного системою передпускового прогріву, в процесі здійснення пуску і прогріву .....	121
<b>MODERN IT</b> .....	128
<i>Ненов А.Л.</i> Подходы к идентификации и классификации факторов, оказывающих влияние на надежность телекоммуникационной сети.....	128
<i>Польщиков К.А.</i> Обобщенные модели нейро-нечетких систем управления интенсивностью потоков данных в мобильной радиосети .....	133
<i>Маноха Л.Ю., Лиманская Н.В.</i> Управление работой оборудования хлебопекарного производства путем построения оптимального графика планово-профилактических ремонтов .....	137
<i>Грищенко И.В.</i> Повышение живучести инфокоммуникационных сетей путем использования интеллектуальных систем .....	140
<i>Швачич Г.Г., Холод Е.Г.</i> Объектно-ориентированная модель конструирования распределенных баз данных в условиях нечетких множеств .....	143
<i>Cherednichenko O., Yanholenko O.</i> Towards Web-Based Monitoring Framework for Performance Measurement in Higher Education.....	151
<i>Князева Н.А., Кальченко А.С.</i> Оценка качества услуг связи с позиций удовлетворенности потребителей.....	156

## CHEMISTRY

Брем В.В.<sup>1</sup>

## Насыщение расплавленных флюсов парами воды и водородом

<sup>1</sup> Брем Владимир Викторович, кандидат химических наук, доцент, декан химико-технологического факультета, Одесский национальный политехнический университет, г. Одесса, Украина

**Аннотация:** Для выбора оптимальных составов флюсов, используемых при переплаве сталей, проведена серия опытов по насыщению парами воды и водородом жидких промышленных флюсов, находящихся в состоянии химического равновесия с газовой смесью ( $H_2O + HF$ ). В итоге было сделано заключение о том, что выплавляемые в промышленных условиях флюсы электрошлакового переплава обладают значительной неоднородностью. Не устранялась, по-видимому, эта неоднородность и при переплаве малых по объему образцов в процессе их насыщения газами при температурах до  $1700^\circ C$  на разработанных экспериментальных установках. Последнее обстоятельство может быть связано либо с наличием расслаивания в подобных оксидно-фторидных жидких системах, либо с какими-то фазовыми превращениями при их охлаждении, делающими затвердевший флюс, даже в условиях его мгновенного стеклования, чрезвычайно неоднородным. Проведена серия опытов по насыщению ряда расплавленных флюсов парами воды в условиях контакта с равновесной газовой фазой ( $H_2O + HF$ ). Содержание водорода в пробах флюсов АНФ-1, АНФ-6, АНФ-29, АН-291 и «Бисра» найдено равным нескольким десяткам  $см^3/100г$  флюса. С большей или меньшей четкостью проявляется тенденция к снижению растворимости водорода при повышении температуры на первые  $50...100^\circ C$  от минимально возможной для жидкого состояния. Осуществлена теоретическая оценка температурной зависимости растворимости водорода в расплавленных флюсах, находящихся в контакте с равновесной газовой фазой ( $H_2O + HF$ ). Использовано расчетное уравнение для нахождения ионной доли  $H^+$  ( $x_1$ ), полученное нами ранее для фторидно-оксидных систем лишь в общем виде, основываясь на ионной теории растворов с произвольным числом катионов и анионов. После подстановки полученных в работе значений  $x_1$  и отыскания констант уравнения было установлено, что при повышении температуры на  $100^\circ C$  наибольшая убыль значений  $C_H$  должна иметь место для флюса АНФ-6, где она достигает 20%; наименьшие изменения  $C_H$  ( $5\div 7\%$ ) должны иметь место для флюса «Бисра» и предполагаются таковыми же для флюсов АН-291 и АНФ-29. Проведена серия опытов по насыщению ряда расплавленных флюсов в восстановительной атмосфере чистого водорода. Установлено, что значения  $C_H$  имеют здесь также порядок нескольких десятков  $см^3/100 г$  флюса и в известной степени коррелируются с данными, полученными при насыщении этих же расплавов парами воды.

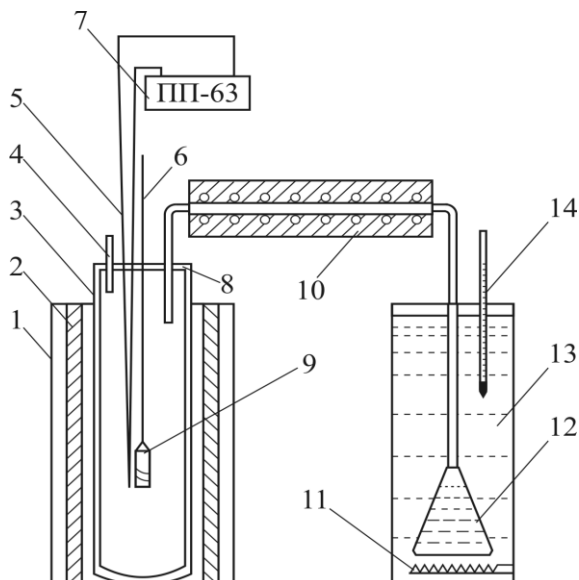
**Ключевые слова:** насыщение, вода, водород, флюс, расплав, газовая фаза.

Прочностные характеристики сталей существенно зависят от содержания в них растворенного водорода. Одним из наиболее существенных факторов на его содержание является насыщенность газами шлакового покрова, т.е. от состава газовой фазы над системой «шлак–металл». Поэтому поиски путей уменьшения склонности к образованию водородных трещин всегда сводились к выбору рационального режима водорода, в стадии сталеплавильного передела, прежде всего по отношению к шлаку. Изучение взаимодействия с газовой фазой фторидно-оксидных расплавов можно считать находящимся лишь в начальной стадии [1].

Первым этапом рассмотрения процессов межфазного распределения водорода в сложной гетерогенной системе газ–флюс–металл является исследование количественных зависимостей взаимодействия газовой фазы, содержащей пары воды, с фторидно-оксидным расплавом. С этой целью была проведена серия опытов по насыщению парами воды жидких промышленных флюсов, находящихся в состоянии химического равновесия с газовой смесью ( $H_2O + HF$ ).

Общая схема установки представлена на рис. 1. В печь (1) с трубчатым угольным нагревателем (2) помещался корундовый чехол (3) диаметром  $35...40$  мм и длиной  $350...400$  мм, обеспечивающий создание замкнутой реакционной зоны. При комнатной температуре в чехол вводился тигель (9) с флюсом, заключенный в корзину из вольфрамовой проволоки. Корзинка подвешивалась на вольфрамовой нити (6), выходящей за пределы замкнутого объема. Верхний конец чехла закрывался асбестовой крышкой и обмазывался смесью асбестовых волокон и огнеупорной глины, что обеспечивало полную герметичность реакционной зоны и возможность создания даже некоторого избыточного давления для устранения подсоса кислорода воздуха. Печь питалась переменным током от трансформатора мощностью  $40$  кВа, обеспечивающего плавную регулировку температуры. Для измерения рабочих температур в реакционной зоне использовалась вольфрам-вольфрамрениевая термопара (5) и потенциометр ПП-63 (7). Генератором водяных паров являлась колба с дистиллированной водой (12), помещавшаяся в термостат (13). Температура в термостате автоматически под-

держивалась нагревателем (11) и контролировалась с помощью термометра (14). На выходе из колбы-испарителя парциальное давление паров воды  $P_{H_2O}$  равнялось 1 атм. Дальнейшая транспортировка его в реакционную зону во избежание конденсации осуществлялась по подогреваемой печью (10) магистрالی.



**Рис. 1.** Установка по насыщению расплавов флюсов парами воды: 1 – печь; 2 – угольный нагреватель; 3 – корундовый чехол; 4 – выход газа; 5 – термопара; 6 – вольфрамовая нить; 7 – потенциометр; 8 – крышка; 9 – тигель; 10 – нагреватель пара; 11 – кипятыльник воды; 12 – колба; 13 – термостат; 14 – термометр

Необходимость использования корзинок для подвешивания тиглей была связана с тем, что при температурах опыта, достигавших 1700 °С, и точках контакта тигля с любыми другими материалами, которые пытались использовать в качестве подставок, происходило спекание и даже разъединение тигля. Материал тигля, в связи с очень высокой агрессивностью исследовавшихся флюсов, в каждом конкретном случае определялся путем проведения предварительных расплавлений. Использование тиглей из окиси алюминия во всех случаях оказалось невозможным. Применялись либо тигли из двуокиси циркония (высотой 40 мм и диаметром 18 мм), либо из окиси бериллия (высотой 42 мм и диаметром 14 мм). Температурные пределы, в которых оказалось возможным провести насыщение с использованием наиболее подходящего материала тигля, указаны в табл. 1. Нижние температурные границы, указанные в этой таблице, определялись на основании данных [2,3].

Пары воды начинали подаваться в рабочий объем с момента достижения в печи температуры 150 °С и в течении первых 5 минут осуществлялось промывание его не менее чем десятикратным объемом пара. Дальнейшее повыше-

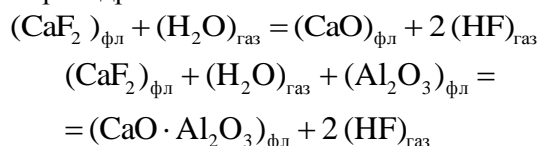
ние температуры до заданной в опыте осуществлялось с одновременной подачей пара, но с значительно меньшим расходом. После достижения необходимой температуры подача пара прекращалась, рабочий объем герметизировался.

**Таблица 1**

Условия проведения насыщения парами воды

Флюс	Материал тигля	Температурный интервал °С
АНФ-1	двуокись циркония	1550-1700
АНФ-6	двуокись циркония	1600-1700
АНФ-29	окись бериллия	1450-1600
АНФ-291	окись бериллия	1400-1450
«Бисра»	окись бериллия	1450-1650

Система выдерживалась до установления химического равновесия в соответствии с реакциями пиролиза:



Использование специального проотборника [1] из-за малых объемов расплава оказалось невозможным. Поэтому пробы флюса отбирались с применением плющильного стеклователя [1]. Полученные при этом пробы флюса представляли собой хрупкие пленки толщиной 0,3...0,1 мм. В соответствии с рекомендациями заказчика они анализировались методом несущего газа с применением специальной лигатуры [1].

Пробы флюсов, взятые после насыщения их расплавов парами воды, делились на две части. Анализ их проводился параллельно. В первом случае в качестве несущего газа использовался аргон, а во втором азот. После проведения серии плавок, по принятым методикам были выполнены анализы всех полученных проб. Для флюса АНФ-6, насыщавшегося при 1600 °С, ниже представлены данные в табл.2 для различного времени выдержки системы до достижения равновесия.

**Таблица 2**

Содержание водорода во флюсе АНФ-6 при 1600 °С и различных выдержках во времени

Время выдержки, мин.	Содержание водорода в параллельных анализах одной пробы, см <sup>3</sup> /100 г		
15	41,8	25,3	32,3
30	46,7	33,6	35,6
45	32,0	22,4	27,7
60	37,3	27,0	32,4

Данные табл.2 свидетельствуют о малом влиянии времени насыщения на значениях раствори-

мости водорода в жидком флюсе АНФ-6. Результаты насыщения парами воды различных флюсов приведены в табл. 3.

Для выявления верхнего возможного предела насыщения расплавленных флюсов парами воды для двух из них при 1600 °С были осуществлены 15 мин. выдержки при постоянном интенсивном пропускании паров через реакционную зону, обеспечивавшим наличие в газовой фазе 100 % H<sub>2</sub>O.

В этих случаях магистраль подачи пара сочленялась с дополнительной корундовой трубкой и струя его подводилась к поверхности расплава на расстояние 8÷10 мм. Если учесть, что подача пара, судя по убыли воды в испарителе, осуществлялась с расходом до 20 литров в минуту, то станет очевидным, что скорость истечения ее из трубки Ø 6 мм (внутренним) была достаточной для обеспечения интенсивного перемешивания расплава и максимально возможного его насыщения. В указанных условиях содержание водорода во флюсе АНФ-6 не превысило 60÷80 см<sup>3</sup>/100 г, а во флюсе «Бисра» 85 см<sup>3</sup>/100 г. Проведенные (для сравнения) выдержки этих же флюсов при 1600 °С в непроточной атмосфере аргона обнаружили содержание водорода в пробе флюса АНФ-6 около 20, а в пробе флюса «Бисра» около 10 см<sup>3</sup>/100 г.

При рассмотрении полученных данных обратил на себя внимание ряд следующих обстоятельств:

- а) наличие значительных разбросов в результатах параллельных анализов одной и той же пробы;
- б) близкие значения C<sub>H</sub> (а в ряде случаев и совпадение их) для параллельных проб, анализирующихся с различным несущим газом;
- в) отсутствие заметных температурных зависимостей величин C<sub>H</sub> для каждого флюса;
- г) одинаковый порядок величин C<sub>H</sub> для всех рассматривавшихся флюсов как в условиях контакта с равновесной газовой фазой (H<sub>2</sub>O + HF), так и в условиях 100 % паров H<sub>2</sub>O.

Сопоставление этих положений позволило сразу же снять с обсуждения ряд предложений, возникших при ознакомлении с данными табл. 3. По-видимому, разбросы значений C<sub>H</sub> для навесок одной и той же пробы не определяются выбранным методом насыщения.

Здесь следует отметить, что серия дополнительных сопоставлений и измерений, ставших своей целью уточнение методики взятия проб и проведения анализов, показала наличие разбросов не только в пробах, отобранных нами после насыщения, но и в пробах исходных промышленных флюсов, использовавшихся в данной работе. Для рассмотрения этих результатов потре-

бовалось уточнить составы равновесной газовой фазы, с которой контактируют флюсовые расплавы при различных температурах, и оценить влияние температуры на растворимость водорода в этих расплавах.

Таблица 3

Содержание водорода (C<sub>H</sub>, см<sup>3</sup>/100 г) в пробах флюсов насыщенных парами воды при различных температурах (параллельные анализы навесок одной и той же пробы)

Флюс	t, °С	Несущий газ азот	Несущий газ аргон
АНФ-1	1550	59,3; 63,3	24,5; 34,3
	1600	23,4; 19,9	11,1; 17,1
	1650	30,7; 25,0; 26,0	18,0
	1700	31,1; 28,7; 38,7	–
АНФ-6	1600	37,3; 27,0; 27,0	20,5; 19,4
	1650	24,0; 19,6; 22,5	14,8; 12,5; 14,2
	1700	69,3; 57,7; 59,9	27,1; 31,5; 26,2
АНФ-29	1450	45,5; 36,0; 49,7	73,1; 87,3; 56,2
	1500	34,8; 37,2; 40,4	38,2; 43,3; 30,0
	1550	19,7; 18,3	12,5; 13,3
	1600	56,6; 60,3	–
АН-291	1400	–	18,9; 31,0; 15,2
	1450	–	–
«Бисра» – БР-2	1450	27,6; 21,5	–
	1500	24,6; 19,4; 18,1	–
	1550	22,4; 18,0	–
	1600	25,4; 23,5	–

Для осмысления полученных результатов представилось целесообразным воспользоваться открывшейся возможностью провести ряд оценочных расчетов с использованием уравнения растворимости водорода во флюсах, полученного нами ранее [4]. Для системы CaF<sub>2</sub> – CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оно имеет вид:

$$\lg x_1 = \frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_0 + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_3 x_3}{2x_2 + 3x_3} \quad (1)$$

где x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> и x<sub>3</sub> соответственно, ионные доли катионов H<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Al<sup>3+</sup>; y<sub>1</sub> и y<sub>2</sub> – ионные доли анионов F<sup>-</sup> и O<sup>2-</sup>; a<sub>i</sub> – константы. По данным табл. 4 были найдены значения x<sub>i</sub> и y<sub>i</sub> (кроме x<sub>1</sub>) условных флюсов АНФ-1, АНФ-6, АНФ-291 и «Бисра», а из рис. 2 взяты значения P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> в равновесной газовой смеси над ними при 1600°С. Значения ионных долей H<sup>+</sup> (на основании данных табл. 3) были получены для содержаний водорода в перечисленных флюсах, принятых равными 18, 26, 22 и 20 см<sup>3</sup>/100 г соответственно. После постановки перечисленных значений полученная система четырех уравнений с четырьмя неизвестными была решена методом Гаусса: a<sub>0</sub>=+2,8841; a<sub>1</sub>=+5,7784; a<sub>2</sub>=+1,9478; a<sub>3</sub>=-12,8237.

Таблица 4

Значения активностей компонентов и химсоединения в расплавах условных флюсов при 1600°C

Флюс	X <sub>CaF<sub>2</sub></sub>	X <sub>CaO</sub>	X <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>	a <sub>CaF<sub>2</sub></sub>	a <sub>CaO</sub>	a <sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>	ахс
АНФ-1	0,94	0,06	–	0,94	0,170	–	–
АНФ-29	0,35	0,32	0,33	0,98	0,025	0,010	0,733
АН-291	0,09	0,45	0,46	0,47	0,032	0,022	0,910
«Бисра»	0,26	0,36	0,38	0,85	0,020	0,015	0,780
АНФ-6	0,50	0,06	0,44	0,45	0,0005	0,150	0,006

В каждом частном случае уравнение растворимости приняло вид для:

$$\text{АНФ-1 } \lg x_1 = \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} - 2,7581 \quad (2)$$

$$\text{АНФ-6 } \lg x_1 = \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} - 1,9653 \quad (3)$$

$$\text{АН-291 } \lg x_1 = \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} - 2,8264 \quad (4)$$

$$\text{«Бисра» } \lg x_1 = \frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} - 2,9174 \quad (5)$$

То, обстоятельство, что для заданного состава флюса растворимость водорода в нем (т.е. величина x<sub>1</sub>) однозначно определяется значениями P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> в равновесной газовой фазе над расплавом, которые, в свою очередь, определяются температурой, было очевидным исходя и из общей зависимости.

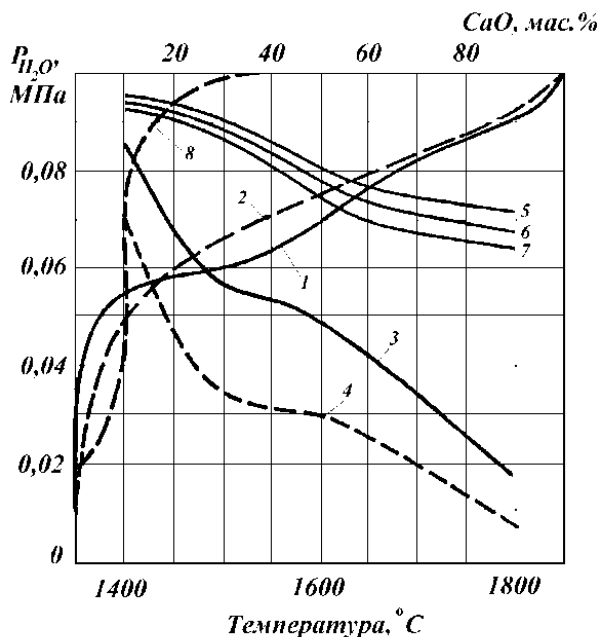


Рис. 2 – Изменение состава равновесной газовой фазы (HF + H<sub>2</sub>O) в зависимости от состава расплава системы CaF<sub>2</sub> – CaO при 1600 °C (1,2), в зависимости от температуры для флюсов АНФ-1 (3,4), АН-291 (5), АНФ-29 (6), БР-2 (7) и в зависимости от состава системы CaF<sub>2</sub> – CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> с отношениями Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub> = 1:2; и результаты расчетов равновесной газовой фазы по активностям и мольным долям

Однако, лишь после получения численных значений констант этого уравнения удалось оценить пределы изменения x<sub>1</sub> при различных температурах насыщения. С этой целью уравнения (2) - (5) были решены для всего гипотетического интервала значений P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> от 0,1 до 1,0 атм. Зависимости x<sub>1</sub>=f(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) для флюсов АН-291 и «Бисра», например, оказались столь же близкими, как и зависимости P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>=f(T) для них, представленные кривыми 5 и 7 на рис. 2.

При высоких P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> значения x<sub>1</sub> для флюса АНФ-6 на порядок величины больше, по сравнению с флюсами АН-291 и «Бисра». Однако, для области рассматриваемых температур, за счет очень низких равновесных P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> для флюса АНФ-6 значения x<sub>1</sub> во всех случаях очень близки.

Для больше наглядности сделан пересчет с зависимости x<sub>1</sub>=y(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) на зависимость C<sub>H</sub>=f(T). Эти величины представлены в табл. 5.

Таблица 5

Исходные данные и полученные из них основания растворимости водорода во флюсах (C<sub>H</sub>) при различных температурах

Флюс	t, °C	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , атм (из рис. 2)	x <sub>1</sub> ·10 <sup>4</sup> по уравнениям (2)...(5)	C <sub>H</sub> , см <sup>3</sup> /100г
АНФ-6	1600	0,019	14,93	26,00
	1700	0,011	12,00	20,85
«Бисра»	1500	0,887	11,40	21,40
	1600	0,759	10,66	20,00
	1700	0,690	10,10	18,92

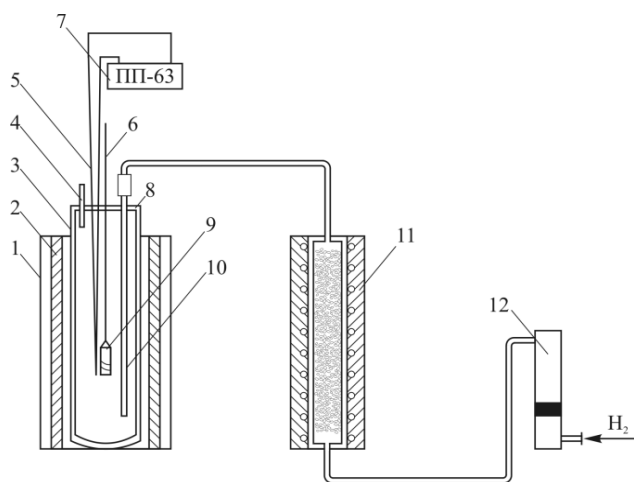
Согласно этим оценочным расчетам наиболее температурные растворимости водорода должны проявляться для флюса АНФ-6, где убыль C<sub>H</sub> при повышении температуры на 100°C составляет 20%. Для флюса «Бисра» она не превышает 5...7% и примерно такой же она должна быть для АНФ-291 и АНФ-29. Для флюса АНФ-1 можно ожидать промежуточных величин убыли C<sub>H</sub> с температурой по сравнению с указанными крайними значениями.

При рассмотрении результатов по насыщению флюсовых расплавок парами воды в условиях интенсивного химического взаимодействия между газовой и жидкой фазами за счет протекания пиролиза в различных опытах не



удалось достичь воспроизводимых равновесий. Причины: малые перегревы над температурами плавления, ограниченная устойчивость материала тигля, не полное расплавления системы, а также процесс перевода различных форм водорода в единую при анализе его содержания. Перечисленные неопределенности практически полностью устранялись при проведении насыщения расплавов в атмосфере чистого водорода. Водород, подаваемый на насыщения флюсов, предварительно очищался ферромарганцем при температуре 750...800°C.

Схема установки представлена на рис. 3. Подготовка ее к работе была аналогична таковой при насыщении флюсов парами воды.



**Рис. 3** – Установка по насыщению расплавов флюсов водородом: 1 – печь; 2 – угольный нагреватель; 3 – корундовый чехол; 4 – выход газа; 5 – термопара; 6 – вольфрамовая нить; 7 – потенциометр; 8 – крышка; 9 – тигель; 10 – трубка ввода газа; 11 – печь очистки водорода; 12 – ротаметр

Существенным отличием являлось то, что в восстановительной атмосфере стало возможным использование стеклографитовых тиглей, абсолютно стойких против воздействия расплавов при температурах вплоть до 1700°C. Использовались тигли высотой 55 мм и Ø 14 мм.

Подаваемый для насыщения флюсового расплава водород предварительно пропусклся через слой ферромарганцевой крошки при 700 °С. При оборке реакционной зоны и в начале разогрева печи в систему подавался чистый аргон для удаления следов кислорода. Затем осуществлялась промывка объема водорода при расходах 5 л/мин в течении 5...6 минут.

После этого устанавливался постоянный расход 0,5 л/мин на весь период разогрева печи и выдержки при постоянной температуре. На выходе из рабочего объема избыточный водород ожигался. Отбираемые пробы флюсов, как и в предыдущих случаях, застекловывались.

Как и в случае проб флюсов, насыщавшихся парами воды, анализ здесь проводился и с использованием в качестве несущего газа азота, и с использованием аргона. Результаты представлены в табл. 6. порядок величин  $C_H$  здесь оказался таким же, как и при насыщении парами воды – десятками  $см^3/100 г$ .

**Таблица 6**

Содержание водорода ( $C_H, см^3/100г$ ) в пробах флюсов, насыщенных водородом при различных температурах (результаты параллельных анализов навесок одной и той же пробы)

Флюс	t, °C	Несущий газ азот	Несущий газ аргон
АНФ-1	1550	38,9	13,6; 12,0; 12,5
	1600	27,5	24,2; 18,1; 17,1
	1650	16,1	20,8; 27,7
	1700	7,5	19,5; 49,3
АНФ-6	1550	27,6	50,1; 22,5
	1600	84,2	14,9; 35,3; 65,2
	1650	20,8; 28,7	43,2; 20,6
АНФ-29	1700		25,0; 21,4
	1450	56,8; 95,5	68,8
	1500	39,9	55,0
	1550	38,1; 66,4	4,2; 8,3; 5,2
	1600	18,5	12,6; 8,0

Результаты, полученные в данной серии опытов, как и в предыдущей, не позволили сделать однозначных количественно подтвержденных выводов ни по влиянию химического состава на этот процесс, ни по влиянию температуры. Это побудило нас провести дополнительное обсуждение и уточнение рекомендованной методики взятия проб и проведения анализа.

При взятии пробы из расплавов необходимо, во-первых, избежать потери растворенного водорода за счет выделения его из охлаждающегося и твердеющего флюса, во-вторых, не допустить в дальнейшем увеличения его количества за счет поглощения влаги из окружающей среды при хранении и подготовке этой пробы к анализу. Наиболее надежным способом фиксации водорода следует считать [1] стеклование пробы за счет обеспечения резкого охлаждения ее с величиной температурного градиента  $10^3 ÷ 10^6$  град/сек.

Если основываться на данных по сравнительной гидратируемости образцов промышленных гранулированных флюсов и предварительно переплавленных, а затем застеклованных образцов, то можно полагать, что застеклованная проба должна наилучшим образом противостоять и поглощению влаги. С учетом изложенного нами и была принята методика взятия проб с применением плющильного стеклования.

При этом тигель извлекался из печи, расплав выливался на плиту стеклователя и расплющи-

вался до толщины порядка 0,5 м. Вся операция взятия пробы занимала не более 1,0÷1,5 сек.

Было предпринято выявление наличия радиального градиента диффузия в застеклованной пробе по направлению от центра полученного диска к его краям. Таким образом, мы попытались выяснить, не является ли разброс результатов следствием взятия навесок от разных частей застеклованного диска. Была взята проба флюса АНФ-29, насыщенного при 1600°C в атмосфере 100% паров воды. В двух навесках, взятых с краев диска, водорода оказалось 81,6, 71,1 и 17,3 см<sup>3</sup>/100 г. Еще три пробы, взятые на периферии диска, были измельчены до крупинок и усреднены. Анализ показал в них 62,6, 45,7 и 32,0 см<sup>3</sup>/100 г. Поскольку разброс значений от средней величины для второй серии проб оказался достигающим почти 70%, предложение о влиянии радиального градиента диффузии на разброс результатов анализа пришлось считать не подтвердившимся.

Затем были проведены анализы проб взятых в одном и том же опыте, но одни из них застекловывались, а другие кристаллизировались в процессе самопроизвольного охлаждения на воздухе. Варьировались температуры дегазации при проведении анализа. Сопоставлялись анализы навесок одной и той же пробы, либо проведенные тотчас после проведения плавки, либо через различные промежутки времени. Во всех этих сериях имели место анализы, полностью выпадающие из ряда величин, которые можно было бы считать приемлемыми к усреднению.

В итоге возникло заключение о том, что выплавляемые в промышленных условиях флюсы ЭШВ обладают значительной неоднородностью. Не устранялась, по-видимому, эта неоднородность и при переплавлении малых по объему образцов в процессе их насыщения газами при температурах до 1700°C.

Последнее обстоятельство может быть связано либо с наличием расслаивания в подобных

оксидно-фторидных жидких системах, либо с каким-то фазовыми превращениями при их охлаждении, делающими затвердевший флюс, даже в условиях его мгновенного стеклования, чрезвычайно неоднородным.

Проведена серия опытов по насыщению ряда расплавленных флюсов парами воды в условиях контакта с равновесной газовой фазой (H<sub>2</sub>O + HF). Содержание водорода в пробах флюсов АНФ-1, АНФ-6, АНФ-29, АНФ-291 и «Бисра» найдено равным нескольким десяткам см<sup>3</sup>/100г флюса. С большей или меньшей четкостью проявляется тенденция к снижению растворимости водорода при повышении температуры на первые 50...100°C от минимально возможной для жидкого состояния.

Осуществлена теоретическая оценка температурной зависимости растворимости водорода в расплавленных флюсах, находящихся в контакте с равновесной газовой фазой (H<sub>2</sub>O + HF). Использовано расчетное уравнение для нахождения ионной доли H<sup>+</sup> (x<sub>1</sub>), полученное нами ранее для фторидно-оксидных систем лишь в общем виде, основываясь на ионной теории растворов с произвольным числом катионов и анионов. После подстановки полученных в работе значений x<sub>1</sub> и отыскания констант уравнения было установлено, что при повышении температуры на 100°C наибольшая убыль значений C<sub>H</sub> должна иметь место для флюса АНФ-6, где она достигает 20%; наименьшие изменения C<sub>H</sub> (5÷7%) должны иметь место для флюса «Бисра» и предполагаются таковыми же для флюсов АН-291 и АНФ-29. Проведена серия опытов по насыщению ряда расплавленных флюсов в восстановительной атмосфере чистого водорода. Установлено, что значения C<sub>H</sub> имеют здесь также порядок нескольких десятков см<sup>3</sup>/100 г флюса и в известной степени коррелируются с данными, полученными при насыщении этих же расплавов парами воды.

### Литература

1. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей / Новохатский И.А., Кожухарь В.Я., Романов О.Н., Брем В.В. – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с.
2. Кожухарь В.Я., Новохатский И.А., Брем В.В. Методика изучения равновесной газовой фазы (H<sub>2</sub>O+HF) над фторидно-оксидными расплавами // Труды Одеск. политехн. ун-та: – Одесса, 1997. – Вып.1. – С. 223-225.
3. Брем В.В., Кожухарь В.Я., Спутатов Ю.М. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с.
4. Брем В.В., Кожухарь В.Я. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах. – Одеса: Екологія, 2005. – 10 с

### Brem V.V. Saturation of melted flux with water vapor and hydrogen

**Abstract:** For the selection of the optimum flux compositions that are used for remelting of steel, a series of tests on the saturation of water vapor and hydrogen of industrial liquid fluxes that are in chemical equilibrium with the gas mixture (H<sub>2</sub>O+HF) were made. As a result, it was concluded that the fusible in an industrial environment electroslag fluxes have considerable inhomogeneity. Evidently, this inhomogeneity was not persisted while remelting samples of small volume

during their saturation with gases at temperatures up to 1700°C on the developed pilot plants. The latter fact may be due either to the presence of delamination in such oxide-fluoride liquid systems, or with some kind of phase transformations during their cooling doing solidified flux, even in the conditions of its instant glass is extremely heterogeneous. A series of experiments were made to saturate a number of melted flux with water vapor in the condition of contact with the equilibrium gas phase (H<sub>2</sub>O+HF). The hydrogen content in the samples of fluxes ANF-1, ANF-6, ANF-29, ANF-291 and "Bisra" was found to be several tens cm<sup>3</sup>/100g of flux. With greater or lesser clarity the solubility of hydrogen tends to decrease with the increasing of the temperature for the first 50...100°C from the minimum possible for the liquid state. The theoretical estimate of the temperature dependence of the solubility of hydrogen in the molten flux, that are in contact with the equilibrium gas phase (H<sub>2</sub>O+HF), was implemented. The estimated equation for the proportion of H<sup>+</sup> ion (x<sub>1</sub>) obtained earlier for the fluoride-oxide systems only in a general way was used, basing on the ionic theory of solutions with an arbitrary number of cations and anions. After substituting of the obtained values of the x<sub>1</sub> and finding the constants of the equation has been found with the temperature increasing on 100°C maximum decrease of values of C<sub>H</sub> should occur for flux ANF-6, where it reaches 20%, the least changes C<sub>H</sub> (5÷7%) should occur for the flux "Bisra" and are assumed such for the flux AN-291 and ANF-29. A series of experiments on the saturation of the number of melted flux in a reducing atmosphere of pure hydrogen were made. It is established that values of C<sub>H</sub> have also the order of several tens of flux cm<sup>3</sup>/100 g of flux and in a known degree correlates with the points, obtained in the process of saturation of the same melt with water vapor.

**Keywords:** saturation, water, hydrogen, flux, melt, gas phase.

*Дмитренко И.В.*<sup>1</sup>

### **Проницаемость водорода во фторидно-оксидных расплавах**

<sup>1</sup> *Дмитренко Инна Викторовна, ассистент, Одесский национальный политехнический университет, г. Одесса, Украина*

**Аннотация:** Анализ всей совокупности имеющихся в рассмотренной области сведений позволяет сделать вывод, что проницаемость водорода в флюсовых расплавах, которые используются для переплава, оказывается сравнительно высокой. Вследствие чего открытый процесс переплава не обеспечивает необходимой защиты переплавляемого металла от водорода. Нами проведено сначала систематическое исследование проницаемости водорода ряда более всего широко применяемых в промышленности стандартных флюсов ЭШП, а затем с учетом полученных результатов начата попытка поиска новых флюсовых композиций, которые обеспечивают эффективную защиту от водорода переплавляемых сталей. Разработка новых составов флюсов проводилась на основе широко применяемых в металлургии компонентов: CaF<sub>2</sub>, CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>. Для снижения же их проницаемости водородом и уменьшение флокеночувствительности переплавляемых конструкционных сталей исследовалась эффективность введения в них оптимальных добавок фторидов, хлоридов и оксидов некоторых гидридообразующих элементов (Ca, Li и Ce). Методика проведения исследовательских плавок оставалась стандартной. При переплаве стали марки 08X18H10T найдено, что для данной марки стали величина Q<sub>H</sub> в зависимости от основности флюсов меняется по экстремальному закону с максимумом Q<sub>H</sub> при основности в пределах 1,5...1,7. Относительно ЭШП стали 08X18H10T исследованы водородозащитные свойства некоторых исследовательских флюсов, избранных главным образом на основе систем CaO – SiO<sub>2</sub> и CaF<sub>2</sub> – CaO – SiO<sub>2</sub>. Показано, что для обеспечения удовлетворительных водородозащитных свойств фторидно-оксидных флюсов снижения в них содержимого CaF<sub>2</sub> ниже 25 % нецелесообразно. Найдено два оригинальных флюсовых состава, которые обеспечивают снижение значения Q<sub>H</sub> по сравнению с лучшими стандартными флюсами. Для конструкционных сталей 40XH, 15X3HMФ определены величины Q<sub>H</sub> в условиях переплава их с применением как стандартных, так и исследовательских флюсов, составленных на основе системы CaF<sub>2</sub> – CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> с добавлением к ним в разных комбинациях фторидных, хлоридных и оксидных соединений сравнительно с распространенными сильными гидридообразующими элементами (Li, Ce и Y). Установлено, что для избранных сталей водородозащитные свойства стандартных флюсов неудовлетворительные (величины Q<sub>H</sub> находятся в пределах 1,95...3,46). Найдено, что оптимальные соединения основных компонентов флюса и добавок соединений гидридообразующих элементов, которые вводят в них, позволяют снизить величины Q<sub>H</sub> к значениям существенным образом меньших 1,5. Из полученных материалов некоторые исследовательские составы флюсов рекомендованы для практического использования в процессах электрошлакового переплава исследованных конструкционных сталей.

**Ключевые слова:** водород, флюс, расплав, переплав, состав, сталь

**Введение.** Анализ всей совокупности имеющихся в рассмотренной области сведений позволяет сделать вывод, что проницаемость водорода в флюсовых расплавах, которые используются для

переплава, оказывается сравнительно высокой. Вследствие чего открытый процесс переплава не обеспечивает необходимой защиты переплавляемого металла от водорода. Нами проведено