

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Одеський національний політехнічний університет

**РОЗРОБЛЕННЯ ТЕОРЕТИЧНИХ  
ОСНОВ І ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ  
НОВИХ СКЛАДІВ ФЛЮСІВ**

Монографія

Одеса  
«Екологія»  
2017

УДК 669.187:541.118  
ББК 34.327:24.53  
Р654

Експериментальне дослідження системи рідкий метал – рідкі флюси є надзвичайно складним, зумовленим високими температурами, можливостями кристалізації, технікою безпеки тощо. Зазначені та інші обставини пояснюють недостатню дослідженість впливу різних чинників. Розроблення інструментальної техніки для досліджень взаємодії флюсів з розплавленим металом дасть змогу розробити технологічні засади підвищення якості та фізико-механічних характеристик переплавленого металу.

Монографія призначена для широкого кола наукових і інженерно-технічних працівників промисловості, а також для студентів навчальних закладів відповідних спеціальностей.

Автори:

доктор технічних наук **Володимир Якович Кожухар**;  
кандидат хімічних наук **Володимир Вікторович Брем**;  
кандидат технічних наук **Інна Вікторівна Дмитренко**;  
кандидат технічних наук **Лілія Василівна Іванченко**

Рецензенти:

**Г.Г. Михайленко**, доктор технічних наук, професор кафедри ТНРЕ Одеського національного політехнічного університету;  
**Б.В. Кунішенко**, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри ОФТ Одеського національного політехнічного університету

Рекомендовано до друку Вченою радою ОНПУ. *Протокол № 5 від 21 лютого 2017 р.*

Спонсор видання: Одеський припортовий завод



ISBN 978–617–30–0

© Кожухар В.Я., Брем В.В.,  
Дмитренко І.В., Іванченко Л.В., 2017

## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ЕШП – електрошлакове переплавлення;

(Н) – вміст водню у флюсах,  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ;

[Н] – вміст водню в металі, сталі,  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ;

$D_{\text{H}^+}$  – коефіцієнт молекулярної дифузії гідрогену;

$\beta_{\text{H}^+}$  – коефіцієнт масопереносу катіонного гідрогену;

$C_{\text{H}_2\text{O}}^0$  – стандартна розчинність водяної пари;

$Q_{\text{H}}$  – показник наводненості переплавленого металу;

$Q_{\text{H}}^0$  – наведений показник наводненості металу;

$\Delta H_{\text{H}_2}$  – тепловий ефект розчинення водню;

$\Delta H_{\text{HF}+\text{H}_2\text{O}}$  – тепловий ефект  $(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})_{\text{газ}}$ ;

$Q_{\text{гидр}}$  – межа гідратації флюсу,  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ .

## ВСТУП

Обсяги виробництва сталей та сплавів величезні, постійно розширюється асортимент, підвищуються вимоги до якості та фізико-механічних характеристик. Успіхи розвитку держави значною мірою зумовлені досягненнями у технології металів та їх сплавів.

Одним із ефективних напрямків одержання високоякісних сталей і сплавів є електрошлаковий переплав (ЕШП) [4, 5, 6] із застосуванням фторидно-оксидних флюсів, що мають високі знегідрогенуючі та вологостійкі властивості. Склад флюсів, процеси взаємодії між газовою, шлаковою і металевою фазами [7], спосіб їх контактування з розплавленим металом, умови кристалізації металів тощо впливають на структуру, однорідність, наводненість та інші показники якості. Експериментальне дослідження системи рідкий метал – рідкі флюси є надзвичайно складним, зумовленим високими температурами, можливостями кристалізації, технікою безпеки тощо. Зазначені та інші обставини пояснюють недостатню дослідженість впливу різних чинників. Розроблення інструментальної техніки для досліджень взаємодії флюсів з розплавленим металом дасть змогу розробити технологічні засади підвищення якості та фізико-механічних характеристик переплавленого металу.

Теорія взаємодії розплавленого металу з фторидно-оксидним флюсом побудована на якісних характеристиках металу і практично ігнорує процесами взаємодії між газовою, шлаковою і металевою фазами [7]. Одним із актуальних завдань подальшого удосконалення прогресивного способу ЕШП є розроблення фізико-хімічних основ таких технологічних засобів [8–12], які дозволили б йому забезпечити отримання готових сталей як із зниженим вмістом водню, так і з зниженою схильністю їх до утворення закритих водневих тріщин (флокенів). Отримані дані дають змогу проаналізувати складний характер взаємодії компонентів, що є суттєвим внеском створення наукової бази розроблення складів фторидно-оксидних флюсів з прогнозованими властивостями.

Проведення електрошлакового переплаву на відповідних флюсах в значній мірі розширює металургійні можливості цього способу для підприємств, які ведуть переплав за різними схемами старту переплавного процесу. Виготовлення гранульованого флюсу на Нікопольському заводі феросплавів призводить до втрат цінного продукту – кальцію флюориту внаслідок його пірогідролізу в атмосфері вологого повітря, а також забруднення навколишнього середовища фтористим воднем [12]. Крім цього, пірогідроліз в процесі підготовки рідкого флюсу до переплаву може призвести додатково до значної втрати в них фторидів (~ на 2...10 %), що, безсумнівно, погіршує економічні та екологічні показники всього технологічного процесу переплаву металу. Таким чином, вищенаведені дві причини говорять про доцільність готувати флюси із вихідних компонентів (так звані наплавлені флюси) з використанням відпрацьованих флюсів і гідридуотворюючих елементів (ГУЕ).

Для інтенсифікації процесу металургійного переплаву, зменшення витрат на технологічний процес та захист навколишнього середовища вивчено фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів, та механізми відновлення гідридоутворюючих елементів із наплавлених флюсів, які захищають метал.

Одним з найбільш істотних факторів, які визначають міцність сталей, є вміст у них розчиненого водню [8 – 12]. За будь-якого методу одержання сталі, вона однозначно залежить від газонасичення шлакового покриву, тобто в остаточному підсумку, від складу газової фази над системою шлак – метал. Тому пошуки шляхів зменшення схильності до флокеноутворення завжди зводилися до вибору раціонального режиму водню, у стадії сталеплавильного переплаву, насамперед стосовно шлаків. Вивчення взаємодії оксидних розплавів з газовою фазою, що має місце в традиційних процесах сталеваріння, має вже порівняно багаторічну історію й значні позитивні результати. Для фторидно-оксидних систем завдання зводилося до відшукування залежностей між складом флюсу й складом газової фази, що визначають розчинність водню, і складанню відповідних діаграм. Кінцевим результатом є одержання рівнянь, які дають змогу розраховувати розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах заданого складу.

Для виконання поставлених задач і аналізу одержаних стабільних результатів досліджено та розроблено методи і пристрої для відбору зразків проб рідкого флюсу і металу в процесі переплавлення та зберігання їх до проведення аналізу. Крім цього обґрунтовано та доопрацьовано методичні розробки для визначення водню і водневмісних газів в процесі термічної десорбції їх із фторидно-оксидних систем і переплавляемого металу.

Проведено загальний термодинамічний аналіз можливих взаємодій найбільш типових і перспективно ймовірних компонентів флюсів ЕШП із парами води в інтервалі температур від 1400 до 1800 °С. Це дало змогу виявити термодинамічні більше ймовірні реакції, щодо яких можливо проводити кількісні розрахунки. Такими виявилися реакція пірогідролізу фтористого кальцію й найбільше що сильно впливають на її рівновагу реакції ошлакування оксиду кальцію оксидами кремнію і алюмінію. Залежність рівноважного складу газової фази ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ ) від концентрації оксиду кальцію було побудовано для двох серій складів з постійними вмістами  $\text{SiO}_2$  й  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На підставі розгляду цих діаграм визначено склади флюсів, що забезпечують найменші рівноважні концентрації фтористого водню в газовій фазі над розплавом. У припущенні того, що зсув рівноваги реакції розчинення водню вправо буде меншим за менших рівноважних значень  $P_{\text{HF}}$ , визначені склади флюсів віднесено до оптимального з погляду запобігання їх наводеності.

Пропонуючи схему взаємодії пари води із фторидами кальцію й задаючи трохи незвичайну форму розчиненого водню, у вигляді  $\text{HF}$ , ми ґрунтувалися на тому, що під час розрахунку рівноваги в складній системі можна розглядати кожен з можливих у ній реакцій. Термодинамічний метод дослідження не вимагає уточнення форми існування водню в розплаві. Він дає змогу, зокрема, звести розрахунок відносної концентрації іонів  $\text{H}^+$  з наступним

перерахуванням на розчинність HF або H<sub>2</sub>O. Помітимо при цьому, що складання схеми взаємодії й проведення розрахунку щодо реакції взаємодії H<sub>2</sub> з розплавом представляється надзвичайно складним. Оскільки взаємодія молекулярного водню із флюсом не може бути виражено звичайним рівнянням, а вимагає обліку дестехіометризації розплаву, що обумовлена перебігом окисно-відновних процесів у ньому внаслідок наявності сильно відновних умов.

Розрахункове рівняння для систем CaF<sub>2</sub> – CaO – SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> – CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і CaF<sub>2</sub> – CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> виявило загальний характер залежності концентрації розчиненого водню від складу газової фази й від складу розплаву. Це дозволило запропонувати єдине рівняння для будь-яких фторидно-оксидних систем, подібно тому, як це зроблено для оксидних систем.

Досліджено фізико-хімічні основи проникності водню флюсових розплавів стандартних флюсів. На основі отриманих результатів зроблено пошук нових флюсових композицій зі зниженої проникності водню, а також подальше дослідження механізму впливу добавок гідридоутворюючих елементів на схильність конструкційних сталей до утворення водневих тріщин.

Відомі стандартні флюси, які одержуються сплавом шихтових компонентів в електричних печах з наступною грануляцією розплаву інертними або активними газами, під час зберігання поглинають вологу повітря, у результаті чого вміст у них води може досягати 0,2...0,5 мас. %. У разі затвердіння флюсу в процесі відбувається утворення різних кристалічних оксидних фаз, за більшої частини хімічно активних стосовно вологи повітря. Внаслідок цього флюси гідратуються.

У зв'язку із цим нами ставилося завдання розробки таких методів одержання флюсів, які забезпечували б підвищення їхньої вологостійкості при відкритому зберіганні на повітрі. Із цією метою нами розроблено принципові основи двох можливих варіантів рішення поставленого завдання, а саме: грануляцію розплава інертним газом аргоном (Ar) або вуглекислотою (CO<sub>2</sub>).

Використання вуглекислоти (CO<sub>2</sub>) на стадії затвердіння гранул дало змогу заключити їх у карбонатну плівку, яка стійка до вологи. Під час такого капсолювання міцність гранул зростає, що дає змогу легко їх транспортувати та зберігати тривалий час до використання.

Одержані експериментальні та розрахункові дані дають змогу проаналізувати складний характер взаємодії компонентів переплаву, що є суттєвим внеском у створення наукової бази розроблення нових складів фторидно-оксидних флюсів підвищеної вологостійкості з прогнозованими властивостями. Саме дослідження зазначених питань є предметом цієї роботи.

Викладене дає підстави стверджувати, що дослідження спрямовані на пошуки нових складів флюсів, пошуки та розроблення ефективних технологічних прийомів підвищення якості та службових характеристик переплавленого металу, є важливими, актуальними, мають значне народногосподарське значення.

# 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ПРО СТАН ПРОБЛЕМИ ГІДРОГЕНУ У ФЛЮСАХ

## 1.1 Методи визначення вмісту та форми існування гідрогену у флюсах на основі фторидно-оксидних систем

### 1.1.1 Особливості аналізу флюсів на основі фторидно-оксидних систем

Питання, які пов'язані з поведінкою гідрогену в процесі електрошлакового переплаву металів, залишаються ще недостатньо вивченими. Це пов'язано з великими методичними труднощами, що виникають під час розроблення і освоєння методів визначення водню в надзвичайно агресивних і летких фторидно-оксидних флюсах, які складені на основі обмеженого числа фторидно-оксидних систем:  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Вміст кальцію фториду у них змінюється в широких межах і може досягати 95,0 мас. %. Марки і склад флюсів, які найвідпрацьованіші і їх широко використовуються у виробництві електрошлакового переплаву сталей, наведено в табл. 1.1. Незважаючи на певні успіхи в цій області, існуючі методи визначення водню у фторидно-оксидних флюсах перебувають ще на стадії дослідницьких методик, а тому вони не мають розповсюдження та застосування в промисловості. Розроблення простих, достатньо точних та надійних методів аналізу флюсів фторидно-оксидних систем і вмісту у них водню є важливим завданням фізико-хімічного забезпечення електрошлакової технології.

Відносно ранні роботи щодо методів визначення водню в металургійних шлаках і склоподібних оксидних фазах, які виконані орієнтовно до 1972 року, докладно розглянуто в монографії [13].

Таблиця 1.1 – Марки та вміст основних компонентів флюсів

Марки флюсів	Вміст основних компонентів, мас. %					
	$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	Решта
АНФ-1	$\geq 90,0$	$\leq 5,0$	–	$\leq 3,0$	$\leq 2,5$	$\leq 1,0$
АНФ-6	Основа	$\leq 8,0$	–	23...31	$\leq 2,5$	$\leq 1,0$
АНФ-7	80,0	20	–	–	–	–
АНФ-13	Основа	15...20	–	20...25	$\leq 8,0$	$\leq 0,7$
АНФ-14	Основа	$\leq 5,0$	–	10...15	15...20	$\leq 0,7$
АНФ-25	50...60	10...15	10...15	12...20	2...7	$\leq 1,0$
АНФ-28	41...49	26...32	$\leq 6,0$	$\leq 5,0$	20...24	$\leq 0,7$
АНФ-29	37...45	24...30	2...10	13...17	11...15	$\leq 0,7$
АН-291	10...20	20...28	17...27	35...45	$\leq 2,5$	$\leq 1,0$
АНФ-32	37...46	24...30	2...6	35...45	5...9	$\leq 1,0$

Спроби застосування їх для аналізу флюсів фторидно-оксидних систем не давали позитивних результатів через дуже високу агресивність їх пари по відношенню до оксидних вогнетривів, з яких виконувалися реакційні посудини аналітичних пристроїв (див., наприклад, [14, 15, 16]). Другим великим недоліком аналізу фторидно-оксидних шлаків виявилася адсорбція водню і гідрогенвмісних газів, що екстрагуються під час їх термічної десорбції, на конденсаті пари, яка виділяється із аналізованих наважок флюсів (гетер-ефект). Останні безперервно осаджувалися на холодних частинах аналітичних установок і також безперервно (і за ізотермічних умов практично необоротно) поглинали значну кількість газів, що виділяються під час аналізу. Через це визначення водню у флюсах фторидно-оксидних систем традиційними методами аналізу металургійних шлаків давало не надійні і погано відтворювані результати. В процесі маспектрометричного вимірювання рівноважного тиску і складу пари над ними в межах температур ліквідусу експериментально підтверджена висока леткість фторидно-оксидних флюсів [17 – 24].

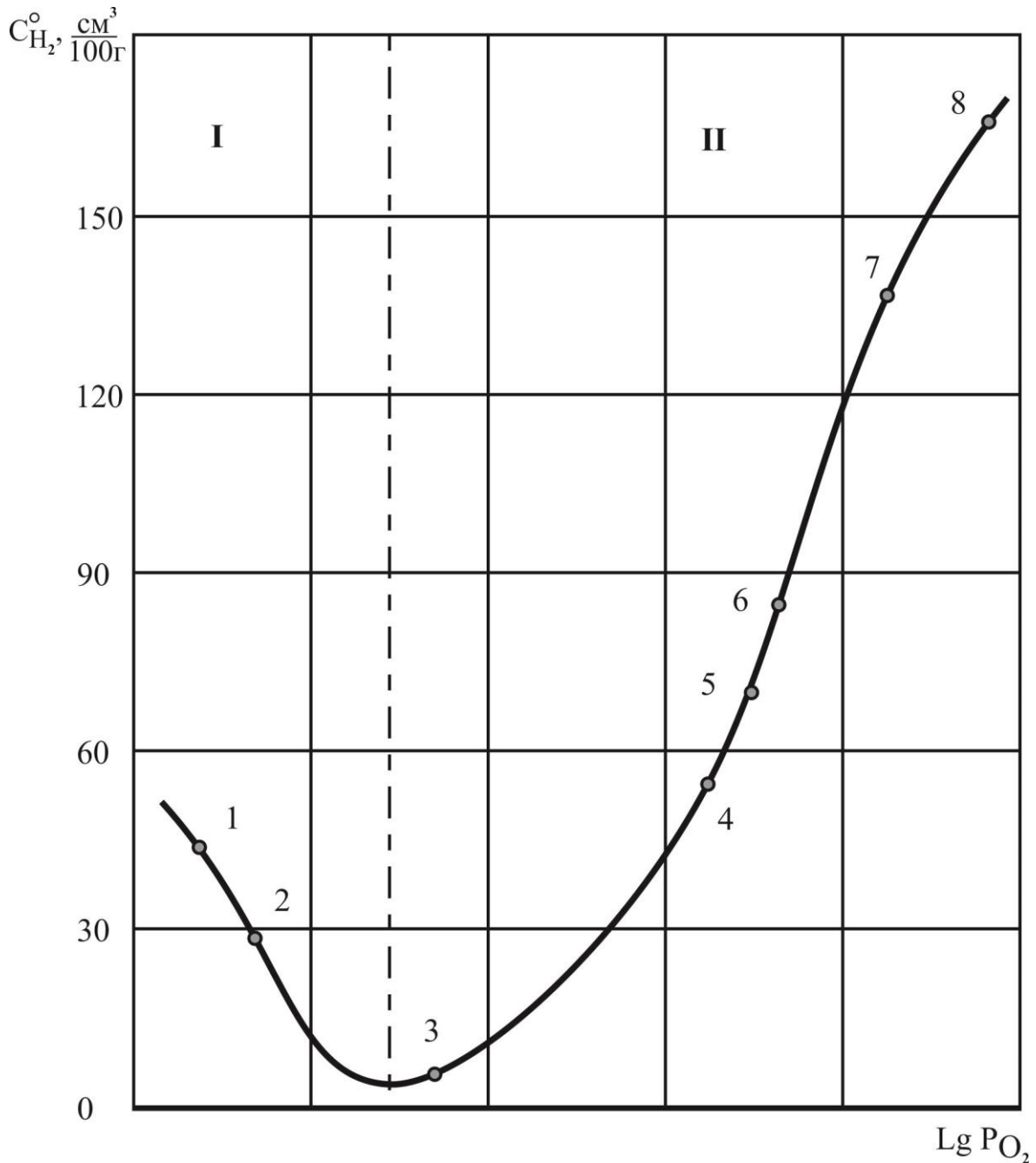
Вказані обставини зумовили пошук, дослідження і розроблення нових специфічних методів аналізу вмісту водню у фторидно-оксидних переплавних шлаках. Ця комплексна робота велась переважно опробуванням різних фізико-хімічних методів для вирішення цієї проблеми. Результатом її є поява кількох описаних в науково-технічній і патентній літературі останніх років методик, які дають вже цілком задовільно узгоджені між собою результати.

### **1.1.2 Форми існування гідрогену, який виділяється із фторидно-оксидних систем**

В роботах [25 – 28], а також в монографії [13] показано, що форми виділення гідрогену з оксидних розплавів (тобто природа виділених з них в процесі термічної десорбції гідрогенвмісних газів) зумовлена формою існування гідрогену в даному типі іонного розплаву. На рис. 1.1 показано, що форми гідрогену визначаються величиною окисно-відновного потенціалу (величиною еквівалентного  $P_{O_2}$ ) середовища, в якому формується розплав. Відповідно до цієї закономірності в окиснених умовах (для 1600 °С за  $P_{O_2} > 10^{-5}$  МПа) в оксидних розплавах розчиняється  $H_2O$ , якій в розплаві відповідає катіонна форма гідрогену ( $H^+$ ). В відновних умовах (для 1600 °С за  $P_{O_2} < 10^{-5}$  МПа) в оксидних розплавах розчиняється водень ( $H_2$ ) з утворенням в рідкій фазі аніонної форми його існування ( $H^-$ ), зв'язаного з катіонами металів у нижчих ступенях окиснення (наприклад  $Ca^{1+}$ ) внаслідок дефіциту кисню [13]. Встановлено також [3, 25], що в катіонній формі існування гідрогену в рідких оксидних розчинах відповідає форма виділення його під час десорбції у стані  $H_2O$ , а аніонній – у стані  $H_2$ . Отже, було показано, що форми



розчинення і форми виділення гідрогенвмісних газів для оксидних розплавів збігаються.



1 – атмосфера  $H_2O$ ; 2 – атмосфера  $H_2O + H_2$  (1:1); 3 – атмосфера  $H_2$ ; 4 – атмосфера  $H_2$ , шлак з добавкою FeSi (45 мас. % Si); 5 – атмосфера  $H_2$ , шлак з добавкою FeSi (75 мас. % Si); 6 – атмосфера  $H_2$ , графітовий тигель; 7 – атмосфера  $H_2$ , шлак з добавкою 1 мас. % Al; 8 – атмосфера  $H_2$ , шлак з добавкою 2 мас. % Al.

Рис.1.1 – Залежність узагальненої розчинності водню ( $C_{H_2}^0$ ) в оксидному розплаві від окисно-відновного потенціалу системи ( $P_{O_2}$ ) за 1600 °С.

Результати роботи [29, 30, 31] дають змогу припустити одночасне існування у флюсах фторидно-оксидних систем як катіонної, так і аніонної його форм.

Зазначена особливість флюсів ЕШП пов'язана з наявністю великого градієнту  $P_{O_2}$  відносно висоти рідкої флюсової фази в реальному відкритому (тобто здійсненому на повітрі) електрошлаковому процесі. Верхня межа флюсового розплаву при цьому безпосередньо контактує з повітрям ( $P_{O_2} \approx 10^{-2}$  МПа), нижня – з розкисленою сталлю (в найтипівішому випадку – з еквівалентною  $P_{O_2} \approx 10^{-16}$  МПа). Рівноважною формою існування гідрогену в верхніх зонах шлакового розплаву агрегату ЕШП є катіонна, а в нижніх (відновлених металічним розплавом, що містить в собі як легуючі, так і розкисляючі компоненти, такі активні відновники, як Карбон, Манган, Силіцій, Алюміній та ін.) – аніонна. Безперервне інтенсивне конвективне і електродинамічне перемішування флюсового розплаву протягом плавлення приводить до виникнення в ньому перемішування потоків з різним еквівалентним  $P_{O_2}$  і різною формою існування розчиненого в них гідрогену.

Термічна десорбція виробничих флюсів ЕШП супроводжується виділенням як  $H_2O$ , так і  $H_2$ , на що вказували автори робіт [29, 30, 31]. Цей висновок перебуває в доброму принциповому погодженні з результатами роботи [32]. Автори роботи експериментально спостерігали виділення із зразків флюсів, які відбирали на різних стадіях плавки, необхідну кількість і водяної пари, і водню ( $H_2$ ). У випадку чіткішого термодинамічного аналізу процесу десорбції водню із виробничих фторидно-оксидних шлаків можна показати, що основними формами виділених із них гідрогенвмісних газів є  $H_2O$ ,  $HF$ , і  $H_2$ .

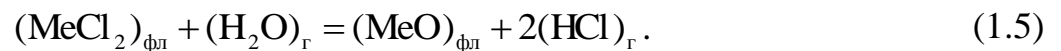
Якісний термодинамічний аналіз взаємодії водяної пари з фторидно-оксидними розплавами виявляє, що в цьому випадку в системі газ-флюс досягаються такі основні рівноваги [29]:



Із рівнянь (1.1)...(1.3) безпосередньо випливає, що рівноважна з розплавом в окиснених умовах гідрогенвмісна газова фаза складається із  $H_2O$  та  $HF$ , співвідношення між якими залежить від складу флюсу і температури. Детальні термодинамічні розрахунки рівноваги (1.1) показали [33], що відносний вміст водяної пари в газовій фазі ( $P_{H_2O} + P_{HF} = 0,1$  МПа) збільшується з підвищенням концентрації кальцію оксиду та зниженням температури.

З врахуванням розглянутих особливостей можна прийти до висновку, що основними компонентами суміші гідрогенвмісних газів, що десорбуються із виробничих флюсів ЕШП, являються  $H_2O$ ,  $HF$  та  $H_2$ . Якщо брати до уваги той

факт, що в технологічних флюсах можлива наявність в істотній концентрації сульфідів, а в деяких марках флюсів і хлоридів, то необхідно враховувати розвиток в процесі плавлення ще і таких обмінних взаємодій:



Тоді відповідно до рівнянь (1.4) і (1.5) необхідно допускати виділення із аналізованих виробничих флюсів ще й деякої кількості  $\text{H}_2\text{S}$  та  $\text{HCl}$ . Отже, найзагальнішим випадком десорбції флюсів фторидно-оксидних систем необхідно вважати виділення із їх суміші газів:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{HCl}$ , співвідношення концентрацій і загальний вміст яких є залежними від складу флюсу, його технологічної передісторії і температури дегазації.

Існуюча технологія виробництва фторидно-оксидних флюсів включає в себе два основних етапи: плавлення шихтових компонентів в електродуговій печі [35] і наступна грануляція наплавлених флюсів (шляхом диспергування струменя розплаву, що зливається із печі стисненим повітрям [34]). Наплавлення флюсів здійснюється в печах, де флюсоплавильна ванна виготовлена із графітних блоків, а робочий простір не герметизується [35]. Із цих обставин можна прийти до висновку, що попереднє виплавлення флюсів і їх використання в процесі переплавлення сталей відбуваються в аналогічних умовах: за великих градієнтів хімічного потенціалу контактуючих з ними газової та конденсованої фаз. Отже, доцільно прийняти, що екстраговані із вихідних флюсів гідрогенвмісні гази також є сумішшю:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{HCl}$ .

Цей висновок перебуває в доброму узгодженні з даними роботи [36] з маспектрометричного аналізу газової суміші, що виділилась під час нагрівання в вакуумі із фторидно-оксидного флюсу. В гідрогенвмісних газах при цьому були виявлені  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  та  $\text{H}_2$  для чистих фторидно-оксидних систем.

В зв'язку з високою гідратованністю фторидно-оксидних флюсів під час зберігання їх на повітрі автори повідомлень [37, 38, 39] розробили спеціальний пробовідбірник, який забезпечує відбір проб для газового аналізу із флюсового розплаву в загартованому і склоподібному стані. Складання проб флюсу повністю виключає процеси їх гідратації вологою повітря і надійно фіксує початковий вміст у них гідрогену. Склоподібні проби фторидно-оксидних флюсів можуть зберегтися до аналізу на відкритому повітрі необмежений час, але для забезпечення надійності результатів вмісту гідрогену в пробах вони зберігаються до його визначення в алюмінієвих пробірках, закритих тефлоновими корками. Пробірки розміщуються в контейнері зі сталюю вологістю, яка підтримується за допомогою силікагелю.

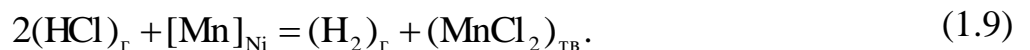
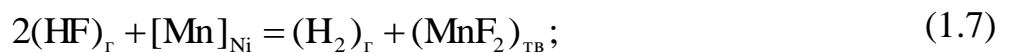
Всі опрацьовані способи аналізу флюсів електрошлакових переплавних процесів відрізняються методичними прийомами як на стадії термічної екстракції із проб гідрогенвмісних газів, так і на стадії конвертування їх в

зручну єдину для визначення форми ( $H_2$ ). Однак всі вони дають змогу визначати тільки загальний вміст гідрогену в аналізованій пробі, не диференціюючи його за різними формами виділених газів.

### 1.1.3 Методи аналізу з застосуванням теплової екстракції проби в тоці газу-носія

Одною із перших спроб створити спеціалізований спосіб визначення вмісту гідрогену в флюсах і шлаках фторидно-оксидних систем є робота [40]. Не дивлячись на відомі недоліки цього способу, з його появою в вітчизняній дослідницькій практиці з'явилася можливість почати систематичні дослідження особливостей поведінки гідрогену в електрошлакових процесах.

Суть способу [40] – в тепловій екстракції гідрогенвмісних газів із аналізованої наважки твердого флюсу в потоці нейтрального газу-носія з наступним відновним конвертуванням  $H_2O$ ,  $HF$ ,  $H_2S$  та  $HCl$  в єдину форму  $H_2$  і у визначенні поточної концентрації водню в газі-носії. Як відновник застосовують сплави нікелю з лужноземельними металами. Робочу температуру конвертування гідрогенвмісних газів обирають, наприклад, рівною  $950\text{ }^\circ\text{C}$  [41]. Процеси конвертування в цьому способі можуть бути описані з використанням відновників Ni–Mn сплаву такими реакціями:



Термодинамічний аналіз реакцій (1.6)...(1.9) для магнію, а також аналогічно і для інших лужноземельних металів показав, що в обраній для аналізу області температур (вище  $300\text{ }^\circ\text{C}$  за способом [40]) у разі досягнення рівноважного стану забезпечується повне конвертування усіх виділених із флюсів гідрогенвмісних газів.

Методичні особливості застосування способу [40] для роботи з фторидно-оксидними флюсами описані в повідомленні [41]. Показано, що аналітичний пристрій може бути створений на базі відомого газоаналізатору для визначення вмісту водню в сталі методом газу-носія і описаної в роботі [42]. При цьому пристрій однаково придатний як для аналізу металів, так і для аналізу флюсів.

В роботі [41] проби флюсу (1 г) екстрагуються за температури  $950\text{ }^\circ\text{C}$ . Як газ-носії використовується аргон марки "А", який додатково очищується від кисню губчастим титаном за температури  $700\text{...}750\text{ }^\circ\text{C}$ . Витрати аргону становлять  $2\text{...}3\text{ дм}^3/\text{год}$ . Концентрація водню в потоці аргону (після блоку конвертування) реєструється автоматично за допомогою детектора теплопровідності. Тривалість визначення становить  $15\text{...}30$  хв. Чутливість пристрою за воднем, яка описана в [41], оцінена в  $0,1\text{ см}^3/100\text{ г}$ , а максимальна

похибка визначень в  $\pm 7\%$ . В роботі [41] показано також, що такий аналітичний пристрій може бути використано як в ізотермічному варіанті, так і у варіанті безперервного збільшення температури аналізованого флюсу. В останньому випадку її можна використовувати для вивчення термокінетики виділення газів із флюсів. Пристрій аналогічний описаному в повідомленні [41] був використаний також в роботах [29, 30, 43, 44].

Подальшим розвитком способу [40] аналізу флюсів на загальний вміст водню є спосіб, який запропонований у винаході [45]. Експлуатація газоаналізаторів, які реалізовані за способом [40], показала, що сплави нікелю з лужноземельними металами виявляються чутливими до перегріву. Навіть для відносно бідних сплавів (з 5...15 мас. % лужноземельного елемента) нагрівання їх вище 650...700 °С супроводжується різким збільшенням швидкості випаровування активного елемента і появою перешкод аналізу внаслідок гетеро-ефекту. Отже, в способі [45] для конвертування гідрогенвмісних газів в  $H_2$  застосовують подвійні та багатокомпонентні рідкі сплави нелетких легкоплавких металів з активними металами – відновниками (лужними і лужноземельними, а також з Zn, Al, Sc). Під час барботування таких розплавів газом-носієм реакційна поверхня сплаву безперервно відновлюються, що забезпечує високу реакційну здатність сплавів і тривалу стабільність їх експлуатаційних властивостей. Однак застосування розплавів як відновника в способі [45] значно ускладнює газоаналітичний пристрій і, як показує досвід, вимагає дуже старанного підбору складу сплаву і його робочої температури.

В роботі [46] вивчена можливість використання методу відновленого плавлення з імпульсним нагріванням проби в потоці газу-носія для визначення водню в металевих шлаках різних типів (в тому числі і фторвмісних). Для вибору області оптимальних робочих температур аналізу проведено детальні термодинамічні розрахунки для реакцій взаємодії вуглецю з  $H_2O$  і  $CaF_2$  в інтервалі 1000...3000 К. Одержані при цьому дані свідчать про відсутність термодинамічних обмежень під час визначення водню із шлаків, що містять воду та кальцію фторид, в присутності вуглецю в діапазоні 1000...2500 К. Однак з підвищенням температури можливі втрати водню під час аналізу внаслідок утворення ацетилену і гідрогену фториду. За температури нижчій від 1000 К внаслідок кінетичних ускладнень появляється можливість переходу  $H_2O$  в газ-носії без розкладання. В роботі [46] як газ-носії застосовували карбон(II) оксид (CO), а як аналізатор водню – газовий хроматограф типу ХЛ-69. Тривалість одного визначення не перевищувала 5 хв. Пристрій калібрували за наповненням відомих об'ємів водню: роботоздатність його контролювали аналізом невеликих наважок бури ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ). Чутливість пристрою становила 1,0  $cm^3/100$  г. Отже, методи з використанням газу-носія є на цей момент найопрацьованішими. Одержані з їх допомогою результати аналізів задовільно погоджуються між собою.

#### 1.1.4 Принципові основи розробленого способу визначення вмісту водню

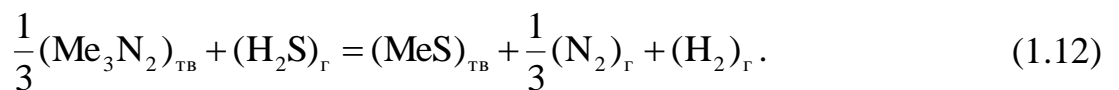
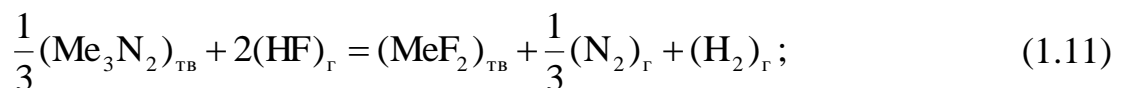
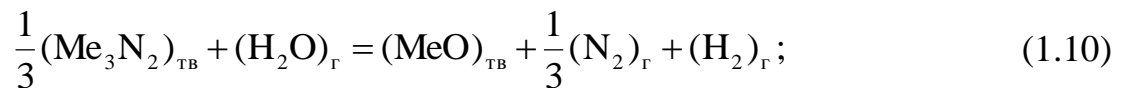
Із наведених в розділі 1.1 повідомлень випливає, що методика роботи [40] виявляється найпристосованішою для специфічного завдання аналізу фторидно-оксидних флюсів на загальний вміст у них водню. Досвід експлуатації газоаналізатора, створеного нами на основі розробки [40] в початкової фазі цієї роботи, показав, що використані в ньому як відновники (для конвертування виділених із флюсів гідрогенвмісних газів  $H_2O$ ,  $HF$ ,  $H_2S$  та інших в водень  $H_2$ ) сплави нікелю з лужноземельними елементами дуже чутливі до перегріву. Також і для відносно бідних сплавів (з 5...15 мас. % лужноземельного елемента) під час нагрівання їх вище 650...700 °С спостерігається різке підвищення випаровуваності активного елемента, що призводить до виникнення значних похибок в аналізі внаслідок адсорбційного поглинання водню конденсатом лужноземельного елемента, безперервно утворюючи із його пари на холодному вихідному кінці кварцової трубки блоку конвертування гідрогенвмісних газів (гетер-ефекту). Тому реакційна здатність таких сплавів як відновників не може бути збільшена внаслідок підвищення їх робочих температур, що визначає відносно невеликі витрати газу-носія і, як наслідок, невисоку продуктивність та точність способу в цілому.

Другим суттєвим недоліком методу є неможливість точного визначення кількості водню в зразках флюсів, у разі нагрівання яких поряд з гідрогенвмісними газами виділяються також розчинені у них азот та карбону(II) оксид. Оскільки чутливим елементом схеми є детектор теплопровідності, а теплопровідності газу-носія – аргону і  $N_2$  та  $CO$ , що виділяються, мало розрізняються, додаткові помилки під час визначення водню цим методом неминучі. У зв'язку з цим цей розділ роботи був, переважно, присвячений пошукам нових принципів і конструктивних рішень для усунення недоліків обраного методу – прототипу.

В роботах [47 – 50] вивчено найбільш загальні характеристики процесів гідратації та дегідратації флюсів ЕШП промислового виробництва марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-29 і АН-291 (склади – див. в табл. 1.1). Були отримані температурні залежності ступеня дегазації цих флюсів в інтервалі температур 200...1200 °С в проточній атмосфері осушеного аргону. Встановлено, що повна дегідратація досліджених флюсів досягається прожарюванням їх за температур 800 °С і вище. Мінімальна тривалість дегідратації флюсів АНФ-1 і АНФ-6 спостерігається за 1200 °С, для флюсів АНФ-29 і АН-291 – за 1000 °С. За допомогою методу інфрачервоної спектроскопії і аналізу термодинамічних кривих дегідратації флюсів показано далі [48], що вихідні гідратовані флюси містять в собі адсорбційну та хімічно зв'язану воду, а також розчинені у них гідрогенвмісні гази. Встановлено далі [48], що вода, яка виділяється із фторидно-оксидних флюсів внаслідок пірогідролізу фторидів конвертується в  $HF$ , причому ступінь конвертування визначається температурою дегазації. Отже, дані робіт [47, 49] дають підставу вважати, що повна дегазація фторидно-

оксидних флюсів ЕШП може бути досягнена за температур 800...1000 °С. Верхня межа температур дегазації обмежена температурою 1000 °С, оскільки у разі подальшого нагрівання відбувається спікання гранул флюсу і швидкість виділення водню із них помітно знижується.

Як показав теоретичний аналіз, наведені вище вимоги до розробленого способу можуть виконуватися у разі використання як відновників для конвертування  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  і  $\text{H}_2\text{S}$  в  $\text{H}_2$  нітридів деяких металів. Процеси конвертування можна виразити такими реакціями:



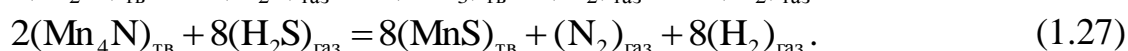
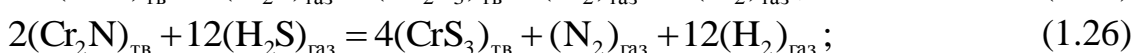
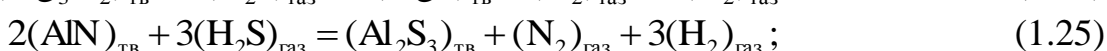
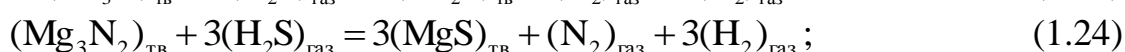
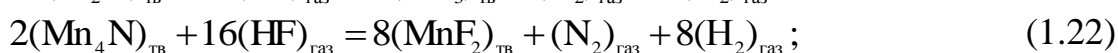
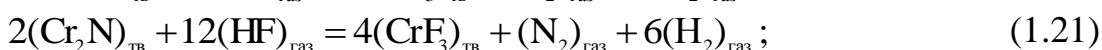
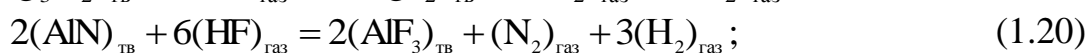
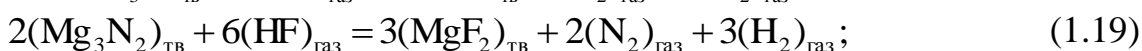
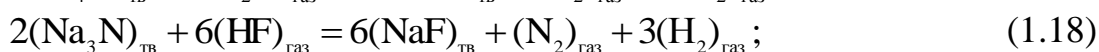
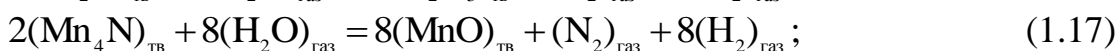
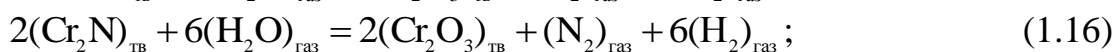
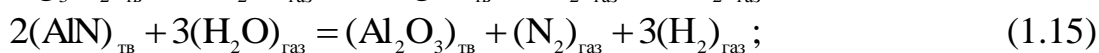
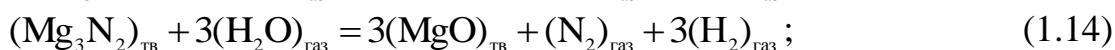
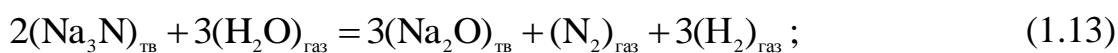
У разі такого підходу до вибору відновника для конвертування необхідно було підібрати та дослідити такі метали, у яких нітриди, оксиди, фториди і сульфідні були би порівняно тугоплавкими та практично нелеткими (аж до 1000 °С) сполуками. Крім того необхідно, щоб застосований нітрид і всі тверді продукти його взаємодії з  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  та  $\text{H}_2\text{S}$  не утворювали б рідких фаз, перебуваючи в тісному контакті один з одним. Під час вибору відновника гідрогенвмісних газів, з погляду викладених вище вимог, було розглянуто деякі фізичні та термодинамічні властивості нітридів елементів головних підгруп I...III груп і перехідних металів III...IV груп періодичної системи елементів.

Проведений за допомогою довідкової літератури аналіз комплексу термодинамічних і фізичних властивостей можливих реагентів реакцій типу (1.10)...(1.12) показав, що відновниками водню для обраних умов конвертування можуть бути нітриди лужних, лужноземельних, рідкоземельних металів і нітриди перехідних металів IV...VII груп великих періодів періодичної системи елементів.

Газ-носіє для обраного принципу конвертування гідрогенвмісних газів і обраного способу детектування в ньому водню за допомогою катарометра повинен мати теплопровідність, близьку до теплопровідностей  $\text{N}_2$  та  $\text{CO}$ , і, крім того, повинен заважати дисоціації нітридів. Цим вимогам у повній мірі відповідає тільки  $\text{N}_2$ . І оскільки азот є продуктом дисоціації нітридів, то застосування його як газу-носія повністю пригнічує дисоціацію нітридів за усіх температур конвертування, для яких пружність дисоціації застосованого нітриду ( $P_{\text{N}_2}$ ) буде становити величини менш 0,1 МПа. Тому нами як газ-носіє був обраний  $\text{N}_2$ . До останнього в цьому випадку ставлять жорсткі вимоги щодо вмісту у ньому водяної пари та оксигенвмісних газів. Таким вимогам відповідає хімічно чистий  $\text{N}_2$ , який очищується додатково в спеціальному блоці аналітичного пристрою.

### 1.1.5 Термодинамічний аналіз реакцій конвертування гідрогенвмісних газів ( $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ ), що десорбуються у водень

Із відносно широкого кола можливих відновників найсприятливіший комплекс властивостей для обраного нами інтервалу температур аналізу (700...1100 °С) мають: натрію нітрид ( $\text{Na}_3\text{N}$ ), магнію нітрид ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ), марганцю нітрид ( $\text{Mn}_4\text{N}$ ), алюмінію нітрид ( $\text{AlN}$ ) та хрому нітрид ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). Для вибору оптимальних умов необхідно провести термодинамічний аналіз основних хімічних реакцій, на яких ґрунтується конвертування у  $\text{H}_2$  всіх виділених із флюсів під час їх аналізу гідрогенвмісних газів. Крім того, для такого виду аналізу необхідно було мати значення стандартних змін енергій Гібса ( $\Delta G_T^0$ ) в обраному інтервалі температур конвертування (700...1100 °С) для таких взаємодій:



Попередньо були визначені значення  $\Delta G_T^0$  реакцій утворення із елементів обраних нітридів і продуктів реакцій (1.13)...(1.27) в інтервалі 700...1100 °С. При цьому значення енергій  $\Delta G_T^0$  обчислювалися з допомогою рівнянь типу:

$$\Delta G_T^0 = A + B \cdot T,$$

де А, В – коефіцієнти, визначені з використанням різних довідкових термодинамічних даних [51 – 54].



Результати розрахунків змін енергій Гібса для стандартних реакцій утворення із елементів нітридів, оксидів, фторидів та сульфідів Na, Mg, Al, Cr та Mn, а також H<sub>2</sub>O, HF і H<sub>2</sub>S для обраного інтервалу температур наведено в табл. 1.2.

Використовуючи дані табл. 1.2 з термодинамічних властивостей реагентів, визначали величини  $\Delta G_T^0$  для всіх аналізованих реакцій (1.13)...(1.27). Одержані в такий спосіб результати зведено в табл. 1.3.

Аналіз наведених у табл. 1.3 даних для реакцій (1.13)...(1.27) показує, що конвертування пари води у водень за допомогою обраних нітридів в інтервалі температур від 700 до 1100 °С відбувається практично необоротно: стан рівноваги досліджених реакцій дуже сильно зміщено праворуч. Термодинамічні дані табл. 1.3 для реакцій (1.22)...(1.27) свідчать про те, що конвертування HF в H<sub>2</sub> може успішно відбуватися у разі застосування як відновників усіх обраних нітридів, за виключенням алюмінію нітриду.

Таблиця 1.2 – Значення величин  $\Delta G_T^0$  (кДж/моль) для процесів утворення із елементів обраних нітридів, оксидів, фторидів та сульфідів

Сполука	Температура, °С				
	700	800	900	1000	1100
Na <sub>3</sub> N	–	–	–	–	–
Mg <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	– 256,6	– 245,7	– 225,9	– 206,0	– 186,2
AlN	– 231,6	– 222,2	– 212,8	– 203,6	– 194,3
Cr <sub>2</sub> N	– 44,2	– 38,7	– 33,2	– 27,9	– 22,6
Mn <sub>4</sub> N	– 113,0	– 110,5	– 108,4	– 106,9	– 103,4
Na <sub>2</sub> O	– 274,0	– 259,8	– 238,5	– 211,9	– 184,1
MgO	– 501,6	– 491,7	– 481,8	– 471,9	– 462,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	– 1367,9	– 1334,7	– 1301,6	– 1268,5	– 1235,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	– 943,0	– 920,7	– 898,4	– 876,1	– 853,9
MnO	– 313,9	– 306,6	– 299,3	– 292,0	– 284,8
H <sub>2</sub> O	– 194,0	– 188,5	– 182,9	– 177,2	– 171,5
NaF	– 471,8	– 461,4	– 451,0	– 440,6	– 430,2
MgF <sub>2</sub>	– 954,3	– 937,5	– 920,7	– 903,9	– 887,0
AlF <sub>3</sub>	– 1220,6	– 1198,6	– 1176,7	– 1154,8	– 1132,9
CrF <sub>3</sub>	– 903,7	– 889,1	– 874,5	– 859,8	– 845,2
MnF <sub>2</sub>	– 737,5	– 720,9	– 703,4	– 687,0	– 669,9
HF	– 276,2	– 276,6	– 277,0	– 277,4	– 277,8
Na <sub>2</sub> S	– 312,3	– 299,2	– 286,0	– 272,9	– 259,7
MgS	– 325,3	– 315,9	– 306,5	– 297,1	– 287,7
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	– 137,2	– 110,9	– 84,5	– 58,1	– 31,7
CrS <sub>3</sub>	– 898,5	– 820,9	– 743,2	– 664,7	– 585,0
MnS	– 205,4	– 198,8	– 192,2	– 185,6	– 178,9
H <sub>2</sub> S	– 42,5	– 37,5	– 32,5	– 27,4	– 22,2

Таблиця 1.3 – Значення величин  $\Delta G_T^0$  (кДж/моль) для реакцій (1.13)...(1.27) за різних температур

№№ реакцій	Величини $\Delta G_T^0$ (кДж/моль) для температур (°C)				
	700	800	900	1000	1100
1.13	–	–	–	–	–
1.14	– 657,2	– 663,9	– 670,8	– 678,1	– 685,6
1.15	– 322,7	– 324,8	– 327,3	– 329,7	– 332,4
1.16	– 633,6	– 636,1	– 638,6	– 641,1	– 643,6
1.17	– 733,2	– 723,8	– 714,4	– 706,6	– 699,6
1.18	–	–	–	–	–
1.19	– 940,1	– 907,2	– 874,2	– 841,3	– 808,0
1.20	– 320,8	– 293,2	– 265,8	– 238,0	– 210,4
1.21	– 212,0	– 164,6	– 106,0	– 54,6	– 2,0
1.22	– 1254,8	– 1117,4	– 978,4	– 845,8	– 707,6
1.23	–	–	–	–	–
1.24	– 582,8	– 589,5	– 596,1	– 603,1	– 610,3
1.25	+ 453,5	+446,0	+438,6	+431,3	+429,5
1.26	– 300,1	– 293,5	– 286,8	– 280,1	– 273,4
1.27	–1077,2	– 1069,4	– 1060,8	– 1053,8	– 1046,8

Дані табл. 1.3 показують, що конвертування  $H_2S$  в  $H_2$  за заданих інтервалів температури з допомогою всіх обраних нітридів може бути здійснене зі ступенем конвертування близьким до 100 %.

Отже, проведений термодинамічний аналіз реакцій (1.13)...(1.27), які відповідають процесам конвертування у водень відповідно  $H_2O$ ,  $NF$  і  $H_2S$  показує, що для дослідженого інтервалу температур (700...1100 °C) відновниками можуть бути успішно застосовані не всі обрані нітриди, а лише натрію, магнію, марганцю та хрому нітриди.

Наведені в табл. 1.3 термодинамічні дані розглянутих процесів конвертування для реакцій (1.13)...(1.27) дають змогу оцінити вклад цих даних в загальну похибку вимірювань розробленого способу, пов'язану зі ступенем перетворення  $H_2O$ ,  $NF$  та  $H_2S$  в  $H_2$  відповідно до зумовленої станами рівноваги реакції конвертування.

За допомогою відомого співвідношення

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{2,303 \cdot R \cdot T}$$

і наведених в табл. 1.3 даних були розраховані величини констант рівноваги ( $K_p$ ) для низки реакцій конвертування. Результати цих розрахунків наведено в табл. 1.4.

Із величин  $K_p$  (див. табл. 1.4) можна зробити висновок, що під час застосування для конвертування в обраному інтервалі температур (700...1100 °C) натрію, марганцю і марганцю нітридів рівноважні співвідношення

$\frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}, \frac{P_{H_2}}{P_{HF}}, \frac{P_{H_2}}{P_{H_2S}}$  виявляються нескінченно великими. Це означає, що під час

проведення конвертування гідрогенвмісних газів у водень в умовах, близьких до рівноважних, операція конвертування не буде вносити скільки-небудь помітного вкладу в загальну похибку розробленого способу аналізу. Вказаний же вклад в похибку способу у разі застосування для конвертування хрому нітриду виявляється значно малим лише за температур 900 °С і нижче.

На підставі приведенного вище аналізу для подальшого дослідження в цій роботі як відновник під час конвертування гідрогенвмісних газів був використаний магнію нітрид ( $Mg_3N_2$ ), що має високу стійкість проти окиснення у разі зберігання на відкритому повітрі.

Таблиця 1.4 – Значення констант рівноваг ( $K_p$ ) для реакцій конвертування газових  $H_2O$ ,  $HF$  і  $H_2S$  у  $H_2$  за різних температур

№№ реакцій	Величини $lgK_p$ для температур (°С)				
	700	800	900	1000	1100
1.13	–	–	–	–	–
1.14	$1,9 \cdot 10^{35}$	$7,1 \cdot 10^{30}$	$7,3 \cdot 10^{29}$	$1,3 \cdot 10^{28}$	$1,2 \cdot 10^{26}$
1.15	$2,1 \cdot 10^{17}$	$6,4 \cdot 10^{15}$	$3,7 \cdot 10^{14}$	$3,3 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{12}$
1.16	$1,0 \cdot 10^{34}$	$9,1 \cdot 10^{30}$	$2,7 \cdot 10^{28}$	$2,0 \cdot 10^{26}$	$3,0 \cdot 10^{24}$
1.17	$2,2 \cdot 10^{39}$	$1,7 \cdot 10^{35}$	$6,4 \cdot 10^{31}$	$9,7 \cdot 10^{28}$	$4,0 \cdot 10^{26}$
1.18	–	–	–	–	–
1.19	$2,8 \cdot 10^{50}$	$1,4 \cdot 10^{44}$	$8,3 \cdot 10^{38}$	$3,2 \cdot 10^{34}$	$5,4 \cdot 10^{30}$
1.20	$1,8 \cdot 10^{17}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	$6,8 \cdot 10^{11}$	$5,8 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^8$
1.21	$2,4 \cdot 10^{11}$	$1,0 \cdot 10^8$	$5,2 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10$
1.22	$2,2 \cdot 10^{67}$	$2,4 \cdot 10^{54}$	$3,6 \cdot 10^{43}$	$4,9 \cdot 10^{34}$	$8,2 \cdot 10^{20}$
1.23	–	–	–	–	–
1.24	$1,8 \cdot 10^{31}$	$4,9 \cdot 10^{28}$	$3,4 \cdot 10^{26}$	$5,5 \cdot 10^{24}$	$1,6 \cdot 10^{23}$
1.25	$4,6 \cdot 10^{-25}$	$2,0 \cdot 10^{-22}$	$3,0 \cdot 10^{-20}$	$2,0 \cdot 10^{-18}$	$7,8 \cdot 10^{-17}$
1.26	$1,3 \cdot 10^{16}$	$1,9 \cdot 10^{14}$	$5,9 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{10}$
1.27	$6,5 \cdot 10^{57}$	$1,1 \cdot 10^{52}$	$2,7 \cdot 10^{46}$	$1,7 \cdot 10^{43}$	$6,5 \cdot 10^{39}$

## 1.2 Опис аналітичної установки і конструктивні особливості її функціональних вузлів

Принципова схема пристрою для визначення загального вмісту водню у флюсах ЕШП за розробленим нами способом [54, 55] наведена на рис. 1.2. Газ-носії ( $N_2$ ) із балону 1 через редуктор 2 надходить в блок очистки газу-носія 4, який знаходиться в печі 3.

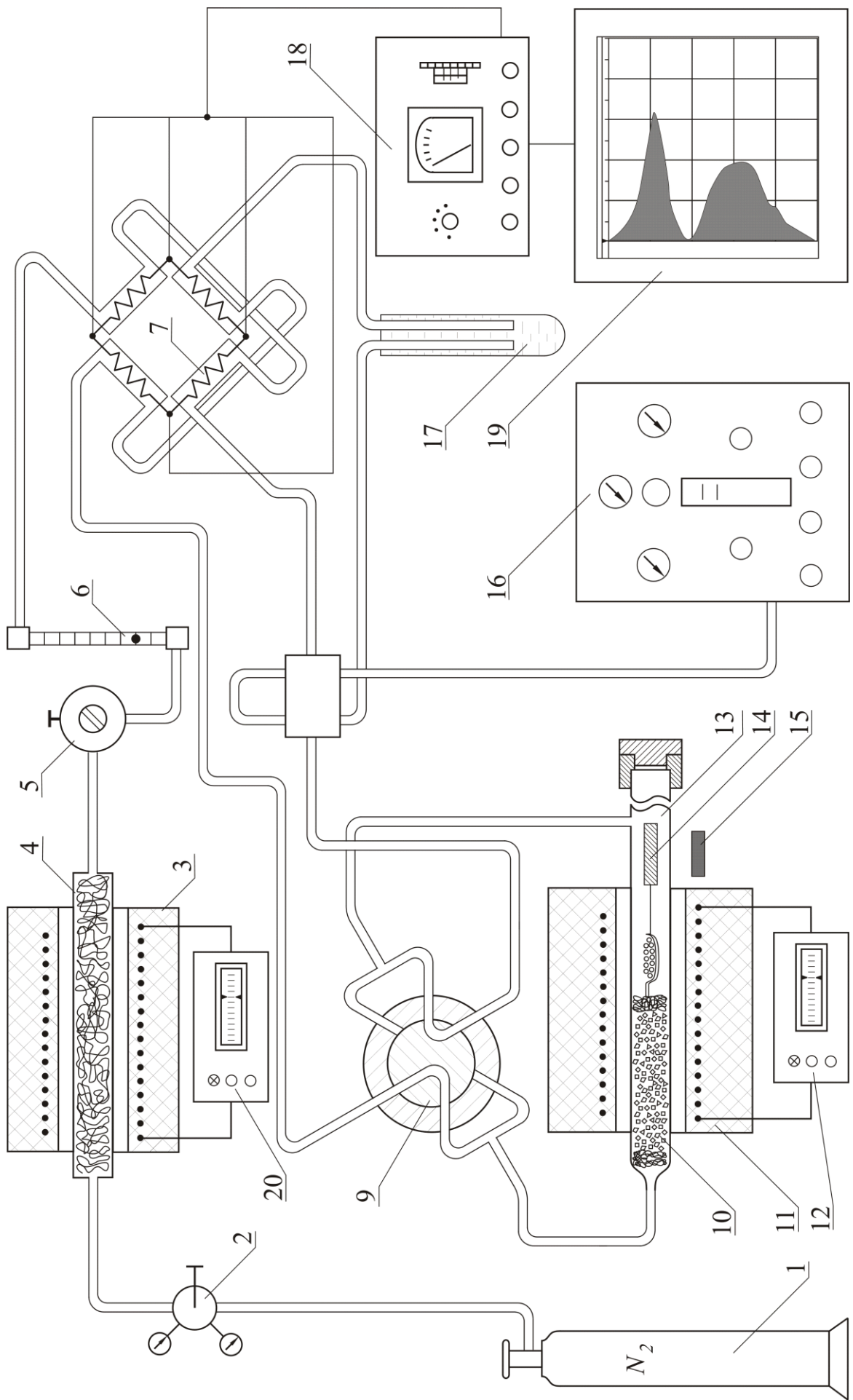


Рис.1.2 – Принципова схема пристрою для визначення вмісту водню у флюсах (позначення в тексті)

Азот, що проходить через мідну і сталю стружку за температури 700...750 °С, очищується від кисню і інших оксигенвмісних газів. Потім газ-носії надходить через редуктор 5 (який підтримує сталий тиск в системі, що становить 0,2...0,3 МПа) і ротаметр (витратомір газу) 6.

Витрати газу-носія встановлюються в діапазоні 2...4 дм<sup>3</sup>/год (за допомогою регулятора редуктора 5), що забезпечує високу чутливість способу. Під час проведення аналізів між двома черговими калібруваннями пристрою витрата N<sub>2</sub> підтримується сталою. Після ротаметра 6 газ-носії проходить камери порівняння детекторного блоку катарометра 7 (детектора теплопровідності, що живиться блоком 18), а потім через кран-дозатор 8 надходить в реакційну трубку 13. В кварцовій реакційній трубці 13, що нагрівається до 1000 °С за допомогою трубчастої печі 11, здійснюється теплова екстракція гідрогенвмісних газів (H<sub>2</sub>O, HF та H<sub>2</sub>S) із наважки флюсу (0,5...1,0 г), що міститься в кварцовому човнику 14. В реакційній трубці газоаналізатора розміщується також відновлювальна засипка 10 із суміші магнію нітриду (Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>) з подрібненим шамотом, що використовується для конвертування гідрогенвмісних газів, які екстрагуються, в еквімолярні кількості водню. Далі газ-носії з захопленим ним воднем через реверс-кран 9 потрапляє в робочі камери катарометра 7, звідки через барботажний індикатор витрат 17 виходить в атмосферу. Різниця потенціалів на плечах вимірювального мосту детектора 7, що виникає внаслідок відмінностей у величинах теплопровідності чистого азоту та суміші азоту з воднем, подається на самописний потенціометр 19 типу КСП-4, який реєструє поточну концентрацію водню в газі-носії протягом всього процесу дегазації наважки флюсу.

Калібрування пристрою проводиться періодично. З цією метою водень із автоматичного електролізера 16 (типу СГС-2) за допомогою крана-дозатора 8 (калібрований об'єм з точністю до 0,0001 см<sup>3</sup>) подається дозою в вимірювальну частину детектора 7. На діаграмі самописця 19 при цьому виписується пік, площа якого відповідає визначеній кількості водню. В перервах між калібруваннями пристрою водень, що пропускається безперервно через кран-дозатор 8 зі швидкістю близько 1 дм<sup>3</sup>/год, через барботажний індикатор 17 також викидається в атмосферу. Для розрахунку кількості H<sub>2</sub> у разі невідомих об'ємів дози в крані-дозаторі і температури навколишнього повітря використовується рівняння ізобари:

$$V_0 = \frac{V_{\text{доз}}}{1 + T/273},$$

де  $V_0$  – об'єм водню у дозі, що відповідає нормальним умовам, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{доз}}$  – геометричний об'єм встановленої дози у крані-дозаторі 8, см<sup>3</sup>;

$T$  – температура, К.

Калібрування пристрою шляхом введення дози водню проводиться на початку роботи і далі із розрахунку 1 доза через кожні 1...3 робочі аналізи.

Введення дози  $N_2$  підвищує точність визначень вмісту водню у флюсах, оскільки при цьому зменшується помилка, внаслідок зміни витрат газу-носія в процесі роботи; точне вимірювання витрат  $N_2$ , отже, стає непотрібним. Прийняте калібрування пристрою дає змогу проводити розрахунки кількостей водню за допомогою простого співвідношення:

$$V_H = \frac{S_{\text{проби}}}{S_{\text{доз}}} \cdot V_0,$$

де  $V_H$  – об'єм водню, що виділився із наважки флюсу,  $\text{см}^3$ ;

$V_0$  – об'єм водню в дозі,  $\text{см}^3$ ;

$S_{\text{проби}}$  і  $S_{\text{доз}}$  – площі піків під час дегазації наважки флюсу і під час проходження через установку заданої дози водню відповідно, визначені шляхом графічного інтегрування кривих на діаграмах самописця 19.

Періодичні калібрування, що проводились з допомогою крану-дозатора 8, дають змогу коригувати і контролювати роботу всіх її функціональних блоків. Така міра забезпечує надійність і достатньо високу точність визначень вмісту водню у флюсах і шлаках до повного використання реакційного ресурсу конвертуючого відновника. Після визначення кількості водню, що виділився із обраної наважки аналізованого флюсу, концентрація водню розраховується за таким рівнянням:

$$C_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{m_H} \cdot 100,$$

де  $C_{H_2}$  – вміст водню в аналізованій наважці флюсу,  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ;

$V_{H_2}$  – об'єм водню, який екстрагується із аналізованої наважки,  $\text{см}^3$ ;

$m_H$  – маса наважки флюсу, г.

Зображений на рис.1.2 аналітичний пристрій був розроблений нами на основі катарометру стандартного сучасного вітчизняного хроматографу типу ЛХМ-8МД (1 модель) з використанням і іншого стандартного обладнання. Такий підхід до розроблення нового способу аналізу дуже раціональний: він різко скорочує об'єм робіт під час створення подібних газоаналізаторів для їх широкого використання в лабораторній та виробничій практиці, пов'язаний з подальшим вдосконаленням технології електрошлакового переплавлення флокеночутливих сталей.

Більша частина конструктивних елементів аналітичного пристрою, принципова схема якого наведена на рис. 1.2, є елементами промислового хроматографу типу ЛХМ-8МД (1 моделі) з детектором теплопровідності. Нестандартними вузлами є тільки блок очищення газу-носія; блок дегазації наважки, поєднаний з блоком конвертування водневмісних газів; човник для аналізованої проби та реверс-кран (див. рис. 1.2).

Оскільки хімічно чистий  $N_2$  дефіцитний, то робота з його застосуванням утруднена і пов'язана з потенційно можливими перебоями. Тому блок очистки газу-носія в аналітичному пристрої було виконано в такій спосіб, щоб забезпечити глибоке очищення навіть технічного  $N_2$ , який містить у своєму складі звичайно близько 3...5 об. %  $O_2$ . З цією метою реакційна труба блоку очистки  $N_2$  заповнюється приблизно на 40 % своєї довжини мідною стружкою, а решта об'єму заповнюється залізною стружкою. Замість залізної може бути використана стружка маловуглецевих нелегованих сталей (Ст0, Ст3, Ст5 та ін.). Як мідна, так і залізна стружка завантажуються в трубу блока очистки (рис. 1.2) в спресованому вигляді (для підвищення реакційного ресурсу блока).

Для підвищення реакційної здатності металевої стружки блоку комбінованої очистки газу-носія останній перед початком роботи обробляється потоком амоніаку з витратою 0,5...1,5  $dm^3/hv$  за робочих температур блоку (700...750 °C) протягом 4...8 год. Амоніак при цьому подається в блок очистки зі сторони залізної стружки, а продукти його термічного розкладання виводяться за межі лабораторії. Завдяки тому, що залізо є активним каталізатором реакції термічного розкладання амоніаку за схемою:



процес розкладання виявляється локалізованим переважно на поверхні залізної стружки. Процес розпадання  $NH_3$  при цьому супроводжується виділенням значних кількостей атомарного гідрогену, який і забезпечує повне відновлення оксидної плівки на залізі. Мідна стружка добре очищається від оксидної плівки воднем, який міститься у продуктах термічної дисоціації амоніаку.

Приготований і оброблений в такій спосіб блок комбінованої очистки газу-носія забезпечує надійну роботу аналітичного пристрою протягом 2...5 місяців у разі застосування технічного  $N_2$ . Регенерація відпрацьованої окисненої стружки блоку проводиться також обробленням її амоніаком. Час оброблення в цьому випадку збільшується до 15...25 год. Можливість регенерації блоку очистки газу-носія дає змогу багаторазово використовувати розташовані в ньому мідну і залізну поглинальні стружки. Ця обставина, поряд з можливістю роботи на недефіцитному технічному  $N_2$ , значно підвищує експлуатаційні якості описаного пристрою.

В аналітичному пристрої [40] процеси дегазації проби і конвертування екстрагованих із неї  $H_2O$ ,  $NF$  та  $H_2S$  у  $H_2$  здійснювалися в окремих реакційних трубках, що обігріваються двома окремими печами опору (див. схему рис.1.2). При цьому гідрогенвмісні гази, що виділялися із проби спрямовували в блок конвертування через з'єднувальну трубку, що мала кімнатну температуру. Оскільки суміш газоподібних  $H_2O$ ,  $NF$  та  $H_2S$  має підвищену здатність до спільної конденсації, суттєві кількості її можуть втрачатися у з'єднувальній трубці. Ці втрати тим помітніші, чим нижча температура з'єднувальної трубки. У зв'язку з цим з'являється деяка

заниженість та нестабільність в результатах аналізу. Дослідним шляхом нами встановлено, що робота газоаналізатора в спосіб [54, 55] з причини конденсаційних перешкод стає нестійкою за температур в лабораторії нижче 20 °С.

### **1.3 Результати тестових випробувань розробленого методу, оцінка похибки методу**

В описаному варіанті (на основі катарометру хроматографу ЛХМ–8МД) аналітична установка має чутливість порядку 0,1 см<sup>3</sup>/100 г та відносну похибку в ±5 % у разі визначення вмісту водню в флюсах в межах 1...500 см<sup>3</sup>/100 г. Величина наважки флюсу під час аналізування флюсів з різним вмістом водню може залишатися незмінною, оскільки вибір масштабу запису кінетичної кривої дегазації варіюється для обраного катарометру в широких межах (від 1:1 до 1:100). Вказана сумарна похибка розробленого аналітичного пристрою (±5 %) визначена нами емпірично за допомогою методики, яка застосована в роботах [36, 46]. При цьому використовували старанно відпрацьовані та старанно зважені наважки кристалогідрату Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O.

## **1.4 Гідроген в флюсових фазах**

### **1.4.1 Рівень наводненості флюсів на різних стадіях їх виробництва**

В роботах [32, 56 – 63] показано, що вихідний вміст водню в фторидно-оксидних флюсах у низці випадків виявляє значний вплив на його концентрацію в переплавляемому металі. Цей факт спостерігався в варіантах плавок ЕШП з твердим стартом, коли гранульований флюс завантажують в кристалізатор в нерозплавленому стані і переплавляють потім на початку плавлення форсовано робочим електродом. На відміну від цього в варіантах ЕШП з рідким стартом в кристалізатор переплавленого пристрою безпосередньо перед плавленням заливалася визначена порція рідкого флюсу, виплавленого в окремому допоміжному агрегаті (звичайно в графітовому тиглі-ковші з електродуговим нагрівом). У зв'язку з цим, в роботі [64] проведено систематичне дослідження рівнів наводненості флюсових шихтових компонентів та флюсів фторидно-оксидних систем на різних стадіях їх виробництва і підготовки до плавлення.

Для визначення загального вмісту водню (Н) у флюсах і різних сировинних компонентах в дослідженні [50] використовували газоаналізатор, створений на основі способу [64]. Похибку визначень загального вмісту водню (Н) оцінено в 3...5 %. Роботу проведено стосовно до умов виробництва гранульованих флюсів в флюсоплавильному цеху Нікопольського заводу феросплавів. Технологічні особливості виплавлення і грануляції фторидно-оксидних флюсів для ЕШП приведено в повідомленнях [34, 35]. Проби рідких флюсів відбирались за допомогою пробовідбірника [37] у склоподібному стані.



Під час аналізування сировинних компонентів, які використовують для виробництва флюсів виявлено [64], що в помірних кількостях (від 81 до 200  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ) водень є в флюориті, кварцовому піску і цирконовому концентраті (повітряно-сухих). Високі значення (Н) одержано для глинозему (1260  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ), магнезиту (2800  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ) і марганцевого концентрату (3010  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ). Визначено також значну наводненість електродного графіту (150  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ) і графітової подової маси (480  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ) флюсоплавильних шляхів. Найбільш типовий вміст водню в різних партіях промислових гранульованих флюсів наведено за даними [50] в табл. 1.5.

Таблиця 1.5 – Дані про вміст водню (Н) в промислових гранульованих флюсах ЕШП різних партій

Марки флюсів	Умовні номери партій	(Н), $\text{см}^3/100 \text{ г}$	
		в партіях	Середнє
АНФ-1	1	28,5	35,5
	2	18,5	
	3	51,1	
	4	43,8	
АНФ-6	1	35,9	41,4
	2	40,4	
	3	30,2	
	4	49,6	
	5	45,5	
	6	55,0	
	7	33,4	
	8	40,8	
	9	70,8	
	10	73,4	72,1
АНФ-28	1	48,9	49,2
	2	42,0	
	3	56,7	
АНФ-29	1	25,2	33,0
	2	45,5	
	3	38,4	
АН-291	1	23,5	49,9
	2	76,2	
	3	266,0	266,0

Для флюсів марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-28, АНФ-29, АН-291 вони приблизно однакові і охоплюються межами 18,5...74,6  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ . В деяких же партіях флюсів АНФ-6, АН-291 рівні наводненості можуть перевищувати вказані значення (Н) десь на порядок величини (див. табл. 1.5).

Для чотирьох партій флюсу АНФ-6 в дослідженні [64] проведено визначення вмісту водню в гранулах різних розмірів. Однотипної залежності

(Н) від розміру гранул при цьому не виявляється. Величини (Н) дроблених флюсів перевищують величини (Н) гранульованих аналогів у декілька разів внаслідок різного ступеню їх гідратованості. Отже, в роботі [64] показано, що рівень наводненості флюсів ЕШП визначається переважно двома факторами: їх складом та способом виробництва. Рівні наводненості флюсів ЕШП, визначенні в [64], погоджуються з даними інших, менш докладних дослідженнях в цій області [29 – 31, 65].

В роботі [66] спеціально вивчалось питання про ступінь впливу наводненості вихідних гранульованих флюсів на режим гідрогену ЕШП. При цьому визначено, що рівень наводненості наплавленого у відкритому ковші-тиглі флюсового розплаву виявляється нечутливим до вмісту водню в вихідному флюсі. Показано, що квазірівноважна концентрація водню у флюсовому розплаві при цьому визначається вологістю повітря, температурою флюсу та конструктивними особливостями плавильного агрегату.

В дослідженні [66 – 68] в виробничих умовах проведено також дослідні плавки ЕШП з рідким стартом на флюсах марок АНФ-6 і АНФ-29 повітряно-сухих (звичайних), попередньо прожарених і спеціально зволжених. Вміст водню в вихідних флюсах дослідних плавок змінювався від 29,4 до 1800 см<sup>3</sup>/100 г. Встановлено, що поточні концентрації водню як в металі, так і в флюсі в процесі переплавлення у відкритій установці ЕШП виявляються не пов'язаними з вихідним вмістом водню в твердих флюсах. Зроблено висновок, що попередня дегазація флюсів промислового централізованого виробництва для плавок ЕШП з рідким стартом у відкритих пристроях неефективна і недоцільна.

#### **1.4.2 Розчинність і дифузія водню у флюсових фторидно-оксидних розплавах**

В роботах [29 – 31], які присвячені розчинності водню у фторидно-оксидних розплавах, вивчено температурні залежності розчинності Н<sub>2</sub>О та Н<sub>2</sub> в стандартних умовах за  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,103 \text{ МПа}$  і  $P_{\text{H}_2} = 0,103 \text{ МПа}$ ) для флюсів марки АНФ-1 і АНФ-6 (склад флюсів наведено в табл. 1.1). Флюс АНФ-1 насичувався водяною парою в проточній атмосфері в платиновому тиглі за методикою, аналогічною для оксидних шлаків [13]. Пробі насичених Н<sub>2</sub>О флюсів загартовувались у воді. Одержані результати наведено в табл. 1.3. Із табл. 1.3 зрозуміло, що вміст водню в розплаві флюсу марки АНФ-1, витриманого в водяній парі, виявився надзвичайно великим (900...1185 см<sup>3</sup>/100 г для інтервалу температур 1400...1550 °С), що перевищує рівні наводненості оксидних розплавів для аналогічних умов насичення [13] приблизно у 20...30 разів. Тепловий ефект розчинення Н<sub>2</sub>О при цьому становив (48 ± 6,0) кДж/моль. За аналогією з механізмом розчинення водяної пари в оксидних іонних розплавах, запропонованим в роботі [13], в дослідженнях [29 – 31] зроблено припущення, що катіонний гідроген і у фторидно-оксидних розплавах утворює угруповання з додатковими водневими зв'язками типу:



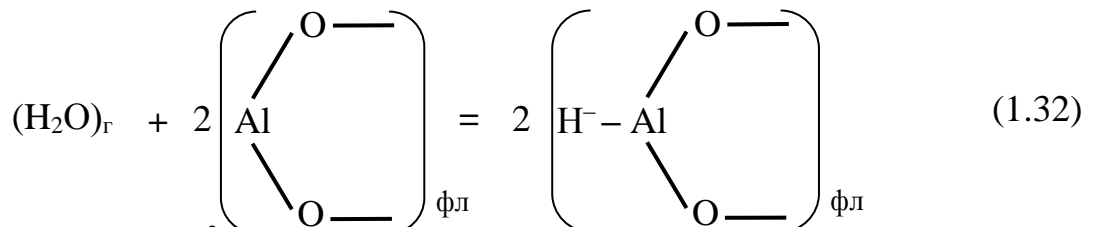
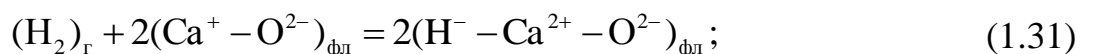
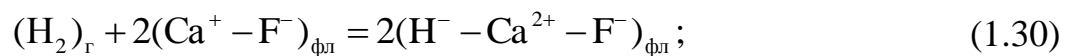
Дослідження [69 – 75] цього питання приводять до висновку: оскільки найміцніші зв'язки протон утворює з аніонами фториду, то заміна аніонів кисню аніонами фтору (у разі переходу від чисто оксидних розплавів до фторидно-оксидних) супроводжується також значним підвищенням розчинності  $\text{H}_2\text{O}$  в розплавах.

В роботах [29 – 31] встановлено також, що водень розчиняється у флюсових фторидно-оксидних розплавах, тобто, як і в оксидних [13] тільки в сильно відновних умовах. В табл. 1.6. наведено дані про стандартну розчинність водню ( $P_{\text{H}_2} = 0,103 \text{ МПа}$ ) для розплавів флюсів АНФ-1 і АНФ-6 у разі застосування графітових тиглів під час їх насичення. Із даних табл. 1.6. випливає, що розчинність  $\text{H}_2$  в флюсових розплавах в графітових тиглях виявляється того ж порядку величини, як і в оксидних розплавах (див. [13]).

Таблиця 1.6 – Стандартні розчинності  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2$  у флюсових розплавах за різних температур

Марки флюсів	Величини розчинності ( $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ) за різних температур									
	1400 °С		1450 °С		1500 °С		1550 °С		1600 °С	
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2$
АНФ-1	900	11,9	1027	14,6	1098	20,8	1185	30,2	–	40,9
АНФ-6	–	–	–	11,2	–	14,3	–	17,0	–	22,5

Механізм розчинення  $\text{H}_2$  в розплавах фторидно-оксидних флюсів, [29 – 31], є наслідком утворення в них аніонного гідрогену унаслідок взаємодії:



Катіони  $\text{Ca}^+$  і  $\text{Al}^{2+}$ , які беруть участь в наведених реакціях, виникають в розплавах тільки в сильно відновних умовах. Саме з їх появленим в флюсових розплавах у останніх виникає можливість розчинити в собі водень. Теплові ефекти процесів розчинення  $\text{H}_2$  в обох досліджених флюсах (АНФ-1, АНФ-6) практично однакові і становлять 138,0...142,0 кДж/моль.

Розчинність водяної пари в ряду модельних розплавів системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  за  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  вивчена в роботах [14, 76 – 80]. Наважки шлаків (150 г) розплавляли і витримували за обраної температури в проточній атмосфері газової суміші аргону з водяною парою за чотирьох значеннях парціального тиску останньої (0,2; 4,5; 32,0 і 150,0 мм рт.ст.). Проби шлаку на вміст водню відбирали наморозкою його на вольфрамовий пруток діаметром 6...8 мм з наступним загартуванням в рідкому  $\text{N}_2$ . Вміст водню в шлаку визначали за допомогою пристрою РН-ІЕ фірми "Леко", в якому використовується метод плавлення наважки шлаку в потоці газу-носія (аргону). Встановлено, що розчинність водяної пари у фторидно-оксидних розплавах пропорційна кореню квадратному із  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . З використанням цієї закономірності були розраховані значення стандартної розчинності  $\text{H}_2\text{O}$  ( $C_{\text{H}_2\text{O}}^0$ ) в досліджених розплавах ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,103$  МПа). Отримані в такий спосіб величини  $C_{\text{H}_2\text{O}}^0$  наведено в табл. 1.7.

В даних табл. 1.7 звертає на себе увагу несподівано низький рівень розчинності води у флюсових розплавах [14, 76 – 80]. Наведені в табл. 1.7 величини розчинності для близьких умов насичення флюсів водяними парами приблизно на 2 порядки величини менші за отримані в дослідженнях [29 – 31]. Причини такого розходження експериментальних даних можуть бути зумовлені різницями в методах відбору і аналізу проб насичених водяною парою фторидно-оксидних розплавів.

Разом з тим необхідно зауважити, що організація дослідів для вивчення розчинності  $\text{H}_2\text{O}$  в розплавах, яка прийнята в розглянутих роботах, не відповідає рівноважній системі.

Таблиця 1.7 – Значення стандартної ( $C_{\text{H}_2\text{O}}^0$ ) розчинності водяної пари (за  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,103$  МПа) і коефіцієнти масопереносу ( $\beta_{\text{H}^+}$ ) водню для розплавів системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  за  $1600\text{ }^\circ\text{C}$

Вміст компонентів, мас. %				$C_{\text{H}_2\text{O}}^0$ , см <sup>3</sup> /100 г	$\beta_{\text{H}^+} \cdot 10^3$ , см/с
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$		
30,1	34,6	32,7	0,6	30,9	4,2
30,5	29,3	30,2	9,5	20,2	3,6
28,1	25,4	30,4	15,3	16,9	3,4
30,7	18,6	27,5	20,4	15,5	3,3
98,2	1,6	–	0,1	8,8	3,3
66,2	4,3	28,1	0,3	17,7	3,4
78,1	21,6	0,1	–	51,3	3,6

З врахуванням даних роботи [33] значення розчинності катіонного гідрогену у фторидно-оксидних розплавах необхідно вивчати в системі, газова фаза якої складається із суміші  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{HF}$ , склад якої відповідає складу обраного флюсу за заданої температури. Відмічені обставини об'єктивно

зубумовлюють необхідність проведення додаткових досліджень з визначення розчинності водяної пари в рідких флюсах.

В літературі до цього часу відсутні відомості про молекулярну дифузію гідрогену (як катіонного, так і аніонного) в розплавах флюсів ЕШП, що перешкоджає вивченню механізму процесу наводненості металів. Авторам [14, 76 – 80] вдалося розрахувати тільки коефіцієнт масопереносу катіонного гідрогену ( $\beta_{H^+}$ ) для умов проведення своїх дослідів. Дані за  $\beta_{H^+}$  також наведено в табл. 1.7. Коефіцієнт  $\beta_{H^+}$  пов'язаний з коефіцієнтом молекулярної дифузії гідрогену ( $D_{H^+}$ ) простим співвідношенням:

$$\beta_{H^+} = \frac{D_{H^+}}{\delta}, \quad (1.33)$$

де  $\delta$  – товщина дифузійного шару (з боку розплаву флюсу) для міжфазної межі газ-флюс.

Величина  $\delta$  згідно теорії хімічної термодинаміки залежить від багатьох факторів. Для умов вільної (неконтрольованої) конвекції рідкого флюсу в тиглі вона не може бути надійно розрахована. З причини невизначеності значень  $\delta$  в умовах дослідження [14, 76 – 80] коефіцієнти  $D_{H^+}$  для рідких флюсів також не можуть бути надійно оцінено. Відсутність даних про молекулярну дифузію водню для розплавів фторидно-оксидних флюсів не дає можливість визначити для них і значення молекулярної проникності водню.

### 1.4.3 Особливості дегідратації і гідратації фторидно-оксидних флюсів

Застосовувані під час електрошлакового переплавлення флюси поглинають велику кількість водяної пари з атмосфери, унаслідок чого вміст води в них може досягати 0,2...0,5 мас. % [57]. В процесі розплавлювання таких флюсів в умовах електрошлакового переплаву поглинена твердими флюсами вода в значній мірі переходить у флюсовий розплав, а потім внаслідок міжфазного розподілу – у рідкий метал. Наводненість металу унаслідок внесеної флюсами вологи є причиною утворення водневих тріщин (флокенів) і газових пор у крупних злитках електрошлакового переплаву, а також у виробках, що виготовляються методом електрошлакового лиття. Для запобігання утворення таких дефектів у виробничих умовах найчастіше застосовують попередню дегідратацію флюсів шляхом прожарювання їх на повітрі [66]. Проте у низки випадків цей метод виявляється малоефективним. У роботах [43, 44] ставили завдання вивчити найзагальніші характеристики процесів дегідратації і гідратації стосовно до гранульованих флюсів марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-29 і АН-291, основні відомості про які наведено в табл. 1.8.

Таблиця 1.8 – Характеристика флюсів досліджених у роботі

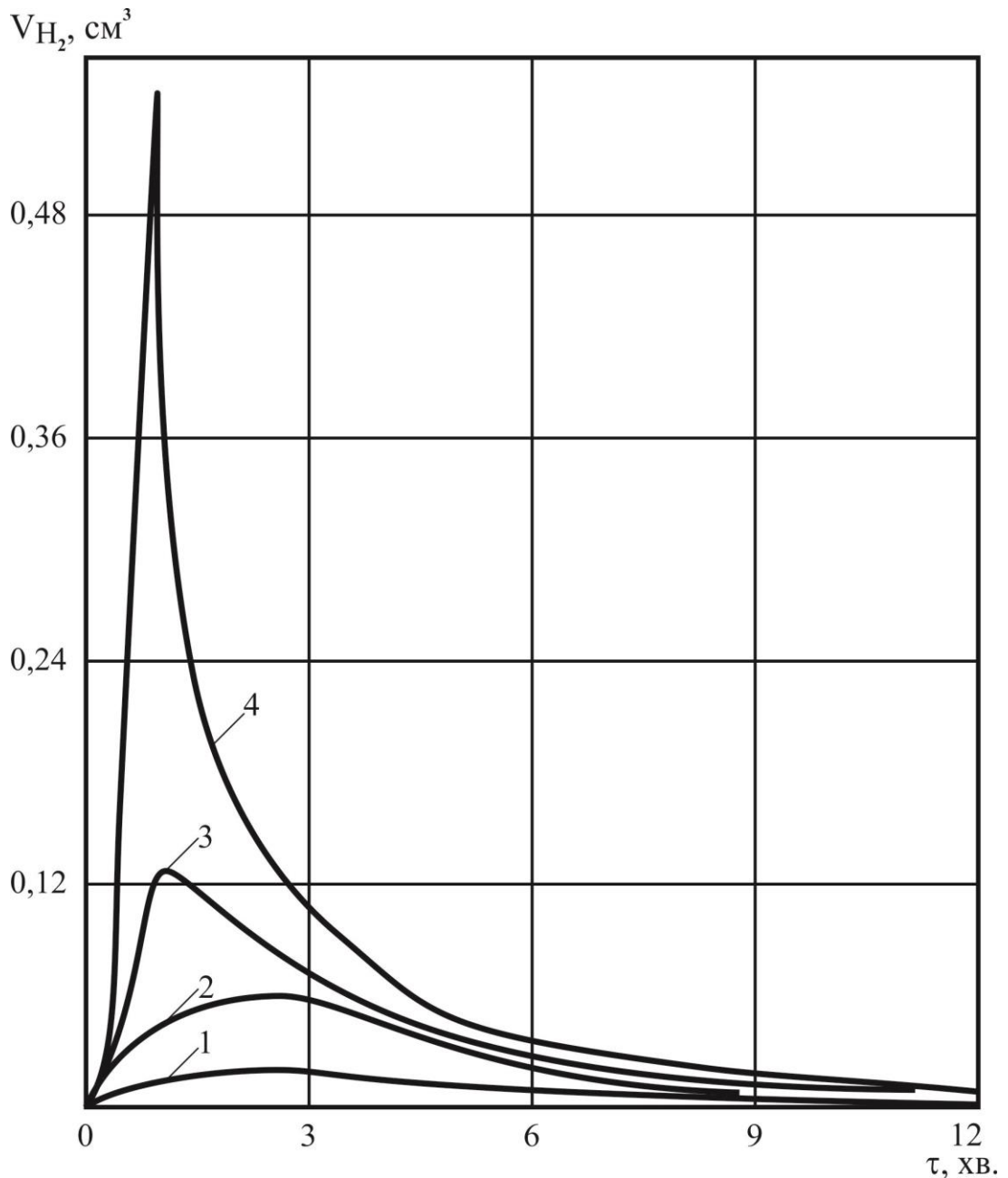
Марки	$t_{лікв}$ ,	Розмір	Ступінь	Склад фази	Вміст	Структур	Загальна
-------	--------------	--------	---------	------------	-------	----------	----------

флюсів	°С	гранул, мм	закрис- талізо- ваності, %		фази, об. %	а фази	структурн а характе- ристика флюсу
АНФ-1	1400	0,3...1,5	100	CaF <sub>2</sub>	90	Криста- лічна	Полікрис- талічна
				Невизначена фаза	10		
АНФ-6	1420	0,2...2,0	70	CaF <sub>2</sub>	40	Криста- лічна	Кристали і скло
				Скло	–	–	
				3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	Рентгено- аморфна	
				CaO · 6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	–"–	
				Невизначена фаза	3	Криста- лічна	
АНФ- 29	1200	0,3...3,0	70	CaF <sub>2</sub>	–	Криста- лічна	Ситал
				Скло	–	–	
				Невизначена фаза	–	Рентгено- аморфна	
АН-291	1440	0,3...3,0	75	5Ca · 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	Рентгено- аморфна	Ситал
				Скло	25	–	
				MgO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	Рентгено- аморфна	
				MgO · CaF <sub>2</sub>	10	Криста- лічна	
				CaO · 6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	Рентгено- аморфна	

Спочатку в [16, 17] вивчили повноту і швидкість виділення водню з досліджуваних флюсів за температур від 200 до 1200 °С. Дегазацію флюсів (наважка масою 0,5 г) здійснювали в потоці аргону, очищеного від оксигенвмісних газів пропусканням його через губчастий титан за 700 °С.

Конвертування гідрогенвмісних газів (H<sub>2</sub>O, HF, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), що виділяються з прожарених флюсів, у єдину форму H<sub>2</sub> здійснювали за допомогою спеціальної лігатури. Типові криві дегазації флюсу АН-291 за різноманітних температур наведено на рис. 1.3. Методика експерименту давала змогу визначати тривалість і повноту дегазації за заданої температури. Кількість водню, що виділився, розраховували з площі піка кривої дегазації і каліброваного коефіцієнта пристрою, а повноту дегазації  $\eta$  визначали як відношення кількості водню, що виділився ( $C_{H_2})_t$  до його вихідного вмісту у флюсі ( $C_{H_2})_{вих}$  :

$$\eta = \frac{(C_{H_2})_t}{(C_{H_2})_{вих}} \cdot 100. \quad (1.34)$$



1 – 200 °С; 2 – 400 °С; 3 – 600 °С; 4 – 800 °С.

Рис. 1.3 – Типові кінетичні криві дегазації флюсу АН-291 в тоці аргону за різних температур.

За даними табл. 1.9, повна дегазація досліджуваних флюсів ( $\eta = 100\%$ ) практично досягається тільки унаслідок прожарювання їх за 800 °С і вище протягом 8...21 хв. У разі підвищення температури з 800 до 1000 °С час дегазації скорочується. Подальше підвищення температури (до 1200 °С) з метою прискорення процесу дегазації флюсів виявляється ефективним тільки для флюсів марок АНФ-1 і АНФ-6. Дегазація ж флюсів марок АНФ-29 і АН-291 за температур вищих 1000 °С відбувається за більш тривалий час і супроводжується сильним спіканням гранул, появленням в них рідких фаз і підвищенням часу дегазації.

Таблиця 1.9 – Кількісні характеристики процесів дегідратації досліджених флюсів

Марки флюсів	$(C_{H_2})_{вих}$ , см <sup>3</sup> /100 г	$\eta$ , %	$\tau_{дег}$ , хв.	$\eta$ , %	$\tau_{дег}$ , хв.	$\eta$ , %	$\tau_{дег}$ , хв.
		200 °С		400 °С		600 °С	
АНФ-1	160	10	11,5	26	12,5	85	9,0
АНФ-6	195	8	15,0	33	18,0	82	18,0
АНФ-29	113	3	6,5	18	10,5	59	13,0
АН-291	72	4	6,5	37	10,0	53	13,5
		800 °С		1000 °С		1200 °С	
АНФ-1	160	95	12	100	10,0	100	8
АНФ-6	195	100	21	100	16,5	100	13
АНФ-29	113	100	18	100	17,0	–	–
АН-291	72	97	14	100	11,5	–	–

Отже, раціональним температурним інтервалом дегазуючого прожарювання флюсів марок АНФ-1 і АНФ-6 є область між 800 і 1200 °С, а для флюсів марок АНФ-29 і АН-291 інтервал 800...1000 °С.

Дослідження вихідних флюсів марок АНФ-1 і АНФ-6, проведене в [43, 44] за допомогою ІЧ-спектроскопії показали, що молекулярній воді, зв'язаній у флюсах, відповідають в області її валентних коливань дві широкі смуги поглинання з максимумами за 3400 і 3200 см<sup>-1</sup>. При цьому цілком задовільне вирішення цих форм спостерігалось у разі приготування зразка для дослідження у стані суспензії тонко роздрібненого флюсу у вазеліновій олії. Під час дослідження ж флюсів марок АНФ-29 і АН-291 надійного віднесення смуг поглинання не було досягнуто. Ця обставина пов'язана, очевидно, з тим, що флюси марок АНФ-29 і АН-291 більш складні за хімічним і фазовим складами (див. табл. 1.8 і табл. 1.1) і в гідратованому стані містять сумарну кількість великого числа різноманітних гідрогенвмісних сполук (кристалогідратів і гідроксидів) і, можливо, адсорбованої води. Віднесення форм зв'язаної води в смугі деформаційних коливань її молекул (приблизно 1630 см<sup>-1</sup>) для всіх досліджуваних флюсів також ненадійне.

Взагалі ж смуги поглинання в ІЧ-спектрах флюсів, характерні для різноманітних форм води, охоплюють інтервал 3650...3050 см<sup>-1</sup>, що відповідно до літературних даних [69 – 74], може відповідати різноманітним кристалогідратам і гідроксидам, а також Н<sub>2</sub>О адсорбованій поверхнею і капілярами. Надійна ідентифікація цих форм води у флюсах за допомогою ІЧ-спектрометра із середньою роздільною здатністю практично не здійснена.

Деякі додаткові відомості про форми існування води в обраних промислових флюсах були отримані під час вивчення термодинамічних кривих дегазації флюсів у потоці аргону (див. рис. 1.4). Досліджуваний зразок нагрівали від кімнатної температури до 1000...1100 °С зі сталою швидкістю 20 °С/хв. Отримані термодинамічні криві досліджуваних у роботі флюсів відображали процеси дегідратації флюсів (видалення адсорбованої і зв'язаної в



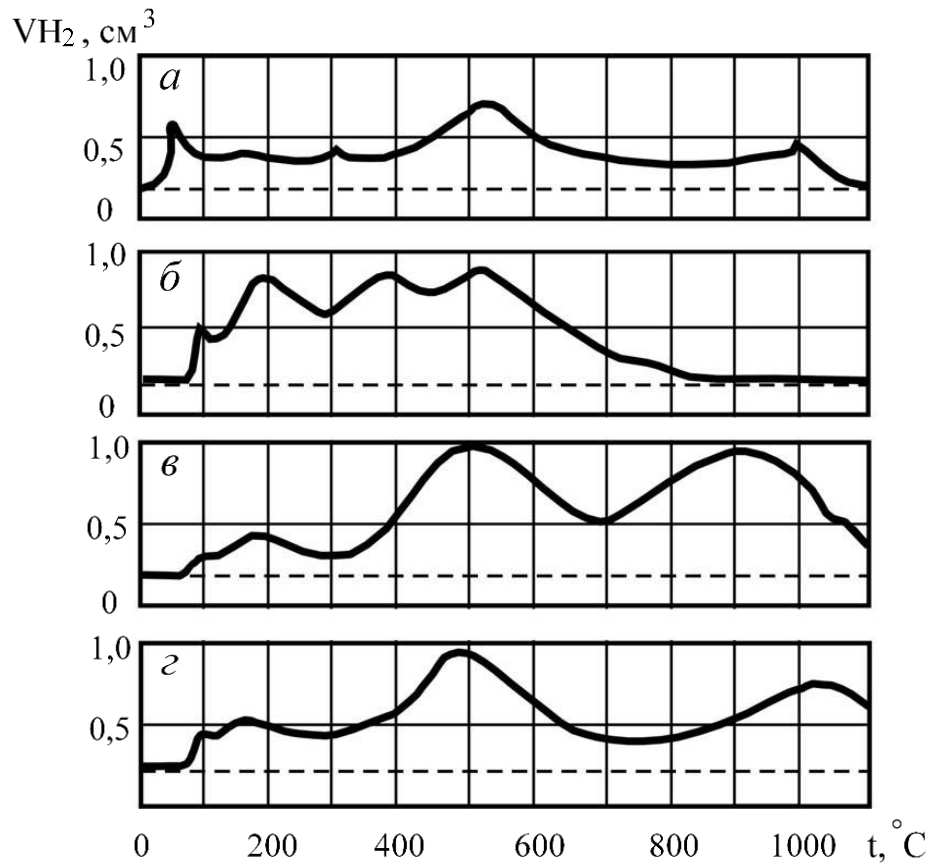
кристалогідрати і гідроксиди води) і дегазації (виділення з флюсів розчинених у них гідрогенвмісних газів). З досліджуваних флюсів гідрогенвмісні гази виділяються в процесі нагрівання нерівномірно. На кривих рис. 1.4 можна виділити по декілька піків. Відомо, що основною гідрогенвмісною сполукою у флюсах є вода. Тому справедливо припустити, що різноманітним пікам кривих відповідають різноманітні форми зв'язаної у флюсах молекулярної води. У загальному випадку число піків на термодинамічних кривих не завжди дорівнює числу різноманітних форм зв'язаної води, оскільки кристалогідрати і деякі гідроксиди під час безупинного нагрівання розкладаються, як правило, у декілька стадій [71].

Загальними для всіх досліджуваних у роботі флюсів [43, 44] є піки, що відповідають температурам близько 60...100 і 160...180 °С. На частку відповідних їм форм води в загальному доводиться від 3 до 10 % водню, що виділяється з флюсів (див. табл. 1.9 і рис. 1.4). Вважається, що наявні піки відповідають капілярно (піки за 60...100 °С) і поверхнево (піки за 160...180 °С) адсорбованій воді. Отже, вода, що присутня у флюсах у цих формах, видалається вже за низьких температур прожарювання. З даних табл. 1.9 зрозуміло, що вже за 200 °С вода видалається з флюсів досить швидко, а за 230...300 °С спостерігається практично повне її видалення і тому адсорбована вода не може в помітних кількостях переходити в розплав під час розплавлювання флюсів перед плавкою. Видалення адсорбованої води в процесі прожарювання флюсів не може супроводжуватися процесами пірогідролізу фторидів і пов'язаних із цим втратами флюсами фтору, оскільки перебіг процесів пірогідролізу вимагає відносно високих температур [71, 75].

Піки термодинамічних кривих для температур від 300 °С і вище доцільно віднести до процесів дегідратації водовмісних сполук флюсів і виділенню з них розчинених гідрогенвмісних газів. У роботі [71] вказується, що розкладання навіть найстійкіших водовмісних сполук закінчується за 700...800 °С. З врахуванням цього піки на кривих дегідратації для області температур 300...700 °С можна віднести до процесів розкладання кристалогідратів і гідроксидів, а піки за температур вище 700 °С – до процесів дифузійного виходу з флюсових гранул розчинених гідрогенвмісних газів. З огляду на особливості виділення з рідких флюсів різноманітних газів, очікується одночасне виділення переважно трьох форм гідрогенвмісних газів: HF, H<sub>2</sub>O і H<sub>2</sub>.

Останньою обставиною, а також неоднорідним фазовим складом дегазованих флюсів можна пояснити розщеплення високотемпературних (> 700 °С) дифузійних піків (див. рис. 1.4 а і в). Форма одержаних кривих свідчить про те, що частка розчинених газів у загальній їх кількості значна для флюсів з відносно високим вмістом оксидів (АНФ-29 і АН-291) і порівняно мала для фторидних флюсів (АНФ-1 і АНФ-6). Пікам термодинамічних кривих, пов'язаних із розкладанням водовмісних сполук (для 300...700 °С), дана тільки приблизна інтерпретація. Так, найбільш значний пік (флюс марки АНФ-1) із

максимумом за 530 °С відповідає, вочевидь, розкладанню  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , оскільки розкладання кальцію гідроксиду спостерігається в області 530...580 °С.



а – АНФ-1; б – АНФ-6; в – АНФ-29; г – АН-291.

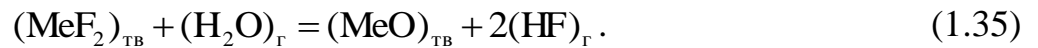
Рис. 1.4 – Термокінетичні криві дегазації флюсів у потоці аргону (у процесі нагрівання зі швидкістю 20 °С/хв)

З даних табл. 1.8 зрозуміло, що у флюсі марки АНФ-6 із усіх сполук, здатних утворювати кристалогідрати, у значній кількості (20 об. %) є тільки  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Тому безумовно припустити, що піки (див. рис. 1.4) із максимумами за 370 і 520 °С відповідають двоступінчастому розкладанню сполуки  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Згідно літературних даних ця сполука розкладається за температур 340 (втрата 4,5 молекул води) і 500...550 °С (втрата 1,5 молекул води) [61].

Через ситалоподібну структуру гранул флюсу марки АНФ-29 (дисперсні кристалики в склоподібній основі) неможна виявити характер оксидних сполук, які містяться в них. З урахуванням хімічного складу цього флюсу (табл. 1.1) можна припускати існування в його складі фази  $\text{CaO}$ , а також кальцію алюмінатів і силікатів. Розкладанню відповідних їм водовмісних сполук і відповідає, вочевидь, великий широкий пік (див. рис. 1.5 в) із максимумом за 500 °С. Подібний пік (див. рис. 1.3 г) із максимумом за 480 °С відповідає, як

можна припустити, розкладанню водовмісних сполук на основі  $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{MgO}$ , сумарний вміст яких у флюсі АН-291 близько 65 об. %.

Під час аналізу процесів розкладання кристалогідратів і гідроксидів унаслідок дегідратації флюсів за підвищених температур варто мати на увазі [71, 76] можливість розвитку процесів пірогідролізу фторидів флюсів згідно рівняння:

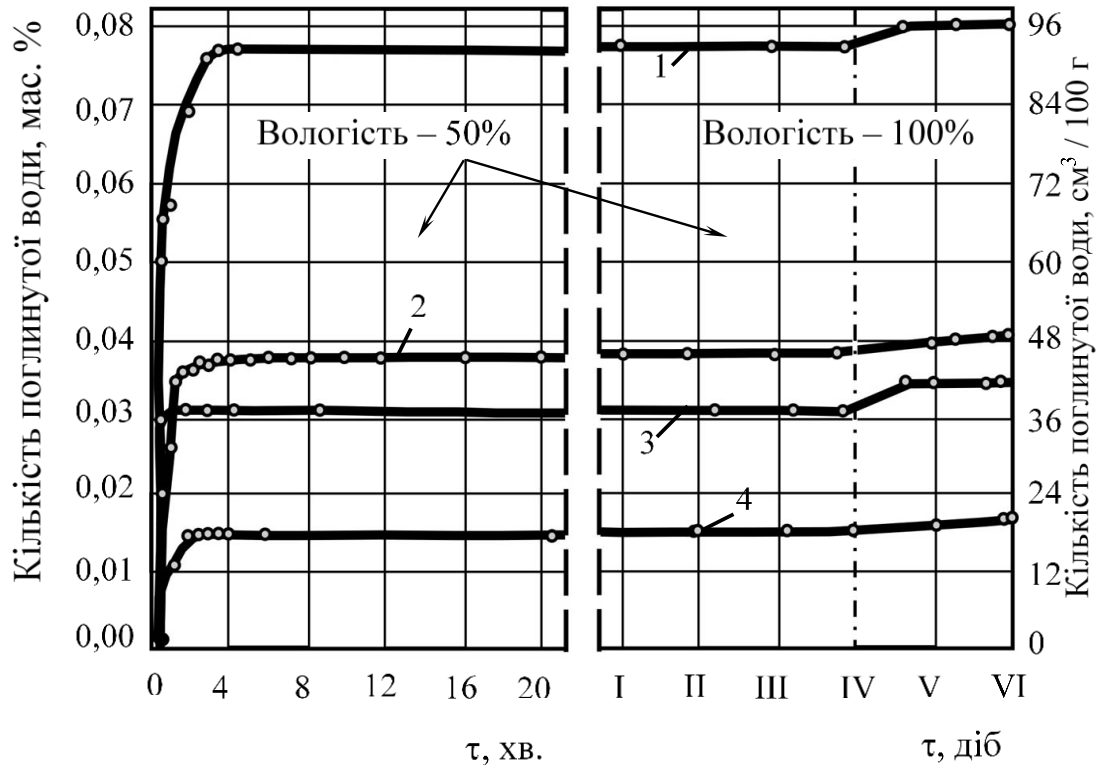


Пірогідроліз веде до збільшення приблизно на 2...5 мас. % [76] вмісту кальцію оксиду у флюсі і відповідного зниження в ньому фториду, що загалом є небажаним для технології електрошлакового переплаву. За оцінками [43, 44] дегідратація флюсів у потоці осушеного аргону за 800...1000 °С протягом 30 хв. забезпечує зниження в них вмісту водню нижче 2...3 см<sup>3</sup>/100 г. З урахуванням даних роботи [62] про ефективний коефіцієнт розподілу водню між флюсом і металом у процесі електрошлакового переплаву (6:1) показаний рівень дегазації флюсу можна вважати вже технологічно достатнім.

Для з'ясування питання, як довго може зберігатися зневоднений стан флюсу на повітрі в охолодженому стані, були вивчені також [43, 44] кінетичні характеристики гідратації флюсів у процесі витримувannya їх на повітрі з вологістю 40...60 % за температури 25 °С. Крім того, ставили завдання з'ясувати можливості підвищення вологостійкості флюсів унаслідок їх попереднього прожарювання. У зазначеній серії дослідів для контролю за процесом поглинання вологи з повітря флюси зважували з точністю  $\pm 0,001$  г (наважка масою близько 10 г). Попередньо їх прожарювали протягом 1 години за 500, 600, 800, 1000 і 1200 °С в проточній атмосфері старанно осушених аргону і повітря, а також у потоці неосушеного повітря з парціальним тиском води 12...16 мм рт. ст. Охолодження прожарених в атмосфері аргону і сухого повітря флюсів відбувалось в потоці тих же газів, а флюсу після прожарювання у вологому повітрі – в ексікаторах із осушеним силікагелем повітрям. Останній захід забезпечував ідентичність умов наступної гідратації досліджуваних флюсів. Контроль за зміною маси прожарених флюсів під час зберігання їх на відкритому повітрі в бюксах здійснювався протягом 6...10 діб, що в усіх випадках було достатнім для досягнення стабільності маси досліджуваних зразків. У перші 4 доби флюси витримували на повітрі з вологістю 40...60 % за 25 °С, потім переносили в спеціальні камери з 100 % вологістю. За допомогою газового аналізу було визначено, що збільшення маси флюсів пов'язано переважно з поглинанням ними водяної пари із повітря. Як показано на рис. 1.5, інтенсивне поглинання вологи дегазованими флюсами, прожареними за 800 °С практично закінчується за перші 1...3 год. витримувannya. Якщо перенести флюси в атмосферу зі 100 % вологістю, то дещо підвищуються досягнуті межі насичення за 1 добу збереження, а потім маса флюсів знов стабілізується.

Спостереження за деякими прожареними флюсами до одного року показало, що вміст води в них продовжує збільшуватися, але з меншою

швидкістю. Отже, можна констатувати, що в перші 1...3 год перебування у вологій атмосфері процеси гідратації флюсів відбуваються переважно в кінетичному режимі, який потім міняється повільними дифузійними. Перехід до дифузійних режимів пов'язаний, вочевидь, із завершенням утворення на реакційно здатних відкритих поверхнях кристалів оксидів суцільних щільних шарів із водовмісних сполук (кристалогідратів або гідроксидів). Термодинамічною межею процесів гідратації є повне перетворення оксидних сполук у відповідні їм за заданих температури і тиску водяної пари кристалогідрати або гідроксиди.



1 – АНФ-1; 2 – АНФ-6; 3 – АНФ-29; 4 – АН-291.

Рис. 1.5 – Кінетичні криві гідратації на повітрі з різною вологістю попередньо прожарених за 800 °С флюсів

Внесок адсорбційних процесів у загальний процес водопоглинення флюсів на здрібнених чистих фазах  $\text{CaF}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  досягає рівноважних значень за 10...16 год. (у повітрі з вологістю близько 50 % і за температури 25 °С). Відзначено також, що кількість поглинутої цими порошками (0,05...0,1 мм) води збільшується приблизно вдвічі з підвищенням вологості середовища до 100 %. Час досягнення межі насичення в останньому випадку становить близько 3...5 діб. Тому прийнято, що вміст води у флюсах, які зберігаються на відкритому повітрі, може дещо коливатися залежно від коливань вологості атмосфери. Межі гідратованості прожарених флюсів, що досягаються за першу добу їхнього перебування на повітрі і залишаються практично незмінними протягом багатьох наступних діб, умовно названі в дослідженні

[43, 44] межами попередньої гідратації флюсів ( $Q_{гидр}$ ). Останні є важливою технологічною характеристикою флюсів, яка визначає рівень вологостійкості їх у разі подальшого збереження або транспортування.

Порівняння даних про вихідний вміст водню у флюсах (див. табл. 1.9) із  $Q_{гидр}$  прожарених флюсів (рис. 1.5) показує, що під час прожарювання приблизно в 4 рази підвищується вологостійкість флюсів марок АНФ-1, АНФ-6 і АНФ-29 і лише приблизно на 30 % флюсу марки АН-291.

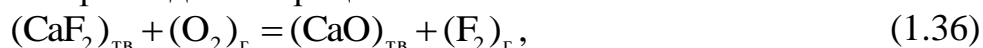
Температурна залежність цього ефекту і залежність його від природи дегазуючої атмосфери (див. табл. 1.10) свідчать насамперед про те, що межі попередньої гідратації флюсів за усіх температур не виявляють стійкого зв'язку з природою атмосфери, у якій здійснювалося прожарювання. Проте необхідно мати на увазі, що охолодження прожарених флюсів у вологому повітрі може призвести до інтенсивного росту  $Q_{гидр}$  через прискорену гідратацію у разі охолодження нагрітих флюсів. З даних табл. 1.10 випливає також, що вологостійкість флюсів виявляється максимальною після прожарювання їх за 600...800 °С. Але, як зрозуміло з табл. 1.9, прожарювання за 600 °С не забезпечує повного видалення водню з флюсів, водень виділяється цілком тільки за температур 800 °С і вище. Тому за оптимальну температуру прожарювання флюсів із метою підвищення їх вологостійкості варто прийняти 800 °С.

Таблиця 1.10 – Межі попередньої гідратації флюсів залежно від температур прожарювання і природи газу-носія

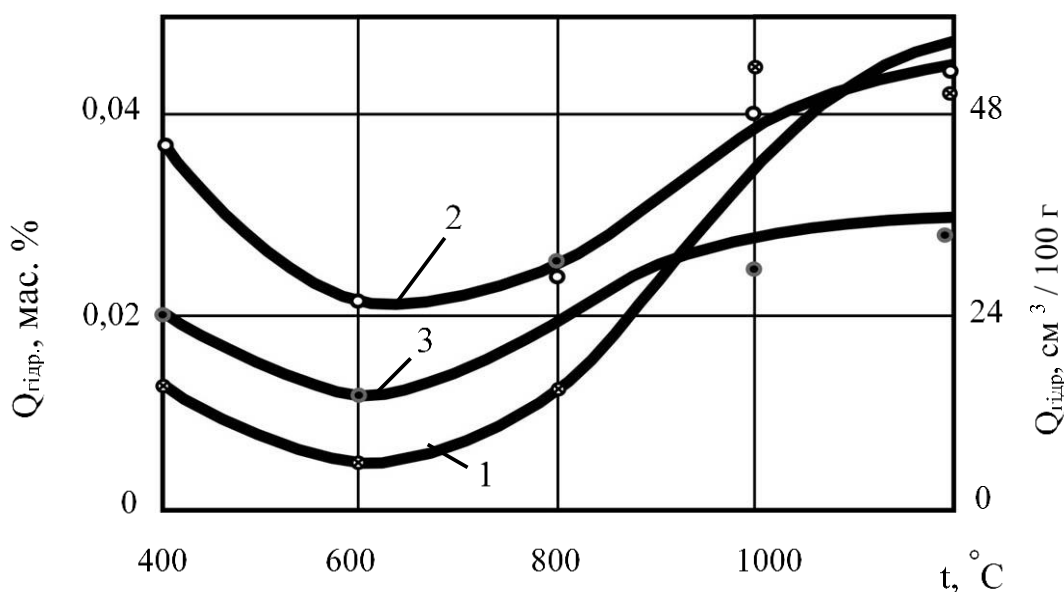
Марка флюсу	$Q_{гидр}$ , см <sup>3</sup> /100								
	400 °С			600 °С			800 °С		
	сухий аргон	сухе повітря	вологе повітря	сухий аргон	сухе повітря	вологе повітря	сухий аргон	сухе повітря	вологе повітря
АНФ-1	15	12	12	40	9	10	38	37	18
АНФ-6	14	44	24	5	26	14	15	29	30
АНФ-29	42	110	–	40	16	12	90	37	30
АН-291	42	33	9	10	25	10	20	18	14
	1000 °С			1200 °С					
	сухий аргон	сухе повітря	вологе повітря	сухий аргон	сухе повітря	вологе повітря			
АНФ-1	78	33	30	16	26	60			
АНФ-6	54	48	29	50	53	34			
АНФ-29	74	23	120	–	–	–			
АН-291	13	24	50	15	50	96			

Існування мінімуму  $Q_{\text{гдр}}$  для прожарених флюсів (див. рис. 1.6) в інтервалі температур 600...800 °С є, як визначено в [43, 44], наслідком проявлення двох протилежно направлених тенденцій.

З одного боку, із підвищенням температури прожарювання прискорюються процеси спікання і рекристалізації оксидних і фторидних фаз флюсів, а також процеси заліковування дефектів на їх поверхні. При цьому різко знижуються адсорбційна і реакційна здатності кристалічних фаз флюсів. З іншого боку, прожарювання флюсів за температур вище 800 °С істотно змінює характер їх дегідратації. Видалення води з флюсів у зазначеній області температур відбувається вже з пірогідролізом фторидів, що зумовлює появу в флюсах помітних кількостей кальцію оксиду. До деякого підвищення вмісту CaO у флюсах може призводити і процес



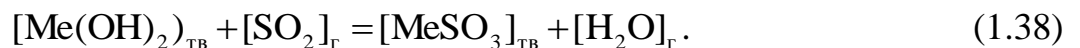
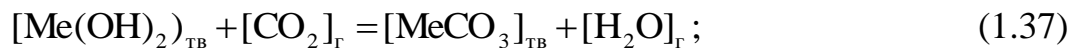
що відбувається під час прожарювання флюсів на повітрі або в аргоні з невеликими домішками кисню або інших яких-небудь оксигенвмісних газів за температури вище 1000 °С. Введення до складу флюсів кальцію оксиду підвищує гідратованність флюсів більше, ніж вона знижується від рекристалізації і зменшення дефектності кристалічних фаз. Унаслідок попередньої гідратації флюсів склоподібної фази, підвищення  $Q_{\text{гдр}}$  може бути пов'язане з підвищенням частки їх кристалічності в процесі високотемпературного прожарювання.



1 – осушений аргон; 2 – осушене повітря; 3 – повітря з 50 % вологістю за 25 °С.

Рис. 1.6 – Залежність межі попереднього насичення флюсу марки АНФ-6 вологою від температури дегазації в різноманітних проточних атмосферах

У табл. 1.10 спостерігається відносно великий розкид значень меж попередньої гідратації флюсів, прожарених за тих самих температур. Ця обставина може бути зумовлена суттєвим впливом на процеси дегідратації і гідратації тих параметрів, що у дослідях робіт [43, 44] контролювалися недостатньо суворо: швидкості нагрівання та охолодження флюсів, зміна пористості і тріщинуватості їх під час прожарювання, швидкість газообміну в реакційній зоні в процесі дегідратації, концентрації CO<sub>2</sub> і SO<sub>2</sub> у повітрі під час гідратації прожарених флюсів. Вплив останнього чинника, наприклад, може істотно ускладнити процеси гідратації простих оксидів через перебіг взаємодій типу:



Взагалі ж, співставлення даних табл. 1.9 і 1.10 показує, що прожарювання навіть за оптимальних температур (800 °С) не забезпечує повного виключення гідратованості флюсів у разі подальшого збереження їх на повітрі в охолодженому стані. Можливо, у деяких випадках досягнуте при цьому підвищення вологостійкості флюсів може виявитися достатнім для розв'язання тих або інших технологічних завдань. Проте найбільш ефективним і раціональним методом використання дегазуючої дії прожарювання флюсів доцільно визнати використання їх відразу після дегазації, не допускаючи перебування на повітрі в охолодженому стані. У ще більшій мірі (порівняно з прожарюванням на повітрі) вміст водню у флюсах може бути зменшений в процесі їх високотемпературного оброблення в інертній атмосфері [62]. У дослідженні [41] процеси дегідратації флюсів марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-25, АНФ-28 і АНФ-29 спостерігали з допомогою трьох варіантів термічного аналізу (ДТА, ТГ і ДТГ). Висновки, отримані при цьому, принципово погоджуються з результатами робіт [43, 44]. Зокрема, підтверджено, що основна маса води з гідратованих флюсів виділяється під час нагрівання їх до 800 °С. За допомогою петрографічного аналізу виявлено [41], що гранули флюсу мають пористу центральну частину і відносно щільну оболонку. Максимальну пористість має флюс АНФ-6, мінімальну з досліджуваної групи флюсів – АНФ-25. У разі розмелювання гранульованих флюсів ступінь їх гідратованості вологою повітря різко зростає.

На підставі зробленого обзору можна вважати, що основною метою роботи є розроблення теоретичних основ і технології одержання нових складів флюсів, що забезпечують зниження рівня водню в переплавленому металі та мають підвищену вологостійкість. Для вирішення цієї проблеми, обґрунтування теоретичних положень, теоретичних та технічних рішень були поставлені такі завдання:

– дослідити та розробити методи і пристрої для відбору зразків проб рідкого флюсу і металу в процесі переплавлення та зберігання їх до проведення аналізу;

- обґрунтувати та доопрацювати методичні розробки для визначення водню і гідрогенвмісних газів в процесі термічної десорбції їх із фторидно-оксидних систем і переплавляемого металу;
- вивчити кінетику та механізм термічної десорбції водню із шлаків фторидно-оксидних систем;
- здійснити термодинамічний аналіз можливої рівноваги складних фторидно-оксидних систем з парами води;
- розрахувати рівноважний склад газової фази над розплавами фторидно-оксидних систем і на підставі розрахункових і дослідних кінетичних даних скласти загальне рівняння розчинності;
- встановити ймовірний механізм міжфазного розподілу гідрогену з урахуванням термодинамічних і кінетичних даних;
- доопрацювати розроблену методику експериментального вивчення й кількісної оцінки проникності водню для флюсових розплавів;
- дослідити вплив співвідношення компонентів фторидно-оксидних систем на проникність водню, що забезпечать зниження рівня гідрогену в готовій продукції;
- на основі проведених досліджень зробити пошук оптимальних флюсових складів;
- обґрунтувати і розробити технологічний процес та визначити оптимальні режими одержання гранульованого флюсу підвищеної вологостійкості.



## 2 ОПИС МЕТОДИЧНИХ РОЗРОБОК ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ КОНТРОЛЮ ВОДНЮ У ФЛЮСАХ

### 2.1 Відбір проб рідкого флюсу для газового аналізу

Проблема зниження вмісту водню в шлаковій фазі в процесах електрошлакового переплаву сталей і інших металів дотепер залишається невирішеною через недостатнє освоєння методів газового аналізу в цій області. Крім того, з'ясувалося, що найбільші труднощі під час аналізу на вміст водню пов'язані з питаннями відбору проб рідких флюсів протягом плавки й питаннями зберігання проб до аналізу. Ці особливості роботи із фторидно-оксидними та із фторидно-хлоридно-оксидними флюсами зумовлені їхньою інтенсивною гідратацією під час зберігання на повітрі за звичайних температур [44]. Гідратація флюсів не тільки вносить більшу невизначеність у результати визначення вмісту водню у флюсах, але в ряді випадків повністю виключає можливість проведення об'єктивного їх газового аналізу. Спроби застосування для цієї мети традиційних способів загартовування оксидних металургійних шлаків [81] – у воді, у рідкому  $N_2$ , у металевих ізложницях – не дали позитивних результатів. Усе це стримує експериментальні пошуки шляхів розв'язання різних технологічних завдань, що пов'язані з розглянутою проблемою.

Установлено також (див., наприклад, розробку [82]), що для пробовідбору флюсів з багатьох здійснених способів слід звернути увагу на ті, які забезпечують одержання проб з найбільшим ступенем засклованості разом з максимальною їх технологічною оперативністю та конструкційною надійністю відповідного обладнання. Із цього погляду ефективними виявляються ті способи склування проб флюсів, які забезпечують більші швидкості і більшу глибину охолодження розплаву (охолодження до температур, близьких до кімнатної).

Через недостатню швидкість охолодження виявилися неефективними методи пробовідбору: саме склування флюсів прокаткою їх розплавів між мідними валками й зливання струменя розплаву на швидко обертовий (зі швидкістю до 20000 об/хв) мідний плоский диск. Моделювання пробовідбору на розплаві  $PbF_2$ , який має високу кристалізаційну здатність у випадку застосування мідних валків (діаметр близько 150 мм, швидкість обертання 1470 об/хв) показало, що в цій спосіб через малий час контакту розплаву з охолодними поверхнями не вдається одержати повністю заскловані проби. Під час зливання розплаву  $PbF_2$  з печі (від температур 900...1300 °С) на обертовий у горизонтальній площині мідний диск (діаметром 160 мм) також не було одержано стабільних результатів (100 % скло). Відзначене є наслідком того, що в останньому випадку тепловідведення від плівки розплаву (відносно мало теплопровідній) здійснюється односторонньо й нетривалий час. Крім того, конструктивне оформлення цих способів не відповідає вимогам простоти й надійності, технологічної гнучкості й універсальності в застосуванні.

Подальший експериментальний пошук показав, що задовільних результатів по пробовідбору рідких флюсів можна досягти таким порівняно простим способом, як зчлуження невеликої (близько  $0,5 \text{ см}^3$ ) порції розплаву між двома масивними мідними брусками [83]. На основі цього способу розроблена конструкція плющильного пробовідбірника, яку наведено на рис. 2.1. Пробовідбірник складається із чотирьох головних функціональних вузлів: нерухливої холодильної мідної плити (4), рухливої холодильної мідної плити (2) із трубчастою рукояткою (1) і захисного металевого кожуха від бризів (3), виконаного з тонкого листа нержавіючої сталі. Під час роботи із плющильним пробовідбірником на плавках потрібно 2 оператора. Один з них спеціальною пробною ложкою або кварцовою засмоктуючою трубкою дістає через зазор між кристалізатором і переплавляємим електродом невелику порцію рідкого шлаку і зливає її в центр нижньої гартівної плити (4) пробовідбірника. Після цього другий оператор ударом зверху рухливою гартівною плитою (2) розплющує краплю рідкого флюсу й охолоджує плівку флюсу між плитами ще протягом приблизно 10 с. Одержана в цій спосіб склування проба флюсу є тендітною плівкою товщиною  $0,3 \dots 1,0 \text{ мм}$ . Під час роботи із флюсом марки АН-291, що містить велику кількість оксидів і тому має знижену кристалізаційну здатність, після нетривалого відпрацювання навички пробовідбору, вдається одержати тонкі, повністю заскловані плівки флюсу, які не гідратують під час зберігання на повітрі. У випадку роботи із флюсами марок АНФ-1 і АНФ-6, багатих за вмістом  $\text{CaF}_2$ , також можна добитися цілком задовільних результатів у відборі проб з добре засклованими поверхнями.

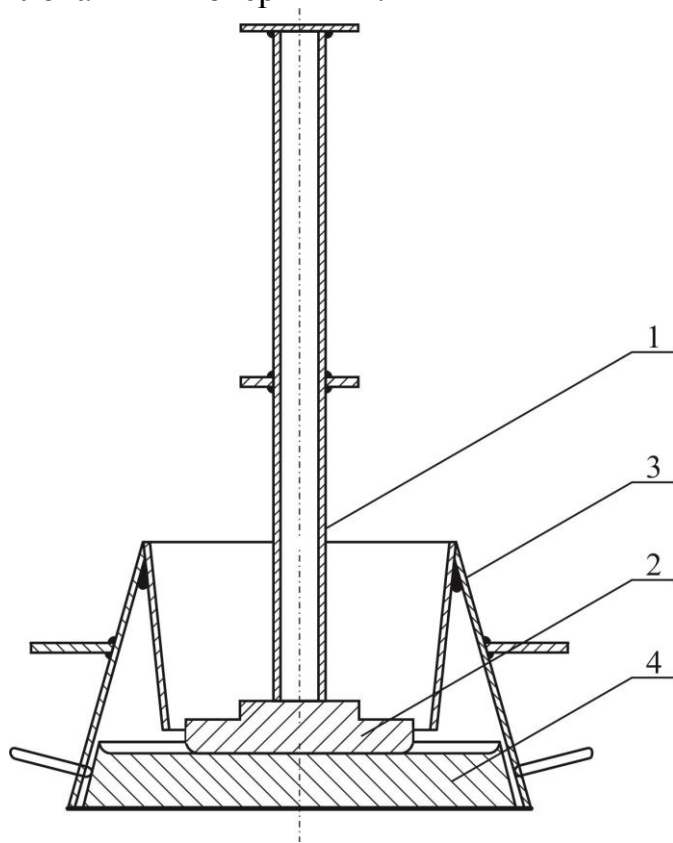


Рис. 2.1 – Конструкція плющильного пробовідбірника рідких флюсів

Принципова схема конструкції пробовідбірника рідкого флюсу [83] наведена на рис. 2.2. Пробовідбірник складається із чотирьох функціональних вузлів: попередньо вакуумованного об'єму (1), вакуумного одноходового крана (2), рознімного мідного гартівного холодильника деталі (5)...(8) і усмоктувальної кварцової або металевої трубки (9). За допомогою гвинтів (3) і гумової прокладки (4) вакуумований об'єм (1) щільно з'єднаний з верхньою частиною (5) холодильника. Герметичне зчленування рознімних частин холодильника здійснюється за допомогою болтів (6) і гумового ущільнення (7).

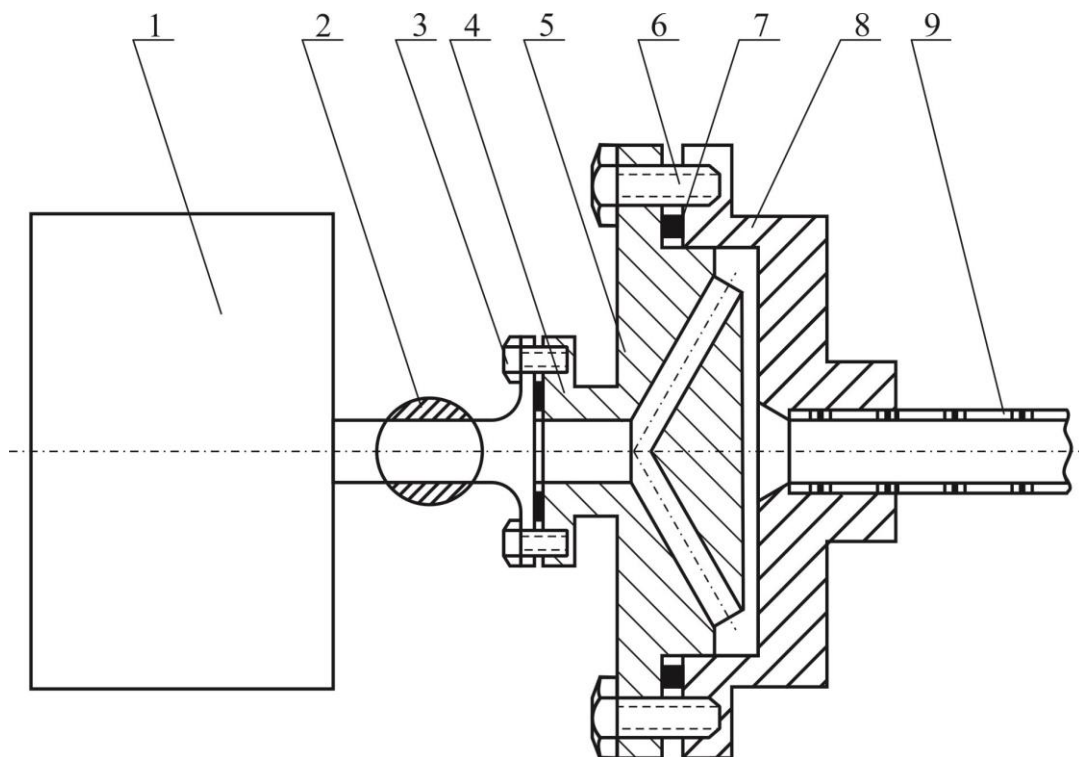


Рис. 2.2 – Принципова схема пробовідбірника рідкого флюсу

Після занурення трубки (9) у рідкий флюс і відкриття крана (2) розплав всмоктується в пробовідбірник. Доходячи до плоского зазору між верхньою (5) і нижньою (8) частинами холодильника, що задається ступенем деформування гумового ущільнення (7), розплав вганяється (суть способу [82]) у зазор холодильника й гартується.

Як показано в роботі [82], виконання формуючого зазору, що гартує, у цьому пробовідбірнику у вигляді двох паралельних площин, розташовуваних перпендикулярно до осі усмоктувальної трубки, робить пробовідбірник недостатньо компактним. А наявність у пробовідбірнику попередньо вакуумованої системи (балона), що з'єднується з холодильником спеціальним вакуумним краном, ускладнює його конструкцію. Усе це зумовлює недостатню високу оперативність роботи з таким пробовідбірником. Крім того, такий пробовідбірник не забезпечує сувору стандартність умов пробовідбору, тому що останні залежать у цьому випадку від швидкості відкриття вакуумного

крана перед усмоктуванням флюсу в холодильник, від ступеня збереження вакууму у вакуумованій системі за період часу від її попередньої відкачки до моменту узяття проби й т.п. Невисока стандартність умов пробовідбору знижує аналітичну якість проб рідкого флюсу, що відбираються описаним обладнанням.

З метою принципового спрощення конструкції пробовідбірника й підвищення надійності в його роботі, підвищення стандартності умов пробовідбору й поліпшення якості проб, що відбираються, розроблено [84 – 86] нову конструкцію механічного гартівного пробовідбірника, яка докладно описана в повідомленнях [44, 81 – 83]. Поліпшення технології пробовідбору й значне вдосконалення конструкції пробовідбірника в цьому випадку досягається тим, що металевий (мідний) холодильник пробовідбірника виконаний із двома, співвісно розташованими, конічними поверхнями (з регульованим у межах  $0,2 \dots 2,0$  мм зазором між ними), а в якості засмоктуючої системи запропонували спеціальний пружинний поршневий механізм. Принципова схема розробленого пробовідбірника рідкого флюсу наведена на рис. 2.3.

Пробовідбірник працює в такий спосіб. Звільнення (за допомогою рукоятки спускового механізму) попередньо стислої пружини (5) практично миттєво створює в засмоктуючому поршневому механізмі розрідження із залишковим тиском менш  $0,05$  атм. Внаслідок цього створюється глибоке розрідження в холодильнику й у пробозабірній трубці (1). Рідкий флюс засмоктується в трубку (1), розганяється в ній, а потім розсікається лобовою частиною внутрішнього конуса (8) і вганяється в гартівний конічний зазор холодильника. Виконання формуючого зазору в холодильнику у вигляді двох співвісних конічних поверхонь різко зменшує діаметр холодильника, що значно полегшує пробовідбір з важкодоступних ділянок поверхні флюсу. Застосування конічного зазору полегшує регулювання його величини (за рахунок різьбового з'єднання частин холодильника).

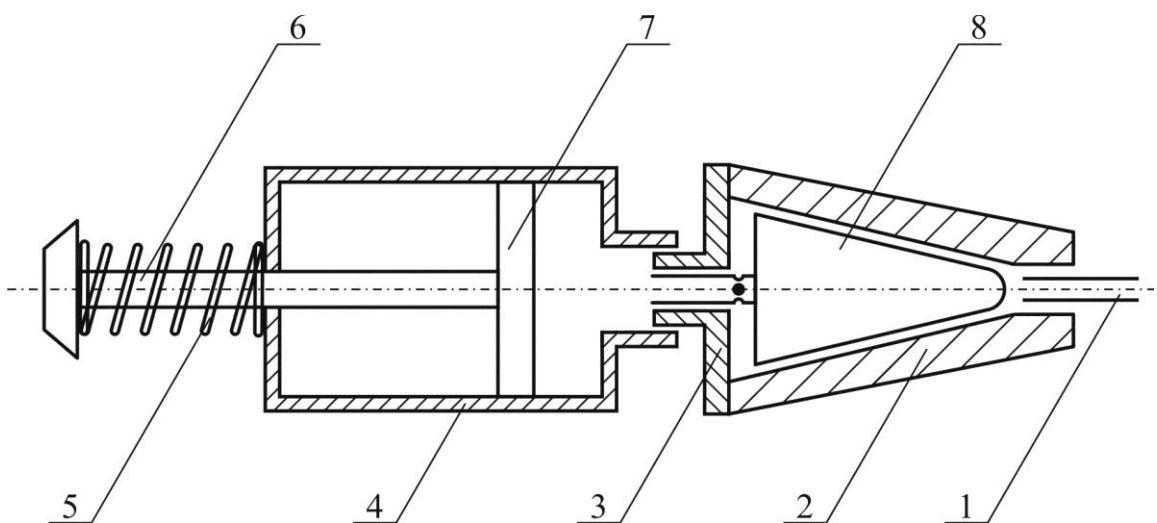


Рис. 2.3 – Принципова схема пробовідбірника рідкого флюсу

Застосування ж поршневого засмоктуючого механізму, що безпосередньо з'єднується з холодильником, значно спрощує конструкцію пробовідбірника, полегшує й прискорює як підготовлення його до роботи так і відбирання проби рідкого флюсу. Застосування поршневого засмоктуючого механізму виключає необхідність застосування вакуумного крана між холодильником і вакуумною системою й виключає застосування вакуумного насоса для попереднього створення розрідження у вакуумованомі балоні, як це передбачається (див. рис. 2.2) у разі роботи із пробовідбірником [83].

Засмоктування рідкого флюсу в гартівний холодильник пробовідбірника відбувається під час спрацьовування поршневого механізму завдяки попередньо стисненій циліндричній пружини, утримуваної до моменту узяття проби звичайним стопорним (спусковим) механізмом. Спрацьовування пружинного поршневого механізму не залежить від дій оператора, що й забезпечує високу стандартність умов пробовідбору у разі застосування поршневого пробовідбірника. Усі операції з підготовлення пробовідбірника до роботи, з відбору проби й витягу її з холодильника виконує один оператор. Швидка зміна заздалегідь підготовлених холодильників дає змогу за необхідністю відбирати проби рідкого флюсу навіть із промислових агрегатів з інтервалом 1...2 хв.

Останній формується внутрішньою поверхнею корпусу (3) і зовнішньою поверхнею деталі (7), що мають однакову конусність (12 °). Величина гартівного зазору завдяки нарізному з'єднанню між голівкою холодильника (4) і рухливим конусом (7) легко регулюється в межах 0,2...2,0 мм і з достатньою точністю задається сталою для конкретних умов пробовідбору. Для цього після збирання холодильника мідний конус (7) спочатку за допомогою викрутки вгвинчується в холодильник до повного (зазор 0,0 мм) контакту його з корпусом (3), а потім вигвинчується на задане число обертів, що відповідає установленому зазору. Особливості конструкції холодильника в розробленому пробовідбірнику наведено на рис. 2.4.

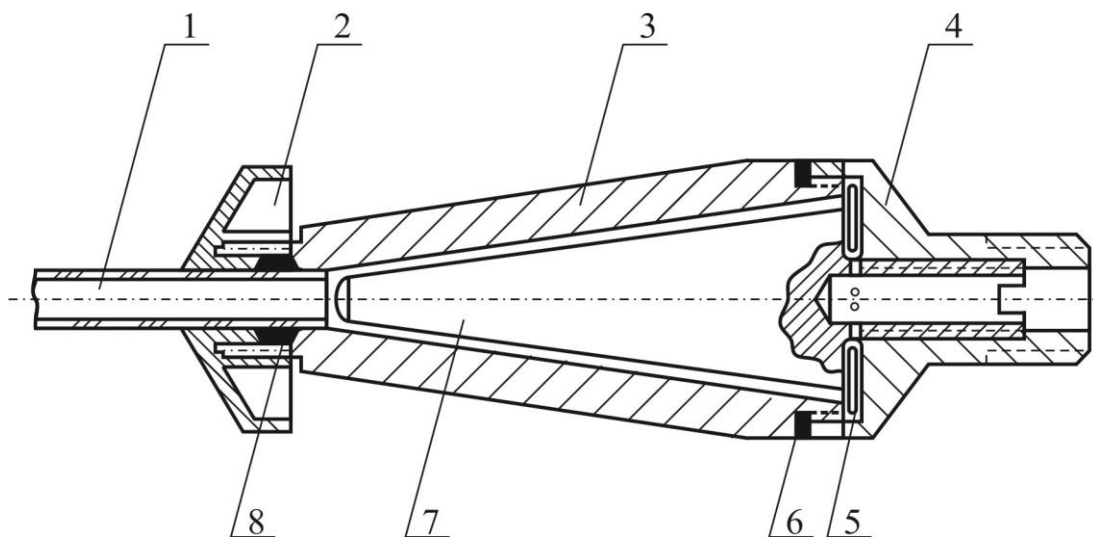


Рис. 2.4 – Схема гартівного холодильника пробовідбірника

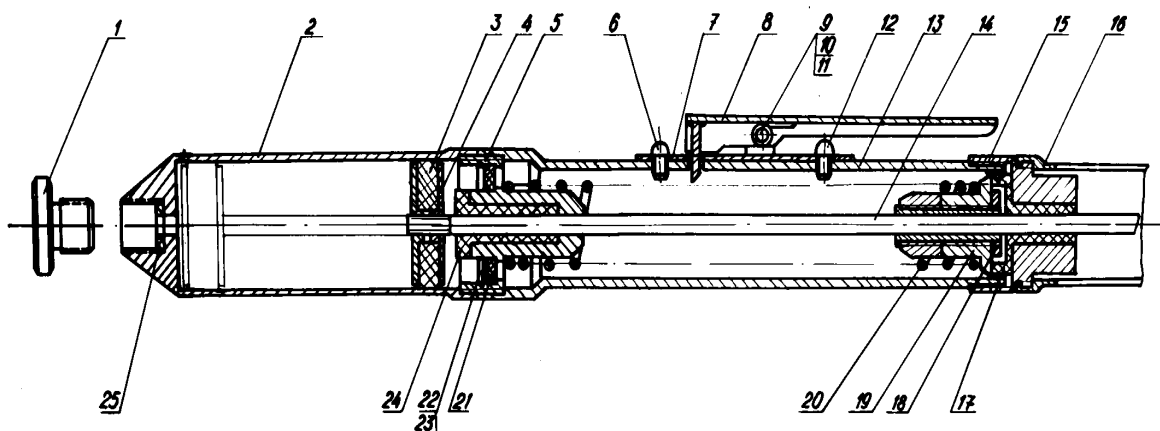
Пробозабірна кварцова (внутрішній діаметр 7 мм, зовнішній – 9 мм) трубка (1) уводиться у вхідну частину корпусу холодильника (3), виготовлену з міді. З'єднання кварцової трубки (1) і корпусу (3) ущільнюється набиванням (8) з азбестового шнура за допомогою спеціальної гайки (2), що виконує також роль радіаційного екрана, який захищає корпус холодильника від теплового випромінювання флюсового розплаву. Голівка холодильника (4) призначена для вакуумщільного приєднання холодильника до засмоктуючого поршневого обладнання (див. рис. 2.4) і для фіксування в холодильнику внутрішнього рухливого мідного конуса (7). Хвостовик внутрішнього конуса (7) розсвердлено так, що він є вакуумпроходом між засмоктуючим поршневим механізмом і гартівним конічним зазором холодильника, та вигвинчується на задане число обертів, відповідно до встановлюваного зазору. З'єднання голівки (4) і корпусу (3) холодильника ущільнюється фторопластової або паронітовою кільцевою прокладкою (8). Для запобігання виходу рідкого флюсу з холодильника в засмоктуючому обладнанні передбачена плоска спіраль (5) з мідного дроту.

У комплект кожного пробовідбірника входить 7...10 холодильників і одне засмоктуюче поршневе обладнання. Зібрані заздалегідь холодильники (збирання, установка усмоктувальної кварцової трубки та установка заданої величини гартівного зазору) дають змогу провести чималу серію відбору проб з мінімальними витратами часу на перезарядження пробовідбірника (змінювання холодильника й стиск пружини в поршневому засмоктуючому механізмі). Оптимальна товщина одержуваних проб флюсу для визначення вмісту водню становить 0,3...0,6 мм. Після засмоктування рідкого флюсу в пробовідбірник, холодильник разом із кварцовою трубкою й флюсовою пробою усередині нього відділяється від поршневого механізму й залишається на повітрі до повного його розбирання й витягу проби. Додаткове охолодження холодильника у воді не припустиме.

Витягнута з холодильника засклована проба флюсу виявляється дуже тендітною й легко подрібнюється. Одержані в такий спосіб проби зберігаються до аналізу в закритих пробірках, або на відкритому повітрі за кімнатної температури. Абсолютно обов'язковим запобіжним заходом під час всіх операцій, пов'язаних з витягом проби з холодильника, зберіганням її й підготовкою до аналізу, є повне виключення контакту (робота тільки за допомогою металевого пінцета) з пальцями рук оператора з пробовідбору й лаборант-аналітика. Недотримання цієї вимоги вносить більшу частку випадкових помилок у результати визначень вмісту водню у флюсах (значне їхнє завищення).

На рис. 2.5 зображена принципова схема конструкції поршневого пружинного засмоктуючого обладнання пробовідбірника. Це обладнання складається з 3-х основних функціональних вузлів: робочого циліндра (2) з поршнем (3) і штоком (14); пружинного механізму, який складається з деталей (5), (13), (15)...(24); стопорного (спускового) механізму, до складу якого входять деталі (6)...(12). Параметри робочого циліндра (2) і ходу поршня (3) обрані такими, що засмоктуюче обладнання після спрацьовування забезпечує

залишковий тиск у пробозабірній трубці й холодильнику пробовідбірника порядку 0,05...0,10 атм. залежно від довжини застосовуваної трубки (у межах 150...500 мм).



1 – заглушка; 2 – робочий циліндр; 3, 4 – поршень; 5 – корпус фільтра; 6...12 – деталі стопорного механізму; 13, 15...24 – деталі пружинного механізму; 14 – шток поршня; 25 – фторопластове ущільнення.

Рис. 2.5 – Схема пружинного поршневого засмоктуючого обладнання пробовідбірника

Спрацьовування пружинного механізму відбувається завдяки енергії попередньо стисненої вручну циліндричної спіральної пружини (20). У зведеному стані пружина втримується стопорним (спусковим) обладнанням. Пружина звільняється під час притискання спускового важеля (8) до корпусу (13) пружинного механізму.

Час спрацьовування механізму – близько 0,05 с. Твердість пружини вибирається так, щоб вона забезпечувала енергійний повний хід поршня (3) до кінця навіть у разі щільно закритої заглушки (1) на вході в робочий циліндр (2). Кожух (16) призначений для захисту оператора від ударів упором штока (14) під час спрацьовування пружинного механізму. Інші деталі конструкції засмоктуючого обладнання наведено на рис. 1.5. Загальна довжина пробовідбірника – близько 500 мм, вага – 2,5 кг. Вигляд пробовідбірника наведено на фото рис. 2.6.

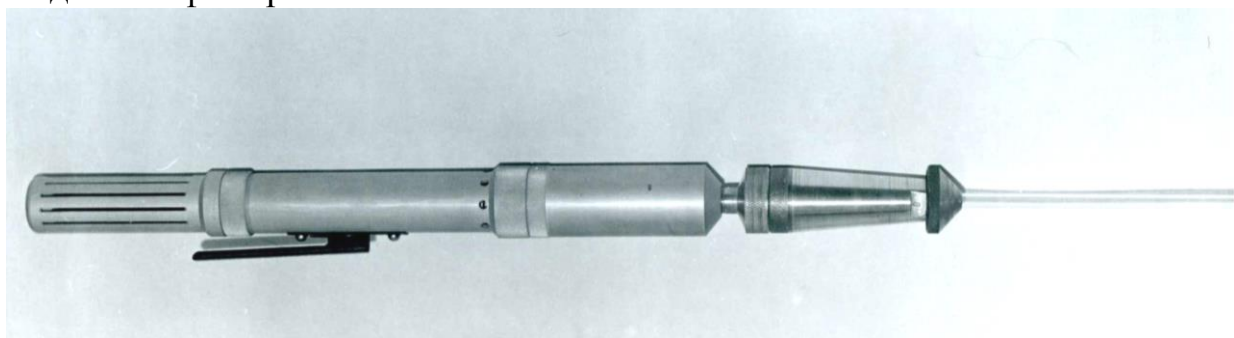


Рис. 2.6 – Загальний вигляд пробовідбірника в зборі

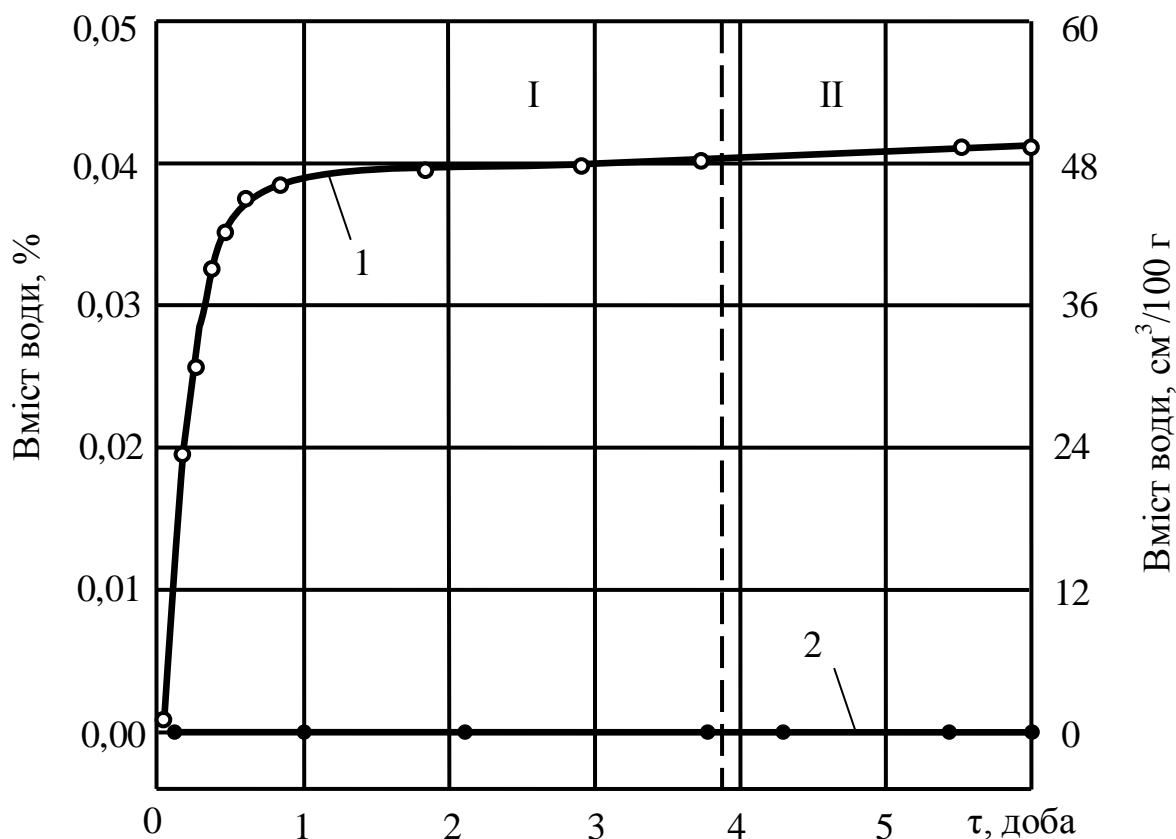
Застосоване в розглянутому пробовідбірнику оригінальне засмоктуюче обладнання робить його автономним, оперативним і надійним у роботі. Крім того, така конструкція пробовідбірника зумовлює його універсальність: він може бути використаний і у звичайному сталеплавильному виробництві для відбору проб основних (які кристалізуються, розсипаються й гідратуються на повітрі) шлаків (наприклад, карбідних або білих в електросталеплавильному переplatі), а також у різноманітних видах металургійних процесів для стандартного відбору проб рідкого металу. У цьому останньому випадку конструкція холодильника спрощується й вибирається з урахуванням особливостей контрольованого металу й методів його подальшого аналізу.

Перевірку ефективності загартування проб з рідкого флюсу за допомогою запропонованого пробовідбірника [86] проведено в лабораторних умовах з використанням промислового флюсу марки АНФ-6. Обраний флюс звичайного гранулометричного складу спочатку прожарювали за 1100 °С протягом 1 год. на проточній атмосфері осушеного аргону. Спеціальними дослідженнями з використанням аналізу флюсу на вміст водню було попередньо встановлено, що зазначене прожарювання забезпечує повне видалення із флюсу гідрогенвмісних газів ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ). Охолодження флюсу проводилося також у струмені осушеного аргону. Дегазована в такий спосіб наважка флюсу (40 г) розділялася приблизно нарівно на дві частини. Одна частина прожареного (дегазованого) флюсу витримувалася на відкритому повітрі із середньою вологістю 50 % з періодичним контролем її ваги на аналітичних вагах з помилкою  $\pm 0,0001$  г. Було встановлено, що збільшення ваги флюсу в цій серії випробувань відбувається унаслідок поглинання пробою вологи з повітря. Після 12...15 год. витримки гідратація флюсів стабілізується й практично не змінюється навіть у разі перенесення флюсу в атмосферу повітря з 100 % вологістю. Описані особливості гідратації флюсу АНФ-6 на повітрі ілюструються ходом кривої 1 на рис. 2.7.

Друга половина наважки (~ 20 г) прожареного флюсу розплавлялась у тиглі зі стеклографіту в плавильній печі за температур 1600...1650 °С у проточній атмосфері аргону. Після 10 хв. витримання флюсового розплаву за заданої температури з нього відбиралися 2 проби дослідних зразків за допомогою механічного поршневого пробовідбірника. Проби відбиралися різної товщини в межах 0,3...0,6 мм. Фазовий склад одержаних проб контролювався спектрографічним і рентгенографічними методами.

Витримання заклованих проб флюсу АНФ-6 на повітрі з 50 % і 100 % вологістю в межах чутливості застосованого вагового контролю ( $\pm 0,0001$  г) і використаного паралельно газового аналізу флюсу на вміст у ньому води (з погрішністю  $\pm 1,0$  см<sup>3</sup>/100 г флюсу) не виявила його гідратації. Результати цієї серії випробувань наведено на рис. 2.7 (крива 2).





1 – гранульованого, охолодженого після дегазації в струмені осушеного аргону; 2 – відібраного з розплаву за допомогою поршневого пробовідбірника у вигляді засклованих плівок товщиною 0,3...0,6 мм.

Рис. 2.7 – Кінетичні криві гідратації (за 25 °С) попередньо дегазованого флюсу марки АНФ-6 у повітрі з вологістю 50 % (I) і 100 % (II)

Якого-то помітного вологовбирання в засклованих пробах не спостерігалось й після трьох місяців зберігання їх у вологому повітрі. Отже, заскловані флюси виявляються вологостійкими – повністю інертними стосовно вологи повітря.

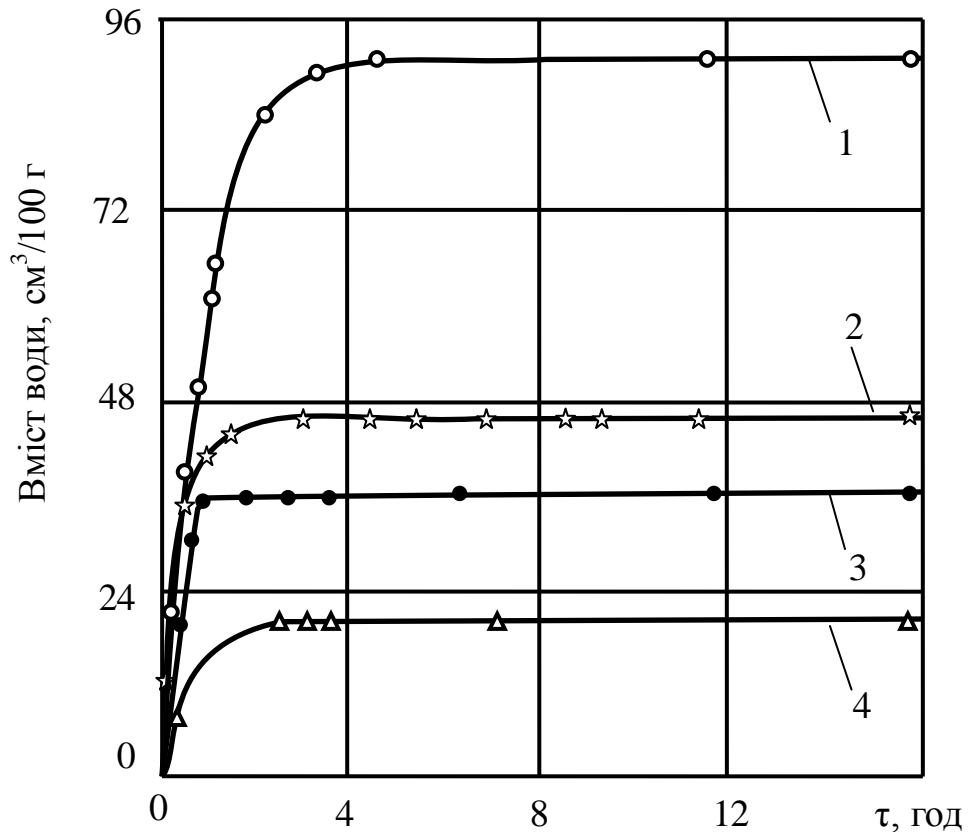
Можна допустити, що застосування пробовідбірника підвищить надійність аналізу металургійних флюсів і шлаків на вміст у них не тільки водню, але й  $N_2$  та інших газів (наприклад,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ). Подальші виробничі дослідження з вивчення особливостей відбору проб за допомогою поршневого пружинного пробовідбірника показали, що вологостійкими виявляються й щільні (без тріщин і відкритої пористості) проби флюсів із засклованими поверхнями, що містять усередині значну частку кристалічної фази (до 10...20 об. %).

З урахуванням лабораторних випробувань і експлуатації у виробничих умовах (в процесі виплавлення конструкційних легованих сталей методом ЕШП) встановлено, що розроблений пружинний вакуумний пробовідбірник зручний, надійний і ефективний у роботі.

## 2.2 Зберігання проб флюсу для газового аналізу

Оцінку ефективності різних способів зберігання промислових гранульованих флюсів (від моменту їх виготовлення до використання на плавку) і оцінку методів ефективності різних способів їх попередньої дегазації можна виконати методично коректно, якщо зберігання відібраних порцій флюсу для аналізу на вміст водню гарантується повною відсутністю їх гідратуємості.

Детальне дослідження фазового складу флюсів різних типів виготовлених Нікопольським заводом феросплавів методом сухої грануляції (розпилювання струменю флюсового розплаву стисненим повітрям), показало, що вміст кристалічних оксидних фаз, які здатні утворювати кристалогідрати за рахунок вологи повітря, становить значну частку (10,0...70,0 об. %). Також було показано, що попередньо дегазовані флюси в тоці осушеного аргону за температури 800 °С особливо інтенсивне гідратуються на повітрі в перші години їх зберігання [87, 88]. Кінетичні криві процесу гідратації деяких флюсів звичайного гранулометричного складу наведено на рис. 2.8.



1 – АНФ-1; 2 – АНФ-6; 3 – АНФ-29; 4 – АН-291.

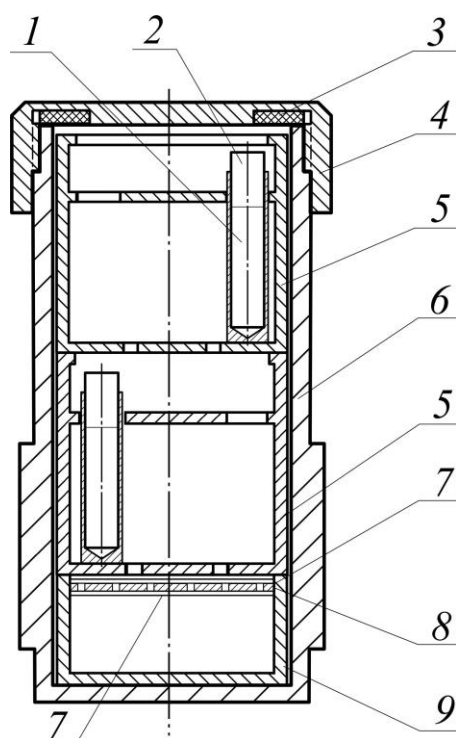
Рис. 2.8 – Кінетичні криві гідратації на повітрі (вологість ~ 50 %) попередньо дегазованих флюсів

Із графіків рис 2.8 зрозуміло, що за перші 2 год. перебування на повітрі вміст водню в флюсах АНФ-6, АНФ-29 і АН-291 унаслідок гідратації збільшився на 20...45 см³/100 г. Для флюсу АНФ-1 за перші 4 год. перебування

на повітрі підвищення може становити до  $90 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . Вочевидь, що аналіз проб гранульованих флюсів на вміст водню після різних термічних операцій з ними вимагає особливих умов їх зберігання до аналізу.

З урахуванням цих обставин можна заключити, що проби звичайних (не засклованих) флюсів необхідно зберігати в умовах, які виключають гідратацію. Простим вирішенням цього питання може бути зберігання флюсів в герметично закритих посудинах в яких створюється глибока ступінь осушення атмосфери в тій чи іншій спосіб.

Для проведення в промислових умовах електрошлакового переплаву металу та відбору проб рідкого флюсу протягом плавки розроблено контейнер для їх зберігання незалежно від їх гідратуємості. Загальний вигляд цього контейнера наведено на рис. 2.9.



1 – пробірки для проб (24 шт.); 2 – пробка із фторопласта для пробірок; 3 – прокладка із фторопласта; 4 – кришка контейнера без дужки; 5 – штатив для пробірок (2 шт.); 6 – корпус контейнера; 7 – кільце для фіксації патрона; 8 – решітка патрона; 9 – вологопоглинальний патрон, який заповнений адсорбентом.

Рис. 2.9 – Загальний вигляд металевого герметичного контейнеру для зберігання проб флюсів

Контейнер складається із трьох основних блоків: 1) металевого циліндричного корпусу (6), який герметично закривається кришкою (4) за допомогою різьблення; 2) двох штативів (5) з 24 металічними пробірками (1) для проб, які закриваються пробками із фторопласту (2); 3) вологопоглинального патрона (9), який заповнюється алюмогелем чи силікагелем [87, 88].

Пробірка для зберігання проб має внутрішній діаметр 12 мм і корисний об'єм близько 7 см<sup>3</sup>. Контейнер діаметром 106 мм і висотою 241 мм, який вміщує 24 проби, є компактним, міцним і легким під час транспортування. Він виготовлений із сплаву алюмінію Д16Т і має вагу 1,5 кг.

Під час відбору проб флюсу для зберігання бажано повністю заповнювати пробірку, щоб залишковий об'єм повітря в ній був мінімальний. Регенерацію вологопоглинального патрона необхідно проводити перед кожним заповненням контейнера пробами. Її проводять витримуванням патрона з адсорбентом на піщаній бані за температури 200...260 °С протягом 1...3 год.

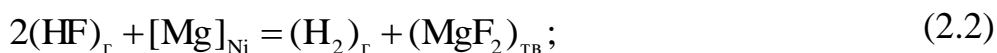
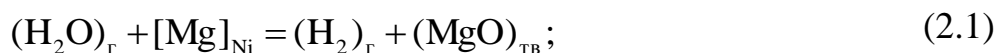
Спеціальні дослідження показали високу надійність в роботі з контейнером для зберігання проб флюсів до визначення в них вмісту водню. Контейнер зберігає вихідні концентрації водню в пробах протягом 6 місяців.

## 2.3 Методи визначення вмісту водню

### 2.3.1 Методи аналізу з застосуванням теплової екстракції проби в тоці газу-носія

Одною із перших спроб створити спеціалізований спосіб визначення вмісту водню в флюсах і шлаках фторидно-оксидних систем є робота [40]. Незважаючи на відомі недоліки цього способу з його появленням в вітчизняній дослідницькій практиці з'явилася можливість почати систематичні дослідження особливостей поведінки водню в електрошлакових процесах.

Суть способу [40] – в тепловій екстракції водневмісних газів із аналізованої наважки твердого флюсу в потоці нейтрального газу-носія з наступним відновним конвертуванням H<sub>2</sub>O, HF, H<sub>2</sub>S та HCl в єдину форму H<sub>2</sub> і у визначенні поточної концентрації водню в газі-носії. Як відновник застосовують сплави нікелю з лужно-земельними металами. Робочу температуру конвертування водневмісних газів обирають, наприклад, рівною 900 °С [41]. Для процесів конвертування в цьому способі автор дисертації використовував відновник Ni–Mg сплаву. Ці процеси можна виразити такими реакціями:



Термодинамічний аналіз реакцій (2.1)...(2.4) для магнію, а також аналогічно і для інших лужноземельних металів показав, що в обраній для аналізу області температур (вище 300 °С) за цим способом, досягнення рівноважного стану забезпечується повним конвертування усіх виділених із флюсів водневмісних газів. Перегрів відновника приводить до

випаровування активного компонента, що спричиняє гетер-ефект і збільшення похибки аналізу зразків.

Методичні особливості застосування способу [40] для роботи з фторидно-оксидними флюсами описано в повідомленні [41]. Показано, що аналітичний пристрій може бути створений на базі відомого газоаналізатору для визначення вмісту водню в сталі методом газу-носія і описаної в роботі [42]. При цьому пристрій однаково придатний як для аналізу металів, так і для аналізу флюсів.

В роботі [41] проби флюсу (1 г) екстрагуються за температури 900 °С. Як газ-носіє використовується аргон марки "А", який додатково очищується від кисню губчастим титаном за температури 700...750 °С. Витрати аргону становлять 2...3 дм<sup>3</sup>/год. Концентрація водню в потоці аргону (після блоку конвертування) реєструється автоматично за допомогою детектора теплопровідності. Тривалість визначення становить 15...30 хв. Чутливість пристрою за водню, яка описана в [41], оцінена в 0,1 см<sup>3</sup>/100 г, а максимальна похибка визначень в ± 7 %. В роботі [41] показано також, що такий аналітичний пристрій може бути використаний як в ізотермічному варіанті, так і у варіанті безперервного збільшення температури аналізованого флюсу. В останньому випадку її можна використовувати для вивчення термокінетики виділення газів із флюсів. Пристрій аналогічний описаному в повідомленні [41] був використаний також в роботах [29, 30, 43, 44].

Подальшим розвитком способу [40] аналізу флюсів на загальний вміст водню є спосіб, який запропонований у винаході [45]. Експлуатація газоаналізаторів, які реалізовані за способом [40], показала, що сплави нікелю з лужноземельними металами виявляються чутливими до перегріву. Навіть для відносно бідних сплавів (з 5...15 мас % лужноземельного елемента) нагрівання їх вище 650...700 °С супроводжується різким збільшенням швидкості випаровування активного елемента і появленням перешкод аналізу внаслідок гетер-ефекту. Отже, в способі [45] для конвертування водневмісних газів в Н<sub>2</sub> застосовують подвійні та багатокомпонентні рідкі сплави нелетких легкоплавких металів з активними металами – відновниками (лужними і лужноземельними, а також з Zn, Al, Sc). В процесі барботування таких розплавів газом-носієм реакційна поверхня сплаву безперервно відновлюється, що забезпечує високу реакційну здатність сплавів і тривалу стабільність їх експлуатаційних властивостей. Однак застосування розплавів як відновника в способі [45] значно ускладнює газоаналітичний пристрій і, як показує досвід, вимагає дуже старанного підбору складу сплаву та його робочої температури.

В роботі [46] вивчена можливість використання методу відновного плавлення з імпульсним нагріванням проби в потоці газу-носія для визначення водню в металевих шлаках різних типів (в том числі і фторвмісних). Для вибору області оптимальних робочих температур аналізу проведено детальні термодинамічні розрахунки для реакцій взаємодії вуглецю з Н<sub>2</sub>О і СаF<sub>2</sub> в інтервалі 1000...3000 К. Одержані при цьому дані підтверджують відсутність термодинамічних обмежень під час визначення вмісту водню в шлаках, що містять воду та кальцію фторид, в присутності вуглецю в діапазоні 1000...2500

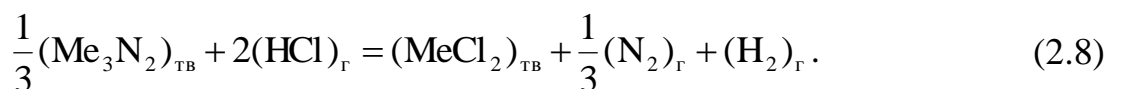
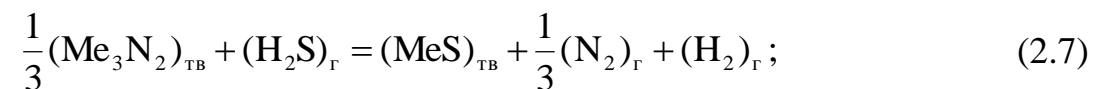
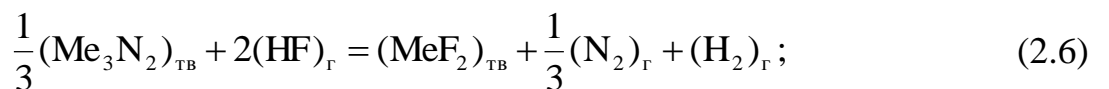
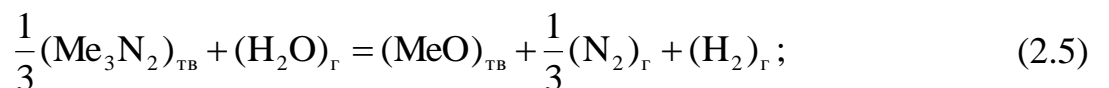
К. Однак з підвищенням температури можливі втрати водню протягом аналізу унаслідок утворення ацетилену і гідрогену фториду. За температури нижчій від 1000 К внаслідок кінетичних ускладнень можливий перехід  $\text{H}_2\text{O}$  в газ-носій без розкладання. В роботі [51] як газ-носій застосовували карбону(II) оксид (CO), а як аналізатор водню – газовий хроматограф типу ХЛ-69. Тривалість одного визначення не перевищувала 5 хв. Пристрій калібрували за наповненням в ньому відомих об'ємів водню: роботоздатність його контролювали аналізом невеликих наважок бури ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Чутливість пристрою становила  $1,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . Отже, методи з використанням газу-носія є на цей момент найопрацьованішими. Одержані за їх допомогою результати аналізів задовільно погоджуються між собою.

### 2.3.2 Визначення вмісту водню у фторидно-оксидних флюсах

Досвід експлуатації газоаналізаторів для аналізу фторидно-оксидних флюсів на загальний вміст у них водню, створених нами на основі розробок [89] в початковій фазі цієї роботи, показав, що всі вони мають невисоку продуктивність та точність в цілому.

Загальні характеристики процесів гідратації та дегідратації флюсів ЕШП промислового виробництва марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-29 і АН-291 були одержані в інтервалі температур  $200 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  в проточній атмосфері осушеного аргону. За допомогою методу інфрачервоної спектроскопії і аналізу кривих дегідратації флюсів встановлено [89], що вихідні гідратовані флюси містять у собі адсорбційну та хімічно зв'язану воду, а також розчинені у них водневмісні гази.

Як показав теоретичний аналіз, наведені вище вимоги до розробленого способу [90] з урахуванням форм існування водневмісних газів можуть виконуватися у випадку використання для конвертування  $\text{H}_2\text{O}$ , HF, HCl і  $\text{H}_2\text{S}$  в  $\text{H}_2$  таких відновників, як нітриди деяких металів. Процеси конвертування можна виразити такими реакціями:



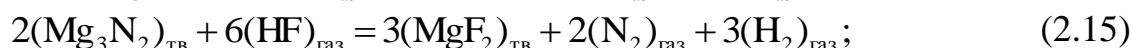
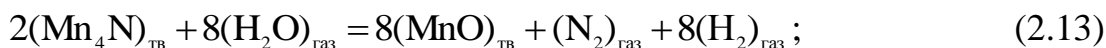
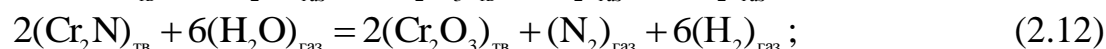
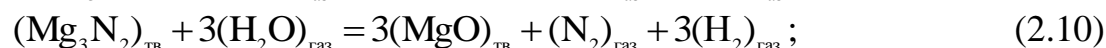
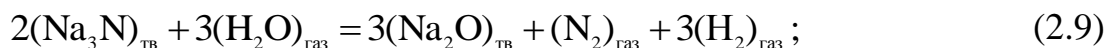
У разі такому підході до вибору відновника для конвертування необхідно було підібрати та дослідити такі метали, у яких нітриди, оксиди, фториди і сульфідні були б порівняно тугоплавкі та практично нелеткі (аж до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ )

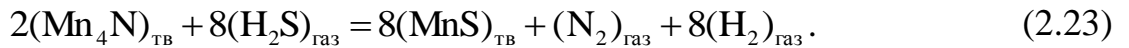
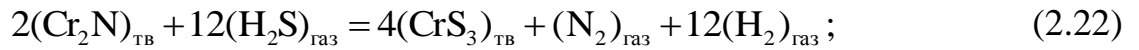
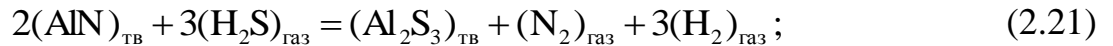
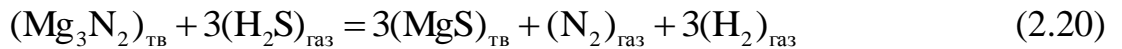
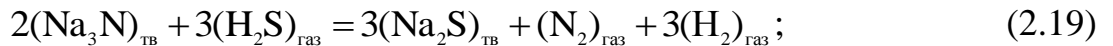
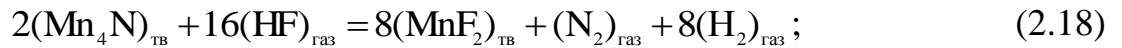
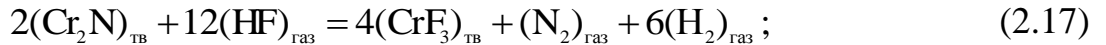
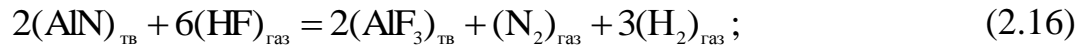
сполуки. Крім того необхідно, щоб застосований нітрид і всі тверді продукти його взаємодії з  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$  та  $\text{H}_2\text{S}$  не утворювали б рідких фаз, перебуваючи в тісному контакті один з одним. Під час вибору відновника гідрогенвмісних газів з погляду викладених вище вимог були розглянуті деякі фізичні та термодинамічні властивості нітридів елементів головних підгруп I...III груп і перехідних металів III...IV груп періодичної системи елементів.

Проведений за допомогою довідкової літератури аналіз комплексу термодинамічних і фізичних властивостей можливих реагентів реакцій типу (2.5)...(2.8) показав, що відновниками водню для обраних умов конвертування можуть бути нітриди лужних, лужноземельних, рідкоземельних металів і нітриди перехідних металів IV...VII груп великих періодів періодичної системи елементів.

Газ-носіє для обраного принципу конвертування гідрогенвмісних газів і обраного способу детектування в ньому водню за допомогою катарометра повинен мати теплопровідність, близьку до теплопровідностей  $\text{N}_2$  та  $\text{CO}$ , і, крім того, повинен заважати дисоціації нітридів. Цим вимогам у повній мірі відповідає тільки азот. І оскільки азот є продуктом дисоціації нітридів, то застосування його у якості газу-носія повністю пригнічує дисоціацію нітридів за усіх температур конвертування, для яких пружність дисоціації застосованого нітриду ( $P_{\text{N}_2}$ ) буде становити величини менш 0,1 МПа. Тому нами як газ-носіє був обраний азот. До останнього в цьому випадку ставлять жорсткі вимоги щодо вмісту у ньому водяної пари та оксигенвмісних газів. Таким вимогам відповідає хімічно чистий азот, який очищується додатково в спеціальному блоці аналітичного пристрою.

Із відносно широкого кола можливих відновників найсприятливіший комплекс властивостей для обраного інтервалу температур аналізу (700...1100 °C) мають такі відновники: натрію нітрид ( $\text{Na}_3\text{N}$ ), магнію нітрид ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ), марганцю нітрид ( $\text{Mn}_4\text{N}$ ), алюмінію нітрид ( $\text{AlN}$ ) та хрому нітрид ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). Для вибору оптимальних умов необхідно провести термодинамічний аналіз основних хімічних реакцій, на яких ґрунтується процес конвертування у  $\text{H}_2$  всіх гідрогенвмісних газів, що виділяються із флюсів під час проведення аналізу на вміст водню. Крім того, для такого виду аналізу необхідно було мати значення стандартних змін енергій Гібса ( $\Delta G_T^0$ ) в обраному інтервалі температур конвертування (700...1100 °C) для таких взаємодій:





Попередньо були визначені значення  $\Delta G_T^0$  реакцій утворення із елементів обраних нітридів і продуктів реакцій (2.9)...(2.23) в інтервалі 700...1100 °С. При цьому значення енергій  $\Delta G_T^0$  обчислювалися за допомогою рівнянь типу:

$$\Delta G_T^0 = A + B \cdot T,$$

де А, В – коефіцієнти, визначені з використанням різних довідкових термодинамічних даних [51 – 54, 91, 92];

T – температура, °С.

Проведено розрахунки змін енергій Гібса для стандартних реакцій утворення із елементів нітридів, оксидів, фторидів та сульфідів Na, Mg, Al, Cr та Mn, а також  $\text{H}_2\text{O}$ , HF і  $\text{H}_2\text{S}$  для обраного інтервалу температур.

Отже, проведений термодинамічний аналіз реакцій (2.9)...(2.23), які відповідають процесам конвертування у водень відповідно  $\text{H}_2\text{O}$ , HF і  $\text{H}_2\text{S}$  показує, що для дослідженого інтервалу температур (700...1100 °С) відновниками можуть бути успішно застосовані не всі обрані нітриди, а лише натрію, магнію, марганцю та хрому нітриди

Принципова схема пристрою для визначення загального вмісту водню у флюсах ЕШП за розробленим нами способом наведена на рис. 2.10.

Газ-носіє (азот) із балону 1 через редуктор 2 надходить в блок очистки газу-носію 4, який міститься в печі 3. Азот, що проходить через мідну і сталеву стружку за температури 700...750 °С, очищується від  $\text{O}_2$  і інших оксигенвмісних газів. Потім газ-носіє надходить через редуктор 5 (який підтримує сталий тиск в системі, що становить 0,2...0,3 МПа) і ротаметр (витратомір газу) 6.

Витрати газу-носія встановлюються в межах 2...4 дм<sup>3</sup>/год (за допомогою регулятора редуктора 5), що забезпечує високу чутливість способу. Протягом проведення аналізів між двома черговими калібруваннями пристрою витрата азоту підтримується сталою. Після ротаметра 6 газ-носіє проходить камери порівняння детекторного блоку катарометра 7 (детектора теплопровідності, що живиться блоком 18), а потім через кран-дозатор 8 надходить в реакційну трубку 13.



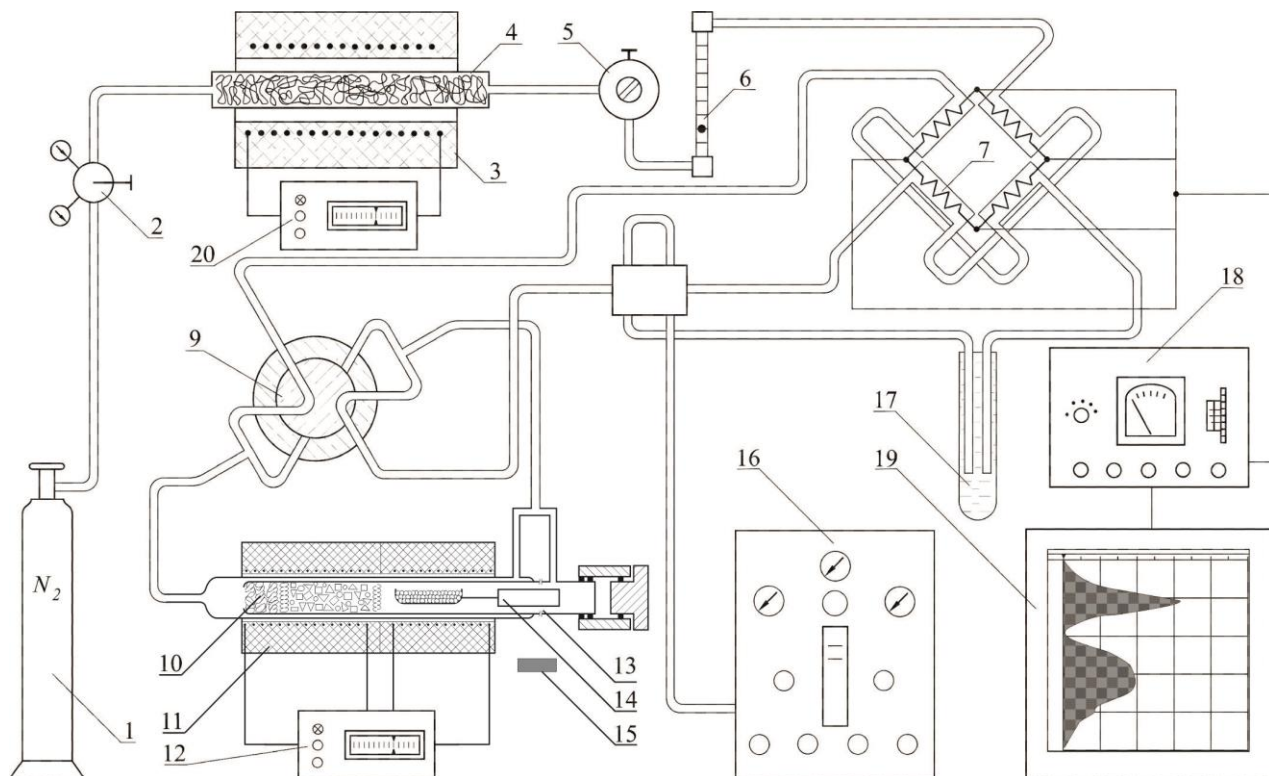


Рис. 2.10 – Принципова технологічна схема пристрою для визначення вмісту водню у флюсах (позначення в тексті)

В кварцовій реакційній трубці 13, що нагрівається до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  в трубчастій печі 11, здійснюється теплова екстракція гідрогенвмісних газів ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  та  $\text{H}_2\text{S}$ ) із наважки флюсу ( $0,5\dots 1,0\text{ г}$ ), що міститься в кварцовому човнику 14. В реакційній трубці газоаналізатора розміщується і відновлювальна засипка 10 із суміші магнію нітриду  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  з подрібненим шамотом. Засипка використовується для конвертування гідрогенвмісних газів, що екстрагуються, в еквімолярні кількості водню. Далі газ-носії з захопленим ним  $\text{H}_2$  через реверс-кран 9 поступає в робочі камери катарометра 7, звідки через барботажний індикатор витрат 17 виходить в атмосферу. Різниця потенціалів на плечах вимірювального мосту детектора 7, що виникають унаслідок відмінностей у величинах теплопровідності чистого  $\text{N}_2$  та суміші  $\text{N}_2$  з  $\text{H}_2$ , подається на самописний потенціометр 19 типу КСП-4, який реєструє поточну концентрацію водню в газі-носії протягом всього процесу дегазації наважки флюсу.

Калібрування пристрою проводили періодично. З цією метою водень із автоматичного електролізера 16 (типу СГС-2) за допомогою крана-дозатора 8 (калібрований об'єм з точністю до  $0,0001\text{ см}^3$ ) подавали дозою в вимірювальну частину детектора 7. На діаграмі самописця 19 при цьому виписувався пік, площа якого відповідала строго визначеній кількості водню. В перервах між калібруваннями пристрою, водень, що пропускали безперервно через кран дозатор 8 зі швидкістю близько  $1\text{ дм}^3/\text{год}$ , через барботажний індикатор 17 також викидали в атмосферу. Для розрахунку кількості  $\text{H}_2$  у випадку невідомих

об'ємах дози в крані-дозаторі і температури навколишнього повітря використовували рівняння ізобари:

$$V_0 = \frac{V_{\text{доз}}}{1 + T/273},$$

де  $V_0$  – об'єм водню у дозі, що відповідає нормальним умовам,  $\text{см}^3$ ;

$V_{\text{доз}}$  – геометричний об'єм встановленої дози у крані-дозаторі 8,  $\text{см}^3$ ;

$T$  – температура, К.

Калібрування пристрою шляхом введення до нього дози водню проводили на початку роботи і далі із розрахунку доза через кожні 1...3 робочі аналізи. Введення дози водню підвищує точність визначень його вмісту у флюсах, тому що при цьому зменшується помилка, внаслідок зміни витрат газу-носію в процесі роботи; точне вимірювання витрат азоту, стає непотрібним. Прийняте калібрування пристрою дає змогу проводити розрахунки кількостей водню за допомогою простого співвідношення:

$$V_n = \frac{S_{\text{проби}}}{S_{\text{доз}}} \cdot V_0,$$

де  $V_n$  – об'єм водню, що виділився із наважки флюсу,  $\text{см}^3$ ;

$V_0$  – об'єм водню в дозі,  $\text{см}^3$ ;

$S_{\text{проби}}$  і  $S_{\text{доз}}$  – площі піків під час дегазації наважки флюсу і під час проходження через установку заданої дози водню відповідно, визначені шляхом графічного інтегрування кривих на діаграмах самописця 19.

Періодичні калібрування, що проводились з допомогою крану-дозатора 8, дають змогу коригувати і контролювати роботу всіх її функціональних блоків. Така міра забезпечує надійність і достатньо високу точність визначень вмісту водню у флюсах і шлаках до повного використання реакційного ресурсу конвертуючого відновника. Після визначення кількості водню, що виділився із обраної наважки аналізованого флюсу, концентрацію водню розраховували за рівнянням:

$$C_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{m_n} \cdot 100,$$

де  $C_{\text{H}_2}$  – вміст водню в аналізованій наважці флюсу,  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ;

$V_{\text{H}_2}$  – об'єм водню, який екстрагується із аналізованої наважки,  $\text{см}^3$ ;

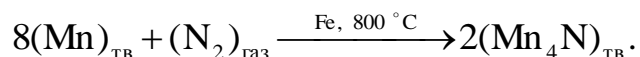
$m_n$  – маса наважки флюсу, г.

Більша частина конструктивних елементів аналітичного пристрою, принципова схема якого наведена на рис. 2.10, є елементами промислового хроматографу типу ЛХМ-8МД з детектором теплопровідності. Нестандартними

вузлами є тільки блок очистки газу-носія; блок дегазації наважки, поєднаний з блоком конвертування гідрогенвмісних газів; човник для аналізованої проби та реверс-кран.

Для значного підвищення реакційного ресурсу відновника, що конвертує в розробленому варіанті аналітичного пристрою, використано спеціальний шестиходовий реверс-кран (див. рис. 2.10), що дає змогу змінювати напрямок руху газу-носія в реакційній трубці (в блоці дегазації наважки та конвертування газів, що десорбують). Реверс-кран за своїми функційним можливостям є здвоєним триходовим краном. Він має два робочих положення. За одного із них реакційна трубка розгерметизується, проводиться зміна човника та промивка трубки, за другого – проводиться переміщення човника в зону робочої температури, де відбувається дегазація аналізованої проби. В останньому випадку, стосовно до рисунка, газ-носії подається в реакційну трубку праворуч. Описаний методичний захід запобігає потраплянню повітря в розігріту реакційну трубку, що виключає непродуктивну витрату реакційного ресурсу відновника у зоні конвертування.

Для підвищення ресурсу відновника, що конвертує, який є сумішшю марганцю нітриду  $Mn_4N$  зі здрібненим шамотом у співвідношенні 1:1, зроблено його заміну на засипку, що самовідновлюється. Вона складається із марганцю нітриду  $Mn_4N$ , здрібненого шамоту і феромарганцю  $Fe_{60}Mn_{40}$ . Такий методичний прийом забезпечує надійну роботу реакційної трубки протягом тривалого часу, оскільки через присутність феромарганцю в струмі азоту відбувається утворення марганцю нітриду  $Mn_4N$  і його поповнення за робочої температури конвертування:



Оскільки хімічно чистий азот дефіцитний, то робота з його застосуванням утруднена і пов'язана з потенційно можливими перебоями. Тому блок очистки газу-носія в аналітичному пристрої було виконано в такий спосіб, щоб забезпечити глибоке очищення навіть технічного азоту, який містить у своєму складі зазвичай близько 3...5 об. % кисню. З цією метою реакційну трубку блоку очищення азоту заповнювали приблизно на 40 % своєї довжини мідною стружкою, а решта об'єму заповнювали залізною стружкою. Замість залізної може бути використана стружка маловуглецевистих нелегованих сталей (Ст0, Ст3, Ст5 та ін.). Як мідну, так і залізну стружку завантажували в трубку блоку очистки (рис. 2.10) в спресованому стані (для підвищення реакційного ресурсу блоку).

Для підвищення реакційної здатності металевої стружки блоку комбінованої очистки газу-носія останній перед початком роботи обробляли потоком амоніаку з витратою 0,5...1,5  $дм^3/хв$  за робочих температур блоку (700...750 °С) протягом 4...8 год. Амоніак при цьому подавали в блок очистки зі сторони залізної стружки, а продукти його термічного розкладання виводили

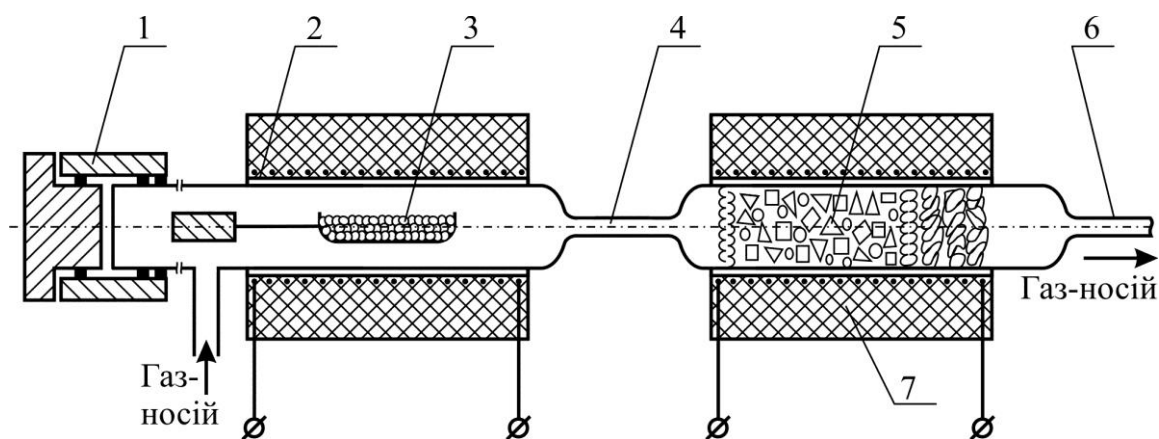
за межі лабораторії. Завдяки тому, що залізо є активним каталізатором реакції термічного розкладу аміаку за схемою:



процес розкладання виявився локалізованим переважно на поверхні залізної стружки. Процес розпаданя  $\text{NH}_3$  при цьому супроводжується виділенням значних кількостей атомарного гідрогену, який і забезпечує повне відновлення оксидної плівки на залізі. Мідна стружка добре очищується від оксидної плівки воднем, який міститься у продуктах термічної дисоціації амоніаку.

Приготований і оброблений в такий спосіб блок комбінованої очистки газу-носія забезпечує надійну роботу аналітичного пристрою протягом 2...5 місяців у разі застосування технічного  $\text{N}_2$ . Регенерацію відпрацьованої окисненої стружки блоку проводили також обробленням її амоніаком. Час оброблення в цьому випадку збільшується до 15...25 год. Можливість регенерації блоку очистки газу-носія дає змогу багаторазово використовувати розташовані в ньому мідну і залізну поглинальні стружки. Ця обставина, поряд з можливістю роботи на недефіцитному технічному  $\text{N}_2$ , значно підвищує експлуатаційні якості описаного пристрою.

В аналітичному пристрої [40] процеси дегазації проби і конвертування екстрагованих із неї  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  та  $\text{H}_2\text{S}$  у  $\text{H}_2$  здійснювали в окремих реакційних трубках, що обігріваються двома окремими печами опору (див. схему рис. 2.11).



1 – голівка для введення проб з реакційною трубкою блоку дегазації; 2 – піч блоку дегазації проб флюсу; 3 – човник для проб; 4 – з'єднувальна трубка; 5 – конвертуючий відновник; 6 – реакційна трубка блоку конвертування проб флюсу; 7 – піч блоку конвертування.

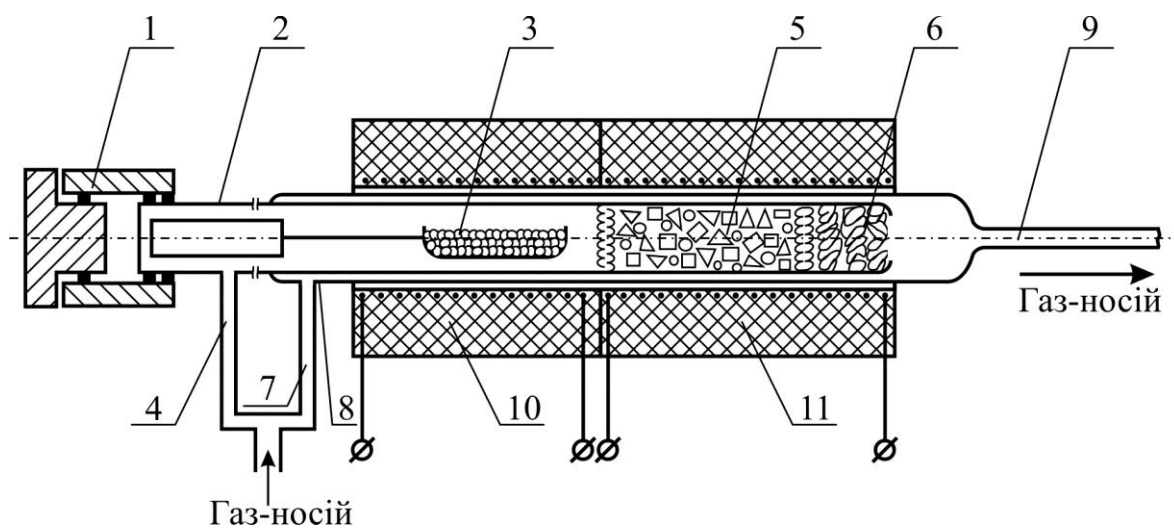
Рис. 2.11 – Принципова схема з'єднання реакційних трубок

При цьому гідрогенвмісні гази, що виділялися із проби спрямовували в блок конвертування через з'єднувальну трубку, що мала кімнатну температуру. Оскільки суміш газоподібних  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  та  $\text{H}_2\text{S}$  має підвищену здатність до спільної конденсації, суттєві кількості її можуть втрачатися у з'єднувальній трубці. Ці втрати тим помітніші, чим нижча температура з'єднувальної трубки.

У зв'язку з цим з'являється деяка зниженість та нестабільність в результатах аналізу. Дослідним шляхом нами встановлено, що робота газоаналізатора в спосіб [40] з причини конденсаційних перешкод стає нестійкою за температур в лабораторії нижче, ніж 20 °С.

Досвід експлуатації кварцової реакційної трубки, конструкція якої наведена на рис. 2.11 показав, що остання має порівняно низьку стійкість.

Під час роботи вона інтенсивне руйнується (за високих температур) парами летких компонентів аналізованих проб фторидно-оксидних флюсів, що виключає необхідність її частотої заміни. Для широкого впровадження розробленого газоаналізатора в практику НДІ та заводських лабораторій було доцільним розробити новий тип комбінованої трубки з високим ресурсом роботи і з високою експлуатаційною надійністю, яку наведено на рис. 2.12.



1 – голівка для введення проб; 2 – внутрішня реакційна трубка; 3 – човник для проб; 4 – штуцер введення основного потоку газу; 5 – конвертуючий відновник; 6 – холодильник для конденсації пари, яка виноситься із реакційної трубки; 7 – штуцер введення допоміжного потоку газу; 8 – зовнішня кварцова трубка; 9 – штуцер відведення газу; 10 – секція печі опору для обігріву блоку дегазації проби; 11 – секція печі опору для обігріву блоку конвертування гідрогенвмісних газів.

Рис. 2.12 – Схема комбінованої реакційної трубки

Через герметизуючу голівку 1 аналізована проба надходить в зону дегазації для теплової екстракції із неї гідрогенвмісних газів. Газ-носії попередньо розділяють на два окремих потоки. Одна частина проходить через внутрішню трубку 2 і виносить виділені гідрогенвмісні гази та пари летких компонентів в зону конвертування (із засипкою відновника 5), де екстраговані гази відновлюються до водню, а пари летких компонентів ошлаковуються в її середині. Решта пари флюсу з парами відновника конденсується в конденсаторі 6. Конденсатор 6 виконується із матеріалу з високою теплопровідністю і має розвинуту поверхню. Наприклад, він може бути щільно спресованою дротяною канителлю.

Другу частину газу-носію, витрати якого встановлюються залежно від воденьпроникності матеріалу внутрішньої реакційної трубки 2, через патрубков 7 подають в кільцевий проріз між реакційною трубкою 2 і кварцовою сорочкою 8. Ця частина газу-носію виносить частку водню, що виділився із наважки в процесі її дегазації та який дифузійним шляхом проникнув через матеріал в кільцевий проріз. Обидва потоки газу-носія, що містять водень із реакційної трубки і кільцевого прорізу, з'єднуються потім в один загальний потік, який через з'єднувальну трубку 9 поступає на аналіз в детектор з теплопровідності. Секціонування нагрівальних спіралей дає змогу створити різні температури для зони дегазації та зони конвертування.

В наведеній на рис. 2.12 комбінованій реакційній трубці власне реакційна (внутрішня) трубка виконана із корозійно- та жаростійкого матеріалу. Достатньо високу стійкість має в цьому випадку трубка із сталі 1X18H10T. Здійснений в розробленому приладі розподіл потоку газу-носія повністю виключає впливання пари летких компонентів флюсу, відновника і конденсованих продуктів конвертування (оксидів, фторидів, сульфідів та ін.) на зовнішню кварцову трубку. Результатом такого конструктивного та методичного вирішення є різке підвищення робочого ресурсу та експлуатаційної надійності реакційної трубки розробленого газоаналізатора для аналізу флюсів.

Загальний вигляд розробленого прибору наведено на рис. 2.13.

В описаному варіанті аналітичний пристрій має чутливість порядку 0,1 см<sup>3</sup>/100 г та відносну похибку  $\pm 3 \%$  під час визначення вмісту водню в флюсах в межах 1...500 см<sup>3</sup>/100 г. Величина наважки флюсу в процесі аналізу флюсів із різним вмістом водню може залишатися незмінною, оскільки вибір масштабу запису кінетичної кривої дегазації варіюється для обраного катарометра в широкому діапазоні (від 1:1 до 1:100). Вказана сумарна похибка розробленого аналітичного пристрою ( $\pm 3 \%$ ) визначена нами емпірично. При цьому використовували старанно відпрацьовані та старанно зважені наважки кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

#### **2.4 Визначення розчинності (HF + H<sub>2</sub>O) і водню у фторидно-оксидних розплавах**

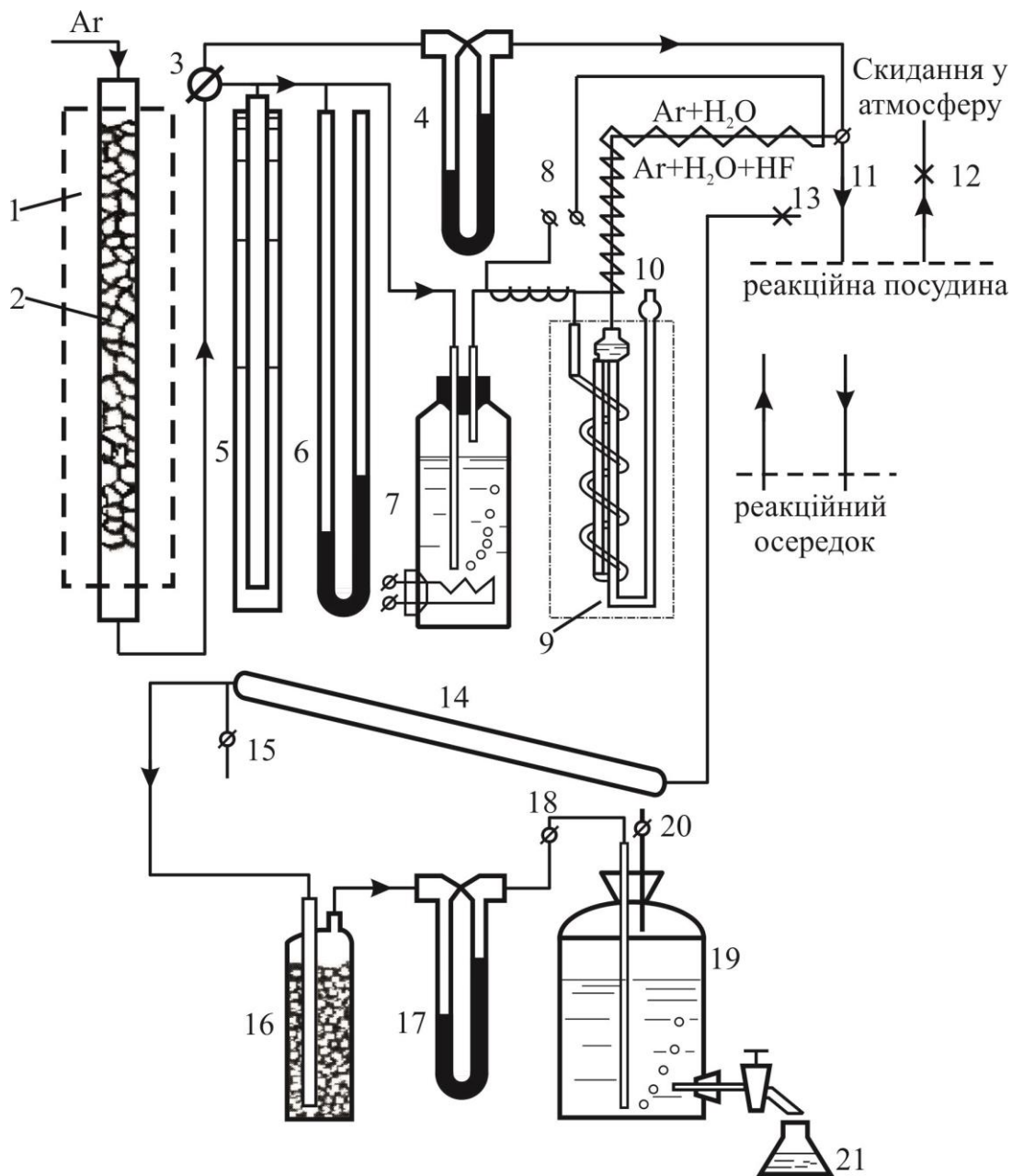
Відомо, що комплексний аналіз гетерогенних рівноваг у трифазних системах типу "газове середовище – розплавлений флюс – рідкий метал" є складним експериментальним завданням [31, 93 – 100].

Особливо важким виявляється проведення дослідів у такій системі з порівняно тугоплавкими фторидно-оксидними флюсами, застосовуваними в процесі електрошлакового переплавлення якісних сталей. Для проведення систематичних досліджень у цій області уявлялося за необхідне попередньо здійснити спеціальну методичну розшукову роботу.



Рис. 2.13 – Загальний вигляд газоаналізатора для визначення водню

Експериментальне визначення рівноважного складу газової фази над фторидними і фторидно-оксидними розплавами проводилося динамічним методом, що полягає в реалізації рівноваги під час безперервного видалення продуктів із зони реакції, подібно тому, як це здійснювали в роботі [101 – 103]. Схему установки наведено на рис. 2.14. Вона містить у собі прилади для очищення газу-носія, насичення його парами води до строго певної межі та для поглинання гідрогену фториду, прилади нагрівання і регулювання температури парогенератора й трубопроводів, прилади контролю тиску в системі і витрати газу, що пропускають. Чистий аргон пропускають через стовп титанової губки, нагрітої до 800 °С, де відбувається поглинання слідів кисню. Частину аргону направляють потім на промивання системи в процесі підготовки дослідів. Іншу частину направляють в пароутворювач, причому швидкість подачі його регулюють і задають як редуктором, так і маностатом. Паралельно з останнім підключений манометр для контролю тиску в системі. За температури в пароутворювачі в межах 60...70 °С аргон насичується парами води і по підігрітому трубопроводу надходить у змійовик-охолоджувач, в якому, у режимі термостата, підтримується температура 44,5 °С. Проходячи його, газова суміш здобуває цілком певний тиск пари води й з наступним перегрівом надходить у реакційну посудину.



11 – піч для розігріву титанової губки; 2 – стовп титанової губки; 3 – кран-розподільник; 4 – реометр; 5 – маностат; 6 – водяний манометр; 7 – посудина-пароутворювач; 8 – спіраль підігріву трубопроводів; 9 – термостат; 10 – стабілізатор тиску водяної пари; 11 – кран подачі сухого аргону або пароаргонової суміші в реакційну зону; 12 – кран скидання газу в атмосферу; 13 – кран подачі рівноважної газової суміші на аналіз; 14 – трубка з розчином-поглиначем; 15 – кран; 16 – осушувач; 17 – реометр; 18 – кран; 19 – аспіратор; 20 – кран для подачі розсолу; 21 – колба для збору розсолу.

Рис. 2.14 – Схема установки для визначення рівноважного складу газової фази

Після взаємодії з розплавом суміш аргону, гідрогену фториду і пари води по фторопластовій трубці подається в посудину, яка заповнена розчином їдкою



натру відомої концентрації. Тут відбувається поглинання гідрогену фториду. Потім, залишок лугу в розчині титрується розчином хлоридної кислоти. Далі, проходячи через поглинач, аргон втрачає надлишкову воду і надходить в аспіратор. Витрату аргону, що пройшов через реакційну зону, на цій ділянці контролюють реометром. Для зменшення помилки, пов'язаної з розчинністю аргону у воді, аспіратор наповнюють насиченим водяним розчином натрію хлориду. За об'ємом розчину, витиснутого за час пропускання пароаргоної суміші через реакційну зону, визначають кількість газу-носія.

Безпосередньо в ході досліду вимірювали такі величини: атмосферний тиск за барометром в лабораторії і надлишковий тиск над розплавом за манометром установки.

За заданої температури досліду встановлюють за реометром певну витрату аргону в межах від 0,5 до 1,5 л в годину. Фіксують величину рівня розсолу над краном аспіратора й зважують порожню колбу, у яку буде виливатись розсіл.

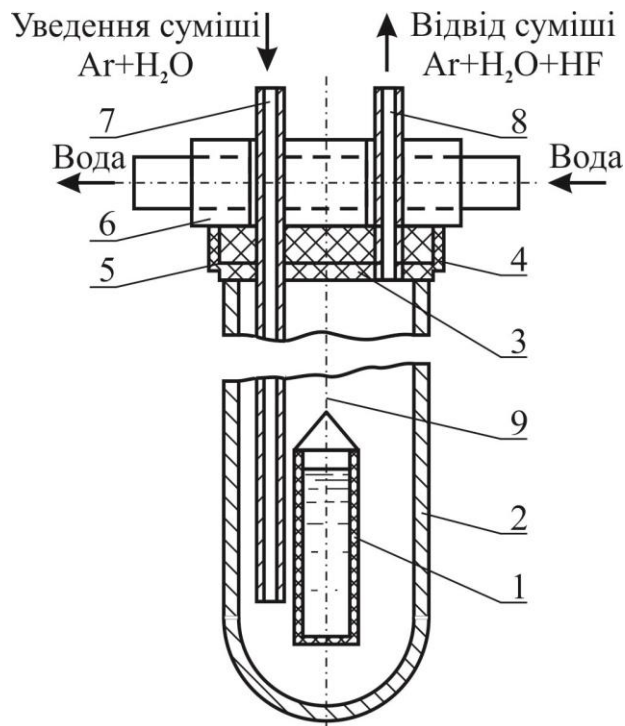
Після проведення досліду зважують колбу з розсолем і за різницею визначають вагу витеклого розсолу. Визначають температуру розсолу й за таблицями знаходять значення його щільності.

Попереднім титруванням визначають вихідну концентрацію лугу в поглиначі і піпеткою відміряють строго певний об'єм цього розчину. Після завершення досліду проводять кінцеве титрування поглинача. За різницею концентрацій лугу, з урахуванням об'єму розчину, обчислюють кількість поглиненого гідрогену фториду.

Реакційна посудина є корундовою пробіркою, що поміщають в піч вугільного опору. У попередніх дослідах, коли під час роботи із чистим кальцієм фторидом розплав перебував ізольованим в тиглях з цирконію(IV) або берилію(II) оксиду, вона герметизувалась і виконувала водночас роль самої реакційної посудини (рис. 2.15).

Ці досліди дали змогу відпрацювати методику проведення експерименту і визначити оптимальні вихідні концентрації розчину лугу в поглиначі. Вони показали також принципову змогу одержання відтворюваних результатів за 1500 і 1600 °С, хоча характер залежності значень  $P_{HF}$  і  $P_{H_2O}$  від температури для сполук з дуже малими вмістами кальцію оксиду в розплаві не дає змоги проводити точних кількісних визначень.

Недоліки первісної схеми виявилися в тому, що не завжди вдавалося протягом тривалого часу забезпечувати досить надійну герметичність за периметром кришки реакційної посудини у місцях подачі газових магістралей у тіло кришки, оскільки агресивність газової атмосфери не допускала використання металевих ущільнень, а значний розігрів унаслідок випромінювання з високотемпературної зони обмежував застосування навіть фторопласта. Крім того, об'єм системи виявився занадто великим, що істотно подовжувало час повного вимивання газової суміші, яка йде на аналіз.



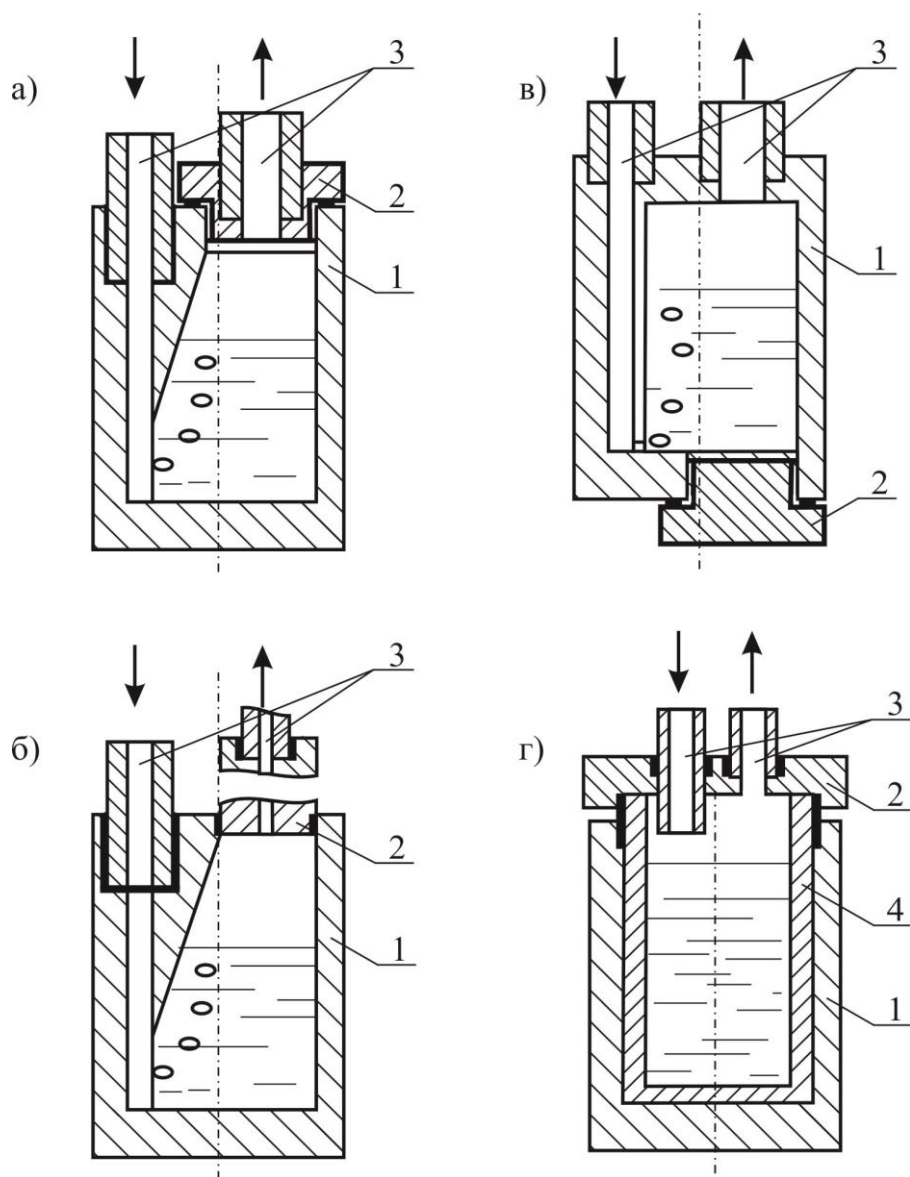
1 – тигель із розплавом; 2 – корундова пробірка; 3 – кришка з азбесту; 4 – кришка фторопластова; 5 – кільце для герметизації; 6 – роз'ємний холодильник; 7 – корундова трубка; 8 – фторопластовий штуцер; 9 – підвіска з вольфрамового дроту.

Рис. 2.15 – Схема взаємного розташування елементів у реакційній посудині при вивченні складу газової фази

Під час роботи з розплавами бінарної системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$  була почата спроба використання бору карбонітриду як вогнетривкого матеріалу для тиглів. Це давало змогу водночас вирішувати питання і більш надійної герметизації реакційної зони, і зменшення її об'єму, оскільки вихідні заготовки пресованого бору карбонітриду були циліндрами діаметром 26 мм, довжиною 50 мм, і легко піддавалися механічному обробленню, аж до створення нарізних з'єднань. Подачу пароаргоної суміші здійснювали безпосередньо в реакційну комірку з бору карбонітриду, а рівноважну газову фазу направляли на аналіз також безпосередньо з неї. Реакційна посудина лише виконувала роль ємності з контрольованою газовою атмосферою і не вимагала вже суворої герметизації (рис. 2.15., 5).

На рис. 2.16 наведено типи реакційних комірок, випробуваних нами в ході досліджень. Герметичність з'єднання корундових трубок з бору карбонітридом забезпечували створенням ущільнень із порошку цього матеріалу. Причому щоб уникнути висипання порошку верхню частину ущільнення покривали плівкою вогнетривкої сполуки з добавкою натрію силікату, який за температури дослідів розплавлявся і цим забезпечував повну газонепроникність з'єднання. Оскільки отвір, через який здійснювали виконання внутрішньої порожнини комірки і завантаження зваженої порції флюсу, міг мати діаметр не менш 8...9 мм, насамперед, його було необхідно

надійно заглушити. В комірках типу "а" і "б" (див. рис. 2.16) це здійснювали за допомогою різьбових пробок з бору карбонітриду, причому в другому випадку ця пробка мала форму трубки довжиною до 50 мм. В комірках типу "в" заглушали отвір, який розміщався в днище тигля. Комірки типів: "а", "б" і "в" мали вхід пароаргоної суміші через бічний канал під шар розплаву, що забезпечувало барботаж. За необхідністю проведення досліду без пропущення газу через рідкий флюс канал виконували вище його рівня. Герметичність комірок перевірялася після їхньої зборки, тобто за кімнатної температури шляхом створення невеликого надлишкового тиску в них.



У випадках "а", "б", "в" комірки (1) із бору карбонітриду. У випадку "г" основою комірки є тигель (1) із  $ZrO_2$  чи  $BeO$ . У всіх випадках для входу і виходу газу використано трубки із корунду.

Рис. 2.16 – Типи реакційних комірок, які апробовані під час вивчення рівноважного складу газової фази над флюсовими розплавами

Були випробувані також комірки типу "г", у яких тиглі з цирконію(IV) або берилію(II) оксиду закривали кришкою з бору карбонітриду й іноді розміщали в чохол із цього матеріалу. Розроблено методику вивчення рівноважної газової фази з водяної пари і гідрогену фториду залежно від концентрації кальцію фториду у фторидно-оксидних розплавах. За результатами експериментальних досліджень випробувано різні реакційні комірки, які можна використовувати для фторидно-оксидних розплавів з різною концентрацією кальцію фториду.

## 2.5 Визначення наводненості металевого розплаву

У розділі 1 наведено літературні дані щодо особливостей поведінки водню в шлаковій і металевій фазах протягом ЕШП. Аналіз всієї сукупності наявних відомостей у області, яка розглядається, дає змогу визначити, що воденьпроникність флюсових розплавів, які використовують на цей час, виявляється порівняно високою, внаслідок чого відкритий процес ЕШП не забезпечує необхідного захисту від водню металу, який переплавляють.

Тому необхідність пошуку й розроблення нових типів флюсів, що мають знижену воденьпроникність в процесі плавлення, залишається одним з актуальних завдань під час подальшого вдосконалення ЕШП. Для вибору напрямку експериментальних пошуків у рішенні цього завдання необхідні насамперед відомості з воденьпроникності вже широко застосовуваних на практиці стандартних електрошлакових флюсів. Однак, дотепер у цій області проведені лише одиничні дослідження [14, 29, 30, 78, 99, 104]. У зв'язку із цим, проведено спочатку систематичне дослідження воденьпроникності низки найширше застосовуваних у промисловості стандартних флюсів ЕШП, а потім, з урахуванням одержаних результатів, почата спроба пошуку нових флюсових композицій, що забезпечать ефективний захист від водню переплавляємих сталей.

Наводненість переплавляемого металу оцінювали [105 – 109] за результатами дослідних плавок кількома кількісними характеристиками. Перша з них – наводненість металу, що переплавляють  $\Delta[H]$  – є різницею між вихідним вмістом водню в електроді, що переплавляють  $[H]_{\text{вих}}$  та значенням концентрації його в готовому злитку  $[H]_{\text{кін}}$  :

$$\Delta[H] = [H]_{\text{кін}} - [H]_{\text{вих}} \quad (2.25)$$

Із залученням закономірностей можна показати, що величина  $\Delta[H]$  при цьому виявляється пропорційною воденьпроникності шлакового розплаву. Параметр  $\Delta[H]$ , визначений за допомогою рівняння (2.25) для різних флюсів (за ідентичних технологічних параметрів плавок), дає змогу безпосередньо судити про вплив флюсу на наводненість металу, що переплавляють. Однак, дослідні значення  $\Delta[H]$  можуть мати різні знаки, що ускладнює їхнє кількісне співставлення. Для одержання безрозмірних величин, що характеризують

відносну наводеність металу (за заданих умов проведення плавок), доцільно використовувати таке співвідношення:

$$Q_H = \frac{[H]_{\text{вих}} + \Delta[H]}{[H]_{\text{вих}}}, \quad (2.26)$$

де  $Q_H$  – показник наводеності металу, що переплавляють.

Розраховані за формулою (2.26) значення  $Q_H$  завжди були додатними. У тому випадку, якщо вміст водню в процесі переплавлення зростає, то величина  $Q_H > 1$ , у протилежному випадку –  $Q_H < 1$ . Для тих рідких випадків, коли в процесі ЕШП не відбувається зміни величини  $[H]$  металу –  $Q_H = 1$ .

Наведений показник наводеності металу  $Q_H^0$  можна визначити із співвідношенням:

$$Q_H^0 = Q_H \cdot \left( \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0} \right)^{0,5}, \quad (2.27)$$

де  $Q_H$  – показник наводеності переплавляемого металу;

$P_{H_2O}$  – парціальний тиск пари води в процесі плавлення;

$P_{H_2O}^0$  – парціальний тиск пари води за прийнятих нами стандартних умов: 50 % вологість за температури 25 °С ( $1,58 \cdot 10^3$  Па).

В описаний спосіб для обраних умов експериментування визначено значення  $\Delta[H]$ ,  $Q_H$  та  $Q_H^0$  як для стандартних флюсів, так і для дослідних. Вологість цехової атмосфери в процесі проведення дослідних плавок визначали за допомогою лабораторного психрометра. Різні значення фактичних  $P_{H_2O}$ , переважно були зумовлені добовими й сезонними коливаннями вологості атмосферного повітря.

Під час проведення цього блоку досліджень особливе значення надавали надійності визначення величин  $[H]_{\text{вих}}$  і  $[H]_{\text{кін}}$ , які характеризують рівні наводеності металу до і після переплавлення. З цією метою нами попередньо були проведені спеціальні методичні розроблення, що дали змогу вибрати такі стандартні прийоми відбору проб твердого й рідкого металу на аналіз, які б забезпечували найвідтворюваніші результати за  $[H]$  для всіх варіантів дослідних плавок.

Так з'ясувалося, що в процесі плавлення нижній кінець електрода, що переплавляють, зі сталі марки 08X18N10T значно дегазується з поверхні унаслідок його загального розігріву (на 1,5...2,5 см<sup>3</sup>/100 г) і істотно збагачується воднем в осьових зонах (на 1,0...1,5 см<sup>3</sup>/100 г). Тому після закінчення кожної дослідної плавки нижній кінець електроду гартували у воді (для фіксації розподілу в ньому водню), а потім розподіляли на проби. З нього (на рівні площини, що відповідає верхній поверхні флюсового розплаву в

процесі плавлення) спочатку вирізався темплет товщиною 10 мм, з якого потім вирізалися проби для аналізу згідно схеми рис. 2.17.

Оскільки весь перетин електроду розбивався при цьому на три зони, то усереднену величину вихідної концентрації водню в електроді, що переплавляють, розраховували за співвідношенням:

$$[H]_{\text{вих}} = \frac{S_1}{S_0} \cdot [H]_3 + \frac{S_2}{S_0} \cdot ([H]_2 + [H]_4 + [H]_6 + [H]_8) + \frac{S_3}{4S_0} \cdot ([H]_1 + [H]_5 + [H]_7 + [H]_9). \quad (2.28)$$

У цьому рівнянні величини  $\frac{S_1}{S_0}$ ,  $\frac{S_2}{S_0}$ ,  $\frac{S_3}{S_0}$  є відносними площами відповідних зон

електроду та можуть бути легко обчислені за прийнятими значеннями  $R_1$ ,  $R_2$  і  $R_0$  (див. рис. 2.17). У наших дослідах було обрано таке їхнє співвідношення:  $R_1 = 9$  мм,  $R_2 = 17$  мм,  $R_0 = 25$ . Це визначало відносні площі усереднених зон в 13, 33 й 64 % відповідно. Варто зазначити, що в процесі переплавлення електродів великого діаметру число подібних зон може бути більшим, однак принципова структура рівняння (2.28) залишається при цьому незмінною. Величини  $[H]$  у формулі (2.28) відповідають концентраціям водню в пробах металу відповідних номерів (див. рис. 2.16). Проби металу мали діаметр 5 мм і довжину також 5 мм.

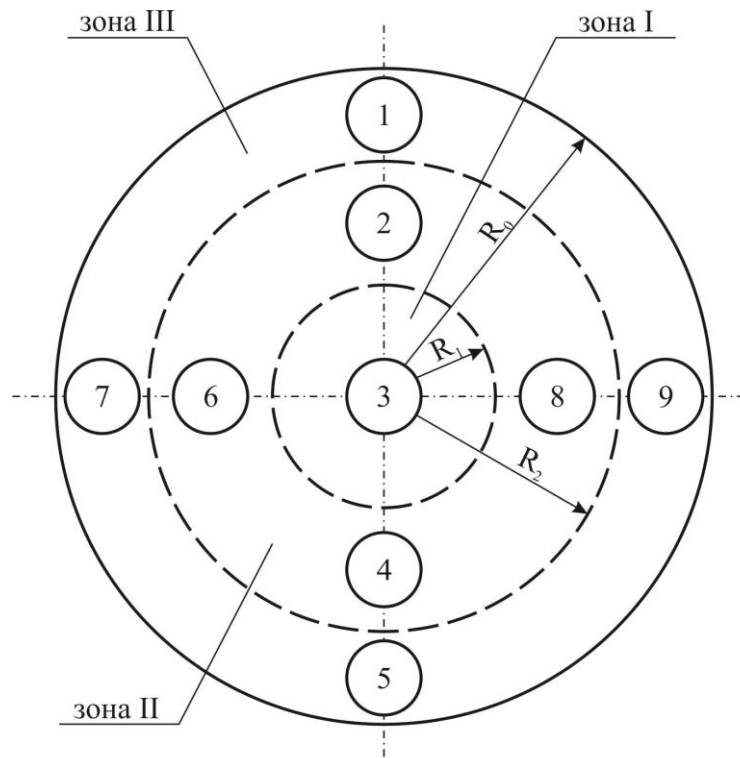
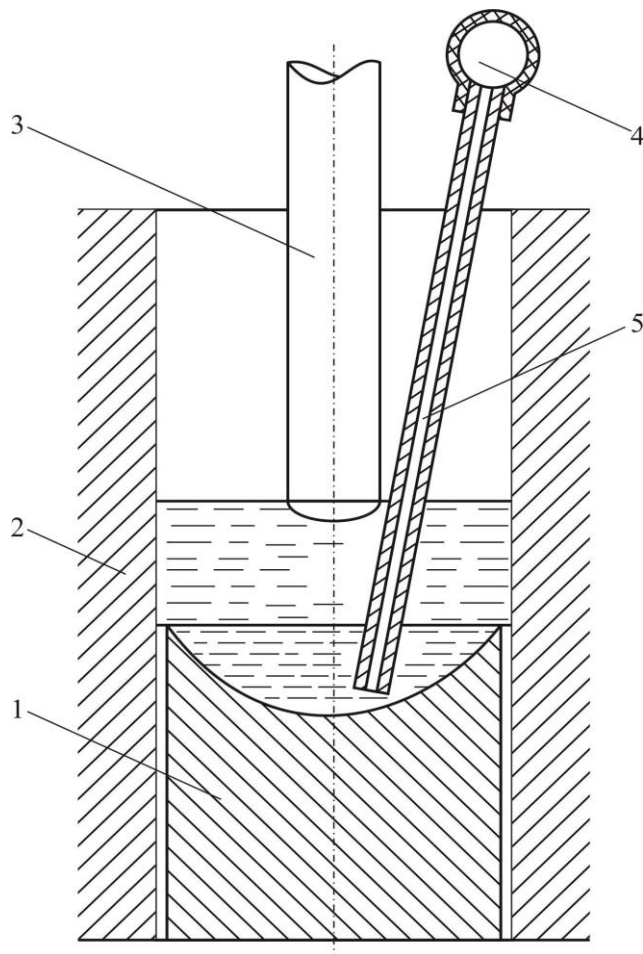


Рис. 2.17 – Схема відбору та нумерації проб металу з темплету витратного електроду, що переплавляють

У дослідженні [110] виявлено також, що в рідкій металевій ванні в процесі переплавлення виникає значний і непостійний у часі градієнт

концентрації водню. Значення  $[H]_p$  у металі поблизу його верхньої межі (що контактує із флюсом) і в нижній частині металевої ванни – поблизу фронту кристалізації злитка під флюсом перевищує концентрації його перед злитком в 3...5 разів. Температури металу в зазначених зонах також сильно відрізняються: під флюсом вона становить  $1750 \pm 25$  °С, перед злитком –  $1530 \pm 15$  °С. Можливо, зазначені властивості металевої ванни в процесі ЕШП необхідно враховувати і під час відбору проб рідкого металу для аналізу їх на вміст водню. Із цього виходить, що вміст водню в нижній зоні металевої ванни залишається протягом плавки відносно стабільним. На рис. 2.18 показано схему відбору проб рідкого металу в ході дослідних плавок.

Моменти відбору цих проб (див. рис 2.18) відповідали 10, 50 та 90 % наплавлення злитка (за масою).



1 – злиток металу; 2 – кристалізатор; 3 – витратний електрод; 4 – гумова груша; 5 – кварцова трубка.

Рис. 2.18 – Схема відбору проб рідкого металу протягом дослідних плавок

Оброблення й аналіз одержаних у такий спосіб "олівцевих" проб металу описані нами раніше [104]. Співставлення значень  $[H]_p$  для проб рідкого металу й значень  $[H]_{кін}$  для проб, вирізаних з відповідних їм за фазами плавлення

частин готового злитка показало, що розбіжності між ними не перевищують погрішності застосованого методу газового аналізу ( $\pm 0,2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ). У зв'язку з цим у розрахунках кількісних характеристик воденьпроникності  $\Delta[\text{H}]$ ,  $Q_{\text{H}}$  та  $Q_{\text{H}}^0$  за рівняннями (2.25), (2.26) і (2.28) приймалося, що  $[\text{H}]_{\text{кін}} = [\text{H}]_{\text{р}}$ . Для одержання значення середньої для плавки величини  $[\text{H}]_{\text{р}}$  усереднювали відповідні результати аналізу всіх зразків (зазвичай 4...6), що виточують із кожного прутка загартованої рідкої проби. Потім для кожного окремого плавлення розраховували величини  $\Delta[\text{H}]$ ,  $Q_{\text{H}}$  та  $Q_{\text{H}}^0$ .

Надалі в процесі проведення аналізу результатів дослідних плавок розглядалися, переважно, значення  $Q_{\text{H}}^0$ , які є середніми значеннями для декількох плавок, проведених за будь-яким одним варіантом в запланованій серії дослідів.

### Висновки до розділу

1. З урахуванням власного досвіду і аналізу існуючих методів відбору проб рідкого флюсу розроблено механічний пробовідбірник, що забезпечує високу стандартність засклованих проб. Показано, що пробовідбірник є технологічно оперативним і універсальним пристроєм який придатний в практиці газового аналізу під час відбору проб не тільки із розплавів флюсу і шлаків, але і з рідкого металу [84 – 86].

2. Встановлено, що зберігання проб гранульованого флюсу чи недостатньо засклованих проб рідких флюсів для аналізу на вміст водню необхідно проводити в умовах, які виключають їхню гідратацію [87].

3. Розроблено конструкцію компактного герметичного контейнера для зберігання 24 проб флюсів протягом до 6 місяців [88].

4. Проведено аналіз методів визначення загального вмісту водню у фторидно-оксидних системах і запропоновано метод аналізу гідрогенвмісних газів до єдиної форми у стані  $\text{H}_2$  та реалізацію цього методу [89].

5. Запропоновано конструкцію реакційної трубки, що виключає необхідність її частої заміни [89, 90].

6. Розроблено склад конвертуючого відновника, що самовідновлюється (марганцю нітрид  $\text{Mn}_4\text{N}$ , здрібнений шамот і феромарганець ( $\text{Fe}_{60}\text{Mn}_{40}$ ) в співвідношенні 1:1:1), який забезпечує надійну роботу реакційної трубки протягом тривалого часу, оскільки із-за присутності феромарганцю в потоці азоту відбувається утворення марганцю нітриду та його поповнення [89, 90].

7. Проаналізовано сучасний стан досліджень впливу хімічного складу флюсу на режим гідрогену у металевому розплаві протягом електрошлакового переплавлення [104].

8. Запропоновано експериментальне визначення рівноважного складу газової фази над фторидними й фторидно-оксидними розплавами, що проводиться динамічним методом [102, 103].



9. Розроблено методику експериментального вивчення та кількісного оцінювання воденьзахисних властивостей флюсових розплавів у відкритих процесах переплавлення за допомогою безрозмірного параметра  $Q_H$  (показника наводненості металу, що переплавляють). Показано, що величина  $Q_H$ , переважно, (для заданих умов переплавлення) залежить від конкретного сполучення обраного складу флюсу і марки переплавляємої сталі [105 – 107].

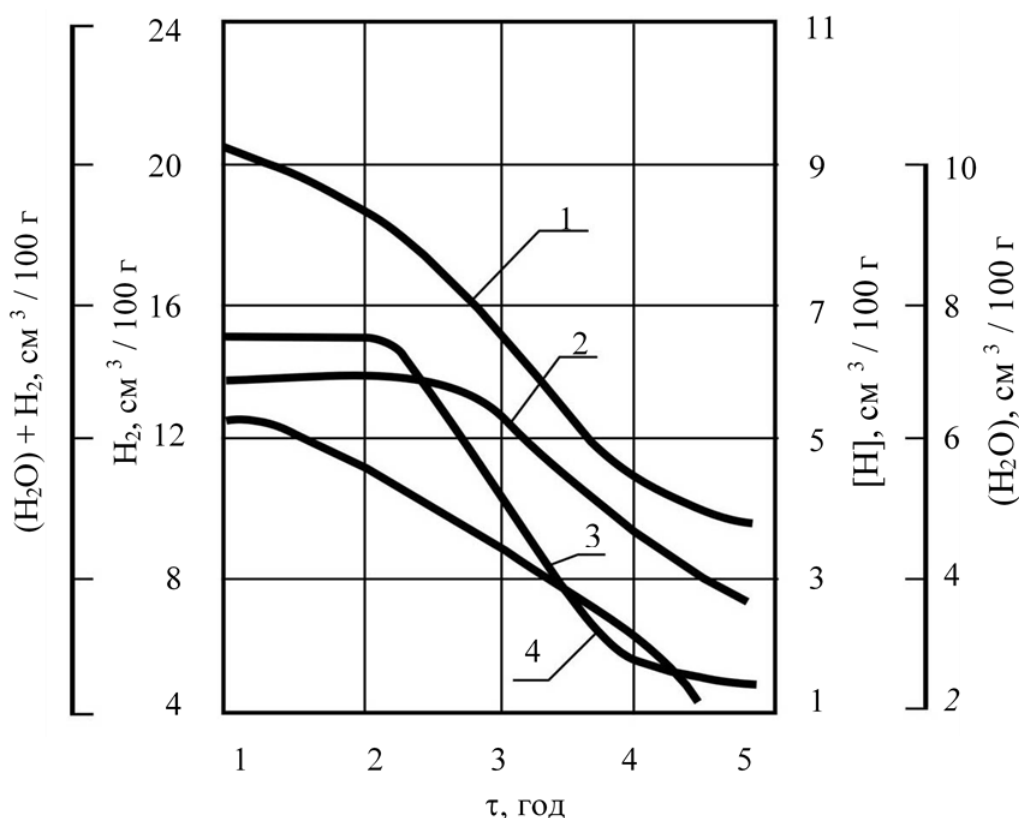
10. Встановлено, що величина  $Q_H$  пропорційна значенню  $\sqrt{P_{H_2O}}$ , у якому  $P_{H_2O}$  – вологість цехової атмосфери. З урахуванням зазначеної залежності введений параметр  $Q_H^0$  (наведений показник наводненості металу, що переплавляють), що відповідає умовам проведення плавок за стандартних умов (за температури атмосферного повітря 25 °С і його відносної вологості 50 %) [108, 109].

### 3 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ТА МЕХАНІЗМУ ТЕРМІЧНОЇ ДЕГАЗАЦІЇ ШЛАКІВ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ СИСТЕМ

#### 3.1 Вибір об'єктів дослідження

В роботах [32, 61 – 63] показано, що вихідний вміст водню в флюсах у ряді випадків має визначальний вплив на його концентрацію в металі, що переплавляють. Відмічене спостерігалось в варіантах ЕШП з твердим стартом, коли гранульований флюс завантажували в кристалізатор в нерозплавленому стані і потім на початку плавки він форсовано розплавлявся робочим електродом. На відміну від цього в варіантах ЕШП з рідким стартом в кристалізатор переплавної установки безпосередньо перед плавкою заливали визначену порцію рідкого флюсу, який наплавливали в окремому допоміжному агрегаті (звичайно в графітовому тиглі-ковші з електродуговим нагрівом).

Поводження гідрогену в процесах ЕШП стала предметом систематичних досліджень відносно недавно. Тому в цій області виконано обмежене число робіт. Із роботи [32] виникає загальна, достатньо чітко виражена закономірність: вміст водяної пари та водню в шлаку і вміст водню в металі монотонно знижуються в процесі плавки, що наведено на рис. 3.1.



1 – (H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>); 2 – (H<sub>2</sub>O); 3 – [H]; 4 – (H<sub>2</sub>).

Рис. 3.1 – Змінювання вмісту газів у флюсі (H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>), (H<sub>2</sub>O), (H<sub>2</sub>) і сталі [H] протягом ЕШП

Зменшення вмісту води в вихідному флюсі до 0,03 мас. % відповідає концентрації водню в металевому розплаві у разі квазірівноважного його розподілу, яка становить  $6,3 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . Надходження водню із атмосфери до металу через флюс в процесі наплавлення верхньої частини злитку зростає зі збільшенням концентрації кальцію оксиду в останньому.

Крім того, в роботі [62] проведено дослідження оптимального підвищення швидкості виведення водню із флюсу (а разом з тим і із металу) за допомогою електролізу.

Для цього поряд зі звичайним живленням установки ЕШП змінним струмом на неї накладали ще і складову постійного струму зворотної полярності (катод – електрод) за допомогою невитратного електроду. Цей метод виявився дуже ефективним (див. рис. 3.2): за інших рівних умов з накладенням постійного струму поточні концентрації водню в рідкому металі були приблизно на  $4,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  меншими, ніж у разі використання тільки основного змінного струму.

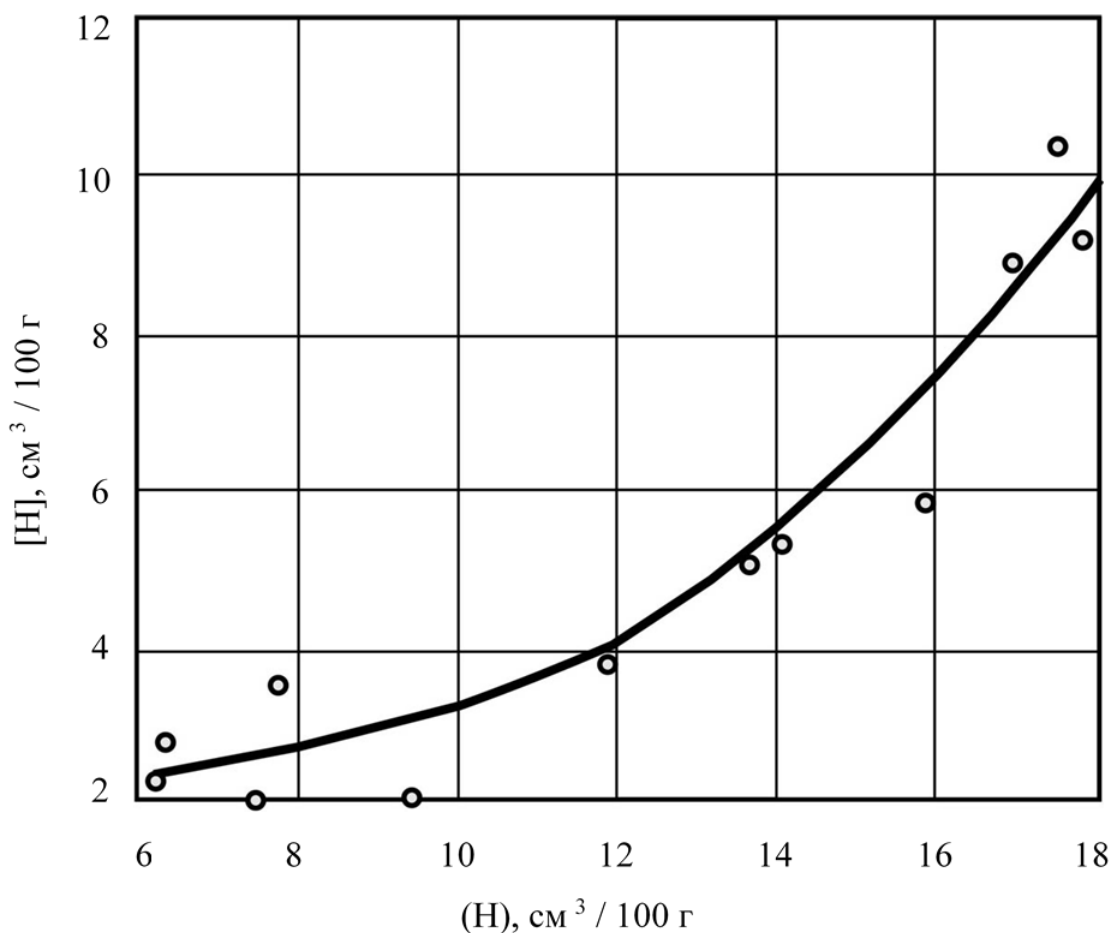


Рис. 3.2 – Вплив вмісту водню у флюсі ( $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ ) на його поточну концентрацію в підфлюсовому металі [H] для ЕШП

В низці досліджень [14, 63, 77 – 80, 111] показано, що рівень наводненості металу в методах ЕШП особливо чітко пов'язаний з парціальним тиском пари в контактуючій з флюсовим розплавом газовій фазі: з підвищенням  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  зростає величина  $[H]$ . Саме тому найефективнішими способами зниження рівня наводненості металу в процесі ЕШП є різні варіанти використання захисних атмосфер із осушених газів. Найбільш досконале технологічне втілення застосування захисних атмосфер запропоновано в роботі [79], в якій і шлакова, і металева фази безперервно барботуються аргоном. При цьому вміст водню в металі зменшується в 2,0...2,5 рази порівняно зі звичайною (відкритою) технологією переплавлення. Однак спосіб, запропонований в роботі [112], не є універсальним: його застосовують лише для ЕШП з рухомим кристалізатором. В варіантах же з'єднання електрошлакового переплавлення з одержанням виливків (в варіантах електрошлакового лиття – ЕШЛ) стаціонарне барботування розплавів технологічно надзвичайно утруднене.

Детальний аналіз основних факторів, які визначають рівень наводненості металу ЕШП, проведений в роботі [80], приводить до висновку, що ними є: парціальний тиск водяної пари в атмосфері, площа поверхні розділу газ-шлак, хімічний склад шлаку, вихідна концентрація водню в електроді, що переплавляють, швидкість переплавлення та кількість шлаку. Приведені фактори (за виключенням  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  і складу шлаку) є чисто технологічними, аналіз яких виходить за межі дослідження. Відносно впливу хімічного складу шлаку на режим гідрогену в металевому розплаві протягом ЕШП спеціальні систематичні роботи дотепер відсутні. В відносно ранньому дослідженні [79] визначено, що порівняно низьку технологічну проникність водню має флюс марки АНФ-6 (склад в табл. 1.1), а найбільшу – флюс АНФ-7 (склад в табл. 1.1) і чистий кальцій фторид. В роботі [113] показано, що вміст водню в металі в процесі ЕШП зменшується зі зростанням в шлаку іонних часток оксигену та катіонів з великим радіусом. Далі встановлено [79], що наводненість металу різко знижується у разі зростання в флюсовій фазі FeO. Згідно з даними [62, 76, 114] підвищення концентрації кальцію оксиду у флюсовому розплаві підвищує його водневу проникність, що перебуває в суперечності з результатами дослідження [79], в якому спостерігалась для шлаків системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$  протилежна залежність. Остання обставина залишає невирішеним питання про вплив основних компонентів електрошлакових флюсів ( $\text{CaF}_2$  і  $\text{CaO}$ ) на вміст водню в сталях, що переплавляють.

Отже, наведені відомості показують, що поводження гідрогену в електрошлакових флюсах на стадіях їх виробництва та підготовки до плавки вивчена не достатньо. Практично повністю відсутні дані з вмісту водню в вихідних компонентах, застосованих для наплавлення флюсів, а також не досліджені фізико-хімічні основи процесів їх попередньої дегазації. З метою заповнення вказаних прогалин вважали за необхідне провести відповідні дослідження.

### 3.2 Оцінка наводненості вихідних сировинних компонентів наплавлених та гранульованих флюсів фторидно-оксидних систем

Для визначення загального вмісту водню (H) в різних сировинних компонентах та в готових флюсах застосовано газоаналізатор, детально описаний вище (рис. 2.10). Дегазацію наважки зразка, що досліджується, (0,2...0,7 г) здійснювали в потоці хімічно чистого азоту за фіксованої температури, яка забезпечує повне виділення із проб в газову фазу усіх гідрогенвмісних сполук. Робоча температура дегазації аналізованої наважки може бути визначена заздалегідь методом ізотермічного витримування під час ступінчастого підйому температури або за допомогою термокінетичних кривих десорбції дослідженого матеріалу.

В застосованому газоаналізаторі завдяки відновному конвертуванню гідрогенвмісних газів ( $H_2O$ , HF,  $H_2S$  та ін.), що екстрагуються із зразка в водень, фіксація поточних концентрацій водню в газі-носії здійснюється безперервно та автоматично за допомогою катарометра. У разі такої організації аналізу загальний вміст водню в обраній наважці зразка є пропорційним площі піку на діаграмній стрічці самописця. Калібрування аналітичної установки проводили періодично за допомогою спеціального крана-дозатора (об'єм дози  $0,11 \text{ см}^3$ ), через який безперервно продували водню, що надходив із електролізера. Похибка вимірювань загального вмісту водню в аналізованих пробах за допомогою застосованої установки становила до 3 %.

Цей розділ роботи проведено стосовно до умов виробництва гранульованих флюсів у флюсоплавильному цеху Нікопольського заводу феросплавів, де здійснюють їх централізоване виробництво для потреб вітчизняної промисловості та експорту [34, 35]. Технологічні основи цього виробництва висвітлені в повідомленнях [34, 35, 115, 116]. Флюси ЕШП одержують сплавленням шихтових компонентів в 2-тонних електричних печах, ванни яких футеровані вуглецевистими блоками та вуглецевистою масою. Гранулювання флюсів ЕШП ("суха грануляція") виконують диспергуванням стисненим повітрям струменя розплаву, який випускають з нахиленої печі з температурою не менш  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Особливості промислової технології "сухої грануляції" флюсових розплавів розглянуто в роботах [34, 35]. Показано, що грануляція стисненим повітрям супроводжується і значним рафінуванням флюсу, що обробляють, від шкідливих домішок. При цьому концентрація карбону та сульфур знижується на 20...40 %, а нітрогену на 20...30 %. Поводження ж гідрогену в процесі виплавлення флюсів і їх рафінування досі спеціально не досліджувалась.

Первинно нами були відібрано та проаналізовано проби в повітряно-сухому стані шихтових (сировинних) компонентів, що використовують на Нікопольському заводі феросплавів для виробництва як електрошлакових, так і електрозварювальних флюсів. Результати аналізу сировинних компонентів зведено у табл. 3.1. Із цих даних насамперед впливає, що загальний вміст водню в основних компонентах електрошлакових флюсів (в флюоритовому

концентраті, глиноземі та кварцовому піску) є дуже високим. Аналіз цих компонентів з попереднім підігрівом до 150 °С показав, що водень в  $\text{CaF}_2$  та  $\text{SiO}_2$  переважно представлено розчиненим в кристалах водневмісними сполуками, а в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – адсорбованою вологою. Із результатів табл. 3.1. також випливає, що вміст водню виключно великий в марганцевих концентратах обох родовищ (Нікопольського і Чіатурського: відповідно 3110 і 2350  $\text{см}^3/100$  г). У зв'язку з цим, можна припустити, що водень в марганцевих рудах міститься переважно у стані гідроксидів [117, 118].

Таблиця 3.1 – Вміст водню (Н) в сировинних компонентах, які застосовуються в виробництві флюсів

№№	Найменування сировини	Родовище, стандарти	(Н), $\text{см}^3/100$ г
1	Флюоритовий концентрат	Ташкентський (ФФ-95) Ярославський (ФФ-92)	94 156
2	Глинозем	Ленінградська обл. (F-00)	1260
3	Пісок кварцовий	Авдеєвський Ореховський	200 171
4	Натрію фторид	ДЕРЖСТАНДАРТ 2871-75	280
5	Марганцевий концентрат	Нікопольський Чіатурський	3110 2350
6	Магнезій (каустичний)	ППК-83	2700
7	Концентрат рутиловий	ДЕРЖСТАНДАРТ 22938-78	290...302
8	Концентрат цирконовий	ДЕРЖСТАНДАРТ 48-82-74	70...81
9	Графітова маса подова	—	450
10	Електродний графіт	—	100

Значними (див. табл. 3.1) є концентрації водню в графітовій подовій масі (450  $\text{см}^3/100$  г) та електродному графіті (100  $\text{см}^3/100$  г) флюсоплавильних печей. Певно, водень в графітових матеріалах міститься, переважно, у стані вихідних вугілля чи смол, недорозкладених вуглеводнів. Відповідно до [34], необхідно допускати можливість його значного переходу до флюсу, що наплавляють, із подової маси та електродів печі.

Отже, з табл. 3.1 зрозуміло, що вміст водню в шихтових компонентах флюсів надто великий. Тому можна зробити висновок, що головним джерелом надходження водню в наплавлені флюси є перехід його в розплав із вихідної сировини, графітових подових блоків та графітової подової маси.

Для оцінки рівня вмісту водню в флюсовому розплаві під час випуску його із флюсоплавильної печі відбирали проби із струменя, який зливають для грануляції флюсу. Із струменя флюс для аналізу відбирали за допомогою

спеціального механічного пробовідбірника [86], який забезпечує одержання засклованих проб, що не гідратуються на повітрі. Паралельно відбирали проби і гранульованих флюсів – на останній технологічній стадії їх виробництва (після повного охолодження гранул). Всі відібрані зразки флюсів поміщали в герметизовані (з тефлоновими пробками) металеві пробірки, в яких їх зберігали до аналізу. За такою методичною схемою були відібрані проби від шести плавок найпоширенішого електрошлакового флюсу марки АНФ-1. Одержані при цьому результати визначення величин (Н) зведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати визначення вмісту водню у флюсі АНФ-1 на виході з плавильної печі і після грануляції

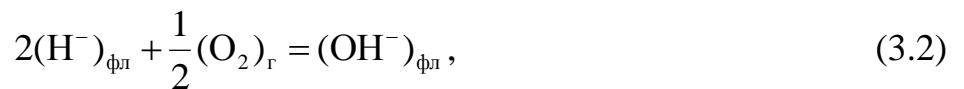
№ плавки	Температура флюсового розплаву на випуску, °С	Вміст водню у флюсі (см <sup>3</sup> /100 г)	
		під час випуску із печі	після грануляції і охолодження
1	1510	62,0	44,0
2	1600	40,0	50,0
3	1700	58,0	33,0
4	1700	33,0	75,0
5	1640	32,0	66,0
6	1630	26,0	20,0

Із даних табл. 3.2. зрозуміло, що вміст водню в флюсовому розплаві у кінці його наплавлення коливається в значних межах від 20,0 до 75,0 см<sup>3</sup>/100 г. Вплив температури в інтервалі 1510...1700 °С на значення наводеності рідких флюсів, що наведені в табл. 3.2, перед їх грануляцією не спостерігається. Відмічене може бути наслідком того, що, крім температури, на вміст водню у флюсах на випуску їх із флюсоплавильної печі, чинять суттєвий вплив і такі фактори, як вологість вихідної шихти та повітря, тривалість плавки, інтенсивність газообміну між пічною атмосферою та повітрям, ступінь розвитку процесів відновлення флюсового розплаву вуглецем ванни та електродів печі, ступінь наводеності вказаних вуглецевих матеріалів та інше.

Співставлення значень концентрацій водню в пробах гранульованого флюсу АНФ-6 з такими в вихідному флюсовому розплаві (див. табл. 3.2), приводить до висновку, що "суха грануляція" може супроводжуватися як зниженням, так і підвищенням значень (Н) у флюсі, що обробляють. З іншого боку, проби гранульованого флюсу відбирали після повного його охолодження на повітрі, тобто через 3...6 год. після грануляції. У цьому випадку гранульовані флюси були гідратованими.

Процес гідратації флюсів ЕШП окремо вивчався нами в дослідженні [119, 120]. Встановлено, що дегазовані прожарюванням в тоці осушеного аргону флюси в охоложеному стані гідратуються на повітрі за 1...3 год. Тому гранульовані флюси завжди є гідратованими в умовах існуючої технології їх виробництва до такого вмісту у них водню, який за подальшого зберігання їх на повітрі залишається практично незмінним. З врахуванням цих доводів можна

зробити висновок, що акт власне "сухої грануляції" рідких фторидно-оксидних флюсів супроводжується значним зниженням у флюсі концентрації водню. Дегазуючий ефект "сухої грануляції" у разі застосування стисненого повітря може бути пояснений з урахуванням форм існування гідрогену в рідких флюсах [31]. Рівноважна і, певно, переважаюча форма існування гідрогену у флюсових розплавах під час випускання їх із закритих електропечей (з вуглецевистим подом та електродами) є аніонна форма ( $\text{H}^-$ ) зі ступенем окиснення  $-1$ . У випадку контакту таких флюсів з повітрям в процесі їх грануляції одержують помітний розвиток реакції окиснення гідрогену за схемами:



які супроводжуються частковим виведенням  $\text{H}_2\text{O}$  в газову фазу та значним переходом гідрогену в розплав із аніонного в катіонний стан із ступенем окиснення  $+1$ . Проте, наступна гідратація гранульованого флюсу в процесі охолодження та зберігання його на повітрі часто може перекривати цей дегазуючий ефект. Безсумнівно, виявлені потенційні дегазуючі можливості "сухої грануляції" флюсових розплавів перспективні для подальшого удосконалення технології гранульованих флюсів ЕШП.

З метою визначення статистично середніх рівнів наводеності гранульованих промислових флюсів різних марок були проведені аналізи їх для різних партій, отриманих від кількох підприємств та дослідницьких організацій. В обраних марках флюсу проаналізовано від 3 до 11 партій. Усі проаналізовані флюси виготовили на Нікопольському заводі феросплавів і до аналізу зберігали на повітрі від 2 до 7 років. Тому вміст у них гідрогену відображає стабільні рівні їх наводеності. Останні ж складаються, переважно, як показано у роботах [43, 44, 117], із двох складових: наводеності вихідного розплаву та наводеності внаслідок поверхневої гідратації гранул флюсу на повітрі. Одержані рівні наводеності обраних марок флюсів наведено в табл. 3.3.

Із даних табл. 3.3. зрозуміло, що вміст водню для однієї й тієї ж марки флюсу значно коливається в різних партіях. Так для флюсу АНФ-6 основна маса досліджених партій (№№ 1...10) може бути охоплена межами (Н) від 33,0 до 75,0  $\text{см}^3/100$  г. Для флюсу АН-291 у випадку трьох проаналізованих партій рівні їх наводеності змінюються від 24,0 до 76,0  $\text{см}^3/100$  г.

За даними табл. 3.3 можна зробити висновок, що існуюча технологія флюсів ЕШП поки що не забезпечує достатньо стабільних рівнів їх наводеності. З іншого боку, роздільний попередній аналіз різних партій флюсів може дати змогу раціональніше вибірково їх застосування. Наприклад, для ЕШП флокочутливих сталей можна використовувати такі партії флюсів, вміст водню в яких є мінімальним.



Таблиця 3.3 – Вміст водню (Н) у промислових гранульованих флюсах ЕШП різноманітних марок і різноманітних партій

№ пп	Марки флюсів	Умовні номери партій	Значення (Н), (см <sup>3</sup> /100 г)	
			в партіях	середнє
1	АНФ-1	1	29,0	36,0
		2	19,0	
		3	51,0	
		4	44,0	
2	АНФ-6	1	36,0	51,0
		2	71,0	
		3	40,0	
		4	30,0	
		5	73,0	
		6	50,0	
		7	46,0	
		8	55,0	
		9	33,0	
		10	41,0	
3	АНФ-28	1	49,0	50,0
		2	42,0	
		3	57,0	
4	АНФ-291	1	24,0	50,0
		2	76,0	
5	АНФ-29	1	25,0	33,0
		2	46,0	
		3	38,0	

В процесі аналізування паралельних проб дослідних флюсів було виявлено розкид значень вмісту в них водню (до 20 %), що набагато перевищує похибку застосованого методу ( $\pm 3\%$ ). Первісно, якісно було встановлено, що на результати визначень концентрації водню значно впливає гранулометричний склад флюсу в обраній наважці [64].

За відносно високої чутливості та стабільності застосованого методу аналізу середня вага аналізованої наважки флюсу у дослідах становила 0,5 г. У разі такої малої наважки проби, коливання в її гранулометричному складі, навіть у випадку самої ретельної роботи, є значними. В зв'язку з цим була спеціально досліджена залежність концентрації водню від розміру гранул для чотирьох різних партій флюсу марки АНФ-6. Результати цієї серії дослідів разом з даними відносно фракційного складу флюсів зведено в табл. 3.4.

Дані табл. 3.4 кількісно підтверджують значні розходження величин (Н) для різних фракцій однієї й тієї ж партії флюсу. Для усіх трьох досліджених партій флюсів максимальне значення (Н) для окремих фракцій перевищує мінімальні в середньому в два рази (див. табл. 3.4). В загалі ж однотипної залежності наводеності від розміру фракцій в досліджених партіях не

спостерігається: в партії № 2 ця залежність монотонна (ступінь наводеності гранул зростає зі зменшенням їх розміру), в партії № 1 розглянута залежність змінюється за екстремальним законом (з мінімумом для фракції 0,5...1,0 мм), в партії № 3 не спостерігається будь-якої певної закономірності зміни (Н) з ростом розміру гранул. Відповідно до висновків [43] рівень наводеності гранул визначається, переважно, двома факторами: питомою поверхнею гранул та ступенем їх кристалічності. Ступінь гідратації флюсу збільшується з ростом як питомої поверхні гранул, так і з ростом ступеня їх закристалізованості.

Таблиця 3.4 – Гранулометричний склад і вміст водню (Н) у різних фракціях флюсу АНФ-6 різних партій

№ партії	№ фракції	Розміри фракції, мм	Відносний склад фракції, %	Значення (Н), см <sup>3</sup> /100 г	
				для окремих фракцій	середнє для флюсів*
1	1	менш 0,25	10,9	56,0	36,0
	2	0,25...0,5	16,7	30,0	
	3	0,5...0,1	45,3	27,0	
	4	1,0...2,0	21,6	45,0	
	5	2,0...3,0	5,5	52,0	
	6	більш 3,0	0,0	–	
2	1	менш 0,25	5,1	96,0	71,0
	2	0,25...0,5	29,4	80,0	
	3	0,5...0,1	41,2	80,0	
	4	1,0...2,0	14,9	57,0	
	5	2,0...3,0	8,1	57,0	
	6	більш 3,0	1,3	50,0	
3	1	менш 0,25	17,2	26,0	40,0
	2	0,25...0,5	16,1	53,0	
	3	0,5...0,1	38,1	43,0	
	4	1,0...2,0	19,6	37,0	
	5	2,0...3,0	6,7	41,0	
	6	більш 3,0	2,3	46,0	

Перший із вказаних факторів зменшується, а другий зростає зі збільшенням розміру гранул. Остання обставина пов'язана з тим, що середня швидкість охолодження крапель розплаву зменшується з ростом їх розмірів. Тому ступінь закристалізованості гранул флюсу АНФ-6, які мають ситалоподібну структуру (диспергована кристалічна фаза розподілена в склоподібній основі [43, 44]), підвищується зі збільшенням їх радіуса. Отже, зі зростанням розміру гранул зменшується їх питома поверхня, але підвищується ступінь закристалізованості. Ці тенденції чинять протилежний вплив на

\* Обчислені з урахуванням відносного вмісту в кожній фракції

гідратованість гранул, як наслідок, концентрація водню в них змінюється за екстремальним законом.

Якщо ж поверхнева гідратація гранул флюсу є переважаючим фактором, а ступінь закристалізованості та фазовий склад їх не дуже відрізняються для різних фракцій, то можна спостерігати монотонний спад значень (Н) з ростом розміру гранул. Вказаний випадок, вочевидь, реалізовано в процесі одержання партії № 2 флюсу АНФ-6 (див. табл. 3.2). Варіант розподілу маси флюсу та гідрогенвмістність його за фракціями можуть бути класифіковані як найменш прийнятні. Як впливає із цих даних (див. також табл. 2.2), фракція з мінімальним вмістом гідрогену є в флюсі партії № 2 з найнижчою відносною часткою (1,3 %).

В дослідженні [118] встановлено, що ступінь закристалізованості, склад кристалевих фаз та розміри кристалів в затверділому флюсі АНФ-6 більшою мірою залежать від швидкості кристалізації розплаву. В зв'язку з цим можна вважати, що в низці випадків гідратованість гранул флюсів повинна не монотонно змінюватись з підвищенням їх розмірів. Такий висновок зумовлений тим, що зі зміною фазового складу сплаву його реакційна здатність в різних процесах, у тому числі й у процесах гідратації, завжди змінюється скачкоподібно. З урахуванням розглянутого взаємозв'язку процесів кристалізації та гідратації можна пояснити відсутність будь-якого певного зв'язку між розміром гранул та вмістом в них водню для партії № 3 флюсу марки АНФ-6 (див. табл. 3.4). Виявлені в даних табл. 3.4 значні коливання рівня наводеності різних фракцій промислових гранульованих флюсів також можуть бути використані в практиці ЕШП. Маневруючи в виробничих умовах різними партіями флюсів, як показано вище, можна відбирати з них найменш наводенені. Розсіюючи їх на фракції, можна використовувати з них для найбільш відповідальних плавок тільки ті, вміст водню в яких є найменшим. Попереднім прожарюванням обраних фракцій за температур 800 °С і вище [43, 44] можна досягти подальшого зниження в них концентрацій водню. Однак, відбір найменш наводенених партій флюсу, а також вибір найменш наводенених його фракцій потребує добре відпрацьованих методів аналізу флюсів на вміст у них водню.

Поряд з широким застосуванням в ЕШП гранульованих флюсів ще має місце використання на деяких підприємствах дроблених флюсів власного виробництва. В літературі відомостей про рівень наводеності дроблених флюсів різних марок немає. Однак, вказані відомості можуть бути суттєвими для обґрунтованого вибору перспективних флюсових композицій, що мають високу вологостійкість у випадку відкритого зберігання на повітрі.

З цією метою були виготовлені дроблені флюси 10 різних марок. Флюси наплавляли із звичайних шихтових компонентів в флюсоплавильній печі, що має графітовий електрод та графітовий под (стінками тиглю служив гарнісаж, закріплений на стінках сталюого кожуху, який охолоджували водою). Після наплавлення флюсу і 15-хв. гомогенізуючого витримання його за 1650 °С розплав зливався в низькі металеві виливниці, де він закристалізовувався в вигляді коржів товщиною 40...60 мм. Після повного охолодження коржі

подрібнювались та розсіювались. Для подальших досліджень відбирались фракції 0,2...2,0 мм. Після витримування дроблених флюсів на повітрі протягом 1 року вони були проаналізовані на загальний вміст водню. Результати аналізів зведено в табл. 3.5. Із даних табл. 3.5 виходить, що із досліджених дроблених флюсів найменший рівень наводненості мають флюси марки АНФ-28 (40,0 см<sup>3</sup>/100 г), найбільший – флюс марки АНФ-7 (1980,0 см<sup>3</sup>/100 г).

Таблиця 3.5 – Вміст гідрогену в дроблених флюсах різних марок

№ п/п	Марки флюсів	Значення (Н), см <sup>3</sup> /100 г	№ п/п	Марки флюсів	Значення (Н), см <sup>3</sup> /100 г
1	АНФ-1	334,0	6	АНФ-25	92,0
2	АНФ-6	231,0	7	АНФ-28	40,0
3	АНФ-7	1980,0	8	АНФ-29	125,0
4	АНФ-13	50,0	9	АНФ-291	131,0
5	АНФ-14	105,0	10	УД-5	291,0

Порівняно високий загальний вміст водню (близько 300 см<sup>3</sup>/100 г) мають флюси АНФ-1, УД-5 і АНФ-6. Відмічена обставина пов'язана з тим, що в повністю закристалізованих флюсах міститься значна кількість оксидних фаз, здатних утворювати на повітрі гідроксиди чи кристалогідрати. Виключно висока наводненість флюсу АНФ-7 є наслідком наявності в ньому вільного кальцію оксиду.

Порівняльний аналіз результатів табл. 3.3 та 3.5 приводить до висновку, що у флюсів однієї й тієї ж марки рівень наводненості більшою мірою визначається способом їх виробництва. Типовий для гранульованих флюсів вміст водню є меншим ніж рівень наводненості для дроблених флюсів приблизно у 10 разів для АНФ-1, в 4...5 разів – для АНФ-6 і АН-291. Наводненість флюсу АНФ-28 є достатньо низкою й приблизно однаковою в обох розглянутих випадках (гранулювання та дроблення). Це вказує на те, що в своєму складі він не містить фаз, що гідратуються вологою повітря. Відмічене можна пов'язати з незвичайно високим для електрошлакових флюсів вмістом в АНФ-28 кремнезему (20...24 мас. %). Такий висновок добре узгоджується з висновками роботи [119], в якій рекомендується застосування кислих флюсів для виплавлення методом ЕШП багатотоннажних злитків сталей, чутливих до водню. Взагалі ж вологостійкість гранульованих флюсів, одержаних в процесі швидкого роздроблення та охолодження розплаву стисненим повітрям, є набагато вищою ніж вологостійкість флюсів, які виробляють роздробленням продуктів уповільненої їх кристалізації.

### 3.3 Кінетика та лімітуючі стадії десорбції гідрогенвмісних газів із фторидно-оксидних систем

В розділі 3.1 наведено, що взаємозв'язок рівнів вихідної наводненості флюсів і металу, що переоплавляють, спостерігається в перших фазах ЕШП (під час наплавлення нижньої частини сталюого злитку приблизно на 1/3 його висоти), які проводилися з твердим стартом. Зазначена обставина диктує доцільність максимального зниження вмісту водню у вихідних флюсах. В дослідженні [60] показано, що ефективно виведення гідрогенвмісних газів із флюсів досягається прожарюванням їх на повітрі, за температур вище 750...800 °С, в достатньо роздробленому вигляді. Вміст води у флюсах може бути зменшено також за допомогою їх високотемпературного оброблення в інертній атмосфері [62]. Отже, встановлено, що найпоширенішим способом дегазації флюсів є їх прожарювання на повітрі чи в інертній атмосфері. Попереднє прожарювання флюсів використовується і в сучасних варіантах технології ЕШП з застосуванням захисних атмосфер. Незважаючи на те, що у спеціальному дослідженні [64, 67] встановлено, що процеси ЕШП з рідким стартом виявляються нечутливими до рівня наводненості вихідних флюсів, для електрошлакового переоплавлення металів з твердим стартом підвищення ефективності дегазуючого прожарювання флюсів перед їх застосуванням залишається актуальним завданням. Існуючі практичні заходи проведення дегазуючого прожарювання флюсів ще недостатньо ефективні, а їх навіть загальні технологічні параметри (температура, тривалість) – недостатньо науково обґрунтовані. Таке положення є наслідком відсутності систематичних експериментальних дослідів в цій області.

В зв'язку з цим, в цьому розділі роботи вивчали особливості кінетики та механізму термічної десорбції гідрогенвмісних газів із найзастосованіших електрошлакових флюсів. Для проведення цього дослідження використовували власні методичні розробки в техніці аналізу флюсів на водню.

Дегазацію флюсів (наважка 3,0 г) здійснювали в тоці азоту, старанно очищеного від оксигенвмісних газів, у режимі безперервного зростання температури (зі швидкістю 20 °С/хв.). Конвертування гідрогенвмісних газів ( $H_2O$ , HF,  $H_2S$  та ін.), що виділяються одночасно з прожарених флюсів, в єдину форму ( $H_2$ ) проводили за допомогою спеціального відновника. Поточні значення швидкості виділення гідрогену із дослідженого флюсу, які пропорційні поточним концентраціям  $H_2$  в дегазуючому газі-носії, визначали і записували автоматично за допомогою детектора теплопровідності хроматографу типу ЛХМ-8МД. За прийнятих умов експериментування (витрати газу-носія близько 8  $дм^3/год$ ) аналітичний пристрій мав відносно невелику інерційність і давав змогу з достатньою точністю знімати кінетичні криві термічної десорбції водню із досліджених зразків флюсів.

Усі проаналізовані флюси були виготовлені на Нікопольському заводі феросплавів. В процесі виробництва розплави електрошлакових фторидно-оксидних флюсів були гранульовані за допомогою стисненого повітря (суха

грануляція). Для визначення гранулометричного складу флюсів застосовували ситове фракціонування:

Номер фракції	1	2	3	4	5	6	7
Розміри, мм	Менш 0,2	0,20 ÷ 0,32	0,32 ÷ 0,40	0,40 ÷ 0,63	0,63 ÷ 1,00	1,00 ÷ 1,60	1,60 ÷ 2,50

Одержані в такий спосіб фракції обраних флюсів далі досліджували окремо як на загальний вміст в них водню, так і для визначення відносного розподілу водню за різними формами його існування в флюсах. На рис. 3.3 наведено результати визначення гранулометричного складу обраних для дослідження фторидно-оксидних флюсів ЕШП марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-28, АНФ-29 і АН-291 (склад флюсів див. в табл. 1.1). На тому ж рисунку розміщено залежності вмісту водню в гранулах від їх розміру [120].

Переважаючими фракціями флюсів сухої грануляції є фракції з розмірами в межах 0,32...1,00 мм. Наводненість гранул флюсів ЕШП значно знижується з підвищенням їх розміру. Взагалі ж для групи досліджених флюсів вміст водню в фракціях № 1 (розмір менш 0,2 мм) в 2...3 рази перевищує концентрацію водню в фракціях № 7 (1,60...2,50 мм).

Кінетичні особливості термічної десорбції водню із флюсів ЕШП різних марок наведено на рис. 3.4.

Хід цих кривих для різних фракцій одного і того ж флюсу однотипний. Приблизно однаковий і відносний розподіл водню за станами його існування для різних фракцій (див. рис. 3.4.). Із рис. 3.4 випливає, що термічна дегазація досліджених флюсів відбувається зі значними труднощами. Так, практично повна дегазація за 1100 °С досягається тільки для флюсів АНФ-1 та АНФ-6. Повна дегазація флюсів АНФ-28 та АН-291 потребує нагрівання їх до 1200 °С, а для флюсу марки АНФ-29 – і до більш високих температур.

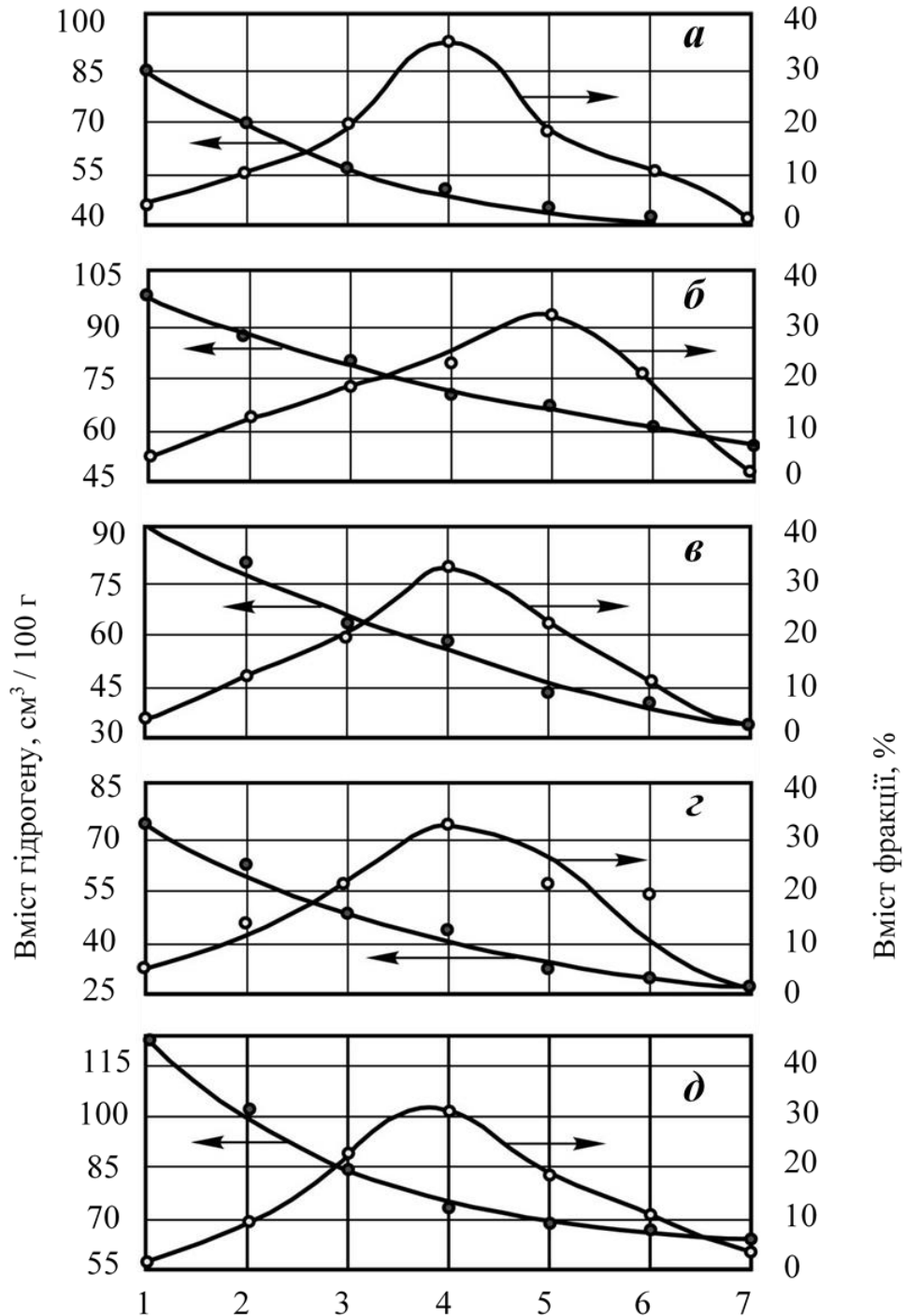
Стан існування водню в гранульованих флюсах ЕШП та термічна стабільність відповідних їм водневмісних сполук спеціально вивчали раніше [43, 44, 121] з використанням масиву експериментальних даних (з фазового складу флюсів, ІЧ-спектроскопії їх та термокінетики виділення із них водню).

Для експериментальної перевірки цих припущень в цьому розділі роботи були проведені спеціальні дослідження. З цією метою для однієї й тієї ж фракції № 4 обраних партій флюсів різних марок були за прийнятою методикою одержані криві термокінетичної десорбції з них водню для двох випадків: у звичайному стані (свіжих промислових флюсів) та повторно гідратованих флюсів після попередньої їх повної термічної дегазації. Попередню дегазацію флюсів в останньому випадку проводили в тоці осушеного газу-носія (азоту) протягом 1 год.

Охолодження дегазованих флюсів до кімнатної температури здійснювали також у тоці газу-носія без розгерметизації установки. Для повторної гідратації

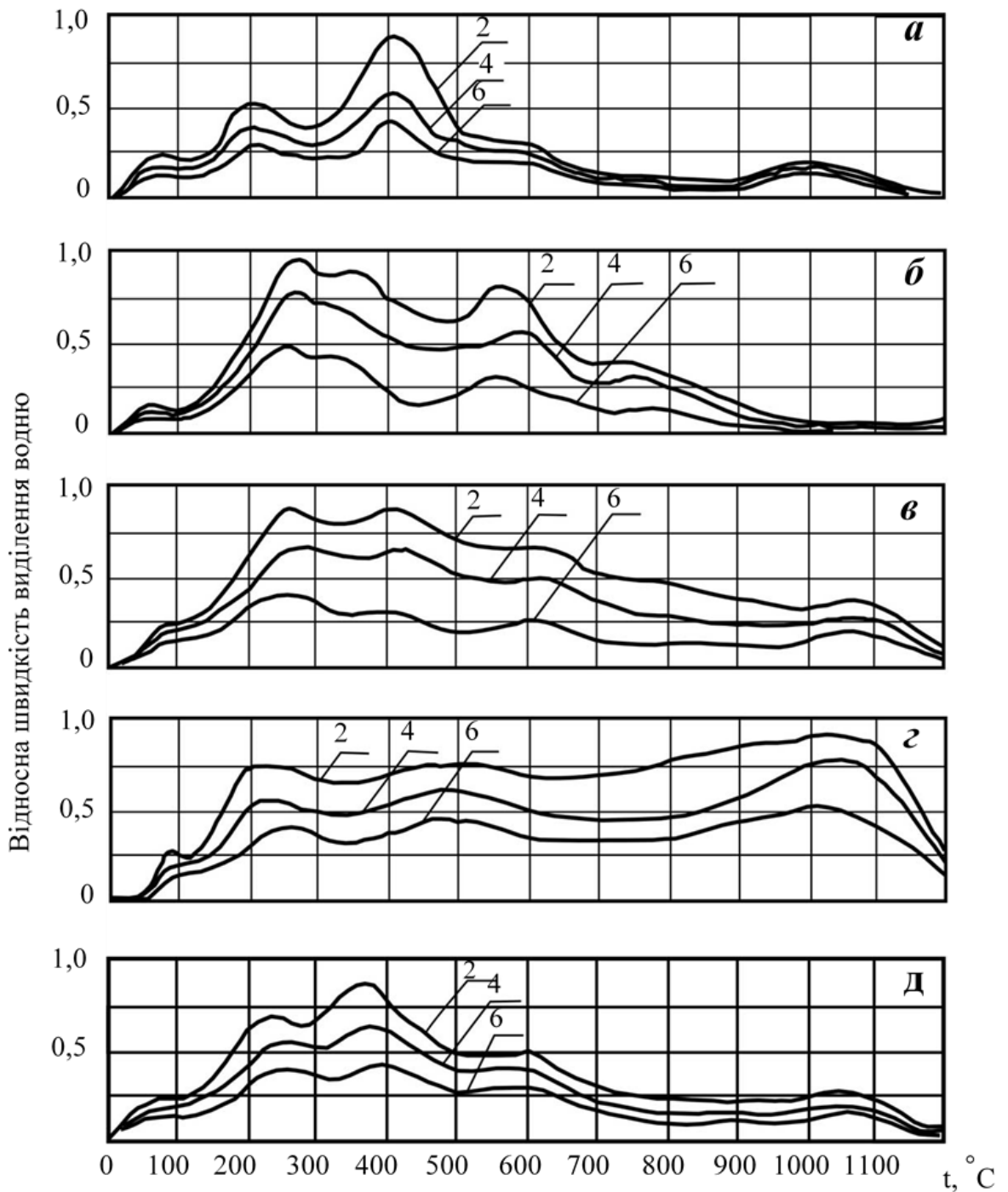
дегазованих флюсів останні поміщували на 60 год. в спеціальні скляні бюкси, в яких підтримували 100 % вологість повітря за кімнатної температури.

На рис. 3.5 наведено термокінетичні криві дегазації звичайних флюсових гранул (криві 1) у співставленні з такими ж, що пройшли попередню дегазацію (яка забезпечує повне виділення з них усіх форм водню, в тому числі розчиненого) і повторну гідратацію у вологому повітрі (криві 2).



а – АНФ-1; б – АНФ-6; в – АНФ-28 (фракція АНФ-29); д – АН-291.

Рис. 3.3 – Гранулометричний склад і рівень наводненості фракцій для промислових флюсів ЕШП різних марок

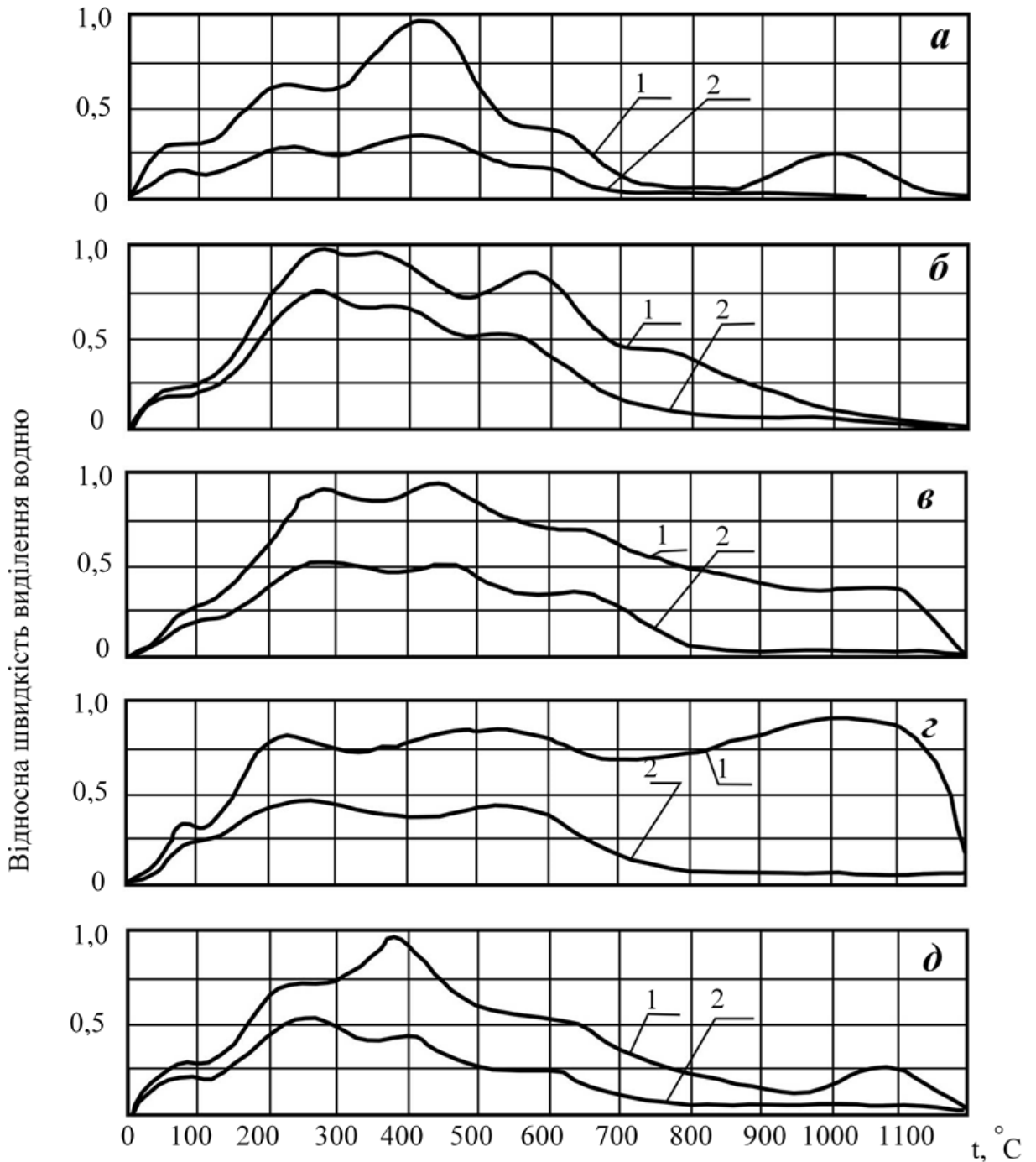


в – (АНФ-28), г – (АНФ-29), д – (АНФ-291). Фракції №№ 2, 4 і 6.  
 Рис. 3.4 – Кінетичні криві термічної десорбції водню в режимі безупинного нагрівання (20 °C/хв.) флюсів ЕШП різних марок

Співставлення кривих 1 з кривими 2, наведеними на рис. 3.5 для всіх п'яти дослідних марок флюсів ЕШП, дає змогу зробити висновок, що виділення розчинених в фазових складових флюсу водневмісних газів спостерігається в інтервалі температур від 700 до 1100 °C. При цьому відносно легко (за 700 °C) водень виділяється з флюсу АНФ-6, а з найбільшими труднощами з флюсу марки АНФ-29 (за 1100 °C). Отриманий результат (див. рис. 3.5) експериментально підтверджує висловлене раніше припущення, що найбільшій



термічної активації потребують процеси видалення із промислових гранульованих флюсів розчиненої частини гідрогенвмісних сполук, що містяться в них. Саме ця стадія в багатостадійному процесі [121, 122] виявляється лімітуючою під час термічної дегазації фторидно-оксидних флюсів.



а – АНФ-1; б – АНФ-6; в – АНФ-28; г – АНФ-29; д – АН-291. Із звичайних флюсів (1) і флюсів після їх попередньої дегазації і повторної гідратації на вологому повітрі (2).

Рис. 3.5 – Кінетичні криві термічної десорбції водню в режимі безупинного нагрівання (20 °С/хв.)

Повноту видалення розчиненого в флюсах гідрогену при цьому значною мірою буде визначати рівень вихідної наводненості розплавленого в кристалізаторі флюсу в варіантах ЕШП з твердим стартом.

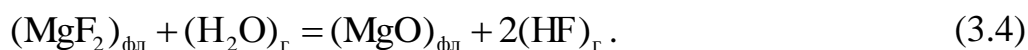
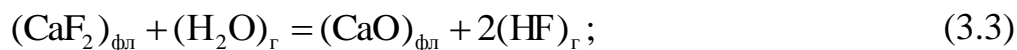
Ступінь десорбції водню із фторидно-оксидних флюсів ЕШП для різних температур прожарювання в проточній осушеній атмосфері азоту (за  $P_{N_2} \cong 0,1$  МПа) визначена в цій роботі також методом ізотермічного витримування флюсів, які дегазують. Флюси в цій серії дослідів використовували без попереднього їх розсіву, тобто звичайного гранулометричного складу. Результати цієї серії дослідів наведено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Дані про ступінь десорбції водню із флюсів за різних температур, що визначені методом ізотермічних витримок

Марки флюсів	(Н),* см <sup>3</sup> /100г	Ступінь десорбції гідрогену (%) за температур, °С								
		100	200	300	400	500	600	700	800	900
АНФ-1	51,1	5,9	21,8	32,8	50,3	69,9	87,4	93,8	96,5	100,0
АНФ-6	70,8	2,8	8,4	34,4	43,7	67,5	81,3	91,7	100,0	100,0
АНФ-28	56,7	2,5	9,3	28,6	45,4	60,3	70,3	78,8	85,1	90,3
АНФ-29	45,5	2,3	8,5	18,9	38,4	51,8	78,3	96,4	100,0	100,0
АН-291	76,2	3,1	21,4	35,1	50,7	72,1	86,8	94,8	100,0	100,0

Дані табл. 3.6 мають безпосередній практичний інтерес: за їх допомогою для п'яти найзастосованіших в промисловості електрошлакових флюсів для заданих температур можуть бути визначено граничні значення ступеню термічної десорбції водню із них під час прожарювання в осушеній проточній атмосфері.

Відзначено, що проведення прожарювання флюсів на відкритому повітрі не забезпечує наведених рівнів їх дегазації внаслідок взаємодії флюсів з водяною парою. Останні можуть обмежувати межу десорбції водню із них навіть за порівняно високих температур через можливість виникнення у флюсів суттєвого залишку наводненості, пов'язаного з термодинамічною можливістю розчинності Н<sub>2</sub>О та HF в твердих кристалічних та склоподібних фазах фторидно-оксидних флюсів [43, 44, 89]. На можливість існування у флюсах, які прожарені на повітрі, залишку наводненості є прямі вказівки в дослідженні [85]. Крім того, у процесі прожарювання флюсів у вологому повітрі за температур вище 500 °С, отримують значний розвиток процеси їх пірогідролізу за схемами:



Пірогідроліз під час прожарювання флюсів може призвести до значної втрати в них фторидів (~ на 2...10 мас. % за даними [66]), що, безсумнівно, погіршує економічні та екологічні показники всього технологічного процесу

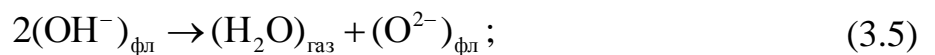
\* вихідний вміст водню у флюсах

переплавлення металу. З врахуванням зазначених обставин можна признати доцільним проведення термічної дегазації флюсів в осушених проточних чи циркуляційних нейтральних газових середовищах або у вакуумі.

Однак, в низки випадків можливо виключення попереднього прожарювання флюсів. Для оброблення сталей, що мають підвищену схильність до утворення водневих тріщин, можуть бути використані лише ті флюси, що попередньо розсіяні на окремі фракції, вміст водню в яких достатньо низький (див. рис. 3.5). Фракції з підвищеною наводненістю можна використовувати також без попереднього прожарювання для роботи з стійкішими до водню металами, наприклад, з аустенітними нержавіючими сталями). Такий селективний підхід до використання гранульованих промислових флюсів може бути розширений і шляхом окремого використання різних партій флюсу однієї й тієї ж марки, коливання в наводненості яких також великі [65]. Для сортування різних партій та фракцій флюсів за ступенем їх наводненості необхідна лише додаткова організація аналізу флюсів на вміст в них водню.

Вище наведено (див. рис. 3.4 та 3.5), що термічна дегазація промислових гранульованих флюсів в режимі безперервного підйому температури є послідовною низкою стадій дегазації різних форм існування в них гідрогену. Відповідно до завдання забезпечення повної десорбції водню із фторидно-оксидних флюсів ЕШП лімітуючою стадією процесу дегазації була остання стадія. Цій стадії відповідає область максимальних температур дегазації (див. рис. 3.5). Встановлено, що в цій області температур, визначеній для кожної марки флюсу, із флюсів виділяються розчинені в них гідрогенвмісні гази. З врахуванням термодинамічних особливостей розчинення водню в фторидно-оксидних розплавах [29, 30, 39] і з урахуванням особливостей промислової технології наплавлення [35] та грануляції [34] флюсів ЕШП, із останніх повинні виділятися в процесі термічної десорбції, переважно, такі гідрогенвмісні гази:  $H_2O$ ,  $HF$  та  $H_2$ .

Для встановлення механізму десорбції із флюсів розчинених в них газів застосовували методику, описану в роботі [13]. При цьому необхідно було встановити, який із двох можливих етапів гетерогенного процесу дегазації гранул флюсів (реакцій поверхневої десорбції чи дифузії) є найповільнішим. Реакції поверхневої десорбції для газів, які досліджували, можна відобразити такими рівняннями:



Узагальнене кінетичне рівняння для них може бути записане так:

$$(V_{H_2})_{\tau} = k \cdot (C_{H_2})_{\tau}^n, \quad (3.8)$$

де  $(V_{H_2})_\tau$  – питома (віднесена до одиниці поверхні) поточна швидкість десорбції водню (для моменту часу  $\tau$ );

$(C_{H_2})_\tau$  – поточна об'ємна концентрація розчиненого водню в гранулі;

$n$  – порядок реакції за водню.

У випадку достатньо швидкої дифузії відношення об'ємних концентрацій водню для часу  $\tau$  і на початок реакції ( $\tau = 0$ ) становить:

$$\frac{(C_{H_2})_\tau}{(C_{H_2})_0} = \frac{(W_H)_\tau}{(W_H)_0}, \quad (3.9)$$

де  $(W_H)_0$  – вихідний вміст водню;

$(W_H)_\tau$  – поточний вміст водню в дегазованій гранулі.

Здійснивши перехід від питомих величин  $(W_H)_0$  до апаратурно фіксованих швидкостей виділення гідрогену  $(W_H)_\tau$  із обраної наважки гранул з відомим радіусом  $r$  за допомогою співвідношення

$$(V_{H_2})_\tau = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot (W_H)_\tau$$

та поєднавши рівняння 3.8 та 3.9, остаточно отримуємо:

$$\frac{(V_{H_2})_\tau}{(V_{H_2})_0} = \left[ \frac{(W_H)_\tau}{(W_H)_0} \right]^{\frac{1}{n}}. \quad (3.10)$$

Із рівняння (3.10) випливає, що за заданого співвідношення  $\frac{(W_H)_\tau}{(W_H)_0}$  величина  $\frac{(V_{H_2})_\tau}{(V_{H_2})_0}$  не повинна залежати від радіусу гранул. У випадку ж лімітування швидкості виділення водню із дегазованих гранул процесами його дифузії, відношення  $\frac{(W_H)_\tau}{(W_H)_0}$  було пов'язане вже для заданого значення  $\tau$  з радіусом гранул  $r$  і з коефіцієнтом дифузії в них водню ( $D_H$ ):

$$\ln \frac{8}{\pi^2} \cdot \left[ 1 - \frac{(W_H)_\tau}{(W_H)_0} \right] \cong \frac{\pi \cdot D_H \cdot \tau}{r^2}. \quad (3.11)$$

Для експериментальної перевірки щодо виконання співвідношень (3.10) та (3.11) в процесі дегазації промислових гранульованих фторидно-оксидних флюсів проведена спеціальна група дослідів. Зазначені досліди проведено в спосіб, аналогічний рекомендованому в монографії [13], стосовно до чотирьох різних фракцій з радіусами 0,1 мм; 0,26 мм; 0,42 мм та 0,65 мм п'яти марок флюсів (див. табл. 3.4). Результати цієї групи дослідів показали, що повне виділення розчиненого водню із гранул лімітується дифузією. Кінетика

дегазації гранул для всіх варіантів дослідів перебувала в доброму принциповому узгодженні з рівнянням (3.11), що свідчить про дифузійний режим процесу.

### 3.4 Дифузійні характеристики дегазації шлаків фторидно-оксидних систем

Для повного кінетичного опису процесу термічної дегазації шлаків необхідно було експериментально отримати рівняння залежності його швидкості від температури. Поставлене завдання розв'язано нами з використанням п'яти марок флюсів, що найчастіше застосовуються на практиці (див. табл. 3.6.). Згідно з дослідженням фазового складу шлаків ЕШП [43, 44, 123] гранули обраних флюсів є багатофазними утвореннями, що складаються з декількох кристалічних і однієї склоподібної фази. З іншого боку, як зазначено вище, із багатофазних гранул під час термічної дегазації виділяється одночасно, принаймні, три гідрогенвмісних газу ( $H_2O$ ,  $HF$ , та  $H_2$ ). Описати такий складний дифузійний процес одним рівнянням типу

$$D_H = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (3.12)$$

можна в випадку, коли як  $D_H$  застосовувати усереднений (ефективний) для обраної системи коефіцієнт дифузії розчинених форм гідрогену в гранулах.

В серії дослідів для визначення  $D_H$  використовували по одній фракції (№ 4) кожного флюсу. Наважки кожної фракції (3 г) поміщали в реакційну трубку газоаналізатора флюсів (див. попередній розділ) і попередньо нагрівали первісно до температури, яка забезпечувала виділення із них всіх адсорбційно та хімічно зв'язаних форм гідрогену. Такими для АНФ-1 та АНФ-6 відповідно є 800 та 650 °С (див. рис. 3.5). Після їх виділення, яке контролювали реєструючою частиною аналітичного пристрою, частково дегазовану наважку виводили із зони робочих температур в холодну зону (без розгерметизації установки і без припинення потоку газу-носія). Потім робочу температуру в реакційній трубці установки підіймали до заданої (наприклад, в інтервалі 900...1200 °С для флюсу АНФ-1 і в інтервалі 700...1100 °С для АНФ-6, а для решти, згідно рис. 3.5) і до неї із холодної частини вводили човник з попередньо частково дегазованою наважкою флюсу. Кінетичні криві виділення із наважки розчиненого водню фіксували на діаграмній стрічці самописця. Витрата газу-носія в таких вимірюваннях становила 9...10 дм<sup>3</sup>/год, що виключало вплив на форму кінетичних кривих інерційності газового тракту установки. Графічним інтегруванням кривих дегазації визначали три поточні значення  $(W_H)_\tau$  та величину  $(W_H)_0$ . З використанням їх значень за допомогою співвідношення (3.11) обчислювали три поточних значення  $D_H$ , а з використанням останніх – і середню величину коефіцієнта дифузії для окремого дослідів. Отримані в такий спосіб експериментальні дані зведено в табл. 3.7. Узагальнення їх за допомогою

співвідношень типу (3.12) і залежностей рис. 3.6 приводить до таких рівнянь температурних залежностей  $D_H$ :

$$\text{для АНФ-1:} \quad D_H = 8,01 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{16800}{RT}\right); \quad (3.13)$$

$$\text{для АНФ-6:} \quad D_H = 4,58 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{15300}{RT}\right); \quad (3.14)$$

$$\text{для АНФ-28:} \quad D_H = 12,9 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{20900}{RT}\right); \quad (3.15)$$

$$\text{для АНФ-29:} \quad D_H = 7,34 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{18800}{RT}\right); \quad (3.16)$$

$$\text{для АНФ-291:} \quad D_H = 5,0 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{15500}{RT}\right). \quad (3.17)$$

Таблиця 3.7 – Експериментальні значення ефективних коефіцієнтів дифузії водню ( $D_H$ ) для промислових гранульованих флюсів ЕШП за різних температур

Марки флюсів	Середнє значення, $D_H$	Величини $D_H \cdot 10^7$ (см <sup>2</sup> /с) за температур (°С)					
		700	800	900	1000	1100	1200
АНФ-1	значення за (3.13)	10,0	12,2	14,3	16,4	18,4	20,3
АНФ-6	значення за (3.14)	6,9	8,2	9,5	10,8	12,0	13,1
АНФ-28	значення за (3.15)	9,7	12,4	15,1	18,0	20,7	23,4
АНФ-29	значення за (3.16)	7,2	8,9	10,7	12,4	14,1	15,8
АН-291	значення за (3.17)	7,3	8,8	10,2	11,6	12,9	14,1

Із даних табл. 3.7, рівнянь (3.13)...(3.17) маємо, що для всіх досліджених флюсів значення  $D_H$  за однакових температур були в межах від  $10^{-7}$  до  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с. Близькими були і енергії активації дифузії гідрогену в цих флюсах (від 15,3 до 20,9 кДж/ моль). Отримані експериментальні параметри дифузійної кінетики термічної десорбції розчинених форм гідрогену із гранул промислових фторидно-оксидних флюсів дають змогу за допомогою розрахунків визначити необхідну тривалість їх оптимальної дегазації на 95 % за заданої температури. Для визначення середнього ефективного часу прожарювання флюсу певного складу необхідно для заданої температури прожарювання вирішити спільну систему рівнянь:

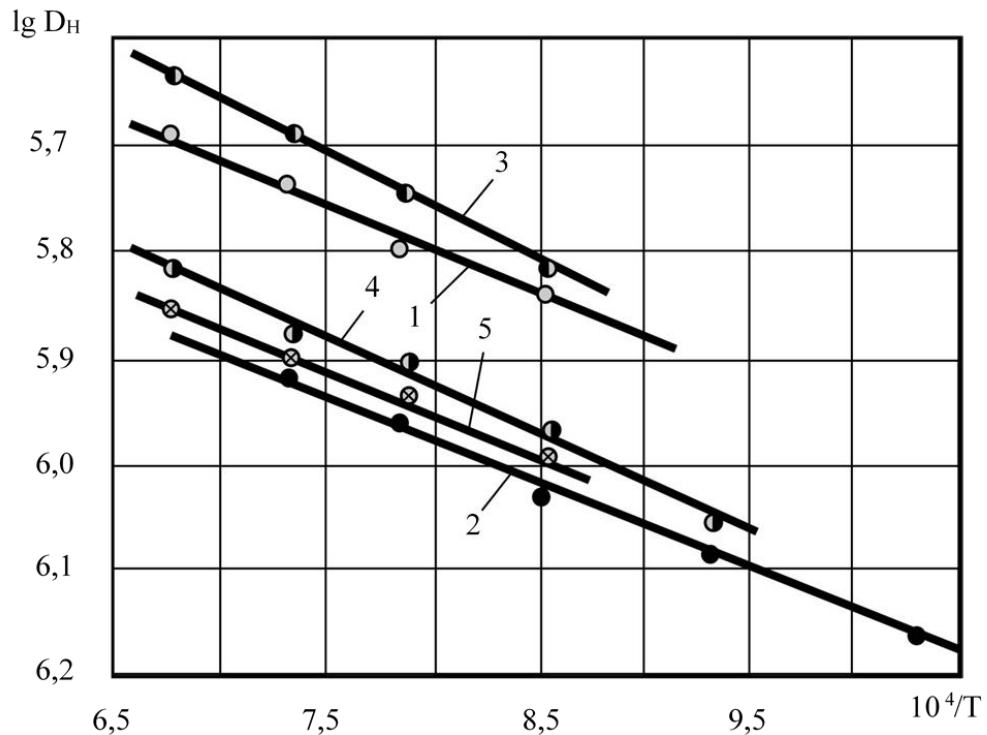
$$\frac{(W_H)_\tau}{(W_H)_0} = 0,95;$$

$$(W_H)_0 = \sum (W_H)_i \cdot n_i;$$

$$\ln \frac{8}{\pi^2} \cdot \left[ 1 - \frac{(W_H)_\tau}{(W_H)_0} \right] \cong \frac{\pi \cdot D_H \cdot \tau_{\text{эф}}}{r_i^2},$$

де  $n_i$  – вміст фракції.

Отримані результати зведено в таблиці 3.8 з урахуванням розміру фракцій.



1 – АНФ-1; 2 – АНФ-6; 3 – АНФ-28; 4 – АНФ-29; 5 – АН-291.

Рис. 3.6 – Температурні залежності ефективних коефіцієнтів дифузії гідрогену ( $D_H$ ) у гранулах промислових флюсів ЕШП

Таблиця 3.8 – Розрахункові значення тривалості ізотермічних витримок різних фракцій гранульованих флюсів, необхідних для десорбції з них гідрогену на 95%

Марки флюсів	Тривалість ефективного часу (хв.) дегазації флюсів на 95% за різних температур (° C)				
	700	800	900	1000	1100
АНФ-1	105,13	87,12	74,98	65,82	57,65
АНФ-6	157,21	130,44	112,74	99,42	89,89
АНФ-28	109,09	84,77	99,59	83,33	72,31
АНФ-29	146,82	118,41	101,88	84,61	69,76
АН-291	145,08	120,16	103,84	90,91	81,78

З даних таблиці маємо, що дегазація найкрупніших фракцій за 700 °С зтягується до 3...5 год. і за 1100 °С знижується до 1,5...2,5 год.

Отже, детальне вивчення кінетики термічної дегазації промислових гранульованих флюсів ЕШП показало, що прийнята на практиці тривалість цього процесу (від 8 до 24 год.) є завищеною в декілька разів [123].

Із аналізу загальних принципів проведення термічної дегазації гранульованих флюсів шляхом прожарювання їх на відкритому повітрі впливає, що для ефективного проведення процесу необхідно забезпечити в флюсах добрий газообмін. Тривалість прожарювання не повинна суттєво підвищувати її розрахункові значення для запобігання зайвих втрат флюсами фтору внаслідок пірогідролізу флюориту вологою повітря. Температуру прожарювання недоцільно задавати вище 1000...1100 °С, щоб запобігти можливості злипання гранул в процесі прожарювання з утворенням великих конгломератів із них. Вологість повітря повинна бути мінімальною. З огляду на це для дегазації флюсів необхідно застосовувати електричні печі, а не газові чи будь-які інші полум'яні, в робочій атмосфері яких утворюється висока концентрація водяної пари. І, нарешті, дегазовані флюси необхідно завантажувати в кристалізатор ЕШП перед початком плавлення в гарячому стані (за температур не нижче 700 °С) для попередження процесів їх повторної гідратації.

### **3.5 Гідроген в наплавлених флюсах, які виготовлені під час попереднього прожарювання компонентів**

У літературі не має інформації про рівень наводненості наплавлених флюсів різних марок, які виготовлені під час попереднього прожарюванні компонентів. Однак зазначені відомості можуть становити істотний інтерес для обґрунтованого вибору перспективних флюсових композицій, що мають високу вологостійкість у разі відкритого збереження на повітрі.

З цією метою було виготовлено дроблені флюси 8 різних марок. Повторно відпрацьовані флюси і шихтові компоненти попередньо прожарювали за температури 650 °С протягом 5 год., а потім з них наплавлили флюси у флюсоплавильній печі, що мала графітовий електрод і графітовий під (стінками тигля був гарнісаж, закріплений на стінках сталевого водоохолоджуваного кожуха). Після наплавлення флюсу і 15-хв. гомогенного витримувannya його за 1650 °С розплав зливали в низькі металеві виливниці, де він кристалізувався у вигляді коржів товщиною 40...60 мм. Після повного охолодження коржі подрібнювали і розсіювали. Для подальших досліджень відбирали фракції 0,2...2,0 мм. Після витримувannya флюсів на повітрі протягом 1 місяця, вони були проаналізовані на загальний вміст водню. Із результатів аналізів впливає, що з досліджених флюсів найменший рівень наводненості має флюс марки АНФ-28 (32,0 см<sup>3</sup>/100 г), найбільший – флюс марки АНФ-7 (719,0 см<sup>3</sup>/100 г).



Взагалі, вологостійкість флюсів, одержуваних під час швидкого роздроблення і охолодження розплаву стисненим повітрям, була не набагато нижче вологостійкості флюсів, вироблених дробленням продуктів за уповільненої їхньої кристалізації.

Аналіз дослідних плавок з твердим стартом (у відкритому варіанті) на шлаках, наплавлених із гранульованих флюсів і безпосередньо із сировинних компонентів у попередньо прожареному стані показав, що вони майже не відрізняються від дослідних плавок з рідким стартом.

Встановлено, за яких параметрів процесу переплавлення поточні концентрації водню в металі і у флюсі в процесі переплавлення у відкритій установці ЕШП не пов'язані з вихідними вмістами водню в гранульованих флюсах і сировинних компонентах.

Встановлено, що проведення прожарювання сировинних компонентів, гранульованих і наплавлених флюсів на відкритому повітрі не забезпечує низьких рівнів їх дегазації унаслідок взаємодії флюсів з водяною парою. Останні можуть обмежувати границю десорбції водню із них навіть за порівняно високих температур унаслідок виникнення у флюсів суттєвого залишку наводненості, пов'язаного з термодинамічною можливістю розчинності  $H_2O$  та  $HF$  в твердих (кристалічних та склоподібних) фазах фторидно-оксидних флюсів. Можливість існування у флюсів, які прожарені на повітрі, залишку наводненості нами визначено раніше у розділі 3.4.

Оскільки механізм десорбції водню наплавлених фторидно-оксидних флюсів збігся з раніше описаним, то було проведено спеціальну серію дослідів стосовно до чотирьох різних фракцій з радіусами гранул 0,1 мм; 0,26 мм; 0,42 мм та 0,65 мм п'яти марок флюсів. Результати цієї серії дослідів показали, що повне виділення розчиненого водню із гранул лімітується дифузією. Кінетика дегазації гранул для всіх варіантів дослідів перебувала в доброму принциповому узгодженні з рівнянням (3.12), що свідчить про дифузійний режим процесу, який розглядали.

Для повного кінетичного описування процесу термічної дегазації шлаків необхідно було експериментально отримати рівняння температурної залежності. Згідно з дослідженням фазового складу шлаків ЕШП гранули обраних флюсів є багатофазними утвореннями, що складаються з декількох кристалічних і однієї склоподібної фази. З іншого боку, як наведено вище, із багатофазних гранул під час термічної дегазації виділяється одночасно, принаймні, три гідрогенвмісних газу ( $H_2O$ ,  $HF$ , та  $H_2$ ). Такий складний дифузійний процес описується рівнянням типу (3.12).

Узагальнення експериментальних даних за допомогою співвідношень типу (3.12), приводить до таких рівнянь температурних залежностей  $D_H$  [124]:

$$\text{для АНФ-1:} \quad D_H = 8,20 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{16400}{RT}\right); \quad (3.18)$$

$$\text{для АНФ-6:} \quad D_{\text{H}} = 4,60 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{15100}{RT}\right); \quad (3.19)$$

$$\text{для АНФ-28:} \quad D_{\text{H}} = 12,90 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{20900}{RT}\right); \quad (3.20)$$

$$\text{для АНФ-29:} \quad D_{\text{H}} = 7,45 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{18500}{RT}\right) D; \quad (3.21)$$

$$\text{для АНФ-291:} \quad D_{\text{H}} = 5,13 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{15200}{RT}\right). \quad (3.22)$$

Із рівнянь (3.18)...(3...22) та рис. 3.7 випливає, що для всіх досліджених флюсів значення  $D_{\text{H}}$  за однакових температур є одного порядку величини (від  $10^{-7}$  до  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). Близькими є і енергії активації дифузії водню в цих флюсах (від 15,2 до 20,7 кДж/моль).

### **3.6. Гідроген в наплавлених флюсах, які виготовлені із сировинних компонентів у спеціально зволоженому стані**

У літературі відсутні відомості про рівень наводненості наплавлених флюсів різних марок, які виготовлені за спеціально зволоженого стану компонентів. Однак зазначені дані можуть становити істотний інтерес для обґрунтованого вибору перспективних флюсових композицій, що мають високу вологостійкість під час відкритого зберігання на повітрі.

З цією метою було виготовлено дроблені флюси 8 різних марок. Повторно відпрацьовані флюси і шихтові компоненти спеціально попередньо зволожували за 100 % вологості і температури 20 °С протягом доби, а потім з них наплавляли флюси у флюсоплавильній печі, що мала графітовий електрод і графітовий під (стінками тигля був гарнісаж, закріплений на стінках сталевого водоохолоджуваного кожуха). Після наплавлення флюсу і 15-хв. гомогенного витримки його за 1650 °С розплав зливали в низькі металеві виливниці, де він кристалізувався у вигляді коржів товщиною 40...60 мм. Після повного охолодження коржі подрібнювали і розсіювали. Для подальших досліджень відбирали фракції флюсу 0,2...2,0 мм. Після витримування флюсів на повітрі протягом 1 місяця, вони були проаналізовані на загальний вміст водню. Із результатів аналізів випливає, що з досліджених флюсів найменший рівень наводненості має флюс марки АНФ-28 (28,6 см<sup>3</sup>/100 г), найбільший – флюс марки АНФ-7 (691,5 см<sup>3</sup>/100 г).

Взагалі, вологостійкість флюсів, одержаних в процесі швидкого роздроблення і охолодження розплаву стисненим повітрям, є не набагато нижче вологостійкості флюсів, які вироблено дробленням продуктів за уповільненої їх кристалізації.

Аналіз дослідних плавок з твердим стартом (у відкритому варіанті) на шлаках, наплавлених із гранульованих флюсів і безпосередньо із сировинних

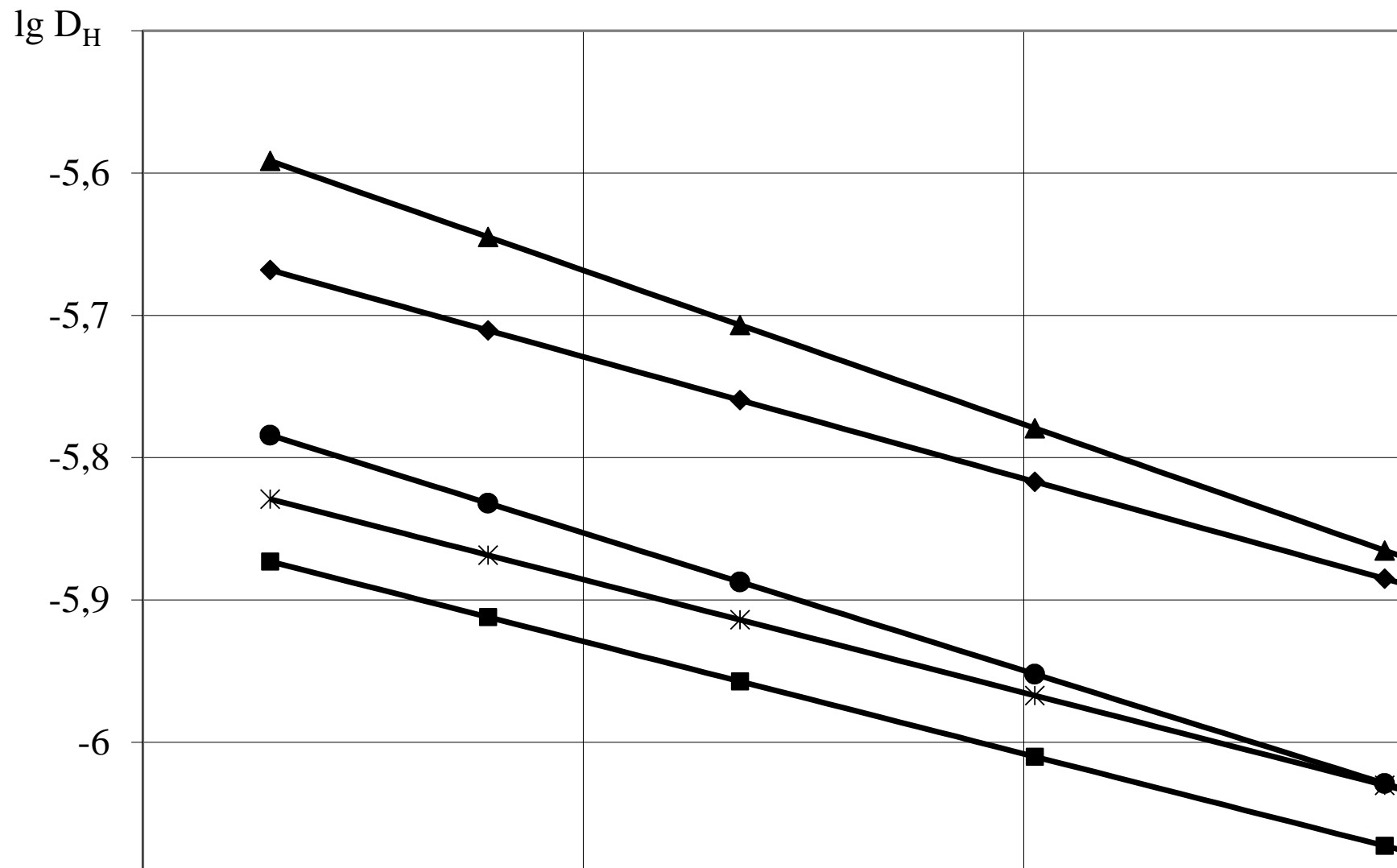


Рис. 3.7 – Температурна залежність коефіцієнтів дифузії із сировинних компонентів у попередньо прожареному стані

компонентів у попередньо прожареному стані показав, що вони майже не відрізняються від дослідних плавок з рідким стартом.

Встановлено, за яких параметрах процесу переплавлення поточні концентрації водню в металі і у флюсі в процесі переплавлення у відкритій установці ЕШП з рідким стартом не пов'язані з вихідними вмістами водню в наплавлених флюсах різних марок, які виготовлено за спеціально зволоженого стану компонентів. Встановлено, що наплавлення флюсу із зволжених компонентів у флюсоплавильній печі і його гомогенне витримування за часом на порядок менше у разі рідкого старту, ніж проведення прожарювання сировинних компонентів, гранульованих і наплавлених флюсів на відкритому повітрі.

Оскільки більшість підприємств працюють за схемами твердого старту, то для встановлення механізму десорбції із флюсів розчинених газів, застосовували розроблену нами методику. Для експериментальної перевірки щодо виконання співвідношень під час дегазації наплавлених фторидно-оксидних флюсів проведена спеціальна серія дослідів стосовно до чотирьох різних фракцій з радіусами 0,1 мм; 0,26 мм; 0,42 мм та 0,65 мм восьми марок флюсів. Результати цієї серії дослідів показали, що повне виділення розчиненого водню із гранул лімітується дифузією. Кінетика дегазації гранул для всіх варіантів дослідів перебувала в доброму принциповому узгодженні з рівнянням (3.12), що свідчить про дифузійний режим процесу, який розглядали.

Для повного кінетичного описування процесу термічної дегазації шлаків необхідно було експериментально отримати рівняння температурної залежності. Узагальнення експериментальних даних за допомогою співвідношень типу (3.12), приводить до таких рівнянь температурних залежностей  $D_H$  [125]:

$$\text{для АНФ-1:} \quad D_H = 8,60 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{16150}{RT}\right); \quad (3.23)$$

$$\text{для АНФ-6:} \quad D_H = 4,50 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{15000}{RT}\right); \quad (3.24)$$

$$\text{для АНФ-28:} \quad D_H = 14,90 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{20400}{RT}\right); \quad (3.25)$$

$$\text{для АНФ-29:} \quad D_H = 7,64 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{18100}{RT}\right) D; \quad (3.26)$$

$$\text{для АНФ-291:} \quad D_H = 5,01 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{15010}{RT}\right). \quad (3.27)$$

$$\text{для АНФ-32:} \quad D_H = 4,83 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(-\frac{14900}{RT}\right). \quad (3.28)$$

Із рівнянь (3.23)...(3...28) та рис. 3.8 випливає, що для всіх досліджених флюсів значення  $D_H$  за однакових температур є одного порядку величини (від

$10^{-7}$  до  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с). Близькими є і енергії активації дифузії водню в цих флюсах (від 14,9 до 20,4 кДж/моль).

### **3.7 Змінення вмісту водню протягом переплавлення сталі в вихідних твердих флюсах і в рідких шлакових фазах**

Вище наведено, що вихідний вміст водню в флюсах часто чинить визначаючий вплив на його концентрацію в металі, що переплавляють. Це спостерігалось, як правило, в варіантах ЕШП з твердим стартом під час наплавлення нижньої частини злитка і є експериментальним обґрунтуванням необхідності дегазації флюсів перед плавленням. Однак, достатньо довгий час залишалося ще не з'ясованим питання про вплив вмісту водню в вихідному флюсі на рівень наводненості металів в ЕШП з рідким стартом. Це питання має важливе практичне значення, оскільки воно повинно визначити доцільність попередньої дегазації флюсів в процесі переплавлення з рідким стартом. Процес ЕШП з рідким стартом в останні роки став домінуючим як в металургійній, машинобудівній, так і в інших галузях промисловості. З метою заповнення вказаної прогалини нами і було здійснене спеціальне дослідження [104], яке проводили в два етапи.

Для попередньої оцінки результату поставленого завдання на першому етапі в виробничих умовах були проведені плавлення в графітовому ковші-тиглі звичайного та додатково зволоженого водою гранульованого флюсу АНФ-6 однієї партії. Звичайний (повітряно-сухий) флюс містить 60,5 см<sup>3</sup>/100 г водню (тобто близько 0,05 мас. % в перерахунку на Н<sub>2</sub>О), а зволожений – 13,3 % Н<sub>2</sub>О. Зволоження флюсу проводили шляхом додавання розрахункової кількості води в герметизований контейнер з флюсом (за одну добу до досліду). Решта умов наплавлення рідкого флюсу із гранульованих були ідентичними. Крім того, низка дослідів проведено нами з використанням флюсів, наплавлених в тиглі-ковші безпосередньо із сировинних компонентів, в співвідношеннях, що забезпечують одержання розплаву потрібного складу (марки АНФ-6). При цьому як сировинні компоненти застосовували флюорит та глинозем таких же марок, які використовують для промислового виробництва гранульованих флюсів на Нікопольському заводі феросплавів. Ці компоненти, як і гранульовані флюси, застосовували у двох варіантах: повітряно-сухими і спеціально зволоженими (з доведенням середнього вмісту води в шихтовій флюсовій суміші приблизно до 10...12 мас. %).

У всіх дослідах першого етапу роботи кількість флюсу, що наплавлили, становила 7 кг, час наплавлення – 40 хв., температура флюсу після розплавлення – близько 1500 °С, температура витриманого під струмом в тиглі-ковші розплаву (протягом 20 хв.) – близько 1650 °С, парціальний тиск водяної пари в цеховій атмосфері, що визначена за допомогою лабораторного психрометра – близько 1,75 кПа. Проби рідкого флюсу із тигля-ковша.

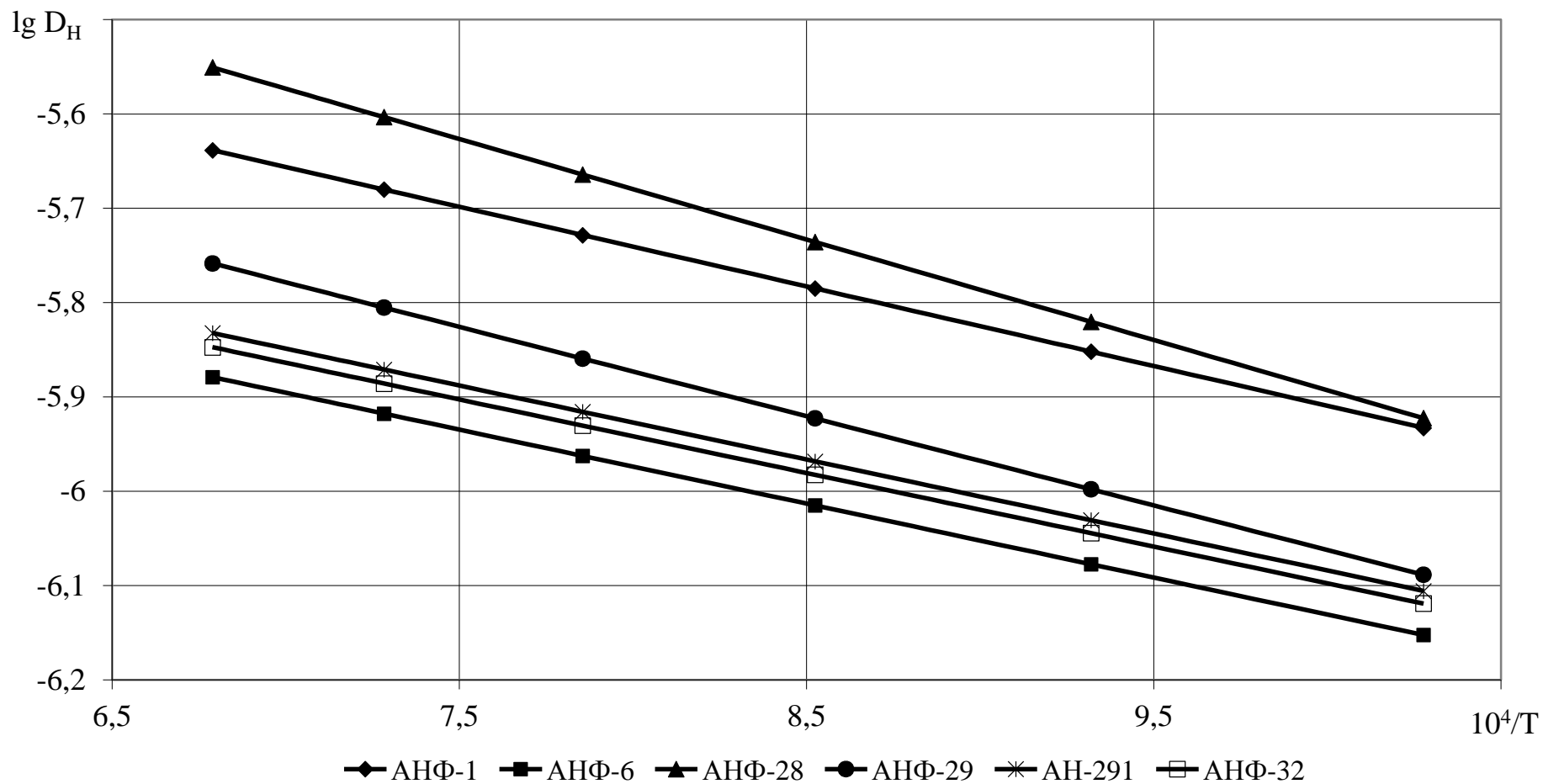


Рис. 3.8 – Температурна залежність коефіцієнтів дифузії флюсу із сировинних компонентів у спеціально зволоженому стані

відбирали за допомогою поршневого гартувального пробовідбірника [86], що забезпечував одержання негідратованих на повітрі проб.

Для визначення загального вмісту водню у флюсах використовували газоаналізатор, описаний у розділі 2.

В табл. 3.9 наведено результати визначення вмісту водню у флюсі АНФ-6 потягом його наплавлення та витримування у відкритому графітовому тиглі-ковші для дослідів, проведених за 4-ма різними варіантами.

Таблиця 3.9 – Результати визначення вмісту водню (Н) у флюсі АНФ-6, наплавленому у відкритому графітовому тиглі-ковші з гранульованих флюсів та із сировинних компонентів для ЕШП із рідким стартом за  $P_{H_2O} = 1,72$  кПа

Стадія наплавлення	Температура, °С	Значення (Н), см <sup>3</sup> /100 г, за різних варіантів наплавлення флюсів			
		для повітряно-сухих		для зволожених	
		Гранульованих	Із сировинних компонентів	Гранульованих	Із сировинних компонентів
Вихідний стан	20	60,5	80,0	16600,0	14000,0
Після розплавлення	1500	54,3	67,0	49,8	64,1
Після розплавлення					
через 5 хв.	1650	47,9	77,1	51,7	70,0
10	1650	79,8	64,7	64,6	54,9
15	1650	89,7	64,5	97,1	72,4
20	1650	72,5	54,5	94,7	69,3
25	1650	76,7	69,7	87,7	65,2

В процесі наплавлення флюсів використовували гранульований флюс АНФ-6 промислового виробництва як в повітряно-сухому стані з типовим рівнем його наводненості в вихідному стані (60,5 см<sup>3</sup>/100 г), так і з надзвичайно високим (16600 см<sup>3</sup>/100 г), одержаним спеціальним зволоженням. Аналогічні два стани досягалися під час наплавлення флюсу із сировинних компонентів (флюориту та глинозему). В повітряно-сухому стані останні містять в собі близько 80 см<sup>3</sup>/100 г водню, а в спеціально зволоженому – 14000 см<sup>3</sup>/100 г.

Із даних табл. 3.9 випливає, що вихідний вміст водню в гранульованому флюсі помітно не впливає на рівень наводненості розплаву в тиглі-ковші під час плавлення флюсу і після 20 хв. витримування його в рідкому стані. Рівні (Н) для флюсових розплавів в обох варіантах його наплавлення (повітряно-сухого та зволоженого) практично однакові. Таки ж рівні наводненості мають і обидва варіанти наплавлення в тиглі-ковші флюсу АНФ-6 з флюориту та глинозему.

Результати досліджень першого етапу, які зведено в табл. 3.9, дають змогу зробити висновок, що стаціонарний (квазірівноважний для заданої

величини  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  газової фази) рівень наводненості розплаву в тиглі-ковші встановлюється з підвищенням температури досить швидко. Цей факт зумовлено, певно, переважно, порівняно низькою в'язкістю фторидно-оксидних розплавів, що сприяє розвитку в тиглі інтенсивних циркуляційних (конвективних та електродинамічних) потоків.

Під час аналізування даних табл. 3.9 необхідно мати на увазі, що не дивлячись на достатню ізотермічність флюсового розплаву в тиглі-ковші, процеси розчинення в ньому водяної пари повітря не можуть бути рівноважними унаслідок крайньої нерівноважності всієї розглянутої системи. В тиглі-ковші верхня поверхня флюсу контактує з проточним повітрям, в якому міститься тільки  $\text{H}_2\text{O}$ , а не суміш ( $n\text{H}_2\text{O} + m\text{HF}$ ), що відповідає рівновазі з фторидно-оксидними розплавами. Нижня границя флюсу контактує з порівняно сильним відновником (графітом). За таких умов у флюсовому розплаві виникає великий градієнт хімічного потенціалу ( $P_{\text{O}_2}$ ), який визначає не тільки межі розчинності водню в іонному розплаві, але і його форми існування в шлаковій фазі. Відповідно до вказаних обставин стабілізація за заданих температур та  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  концентрації водню в рідкому флюсі, який наплавляється в відкритому тиглі-ковші, відображає не справжню рівновагу його з водяною парою повітря  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , а якийсь кінетично стаціонарний, зовнішній квазірівноважний стан. Вказаний стан системи, що розглядається, повинен залежати також від конструктивних особливостей тигля-ковша та від особливостей розміщення в ньому електрода та флюсового розплаву.

Вочевидь, за таких умов рівень наводненості наплавленого в тиглі-ковші флюсу нечутливий до вмісту водню в вихідному флюсі. Цей висновок підтверджується результатами експериментальних спостережень, наведених в табл. 3.9, і добре узгоджується з результатами досліджень процесів гідратації і дегідратації флюсів ЕШП [43, 44, 79]. В роботах [43, 44, 79] встановлено, що основна кількість гідрогену у флюсах зв'язана у формі кристалогідратів та гідроксидів, які повністю розкладаються у разі нагрівання до  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Встановлено [126 – 128], що в інтервалі  $800\dots 1000\text{ }^\circ\text{C}$  із флюсів інтенсивне виділяється і розчинений в них гідроген, що перейшов в структурні складові флюсів із розплавів. Тому можна допустити, що нагрівання та розплавлення флюсів у відкритому тиглі-ковші, що відбувається достатньо повільно (близько 15 хв.), супроводжуються практично повним виділенням із них всього надлишку водню. Його вміст перевищує квазірівноважні концентрації (Н) в рідкому флюсі, що перебуває поблизу температури ліквідусу в контакті з графітом тигля та електроду і звичайним атмосферним повітрям.

В наступній серії дослідів нами експериментально встановлено, що під час переливання готового рідкого флюсу із тигля-ковша в кристалізатор установки ЕШП на відкритому повітрі вміст гідрогену в ньому суттєво не змінюється, хоча температура флюсового розплаву, як правило, знижується на  $60\dots 100\text{ }^\circ\text{C}$ . Це зумовлено, переважно, малою тривалістю подібної операції (близько однієї хвилини за умов наших дослідів). Враховуючи останню



обставину, можна зробити висновок, що відкритий процес ЕШП з рідким стартом, а також процес наплавлення флюсу у відкритому тиглі-ковші нечутливі до рівня наводненості вихідних твердих флюсів. Для надійного обґрунтування цього важливого висновку на другому етапі цього розділу роботи здійснили більш широке експериментальне перевірення.

Дослідні ЕШП проводили за виробничих умов на установці А-3206, що живиться змінним струмом і обладнана кристалізатором висотою 300 та діаметром 140 мм. Витратним електродом був прокат діаметром 50 мм із аустенітної сталі 12Х18Н10Т з вихідним вмістом водню  $8,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ . Вибір вказаного типу сталі значно спрощує методику зберігання проб металу дослідних плавок до аналізування їх на вміст водню. В дослідних виплавляти злитки вагою 27,0 кг продуктивністю 60...70 кг/рік. Усі дослідні плавлення проведено з рідким стартом. Для наплавлення 4 кг флюсу використовували також відкритий графітовий тигель-ківш з графітовим електродом, живлення якого здійснювалося тим же трансформатором, що і плавильна піч. В дослідних плавленнях застосовували як гранульовані флюси АНФ-6 і АНФ-29 промислового виробництва (Нікопольського заводу феросплавів), так і наплавлені в тиглі-ковші із сировинних компонентів таких як флюорит, глинозем, кварцовий пісок, вапняк та магнезит, що застосовували у виробництві гранульованих флюсів. Гранульовані флюси і сировинні компоненти використовували для одержання їх розплавів в тиглі-ковші у трьох вихідних станах: повітряно-сухому, попередньо прожареному (за  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  на повітрі протягом доби) і спеціально зволоженому з доведенням вмісту в них води до 10...13 мас. %. Після повного розплавлення вихідного гранульованого флюсу чи його сировинних компонентів розплав розігрівали за заданої температури (близько  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ ), а потім заливали його зверху в проріз між кристалізатором та електродом, що опускався в нього. В середньому тривалість наплавлення флюсу становила близько 12 хв.

Проби флюсу для визначення (Н) відбирали в кожному досліді перед завантаженням його в тигель-ківш, перед заливанням в кристалізатор і протягом плавлення. Як правило, протягом дослідних плавлень відбирали по три проби флюсу та металу. Моменти відбору цих проб за часом відповідали наплавленню 10, 50 і 90 мас. % злитка. Проби металу одержували внаслідок засмоктування розплаву в кварцову трубку з внутрішнім діаметром 6...8 мм, з наступним загартуванням у воді. Одержані при цьому прутки розрізали за всій їх довжини на зразки діаметром 5 і довжиною 5,0 і 10,0 мм, відповідно. Виготовлені зразки безпосередньо перед аналізом очищали від слідів застосованої під час токарного оброблення металу мастильно-охолоджуючої рідини шляхом витримування їх спочатку в етанолі чи ацетоні (не менше 2 год.), потім обполіскували в ефірі, висушували на повітрі протягом 1 хв. та завантажували в газоаналізатор. Усі підготовані в такий спосіб із кожної проби металу зразки (зазвичай 5...7 штук) аналізували окремо, а результати визначення в них кількості водню для одержання кінцевого значення вмісту в пробі водню [Н] усереднювали. Співставлення значень [Н] для зразків металу

різної довжини давало змогу контролювати повноту виділення із них водню внаслідок дифузії.

Визначення вмісту водню в металі проводили методом газу-носія, принципові основи якого описано вище в роботі [56, 90]. Дегазацію аналізованих зразків проводили за 1000 °С, як детектор водню використовували катарометр, а як газ-носії – ретельно очищений азот. Остання обставина значно знижує похибку вказаного методу, оскільки подавляються перешкоди аналізу, пов'язані з виділенням із сталі (одночасно з водню) азоту та карбону(II) оксиду. Похибку визначення величин [H] за допомогою аналітичної установки, що використовували, оцінено нами в 2...3 %. Співставлення значень [H] для проб рідкого металу і проб, що вирізані з відповідних їм за фазами плавлення готових злитків, показало, що розходження їх несуттєві. Це зумовлено, напевно, незначним розвитком процесів ліквідації водню (під час кристалізації металу) за прийнятих нами умов проведення дослідних плавок сталі 12X18H10T.

Відбір проб із флюсового розплаву і визначення в них концентрацій водню здійснювали так, як і в першій частині роботи. Вологість цехової атмосфери протягом проведення дослідних плавлень оцінювали за допомогою психрометра. Температуру флюсового розплаву протягом плавлення контролювали епізодично занурюваними в розплав WRe(5)/WRe(20)–термопарами, і во звичайно становила  $(1650 \pm 30)$  °С. Результати оброблення дослідних даних для проведених за описаною методикою плавлень зведено в табл. 3.10.

Плавлення з рідким стартом на відміну від плавок з твердим стартом характеризуються відносним рівномірним розподілом водню за довжиною наплавленого зливка. Відмічений факт добре узгоджується і з спостереженням авторів [63, 104].

Із даних табл. 3.10 зрозуміло, що поточні значення [H] протягом плавлення зазвичай відхиляються від їх середнього значення на  $\pm 0,5$  см<sup>3</sup>/100 г. Така особливість поведінки водню в переплавленому металі свідчить перш за все про кінетичну стаціонарність всієї послідовності процесів міжфазного розподілу його в системі газ-флюс-метал протягом всього ЕШП з рідким стартом (принаймні, за обраних нами умов експериментування). Можна, однак, припустити, що така стаціонарність закономірна для виплавлення злитків в відносно коротких нерухомих кристалізаторах і у випадку застосування рухомих кристалізаторів, виконаних конструктивно завжди короткими. Це пояснюється тим, що в двох останніх випадках газообмін в кристалізаторах мусить мало змінюватися в процесі плавлення або залишатися незмінним.

Із результатів визначення рівня наводненості металу протягом дослідних плавок, наведених в табл. 3.10, можна зробити основний висновок цієї роботи: поточні значення [H] для металевих фаз протягом ЕШП з рідким стартом не пов'язані з вмістом водню в вихідних твердих флюсах чи в сировинних компонентах, з яких їх можуть наплавити в тиглі-ковші. Отриманий результат є, однак, логічним наслідком наведеної вище обставини: величини (H) флюсів,

що наплавляють в тиглі-ковші, нечутливі до рівня наводненості їх чи їх сировинних компонентів у вихідному стані.

Таблиця 3.10 – Рівні наводненості (Н) вихідних і розплавлених флюсів, а так само флюсової і металевої фаз у процесах ЕШП із рідким стартом (для сталі 12Х18Н10Т із вихідним вмістом водню 8,0 см<sup>3</sup>/100 г)

№	Вихідний стан флюсу	Флюс	(Н) в вихідних флюсах	(Н) в розплавлених флюсах	Р <sub>Н20</sub> цехового повітря, кПа	Концентрація Н <sub>2</sub> у флюсі (Н) – чисельник і у металі [Н] – знаменник на різних стадіях ЕШП за наплавлення злитка, % маси		
						10	50	90
I	Повітряно-сухий	АНФ-6	32,9	135,2	0,51	88,7/6,0	-/6,8	63,8/6,5
			32,9	119,0	0,5	94,3/5,9	51,4/6,3	-/6,7
		АНФ-29	200,0	–	0,43	38,0/5,6	37,7/6,7	26,6/6,2
			200,0	30,0	0,45	45,4/6,7	66,1/6,4	35,3/6,5
	Прожарений	АНФ-6	29,4	67,5	0,64	51,8/5,3	50,3/6,4	33,8/6,6
			29,4	82,7	0,58	56,1/5,8	62,8/5,6	130,3/6,0
		АНФ-29	59,9	74,0	0,54	123,0/5,2	64,1/6,3	72,4/6,5
			59,9	63,6	0,54	42,2/5,2	66,8/5,7	40,2/7,0
	Зволожений	АНФ-6	14000	33,1	0,54	47,5/5,4	47,2/5,8	51,8/5,8
			14000	55,4	0,55	82,0/6,8	54,2/6,3	60,7/6,4
		АНФ-29	12000	–	0,47	51,0/5,6	-/5,9	84,0/7,3
			12000	61,6	0,40	83,4/5,8	80,8/7,0	88,8/6,3
II	Повітряно-сухий	АНФ-6	80,0	80,7	0,80	35,2/7,1	60,4/8,2	27,4/9,4
			80,0	32,3	0,85	45,3/7,4	80,2/8,3	88,3/8,0
		АНФ-29	600	41,4	0,95	23,7/6,8	27,4/6,5	42,1/9,9
			600	–	1,06	90,1/6,5	74,3/7,9	66,8/9,1
	Прожарений	АНФ-6	60,4	101,1	1,04	-/6,7	-/8,0	-/10,0
			60,4	40,5	1,11	67,7/6,8	112/8,4	52,3/8,8
		АНФ-29	73,1	70,8	0,81	38,8/7,0	14,3/7,9	50,7/9,1
			73,1	67,3	0,99	79,0/7,7	59,9/9,2	32,1/10,4
	Зволожений	АНФ-6	15600	58,9	0,54	73,2/7,0	68,7/6,8	64,5/6,9
			15600	67,5	0,55	90,6/8,4	93,1/7,2	76,4/6,2
		АНФ-29	11400	66,8	0,47	63,8/5,6	68,2/5,8	56,3/6,2
			11400	72,3	0,45	73,7/6,7	71,8/5,9	64,5/6,0

Значні коливання поточних концентрацій водню в флюсі протягом плавлення (див. табл. 3.10) переважно зумовлені, напевно, технологічними коливаннями температури процесу. Останні в наших дослідах змінювались іноді в межах 1600...1700 °С. Коливання (Н) суттєвою мірою можуть бути наслідком градієнту концентрації водню за висоти флюсового шару.

Під час відбирання проб рідкого флюсу заходи щодо стандартизації глибини занурення забірної трубки пробовідбірника в флюсовий розплав не

I – Промисловий гранульований флюс

II – Флюс із сировинних компонентів

приймались. Отримані в роботі закономірності дають змогу більш раціонально підійти і до питання про організацію виробництва флюсів для ЕШП з рідким стартом.

В цьому випадку централізоване виплавлення [35] та повітряна грануляція [34, 115 – 117] флюсів регламентованих складів, які зараз прийнято, містять надлишкову та економічно недоцільну додаткову технологічну операцію, яка супроводжується значними (до 10 %) втратами дефіцитного шихтового компоненту – флюориту. Технологічно найгнучкішим і раціональнішим є виготовлення різних флюсових композицій безпосередньо перед плавленням в тиглі-ковші із сировинних шихтових компонентів (флюориту, глинозему, кремнезему, вапняку, магнезиту, доломіту та ін.). В різних варіантах дослідних плавок нами встановлено, що ні за рівнем наводненості (див. табл. 3.10), ні за іншими технологічними властивостями виготовлені в такий спосіб флюси не відрізняються від флюсів промислового виробництва однакового складу.

Уся сукупність отриманих дослідних даних (див. табл. 3.9 і 3.10) свідчить про те, що рівні наводненості флюсових розплавів у відкритому тиглі-ковші і у відкритих ЕШП швидко досягають квазірівноважних значень. Вочевидь, що останні повинні визначатися такими основними факторами: конструктивними особливостями плавильного агрегату, температурою флюсового розплаву, швидкістю переплавлення, парціальним тиском водяної пари в навколишньому повітрі, складом металу, що переплавляють і складом флюсу.

Перелічені фактори, за винятком останнього, в досліді ми залишали практично незмінними. Саме цим, взагалі, і може бути пояснена близька подібність результатів рівнів (Н) і [Н] відповідно в плавках обох груп дослідів проведених з використанням флюсів АНФ-6 та АНФ-29. З іншого боку, в даних табл. 3.10 не можна встановити помітної різниці в режимах гідрогену в плавленнях, проведених на флюсі АНФ-6, порівняно з флюсом АНФ-29. Можливо, що відмічена обставина специфічна лише для обраної марки сталі.

Отже, було встановлено, що всі дослідні плавлення супроводжувалися суттєвим зниженням вмісту водню у переплавляемому металі (приблизно на 1,0...1,5 см<sup>3</sup>/100 г). Враховуючи порівняно високий рівень наводненості вихідної сталі (8,0 см<sup>3</sup>/100 г) та низьку вологість повітря під час проведення плавлення ( $P_{H_2O} = 0,53$  кПа), вказаний факт можна вважати досить закономірним. Цей результат добре узгоджується і з даними дослідження [28], згідно з яким дегазуючого ефекту (в відкритому процесі ЕШП на флюсі АНФ-6) можна досягти лише за такої вологості атмосфери, якщо  $P_{H_2O} < 0,93$  кПа.

Отриманий в цій роботі експериментальний матеріал дає змогу зробити такий висновок: застосування попередньої дегазації флюсів у відкритих процесах ЕШП з рідким стартом неефективне і недоцільне. Виключення її суттєво поліпшить техніко-економічні показники електрошлакового переплавлення внаслідок спрощення технології, вивільнення виробничих площ і за рахунок зниження загальної енергоємності процесу. Тривале (близько 1

доби) і високотемпературне (750 °С і більше) дегазуюче витримування флюсів перед плавленням на відкритому повітрі неминуче супроводжується погіршенням їх технологічних властивостей внаслідок втрати надлишку флюориту в результаті пірогідролізу його вологою повітря. Виділений при цьому гідроген фторид додатково впливає на забруднення процесом ЕШП довкілля (і, в першу чергу, атмосферного повітря).

### Висновки до розділу

1. Вивчено рівні наводненості (Н) вихідних сировинних компонентів, флюсових розплавів, готових флюсів різних марок та різних партій. Виявлено, що в невеликих кількостях (від 81 до 200 см<sup>3</sup>/100 г) водень міститься в флюориті, кварцовому піску та цирконовому концентраті (повітряно-сухих). Високі значення (Н) одержано для глинозему (1260 см<sup>3</sup>/100 г), магnezиту (2800 см<sup>3</sup>/100 г) та марганцевого концентрату (3010 см<sup>3</sup>/100 г). Виявлено значну наводненість електродного графіту (150 см<sup>3</sup>/100 г) та графітової подової маси (480 см<sup>3</sup>/100 г) флюсоплавильних печей [120, 121, 127].

2. Встановлено, що ступінь наводненості флюсових розплавів марки АНФ-6 під час випуску їх із флюсоплавильної печі перебуває в межах 20,0...74,0 см<sup>3</sup>/100 г. Найтипovіший вміст водню в різних партіях промислових гранульованих флюсів марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-28, АНФ-29 і АН-291 приблизно однаковий та становить 19,0...75,0 см<sup>3</sup>/100 г. Однотипової залежності (Н) від розміру гранул не виявлено. Максимальні величини наводненості деяких фракцій перевищують мінімальні рівні (Н) в інших гранулах приблизно в 2...3 рази. Встановлено, що рівень наводненості флюсів ЕШП визначається, переважно, способом їх виробництва. Величини (Н) плавлених флюсів АНФ-1, АНФ-6, АНФ-29 і АН-291 перевищують такі для їх гранульованих аналогів в декілька разів внаслідок різного ступеню їх гідратованості [123 – 126].

3. Вивчення кінетики термічної десорбції водню із гранул різних розмірів (в режимі безперервного збільшення температури зі швидкістю 20 °С/хв.) показало, що відносний розподіл гідрогену за різними станами його існування (кристалогідрати, гідроксиди та розчинений) для певної марки флюсу приблизно однаковий в усіх фракціях. Методом ізотермічних дегазуючих витримувань дослідних флюсів звичайного гранулометричного складу в проточній осушеній атмосфері азоту визначено ступінь граничної термічної десорбції із них гідрогенвмісних газів для температурного інтервалу 100...1200 °С. Показано, що розчинені в фазових складових флюсів гідрогенвмісні гази виділяються із них в області температур вище 650...700 °С після виділення із флюсів всіх форм води, зв'язаної в кристалогідратах та гідроксидах [125, 126].

4. Встановлено, що лімітуючою стадією багатостадійного процесу термічної дегазації фторидно-оксидних флюсів є десорбція розчинених гідрогенвмісних газів із кристалічних та склоподібних фаз гранул. Помітна десорбція спостерігається в області температур, вищій 650...700 °С і

контролюється дифузійним виходом газів із гранул. З допомогою кінетичних кривих дегазації в ізотермічному режимі в інтервалі 900...1200 °С для флюсів різних марок визначені ефективні коефіцієнти дифузії в них водню. За допомогою отриманих дифузійних рівнянь розраховано величини тривалості термічної дегазації гранул досліджених флюсів, залежно від їх розміру та температури прожарювання [123 – 125].

5. Експериментально встановлено, що рівень наводненості флюсового розплаву, що наплавляли в відкритому тиглі-ковші, нечутливий до вмісту водню в вихідному флюсі і у використуваних для цього сировинних компонентах. Показано, що квазірівноважна концентрація водню в флюсовому розплаві тигля-ковша визначається, переважно, вологістю повітря та температурою флюсу. У виробничих умовах проведено дослідні ЕШП з рідким стартом в відкритому варіанті на шлаках, що наплавляли із гранульованих флюсів і безпосередньо з сировинних компонентів в трьох різних станах: повітряно-сухому (звичайному), попередньо прожареному та спеціально зволоженому. Встановлено, що поточні концентрації водню в металі і у флюсі в процесі переплавлення в відкритій установці ЕШП не пов'язані з вихідними вмістами водню в гранульованих флюсах та сировинних компонентах. В виробничих умовах проведено також дослідні ЕШП з рідким стартом на флюсах марок АНФ-6 та АНФ-29 повітряно-сухих, попередньо прожарених та спеціально зволожених. Вміст водню в вихідних флюсах дослідних плавок змінювався від 29,4 до 1800 см<sup>3</sup>/100 г. Встановлено, що поточні концентрації водню як в металі, так і у флюсі в процесі переплавлення у відкритій установці ЕШП не пов'язані з вихідним його вмістом в твердих флюсах. Зроблено висновок, що попередня дегазація флюсів промислового централізованого виробництва для ЕШП з рідким стартом не ефективна і недоцільна [127, 128].

## 4 РОЗЧИННІСТЬ ГІДРОГЕНВМІСНИХ ГАЗІВ У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ

### 4.1 Аналітичний огляд сучасного стану розчинності гідрогену у флюсах

Одним з найістотніших чинників, які визначають міцність сталей, є вміст у них розчиненого гідрогену. За будь-якого методу одержання сталі, вона однозначно залежить від газонасичення шлакового покриву, тобто в остаточному підсумку, від складу газової фази над системою шлак – метал. Тому пошуки шляхів зменшення схильності до флокеноутворення завжди зводилися до вибору раціонального режиму гідрогену, у стадії переплавлення сталей, насамперед стосовно шлаків. Вивчення взаємодії оксидних розплавів з газовою фазою, що є в традиційних процесах сталеваріння, має вже багаторічну історію й значні позитивні результати.

У кожному з існуючих методів переплавлення сталей передача гідрогену з газової фази в металеву ванну відбувається, переважно, через шлаки. Той факт, що вміст водню в металі значною мірою визначається вмістом його в шлаку, у цей час є загальновизнаним [129, 130]. Тому цілком безперечно, що питання про поведінку гідрогену в шлакових розплавах є предметом пильної уваги багатьох дослідників.

На перших етапах ці роботи було спрямовано на встановлення залежності воденьпроникності шлаків від їх складу і температури й найчастіше носили напівкількісний характер [131, 132]. Подальші дослідження містили в собі пошуки досконаліших методів газонасичення шлаків і їхнього загартування та методів точнішого визначення малих кількостей водню, який розчиняється [133, 134].

У зв'язку з розробленням теорії іонних розчинів з довільним числом катіонів і аніонів [135, 136] виникла можливість визначення кількісної залежності між складом розплаву й концентрацією в ньому водню, що утворюється внаслідок взаємодії з газовою фазою заданого складу. Порівняння експериментальних даних з розчинності гідрогену зі значеннями, що знаходять із теоретичних передумов, наведено в серії робіт [137 – 139]. Об'єктом дослідження поряд з багатокомпонентними системами іноді були й найпростіші бінарні системи, що давало змогу з'ясувати індивідуальний вплив того або іншого оксиду на розчинність гідрогену в основних компонентах шлакових систем.

У роботах [140, 141] було досліджено кількісні співвідношення під час розподілу гідрогену між металом і шлаками.

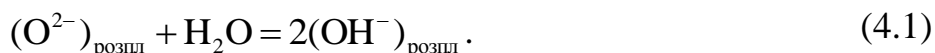
У низці робіт з вивчення взаємодії пари води з оксидними розплавами значну увагу стали приділяти визначенню однозначної форми існування розчиненого в шлаках гідрогену [141, 142]. Великий інтерес у зв'язку із цим мали результати дослідження методом інфрачервоної спектроскопії форм існування гідрогену у твердих фазах [140, 143].

Загалом, можна вважати, що широкий фронт досліджень розчинності гідрогену в оксидних розплавах дав змогу одержати низку позитивних відповідей на основні питання, як у теоретичному, так і в прикладному планах.

Незрівнянно меншу бібліографію мають дослідження розчинності гідрогену у фторидно-оксидних системах. Ці роботи, як правило, мають суто прикладний характер і під час розгляду системи газ – шлак – метал докладного аналізу взаємодії пари води із фторидно-оксидним розплавом у них не має. [143]. Певний інтерес щодо цього можуть представляти дослідження пірогідролізу  $\text{CaF}_2$  проведеного з метою одержання гідрогену фториду [144].

Роботи, в яких наведено розрахунки розчинності гідрогену в фторидно-оксидних системах, відсутні. Для вирішення цього завдання можна використовувати такі ідеї та методи.

За аналогією з розглядом взаємодії пари води і оксидних шлаків [137], можна розглядати фторидно-оксидний розплав як іонну систему із трьома типами аніонів:  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ . Це було б рівнозначним визначенню вирішальної дії реакції



Однак за наявності в розплаві іонів  $\text{F}^-$  можливі й інші типи взаємодії. Тому необхідне проведення порівняльного термодинамічного аналізу всіх можливих реакцій між фторидно-оксидним розплавом і парою води й виявлення найкращої з них. Тут може бути застосований графічний метод аналізу рівноваги [91].

Істотна відмінність поведіння фторидно-оксидного флюсу від поведіння оксидних шлаків повинне бути пов'язане з неоднаковістю складу газової фази над кожним з них. Концентрація розчиненого водню в першій з них повинна залежати вже не тільки від складу розплаву, але й від співвідношення рівноважних значень  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  і  $P_{\text{HF}}$ . Якщо під час насичення будь-яких оксидних розплавів парою води створюються умови, за яких  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  атм і розрахункове значення в результаті цього спрощується [137, 145, 146], то фторидно-оксидному флюсу кожного задано складу відповідає цілком певна величина співвідношення  $P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{HF}}$ . Це означає, що для використання рівняння, яке поєднує концентрацію розчиненого водню і концентрації компонентів флюсу необхідно також мати дані про рівноважний склад газової фази над ним. Тобто потрібне термодинамічне дослідження процесу пірогідролізу фторидів.

## **4.2 Термодинамічний аналіз рівноваг фторидно-оксидних розплавів з парою води**

Під час проведення термодинамічного аналізу складних систем, у яких одночасно можуть перебігати кілька паралельних взаємодій, необхідно мати надійні дані з температурних залежностей стандартних змін енергій Гібса ( $\Delta G_T^0$ ) у реакціях утворення кожного з компонентів. Для оксидів і фторидів



лужноземельних металів, гідрогену, силіцію, титану, ітрію, лантану та церію вони були розраховані за допомогою такого рівняння:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - 2,3 \cdot \Delta a \cdot T \cdot \lg T - \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 - \frac{\Delta c}{6} \cdot T^3 - \frac{\Delta d}{2 \cdot T} + I_1 \cdot T - I_2, \quad (4.2)$$

де  $\Delta H_{298}^0$  – стандартна зміна ентальпії відповідної реакції утворення за 298 К;

$\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ,  $\Delta d$  – зміна сталих  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  у рівняннях температурних залежностей теплоємностей простих речовин, що беруть участь у відповідній реакції утворення розглянутої складної речовини;

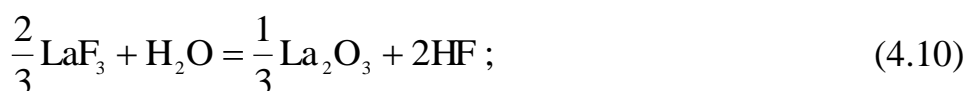
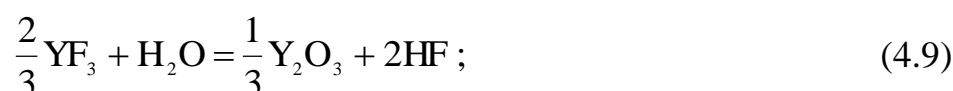
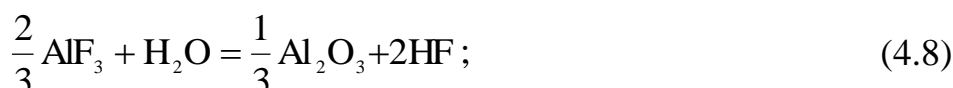
$I_1$  – стала рівняння, що враховує зміну ентропії під час перебігу реакції утворення;

$I_2$  – стала рівняння, що враховує зміну поправочних коефіцієнтів у температурній залежності ентальпії в інтервалі температур ( $T$ ) від 1673 до 2073 К. Всі необхідні значення відповідних коефіцієнтів брали з довідника [17].

У табл. 4.1 та 4.2 наведено отримані значення  $\Delta G_T^0$  в кДж/(г-моль). Система зв'язку між числом знаків і точністю цього значення, як і в багатьох сучасних довідниках [91, 92], тут не витримана. Для порівняння стійкості сполук усередині кожної із груп на рис. 4.1 та 4.2 наведено результати розрахунку  $\Delta G_T^0$  в кДж/(г-атом) оксигену або фтору, відповідно.

Графічний метод аналізу рівноваги [91, 147 – 149], що буде використаний нами також у всіх наступних випадках, насамперед, дає змогу виявити зовсім очевидні співвідношення, відповідно до яких, термодинамічне стійкішими, порівняно з оксидами, є фторидні сполуки. Подальший аналіз показує, що утворення гідрогену фториду, порівняно з утворенням фторидів розглянутих металів, менш переважно. Якщо говорити про кальцію фторид, то ступінь хімічної спорідненості до фтору вище тільки у стронцію, барію та за температур вище 1873 К у лантану і церію.

Ці результати дали змогу оцінити зміни енергії Гібсу і константи рівноваги таких реакцій пірогідролізу фторидів:



Таблиця 4.1 – Значення енергій Гібса  $-\Delta G_T^0$  (кДж/г-моль) реакцій утворення оксидів за різних температур, К

№ на рис. 4.1	Оксид	Температура, К					
		298	1673	1773	1873	1973	2073
1	H <sub>2</sub> O	237,730	151,304	145,327	139,336	133,327	127,319
2	BeO	569,400	438,723	426,516	417,188	407,533	398,240
3	MgO	570,200	389,079	368,164	347,339	326,601	305,942
4	CaO	604,200	460,608	454,820	436,055	417,888	399,746
5	SrO	559,800	424,277	406,127	388,095	370,185	352,372
6	BaO	529,200	399,461	390,280	381,162	368,329	351,585
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1582,600	1134,808	1102,204	1069,753	1037,470	1005,337
8	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1676,600	1326,980	1302,302	1276,950	1251,889	1227,130
9	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1714,500	1359,607	1334,025	1308,600	1283,335	1258,215
10	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1738,000	1348,218	1320,104	1202,229	1265,912	1241,830
11	SiO <sub>2</sub>	826,000	581,671	581,671	541,506	521,495	501,972
12	TiO <sub>2</sub>	889,300	644,780	644,780	609,786	592,370	575,091

Таблиця 4.2 – Значення енергій Гібса  $-\Delta G_T^0$  (кДж/г-моль) реакцій утворення фторидів за різних температур, К

№ на рис. 4.2	Фторид	Температура, К					
		298	1673	1773	1873	1973	2073
1	HF	270,880	277,181	277,440	277,681	277,905	278,123
2	BeF <sub>2</sub>	868,760	648,234	643,430	638,646	638,877	629,121
3	MgF <sub>2</sub>	1050,050	790,784	768,555	746,531	724,723	703,064
4	CaF <sub>2</sub>	1163,090	939,270	915,248	893,551	872,115	850,845
5	SrF <sub>2</sub>	1158,490	947,729	931,046	905,836	885,285	864,903
6	BaF <sub>2</sub>	1147,200	936,257	923,802	911,528	893,954	847,156
7	AlF <sub>3</sub>	1281,200	995,369	993,648	991,944	990,324	988,768
8	YF <sub>3</sub>	1591,000	1317,827	1303,410	1288,821	1274,508	1260,379
9	LaF <sub>3</sub>	1687,280	1382,436	1362,379	1340,615	1323,505	1306,574
10	CeF <sub>3</sub>	1666,400	1349,754	1335,069	1317,304	1298,953	1280,782
11	SiF <sub>4</sub>	1511,020	1319,316	1301,128	1284,389	1267,673	1250,999
12	TiF <sub>4</sub>	1465,400	1283,236	1272,827	1262,396	1251,957	1240,884

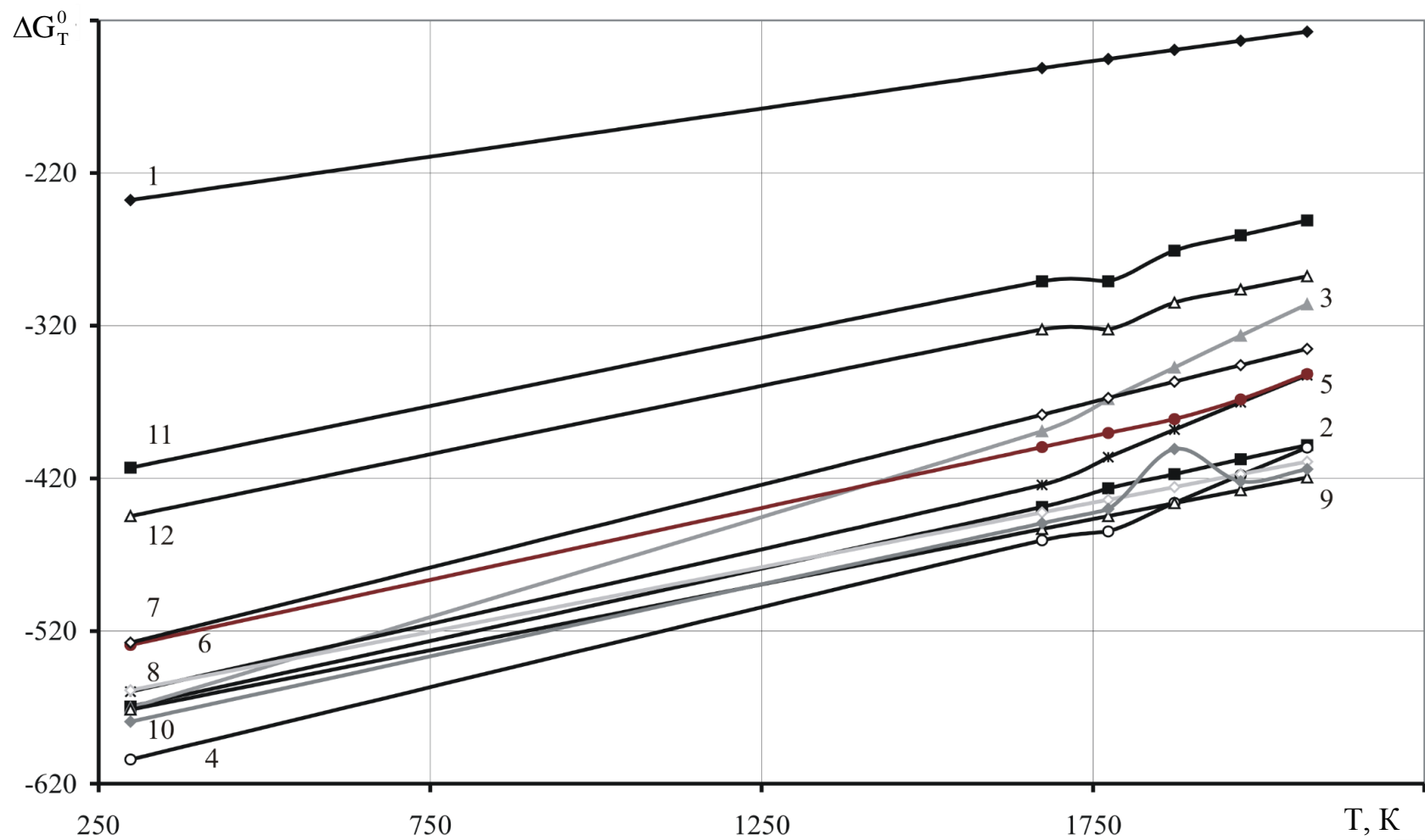


Рис. 4.1 – Залежність енергії Гібса  $\Delta G_T^0$  (кДж/г-атом оксигену) від температури (К) для реакцій утворення оксидів

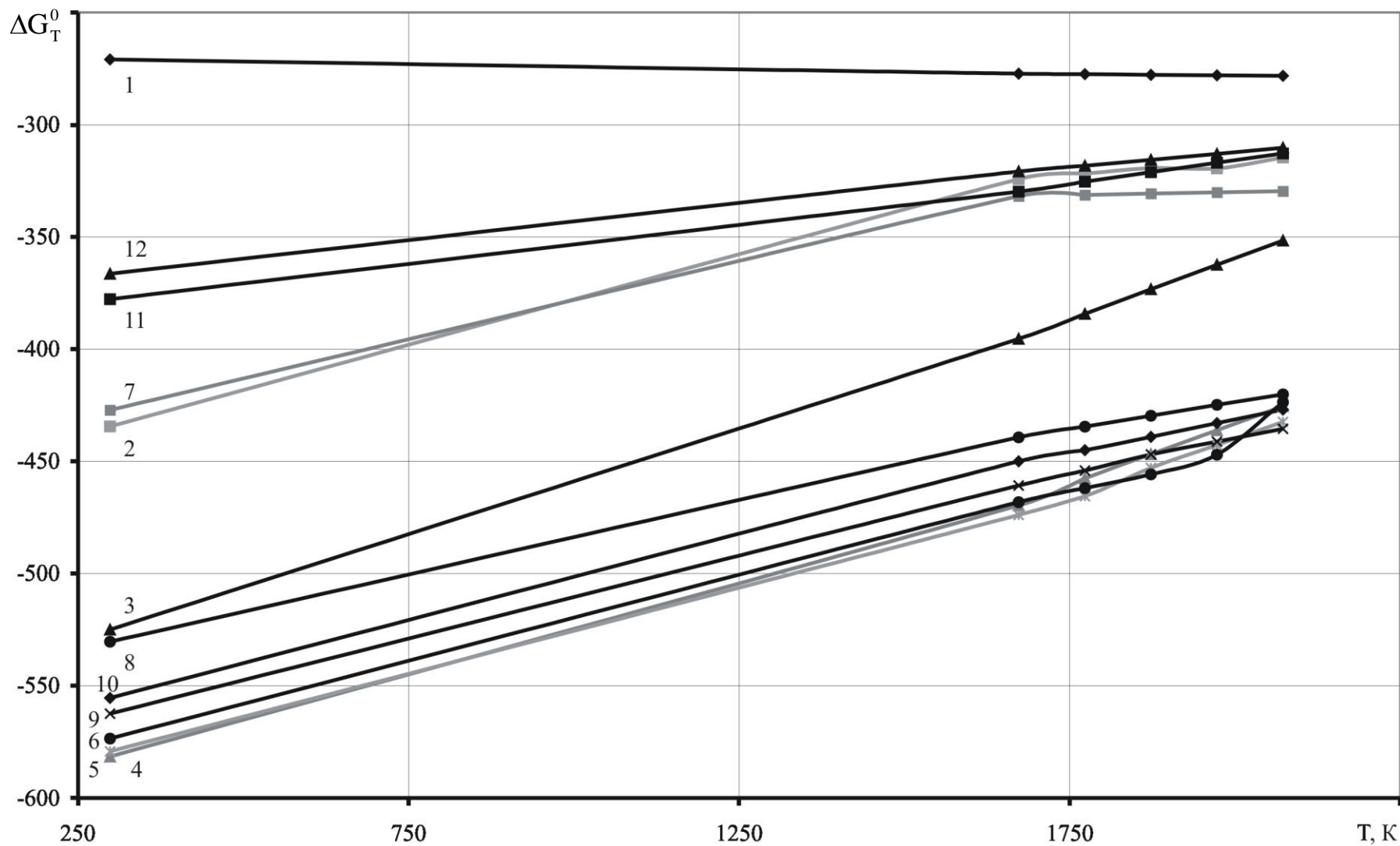
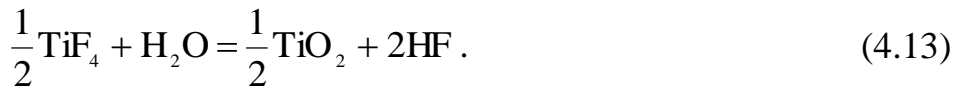
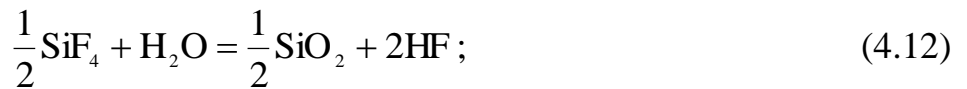
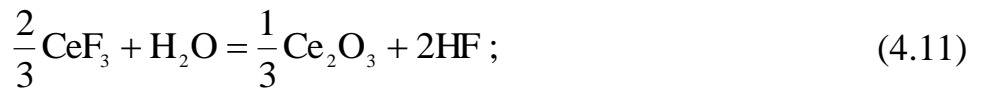


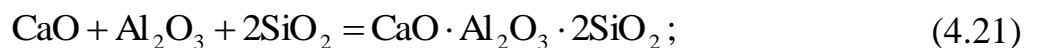
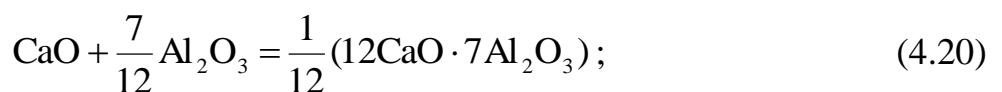
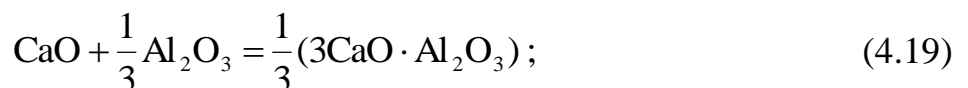
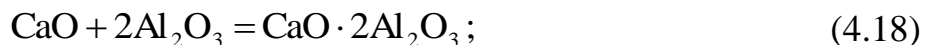
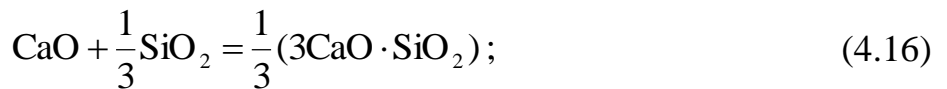
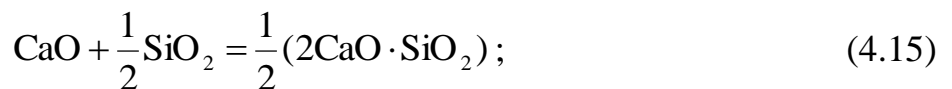
Рис. 4.2 – Залежність енергії Гібса  $\Delta G_T^0$  (кДж/г-атом фтору) від температури (К) для реакцій утворення фторидів



Як зрозуміло із даних, наведених в табл. 4.3 і на рис. 4.3, в зазначеному інтервалі температур реакція пірогідролізу кальцію фториду може перебігати лише в дуже незначному ступені. Практично рівноцінним є поведження лантану фториду. Меншу схильність до такої взаємодії мають лише фториди Стронцію і Барію. Це означає, зокрема, що у виробничих флюсах за наявності добавок оксидів Стронцію і Барію буде здійснюватися їхній перехід у відповідні фториди за рахунок зміни співвідношення фторид-оксид для інших елементів. Причому, насамперед рівновага пірогідролізу буде зміщатися праворуч для Алюмінію, Берилію, Титану, Силіцію, Магнію. У свою чергу, перерозподіл фтору між цими металами і Кальцієм буде визначатися меншим ступенем хімічної спорідненості останнього до Оксигену. Отже, тільки наявність сполук Стронцію і Барію у фторидно-оксидних флюсах може зробити сильніший вплив на сполуку співіснуючої з ними газової фази, ніж кальцію фторид.

Це означає, що в присутності сполук інших розглянутих металів, за малих кількостей сполук Стронцію і Барію, з погляду термодинаміки, взаємодія флюсів ЕШП із парою води можна звести до реакції (4.5).

У багатокомпонентних системах вміст вільного кальцію оксиду може істотно мінятися внаслідок утворення стійких хімічних сполук з такими оксидами як, наприклад,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{TiO}_2$ . Тому необхідно порівняти ймовірність перебігу основних реакцій ошлакування, що можуть відбуватися за розглянутих температур.



Таблиця 4.3 – Значення енергій Гібса  $-\Delta G_T^0$  (кДж/г-моль) реакцій пірогідролізу фторидів за різних температур, К

№ на рис. 4.3	Реакції	Температура, К					
		298	1673	1773	1873	1973	2073
1	4.3	- 47,670	- 193,547	- 192,639	- 194,568	- 196,139	- 198,046
2	4.4	+175,820	- 1,353	- 9,162	- 16,834	- 24,361	- 31,805
3	4.5	+254,860	+75,604	+50,875	+41,470	+31,744	+22,172
4	4.6	+294,660	+120,394	+115,366	+101,760	+92,660	+83,645
5	4.7	+313,970	+133,738	+123,962	+114,340	+104,640	+93,645
6	4.8	+22,570	- 117,748	- 114,522	- 111,316	- 108,090	-104,860
7	4.9	+197,706	+33,165	+25,287	+17,583	+9,893	+2,283
8	4.10	+249,323	+65,364	+54,325	+41,517	+32,076	+22,654
9	4.11	+227,570	+47,372	+40,458	+31,434	+21,515	+10,985
10	4.12	- 161,520	- 34,235	- 39,067	- 44,560	- 49,394	- 54,414
11	4.13	- 15,980	- 83,830	- 86,768	- 89,721	- 92,690	- 96,030

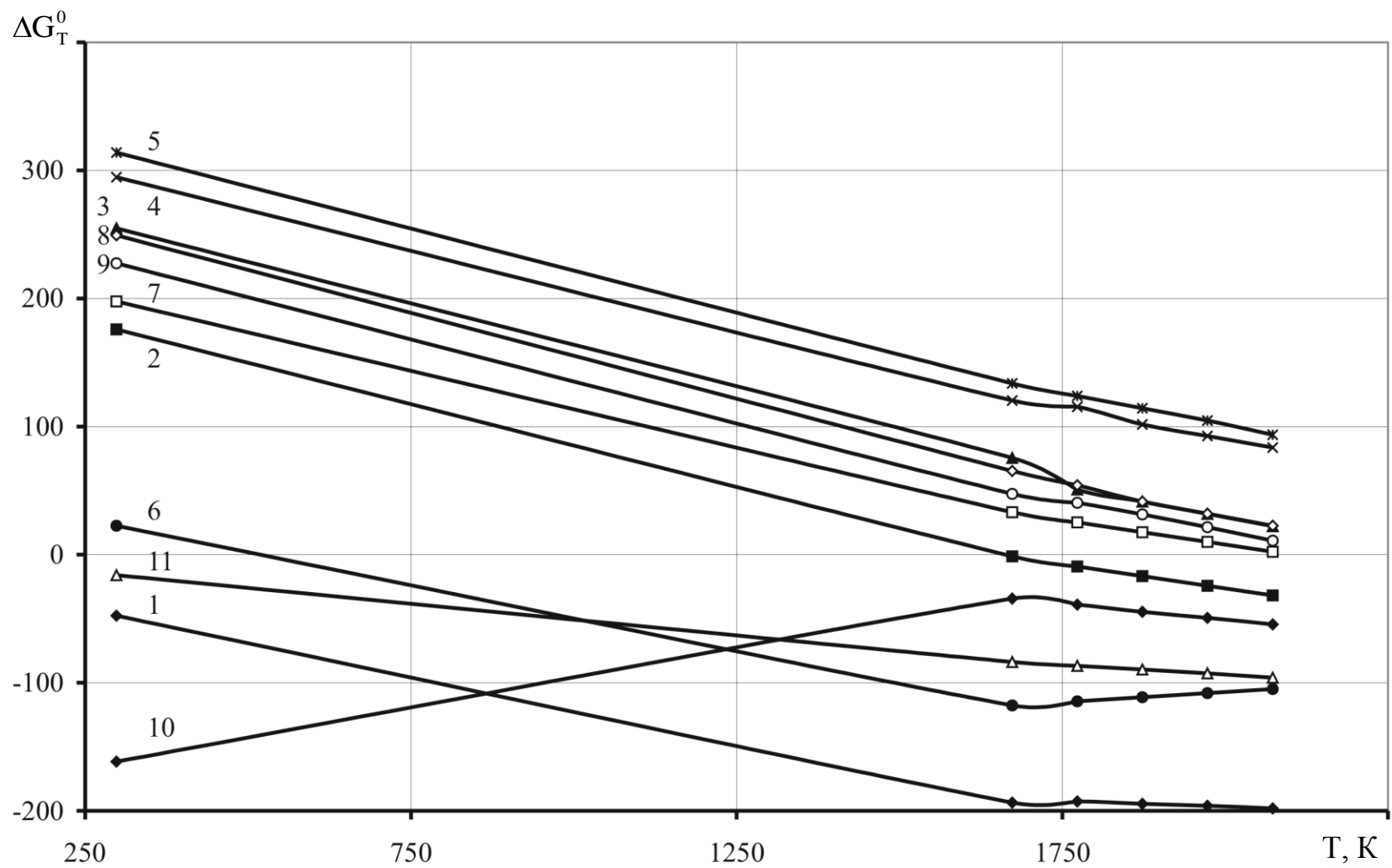
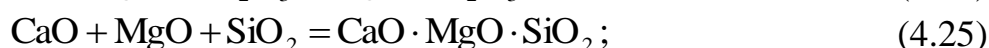
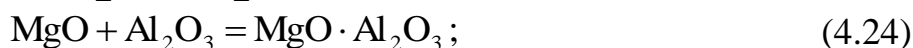
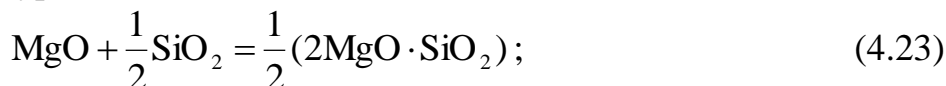


Рис. 4.3 – Залежність енергії Гібса  $\Delta G_T^0$  (кДж/г-моль) від температури (К) для реакцій пірогідролізу фторидів



Це означає, що в присутності сполук інших розглянутих металів, за малих кількостей сполук Стронцію і Барію, з погляду термодинаміки, взаємодія флюсів ЕШП із парою води можна звести до реакції (4.5).

У багатокомпонентних системах вміст вільного кальцію оксиду може істотно мінятися внаслідок утворення стійких хімічних сполук з такими оксидами як, наприклад,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{TiO}_2$ . Тому необхідно порівняти ймовірність перебігу основних реакцій ошлакування, що можуть відбуватися за розглянутих температур.

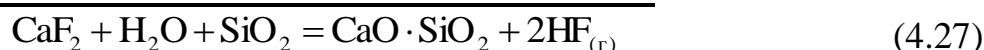


Дані з енергій Гібса цих реакцій, що узяті з роботи [92], наведено в табл. 4.4 і на рис. 4.4. У всіх розглянутих випадках  $\Delta G_T^0$  мають негативніші значення, що зумовлено величезними рушійними силами взаємодій такого типу. Більш кращими виявляються утворення моносилікату та моноалюмінату Кальцію у відповідних силікатних і алюмінатних системах.

Під час аналізу рівноваги фторидно-оксидних розплавів з парою води використовували метод комбінування, що полягає в алгебраїчному додаванні рівнянь хімічних реакцій [91, 150 – 153]. Це означає, наприклад, що в процесі взаємодії з парою води розплавів  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  рівновага системи буде визначатися сумарною реакцією:



+

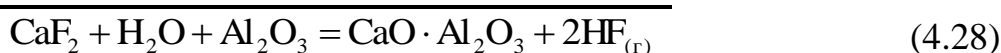


Відповідно, зміна енергії Гібса результуючої реакції буде становити суму  $\Delta G_T^0$  складових її реакцій, тобто  $\Delta G_{T(4.27)}^0 = \Delta G_{T(4.5)}^0 + \Delta G_{T(4.14)}^0$ .

У випадку взаємодії з парою води розплавів  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  матиме місце підсумовування:

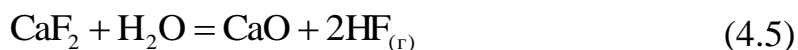


+

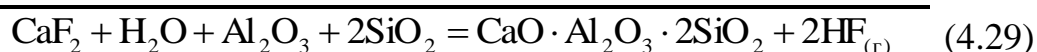


Причому  $\Delta G_{T(4.28)}^0 = \Delta G_{T(4.5)}^0 + \Delta G_{T(4.17)}^0$ .

В аналогічний спосіб можна визначити термодинамічне ймовірніші реакції взаємодії з паром води інших розплавів. На підставі надзвичайно великих негативних значень  $\Delta G_T^0$  реакції (4.21) можна припустити, що розплави, що містять одночасно силіцію оксид і алюмінію оксид, під час взаємодії з паром води повинні особливо сильно змінювати склад газової фази. Сумарна взаємодія тут запишеться:



+



Значення змін енергії Гібса і константи рівноваги сумарних реакцій (4.27)...(4.29) співставили з відповідними характеристиками основної реакції пірогідролізу флюсів у табл. 4.5. Порівняння показує, що реакція (4.28) приблизно до 1800 К має  $\Delta G_T^0 > 0$ . Для реакції (4.27) енергії Гібса мають досить значні негативні величини, а константи рівноваги досягають декількох десятків. У реакції (4.29) вони досягають за тих же температур кількох сотень, а за 2073 К вже декількох тисяч. Варто врахувати, однак, що сама по собі більша величина константи рівноваги цієї реакції ще не означає значно більшого значення  $P_{\text{HF}}$ . Якщо виходити з того, що повніше здійснення пірогідролізу, яке приводить до підвищення вмісту HF в газовій фазі, може впливати на підвищення концентрації гідрогену фториду, розчиненого у флюсі, то доцільно припустити, що більш кращою шлакуючою сполукою є алюмінію оксид, менш кращою – силіцію оксид. Вплив спільної шлакуючої дії цих оксидів можна визначити тільки на підставі співставлення рівноважних складів газової фази. Подібний оціночний розрахунок буде наведено в наступному розділі [154, 157].

### 4.3 Розрахунки активності хімічних сполук у розплавлених флюсах

Оцінювання розчинності гідрогену в розплавлених флюсах в розрахунковий спосіб – це завдання надзвичайно цікаве. Загальне рівняння, що виражає залежність іонної частки розчиненого гідрогену від іонних часток компонентів розплаву протягом насичення флюсу паром води, раніше було отримано в наших дослідженнях.

Однак використання цього рівняння вимагає підставлення значень парціального тиску  $\text{H}_2\text{O}$  у рівноважній газовій фазі над розплавами заданого складу. Значення  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  і  $P_{\text{HF}}$ , у принципі, можна визначити дослідними шляхом [102 – 105, 157], але постановка такого експерименту надзвичайно складна та його багаторазове здійснення протягом проведення серійних досліджень недоцільне, хоча необхідність вибіркового дослідних даних для співставлення їх з результатами розрахунків очевидна.

Таблиця 4.4 – Значення енергій Гібса  $-\Delta G_T^0$  (кДж/г-моль) основного оксиду реакцій ошлакування за різних температур, К

Реакції	Температура, К				
	1673	1773	1873	1973	2073
4.14	88,500	88,826	(89,140)	(89,462)	(89,780)
4.15	69,831	70,793	71,965	73,199	74,433
4.16	47,698	48,995	(50,313)	(51,630)	(52,928)
4.17	48,702	50,375	(52,049)	(53,723)	(55,396)
4.18	46,861	49,497	(52,691)	(54,693)	(57,321)
4.19	20,594	21,506	(22,426)	(23,313)	(24,225)
4.20	35,878	37,731	(39,589)	(41,463)	(43,283)
4.21	132,758	135,771	142,340	150,206	158,155
4.22	31,275	30,865	30,451	30,020	(29,602)
4.23	31,217	31,526	31,766	31,945	(32,154)
4.24	29,330	29,950	30,585	31,213	(31,820)
4.25	56,066	56,066	(56,066)	(56,066)	(56,066)
4.26	66,191	67,781	70,208	72,802	(75,480)

*у дужках дані екстрапольовані*

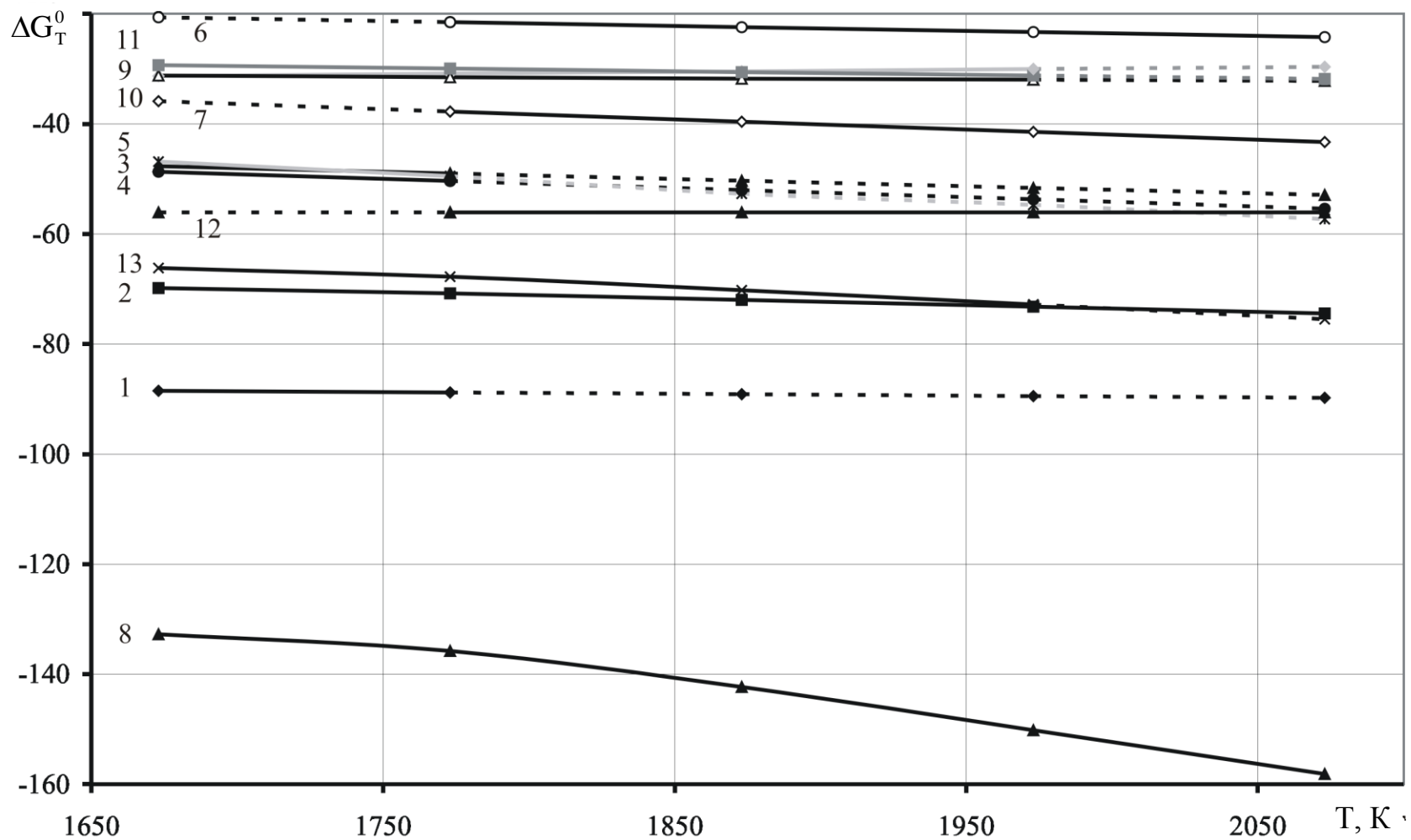


Рис. 4.4 – Залежність енергії Гібса  $\Delta G_T^0$  (кДж/г-моль основного оксиду) від температури (К) для реакцій ошлакування основних оксидів (пунктиром дані екстрапольовані)

Таблиця 4.5 – Значення енергії Гібса  $\Delta G_T^0$  (кДж/г-моль) і констант рівноваги К реакцій пірогідролізу кальцію фториду і ошлакування його оксиду за різних температур (К) за реакціями

Температура, К	Характеристики	Номера реакцій						
		4.5	4.14	4.27	4.17	4.28	4.21	4.29
1673	$\Delta G_T^0$	+75,604	- 88,500	- 12,896	- 48,702	+26,902	- 132,758	- 57,174
	К	0,008	882,5	6,048	71,62	0,205	13930	60,8
1773	$\Delta G_T^0$	+50,875	- 88,826	- 37,951	- 50,375	+0,499	- 135,7718	- 84,896
	К	0,070	790,0	13,12	68,47	0,993	9977	317
1873	$\Delta G_T^0$	+41,470	- 89,140	- 47,670	- 52,049	- 10,579	- 142,340	- 100,870
	К	0,093	686,2	51,75	65,45	4,698	9311	650
1973	$\Delta G_T^0$	+31,744	- 89,462	- 57,718	- 53,723	- 21,979	- 150,206	- 118,462
	К	0,203	565,9	72,25	62,54	7,648	9462	1368
2073	$\Delta G_T^0$	+22,172	- 89,780	- 67,608	- 55,396	- 33,224	- 158,155	- 135,983
	К	0,645	418,1	84,72	59,73	9,228	9661	2667

Оцінка складу газової фази в розрахунковий спосіб, яку можна зробити на підставі даних про зміни енергії Гібса реакцій взаємодії пари води з компонентами флюсів і реакцій взаємодії оксидів один з одним [102 – 105, 157], у свою чергу натрапляє на невизначеність значень активності хімічних сполук, яка входить у вираження константи рівноваги сумарного процесу. Ця невизначеність пов'язана з тим, що дотепер не існувало будь-яких шляхів одержання інформації про активність хімічних сполук у розплавах фторидно-оксидних систем.

У зв'язку з викладеним, нами була почата спроба використання рівняння Гібса-Дюгема для проведення розрахунків активності хімічної сполуки  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  у розплавах системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ , як найближчих до складу низки флюсів ЕШП. Розрахунки ґрунтуються на даних про активність одного з компонентів [103, 157]. Відомо, що можливість одержання точних результатів, особливо стосовно до потрійних систем, надзвичайно обмежена, однак, у дослідженнях металевих систем їх застосовують досить широко.

У якості вихідних, використовували коефіцієнти активності кальцію фториду ( $f_{\text{CaF}_2}$ ) за температури 1600 °С. Для розглянутих трикомпонентних розплавів їх отримали, як і значення коефіцієнтів активності кальцію оксиду і алюмінію оксиду, на підставі даних про константи міжчастинної взаємодії для відповідних подвійних систем у наближенні ускладненої моделі теорії регулярних розчинів, подібно тому, як визначали коефіцієнти активності для аналогічної системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$ . Поволоцьким Д.Я та його учнями і послідовниками [158 – 173] побудовано діаграму цієї системи на підставі вивчених 10 часткових розрізів і бінарних діаграм, яку наведено на рис. 4.5.

Область гомогенності розплавів за 1600 °С визначено аналізом на підставі бінарних діаграм стану, яку наведено на рис. 4.6, а лінії ізоактивності кальцію фториду на рис. 4.7.

Дані з активності компонентів у бінарній системі  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  наведено у роботі [174]. Для псевдобінарних систем  $\text{CaO} - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  значення коефіцієнтів активності хімічної сполуки ( $f_{\text{xc}}$ ) отримали за даними про коефіцієнти активності кальцію оксиду ( $f_{\text{CaO}}$ ) і алюмінію оксиду ( $f_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) графічним інтегруванням рівнянь:

$$\lg f_{\text{xc}} = \int_0^1 \frac{\lg f_{\text{CaO}} dx_{\text{CaO}}}{(1 - x_{\text{CaO}})^2} - \int_0^{x_{\text{CaO}}} \frac{\lg f_{\text{CaO}} dx_{\text{CaO}}}{(1 - x_{\text{CaO}})^2} - \frac{x_{\text{CaO}}}{1 - x_{\text{CaO}}} \lg f_{\text{CaO}} ; \quad (4.30)$$

$$\lg f_{\text{xc}} = \int_0^1 \frac{\lg f_{\text{Al}_2\text{O}_3} dx_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{(1 - x_{\text{Al}_2\text{O}_3})^2} - \int_0^{x_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \frac{\lg f_{\text{Al}_2\text{O}_3} dx_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{(1 - x_{\text{Al}_2\text{O}_3})^2} - \frac{x_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{1 - x_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \lg f_{\text{Al}_2\text{O}_3} ; \quad (4.31)$$

з інтервалом частки мольних концентрацій оксидів  $x_{\text{CaO}}$  і  $x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ , що становить 0,1. Значення активності хімічної сполуки ( $a_{\text{xc}}$ ) у цих системах в табл. 4.6, табл. 4.7 та на рис. 4.8 наведено з інтервалом 0,1.

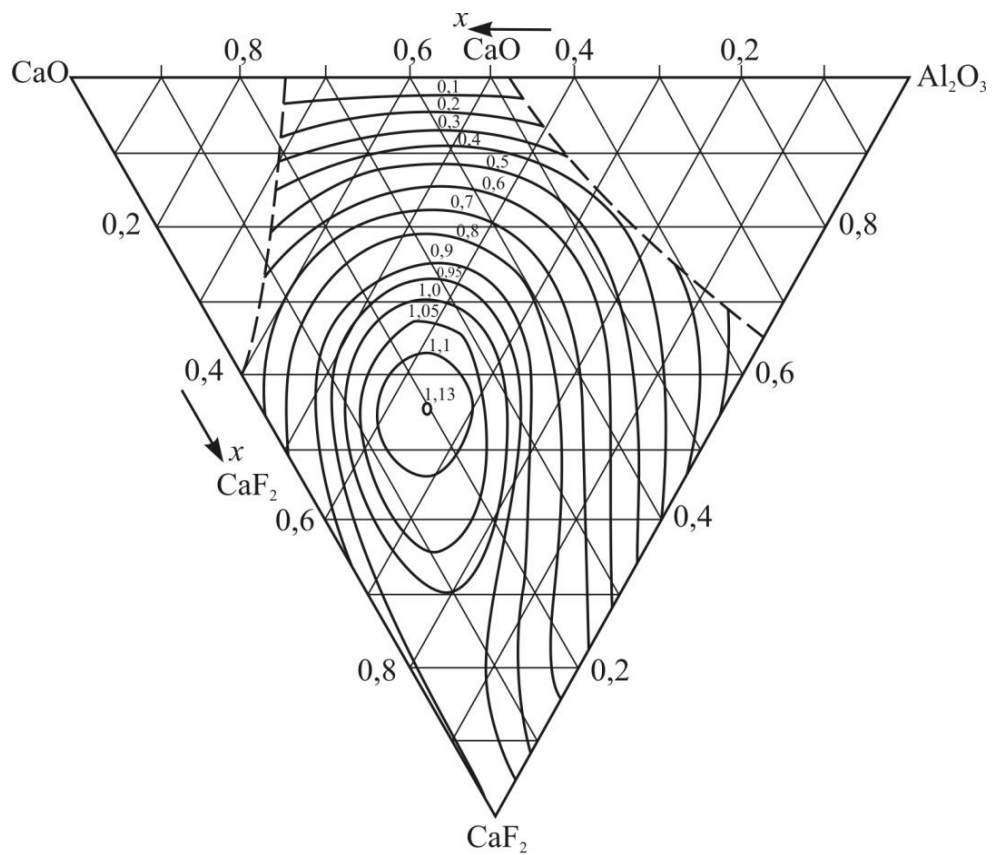


Рис. 4.5 – Діаграма системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$

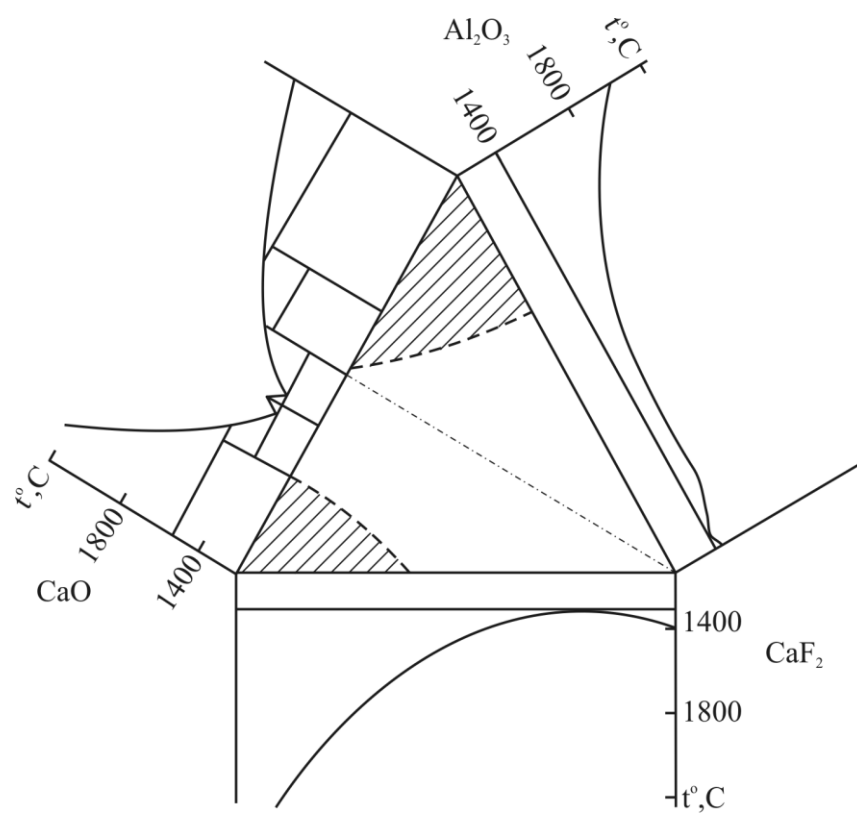


Рис. 4.6 – Область гомогенності розплавів системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$  за температури  $1600\text{ }^\circ\text{C}$

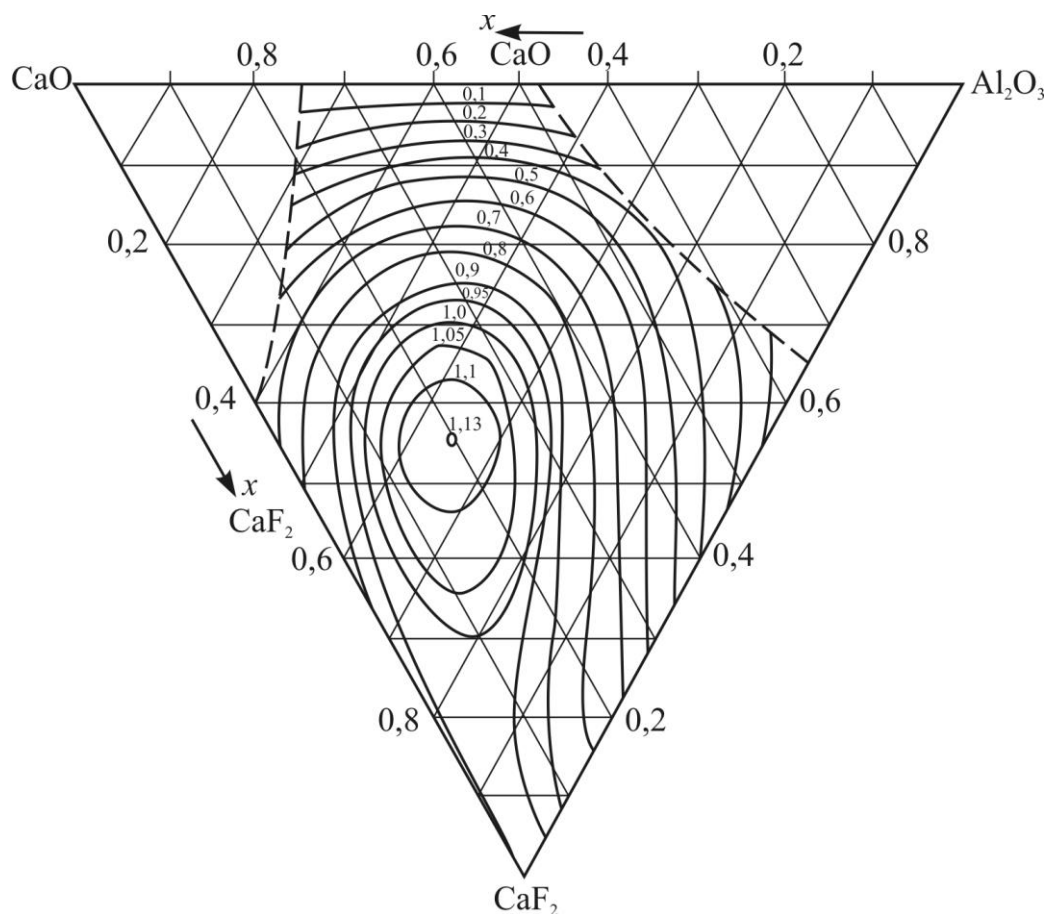


Рис. 4.7 – Лінії ізоактивності кальцію фториду в системі  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$

Таблиця 4.6 – Вихідні дані і результати розрахунку активності хімічної сполуки в псевдобінарній системі  $\text{CaO} - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

$x_{\text{CaO}}$	$f_{\text{CaO}}$	$a_{\text{CaO}}$	$x_{\text{xc}}$	$f_{\text{xc}}$	$a_{\text{xc}}$
0,1	0,77	0,08	0,9	1,03	0,93
0,2	0,68	0,14	0,8	1,04	0,84
0,3	0,73	0,22	0,7	1,02	0,71
0,4	0,92	0,37	0,6	0,90	0,54
0,5	1,06	0,53	0,5	0,80	0,40
0,6	1,17	0,70	0,4	0,70	0,28
0,7	1,24	0,87	0,3	0,63	0,19
0,8	1,23	0,98	0,2	0,65	0,13
0,9	1,11	0,996	0,1	1,25	0,125



Таблиця 4.7 – Вихідні дані й результати розрахунку активності хімічної сполуки в псевдобінарній системі  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

$x_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$f_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$x_{\text{xc}}$	$f_{\text{xc}}$	$a_{\text{xc}}$
0,1	0,40	0,04	0,9	1,03	0,93
0,2	0,38	0,08	0,8	1,03	0,82
0,3	0,47	0,14	0,7	0,96	0,67
0,4	0,55	0,22	0,6	0,88	0,53
0,5	0,65	0,33	0,5	0,77	0,38
0,6	0,80	0,48	0,4	0,59	0,24
0,7	0,90	0,63	0,3	0,48	0,14
0,8	0,99	0,79	0,2	0,36	0,07
0,9	1,01	0,91	0,1	0,33	0,03

Для псевдобінарної системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  значення  $f_{\text{xc}}$  отримали за даними  $x_{\text{CaF}_2}$  графічним інтегруванням такого рівняння:

$$\lg f_{\text{xc}} = \int_0^1 \frac{\lg f_{\text{CaF}_2} dx_{\text{CaF}_2}}{(1 - x_{\text{CaF}_2})^2} - \int_0^{x_{\text{CaF}_2}} \frac{\lg f_{\text{CaF}_2} dx_{\text{CaF}_2}}{(1 - x_{\text{CaF}_2})^2} - \frac{x_{\text{CaF}_2}}{1 - x_{\text{CaF}_2}} \lg f_{\text{CaF}_2} \quad (4.32)$$

з інтервалом мольної частки концентрації кальцію фториду  $x_{\text{CaF}_2}$ , що становить 0,1. Визначену залежність активності хімічної сполуки від складу розплавів у цій системі наведено в табл. 4.8 (через  $x_{\text{CaF}_2} = 0,1$ ) і на рис. 4.9.

Таблиця 4.8 – Вихідні дані та результати розрахунку активності хімічної сполуки в псевдо бінарній системі  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

$x_{\text{CaF}_2}$	$f_{\text{CaF}_2}$	$a_{\text{CaF}_2}$	$x_{\text{xc}}$	$f_{\text{xc}}$	$a_{\text{xc}}$
0,1	4,00	0,40	0,9	1,01	0,91
0,2	3,60	0,72	0,8	1,03	0,82
0,3	3,12	0,94	0,7	1,08	0,76
0,4	2,55	1,02	0,6	1,20	0,72
0,5	2,06	1,03	0,5	1,43	0,72
0,6	1,68	1,00	0,4	1,85	0,74
0,7	1,36	0,96	0,3	2,70	0,81
0,8	1,16	0,93	0,2	4,33	0,87
0,9	1,06	0,96	0,1	7,44	0,74

Під час визначення коефіцієнтів активності хімічно стійкої сполуки в розплавах розглянутої потрійної системи графічне інтегрування рівняння

$$\lg f_{xc}(y, x_{CaF_2}) = \left[ \int_0^1 \frac{\lg f_{CaF_2} dx_{CaF_2}}{(1-x_{CaF_2})^2} \right]_{y=0} - \left\{ \int_0^1 \left[ \frac{\lg f_{CaF_2}}{(1-x_{CaF_2})^2} - y \frac{\partial}{\partial y} \frac{\lg f_{CaF_2}}{(1-x_{CaF_2})^2} \right] dx_{CaF_2} + \frac{x_{CaF_2}}{1-x_{CaF_2}} \lg f_{CaF_2} \right\} \quad (4.33)$$

проводили роздільно у двох часткових трикутниках сполук  $CaO \cdot Al_2O_3 - CaF_2 - CaO$  і  $CaO \cdot Al_2O_3 - CaF_2 - Al_2O_3$  для значень

$$y = \frac{x_{CaO}}{x_{CaO} + x_{CaO \cdot Al_2O_3}} \quad \text{і} \quad y = \frac{x_{Al_2O_3}}{x_{CaO} + x_{CaO \cdot Al_2O_3}}, \quad \text{відповідно, з інтервалом } x_{CaF_2} \text{ в } 0,1.$$

Результати розрахунків наведено в табл. 4.9 і табл. 4.10.

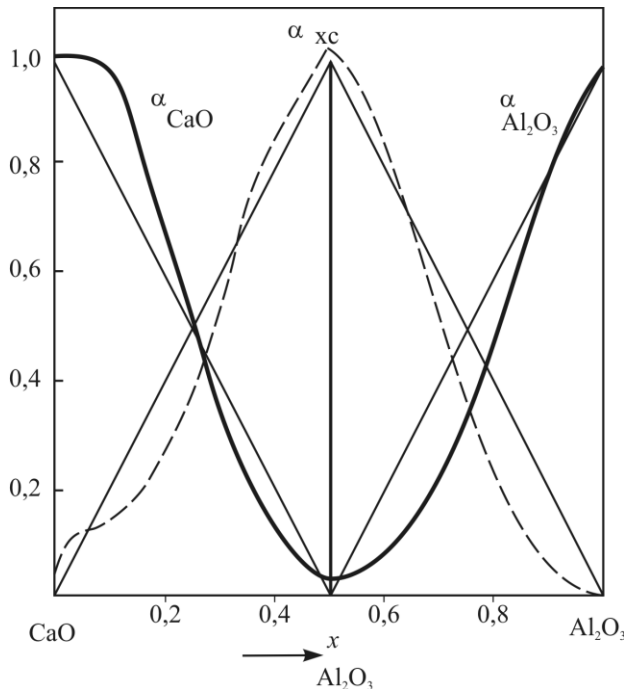


Рис. 4.8 – Концентраційні залежності активностей компонентів у бінарній системі  $CaO - Al_2O_3$

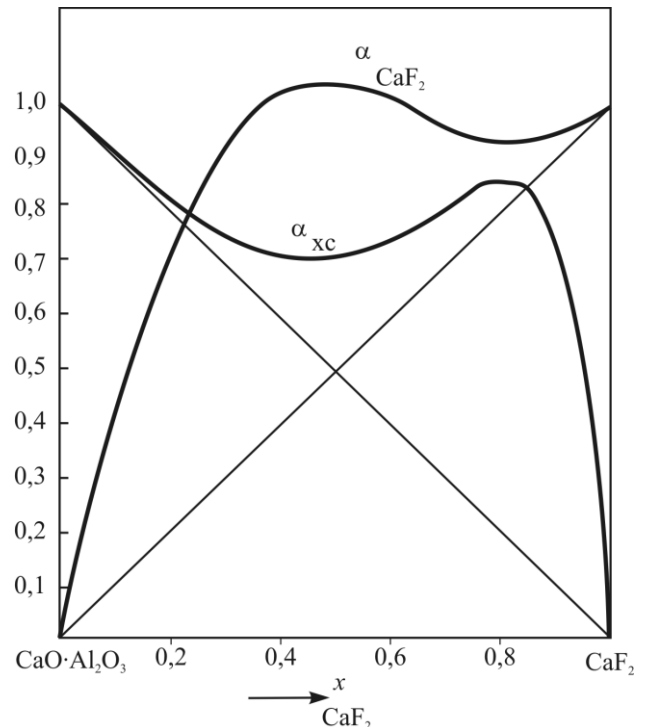


Рис. 4.9 – Концентраційні залежності активностей компонентів у псевдо бінарній системі  $CaO \cdot Al_2O_3 - CaF_2$

З метою одержання більшого числа точок у процесі побудови концентраційної залежності активності хімічної сполуки в трикутнику складів, попередньо, поряд з допоміжними графіками  $a_{xc}$  для всіх перетинів з сталими значеннями  $y$ , були побудовані такі графіки  $a_{xc}$  для перетинів з сталими значеннями  $x_{CaF_2}$  через кожні 0,1. Лінії ізоактивності сполуки  $CaO \cdot Al_2O_3$  у розглянутій системі за температури  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  (з урахуванням областей гетерогенності) наведено на рис. 4.10.

Можна відзначити, що значні додатні відхилення  $a_{xc}$  від лінії псевдобінарної системи  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$  за значень  $x_{\text{CaF}_2} > 0,5$ , визначають наявність області з  $a_{xc} > 0,8$  у центрі нижнього кута наведеного трикутником складів – аж до  $x_{\text{CaF}_2} = 0,88$ . Це означає, зокрема, що в розплавах розглянутої системи, близьких до складів промислових флюсів ЕШП, активності хімічної сполуки можуть значно відрізнятись від її концентрацій у мольних частках, оцінюваних за стехіометричними співвідношеннями.

Таблиця 4.9 – Вихідні дані і результати розрахунку активності хімічної сполуки у псевдобінарній системі  $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

y	$x_{\text{CaF}_2}$	$f_{\text{CaF}_2}$	$a_{\text{CaF}_2}$	$x_{xc}$	$f_{xc}$	$a_{xc}$
0,1	0,1	4,20	0,42	0,81	0,96	0,78
	0,2	3,75	0,75	0,72	0,98	0,70
	0,3	3,24	0,97	0,63	1,02	0,64
	0,4	2,72	1,09	0,54	1,11	0,60
	0,5	2,18	1,09	0,45	1,32	0,60
	0,6	1,73	1,04	0,36	1,72	0,62
	0,7	1,41	0,99	0,27	2,49	0,67
	0,8	1,18	0,94	0,18	4,11	0,74
	0,9	1,08	0,97	0,09	7,39	0,66
0,2	0,1	4,30	0,43	0,72	0,70	0,50
	0,2	3,83	0,77	0,64	0,72	0,46
	0,3	3,33	1,00	0,56	0,75	0,42
	0,4	2,78	1,11	0,48	0,82	0,39
	0,5	2,22	1,11	0,40	0,98	0,39
	0,6	1,77	1,06	0,32	1,29	0,41
	0,7	1,43	1,00	0,24	1,88	0,45
	0,8	1,19	0,96	0,16	3,14	0,50
	0,9	1,06	0,95	0,08	6,97	0,56
0,3	0,1	4,00	0,40	0,63	0,64	0,41
	0,2	3,73	0,75	0,56	0,67	0,38
	0,3	3,29	0,99	0,49	0,72	0,35
	0,4	2,73	1,11	0,42	1,06	0,45
	0,5	2,24	1,12	0,35	1,27	0,45
	0,6	1,78	1,07	0,28	1,68	0,47
	0,7	1,44	1,00	0,21	2,50	0,52
	0,8	1,20	0,96	0,14	4,28	0,60
	0,9	1,05	0,95	0,07	9,18	0,64
0,5	0,1	3,00	0,30	0,45	0,32	0,14
	0,2	3,05	0,61	0,40	0,36	0,14
	0,3	2,95	0,89	0,45	0,40	0,14
	0,4	2,63	1,05	0,30	0,46	0,14

	0,5	2,22	1,11	0,25	0,55	0,14
	0,6	1,78	1,07	0,20	0,76	0,15
	0,7	1,49	0,99	0,15	1,21	0,18
	0,8	1,30	0,96	0,10	2,04	0,20
	0,9	1,05	0,95	0,05	4,20	0,21
0,7	0,1	1,82	0,18	0,27	0,18	0,05
	0,2	2,13	0,43	0,24	0,22	0,05
	0,3	2,37	0,71	0,21	0,27	0,06
	0,4	2,25	0,90	0,18	0,35	0,06
	0,5	1,98	0,99	0,15	0,50	0,08
	0,6	1,67	1,00	0,12	0,81	0,10
	0,7	1,40	0,98	0,09	1,27	0,11
	0,8	1,20	0,97	0,06	1,96	0,12
	0,9	1,06	0,95	0,03	3,75	0,11

Таблиця 4.10 – Вихідні дані і результати розрахунку активності хімічної сполуки у псевдобінарній системі  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$

y	$x_{\text{CaF}_2}$	$f_{\text{CaF}_2}$	$a_{\text{CaF}_2}$	$x_{\text{xc}}$	$f_{\text{xc}}$	$a_{\text{xc}}$
0,1	0,1	3,41	0,34	0,81	0,66	0,54
	0,2	3,30	0,66	0,72	0,68	0,49
	0,3	2,87	0,86	0,63	0,73	0,46
	0,4	2,38	0,95	0,54	0,83	0,45
	0,5	1,95	0,98	0,45	1,00	0,45
	0,6	1,60	0,96	0,36	1,32	0,47
	0,7	1,34	0,94	0,27	1,91	0,52
	0,8	1,15	0,92	0,18	3,13	0,56
	0,9	1,05	0,95	0,09	5,65	0,51
0,2	0,1	3,00	0,30	0,72	0,41	0,30
	0,2	2,86	0,58	0,64	0,44	0,28
	0,3	2,55	0,77	0,56	0,48	0,27
	0,4	2,13	0,85	0,48	0,56	0,27
	0,5	1,80	0,90	0,40	0,69	0,27
	0,6	1,54	0,92	0,32	0,90	0,29
	0,7	1,34	0,94	0,24	1,28	0,31
	0,8	1,17	0,94	0,16	2,09	0,33
	0,9	1,05	0,95	0,08	4,49	0,36
0,3	0,1	2,40	0,24	0,63	0,23	0,15
	0,2	2,45	0,49	0,56	0,25	0,14
	0,3	2,23	0,67	0,49	0,29	0,14
	0,4	1,91	0,76	0,42	0,35	0,15
	0,5	1,62	0,81	0,35	0,45	0,16
	0,6	1,40	0,84	0,28	0,61	0,17

	0,7	1,22	0,85	0,21	0,89	0,19
	0,8	1,11	0,88	0,14	1,37	0,19
	0,9	1,04	0,93	0,07	2,39	0,17
0,5	0,1	1,50	0,15	0,45	0,07	0,03
	0,2	1,53	0,31	0,40	0,08	0,03
	0,3	1,45	0,44	0,35	0,10	0,04
	0,4	1,41	0,57	0,30	0,14	0,04
	0,5	1,34	0,67	0,25	0,18	0,05
	0,6	1,23	0,74	0,20	0,26	0,05
	0,7	1,14	0,80	0,15	0,39	0,06
	0,8	1,06	0,85	0,10	0,61	0,06
	0,9	1,01	0,92	0,05	1,09	0,05
0,7	0,1	0,70	0,07	0,27	0,01	0,003
	0,2	0,83	0,17	0,24	0,02	0,006
	0,3	0,91	0,27	0,21	0,03	0,006
	0,4	0,95	0,38	0,18	0,04	0,007
	0,5	1,00	0,50	0,15	0,06	0,009
	0,6	1,02	0,61	0,12	0,09	0,011
	0,7	1,02	0,72	0,09	0,13	0,012
	0,8	1,02	0,82	0,06	0,19	0,011

Загальна кореляція області з найбільшими значеннями  $a_{xc}$  і сполук потрібних розплавів, за яких значення активності оксидів  $a_{CaO}$  і  $a_{Al_2O_3}$  є значно меншими, ніж цього слід було б очікувати за значеннями їх часткових мольних концентрацій, дає змогу вважати одержані результати, що укладаються у фізичну картину явища, цілком задовільними. Це означає, що аналогічні розрахунки активності хімічних сполук можна виконати і для інших фторидно-оксидних систем.

Для системи  $CaO - CaF_2 - SiO_2$  використали активності, які визначили і побудували лінії ізоактивності в науковій школі Д.Я. Поволоцького і Б.М. Нікітіна [158 – 171] та одержані нами [174 – 178].

Відповідно, виникла змога для точнішої оцінки складів рівноважної газової фази ( $H_2O + HF$ ) над розплавами та визначення розчинності гідрогену в рідких флюсах в розрахунковий спосіб.

#### 4.4 Розрахунок рівноважного складу газової фази над розплавами флюсів

##### 4.4.1 Система $CaF_2 - CaO$

Рівновага реакції (4.5) описується константою

$$K = \frac{a_{CaO} \cdot P_{HF}^2}{a_{CaF_2} \cdot P_{H_2O}}, \quad (4.34)$$

де  $a_i$  – активності компонентів;

$P_i$  – парціальні тиски.

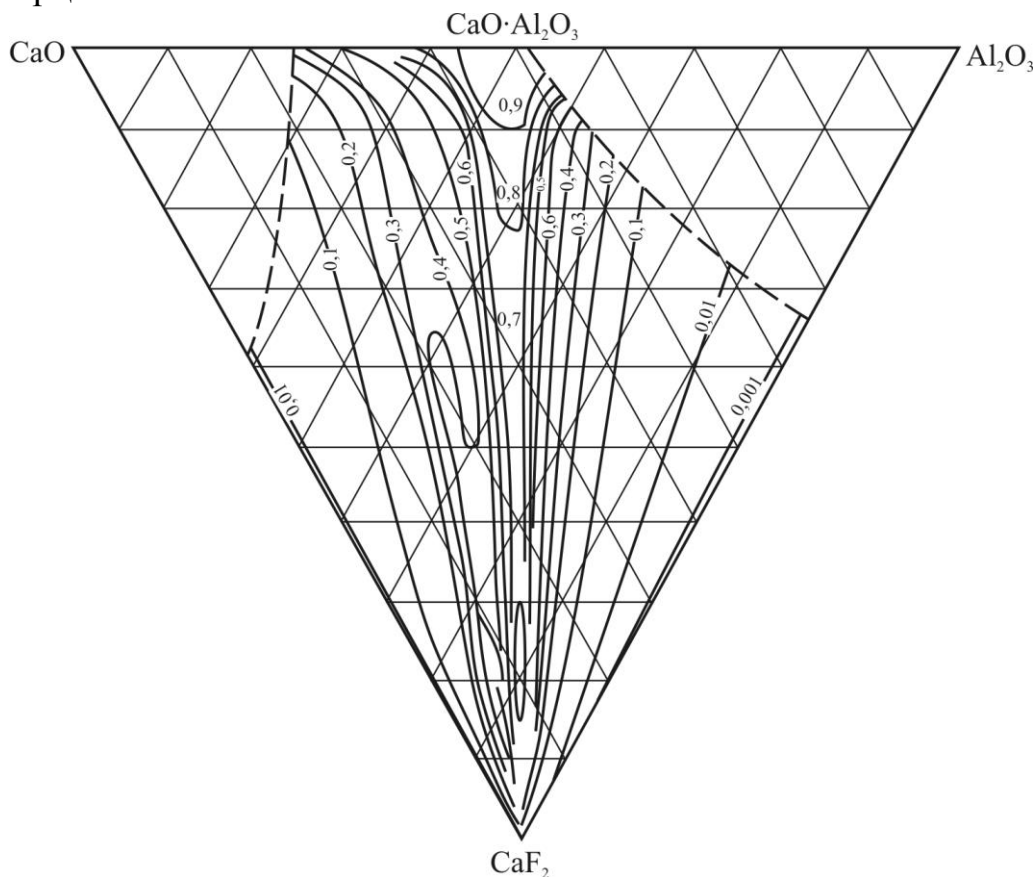


Рис. 4.10 – Лінії ізоактивності хімічної сполуки  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  у системі  $\text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  за температури  $1600^\circ\text{C}$

Оскільки  $P_{\text{HF}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  атм. та приймаючи, що  $P_{\text{HF}} = x$ , останнє рівняння буде таким:

$$K = \frac{a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaF}_2}} \cdot \frac{x^2}{1-x}, \quad (4.35)$$

звідки

$$x^2 + K \cdot \frac{a_{\text{CaF}_2}}{a_{\text{CaO}}} \cdot x - K \cdot \frac{a_{\text{CaF}_2}}{a_{\text{CaO}}} = 0. \quad (4.36)$$

Необхідні значення активностей можна використати з роботи [19] – див. рис. 4.11.

Результати розрахунку рівноважного складу газової фази за  $1873\text{ K}$  наведено в табл. 4.11 та на рис. 4.12. Там же наведено результати розрахунків і для інших температур. Останні проведені з наближенням, відповідно до якого активності компонентів прийняті незалежними від температури. Взаємне розташування кривих на рис. 4.12 свідчить про те, що з ростом температури газова фаза помітно збагачується гідрогену фторидом. Хід кожної із кривих

показує, що в межах перших 5...10 мас. % кальцію оксиду, вміст гідрогену фториду зменшується найрізкіше. Потім, в інтервалі 10...40 мас. % кальцію оксиду,  $P_{HF}$  практично не змінюється. Ілюструючи вплив температури, можна вказати, наприклад, що над розплавом з вмістом 20 мас. % CaO парціальний тиск гідрогену фториду становить 0,15 атм. за 1873 К і 0,74 атм. за 2073 К. Як для цієї системи, так і для всіх наступних, розглянуті результати і отримані на їхній підставі висновки не можуть бути прийнятими в якості строго кількісних. Це пов'язано з тим, що крім всіх використовуваних допущень і наближень, насамперед зі співвідношенням між змінами значень  $\Delta H_T^0$ ,  $\Delta S_T^0$  і  $\lg K$  [18], вплив на значення константи рівноваги визначається абсолютною величиною погрішності в значеннях термодинамічних властивостей і помилка лише на 1 Дж/(град · моль) у значеннях  $\Delta S_T^0$  або  $\frac{\Delta H_T^0}{T}$  змінює значення  $K$  в 1,65 рази.

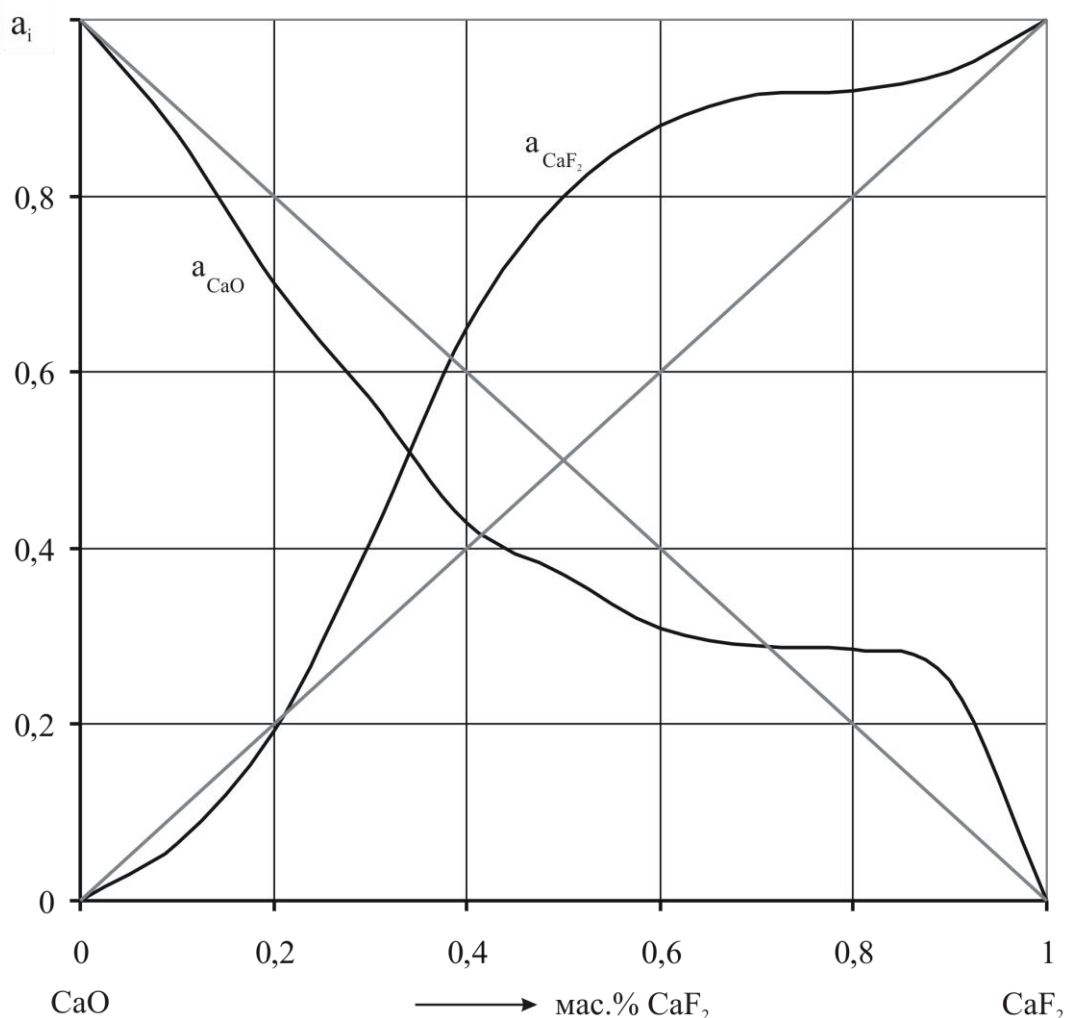
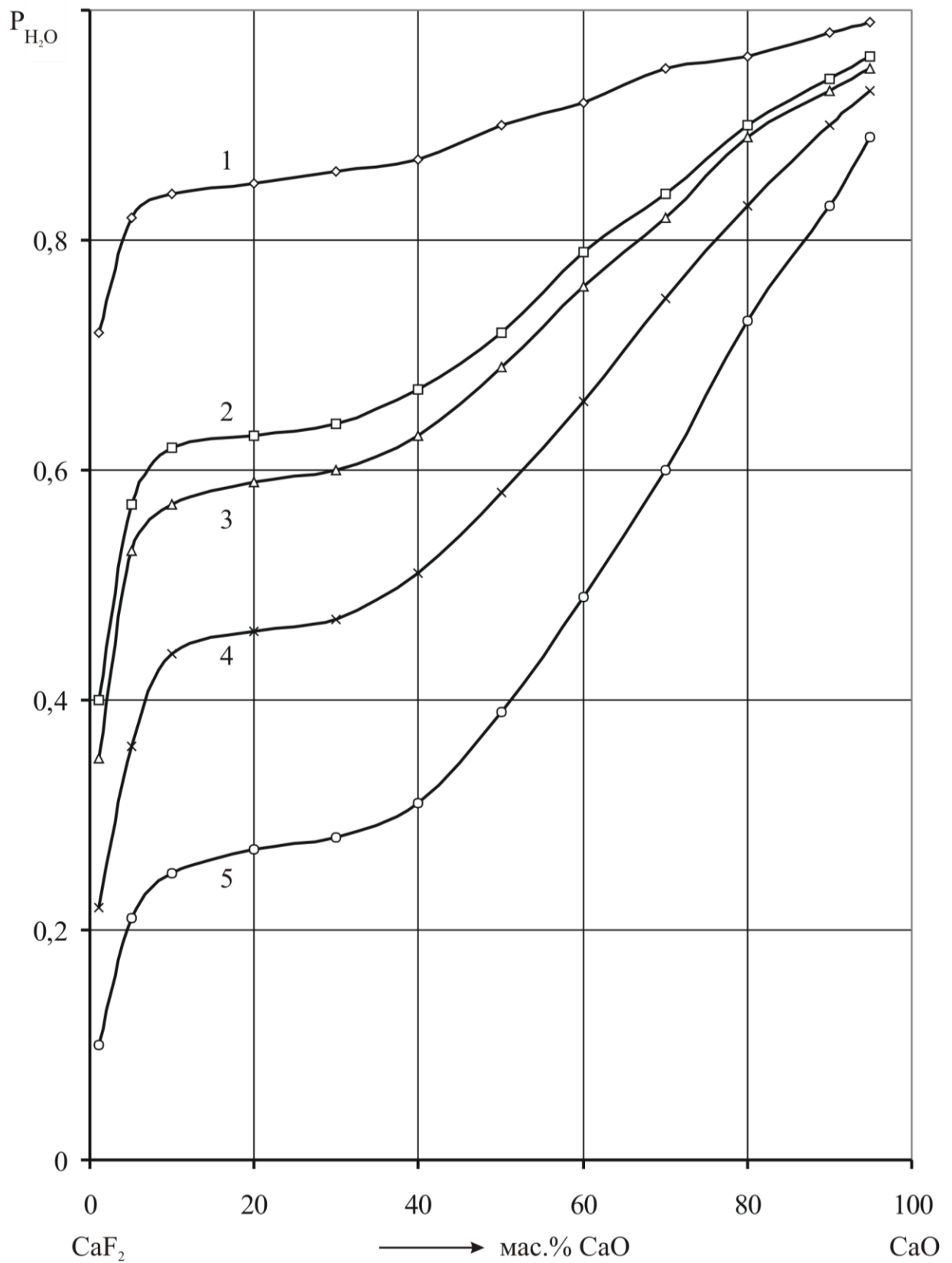


Рис. 4.11 – Активності компонентів у системі CaF<sub>2</sub>–CaO за 1873 К з урахуванням наших даних та інших авторів



1 – 1673; 2 – 1773; 3 – 1873; 4 – 1973; 5 – 2073.

Рис. 4.12 – Склад рівноважної газової фази над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$  за температур, К



Таблиця 4.11 – Дані про зміну рівноважного складу газової фази ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ ) над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$  в міру збільшення концентрації силіцію оксиду

Склад розплаву, мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , атм				
		Температура, К				
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	1673	1773	1873	1973	2073
99	1	0,72	0,40	0,35	0,22	0,10
95	5	0,82	0,57	0,53	0,36	0,21
90	10	0,85	0,62	0,57	0,44	0,25
80	20	0,85	0,63	0,59	0,46	0,27
70	30	0,86	0,64	0,60	0,47	0,27
60	40	0,87	0,67	0,63	0,51	0,31
50	50	0,90	0,72	0,69	0,58	0,39
40	60	0,92	0,79	0,76	0,66	0,49
30	70	0,95	0,84	0,82	0,75	0,60
20	80	0,96	0,90	0,98	0,83	0,73
10	90	0,98	0,94	0,93	0,90	0,83
5	95	0,99	0,96	0,95	0,93	0,89

#### 4.4.2 Система $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Рівновага реакції (4.27) описується такою константою:

$$K = \frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}}{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.37)$$

Оскільки  $P_{\text{HF}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ , то

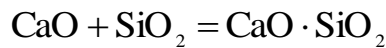
$$x^2 + K \cdot \frac{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}} \cdot x - K \cdot \frac{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}} = 0 \quad (4.38)$$

Для одержання даних про активності компонентів у розглянутій системі можна використовувати розрахункові рівняннями з роботи [179, 180]. Наприклад, для кальцію фториду таке рівняння записується як:

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{CaF}_2} = & \lg x_{\text{CaF}_2} + 9,2x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{SiO}_2}^2 - 18,4x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{SiO}_2}^2 - 0,54(x_{\text{CaO}}^2 + x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{SiO}_2}) + \\ & + 2,62(x_{\text{CaO}}^2 \cdot x_{\text{CaF}_2} + x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{CaF}_2}) + 1,75(x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{SiO}_2} + x_{\text{SiO}_2}^2) - \\ & - 1,56(x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{CaF}_2} + x_{\text{SiO}_2}^2 \cdot x_{\text{CaF}_2}) \end{aligned} \quad (4.39)$$

Однак використовувати аналогічні рівняння для активностей кальцію і силіцію оксидів не має сенсу, оскільки внаслідок утворення хімічної сполуки, концентрації цих оксидів істотно змінюються. Не має змоги оцінити і активність самої сполуки.

У зв'язку з викладеними складнощами довелося припустити, що розплав повинен складатися з компонентів, наявність яких забезпечує найменший ізобарний потенціал системи. Отже, оцінювали мольні частки кальцію  $N_{\text{CaO}}$  і силіцію  $N_{\text{SiO}_2}$  оксидів, що витрачаються на утворення хімічної сполуки, але з урахуванням наявності часткової дисоціації останнього. Необхідність такого розрахунку пов'язана з неприйнятністю значення  $N_{\text{SiO}_2} = 0$  за надлишком основного оксиду. Для реакції (4.14) вихідні й рівноважні концентрації компонентів, виражені у мольних частках ( $N_i$ ), запишуться так:



у вихідному стані:  $N_{\text{CaO}}; N_{\text{SiO}_2};$

у стані рівноваги:  $N'_{\text{CaO}} = N_{\text{CaO}} - N'_{\text{XC}}; N'_{\text{SiO}_2} = N_{\text{SiO}_2} - N'_{\text{XC}}; N'_{\text{XC}}.$

Тоді рівняння для константи рівноваги цієї реакції ошлакування приблизно можна записати так:

$$K_{(4.14)} = \frac{N'_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}}{N'_{\text{CaF}_2} \cdot N'_{\text{SiO}_2}} = \frac{N'_{\text{XC}}}{(N_{\text{CaO}} - N'_{\text{XC}}) \cdot (N_{\text{SiO}_2} - N'_{\text{XC}})}. \quad (4.40)$$

За  $N_{\text{SiO}_2} > N_{\text{CaO}}$  можна прийняти, що  $N'_{\text{XC}} \approx N_{\text{CaO}}$  і переписати рівняння цієї реакції так:

$$K_{(4.14)} = \frac{N_{\text{CaO}}}{(N_{\text{CaO}} - N'_{\text{XC}}) \cdot (N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{CaO}})}. \quad (4.41)$$

Звідси може бути встановлено значення:

$$N'_{\text{XC}} = \frac{N_{\text{CaO}} + K_{(4.14)} \cdot N'_{\text{CaO}} - K_{(4.14)} \cdot N'_{\text{CaO}} \cdot N_{\text{SiO}_2}}{K_{(4.14)} \cdot (N_{\text{CaO}} - N_{\text{SiO}_2})}. \quad (4.42)$$

За  $N_{\text{SiO}_2} < N_{\text{CaO}}$  можна прийняти, що  $N'_{\text{XC}} \approx N_{\text{SiO}_2}$  і переписати рівняння (4.41) так:

$$K_{(4.14)} = \frac{N_{\text{SiO}_2}}{(N_{\text{CaO}} - N'_{\text{xc}}) \cdot (N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{CaO}})}. \quad (4.43)$$

Звідси випливає значення:

$$N'_{\text{xc}} = \frac{N_{\text{SiO}_2} + K_{(4.14)} \cdot N_{\text{SiO}_2}^2 - K_{(4.14)} N_{\text{CaO}} \cdot N_{\text{SiO}_2}}{K_{(4.14)} \cdot (N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{CaO}})}. \quad (4.44)$$

В обох випадках рівноважні мольні частки компонентів перераховували на  $\sum N'' = 1$ .

Як приклад розглянемо оцінку рівноважних концентрацій компонентів у розплаві вихідної сполуки 60 мас. %  $\text{CaF}_2$ , 25 мас. %  $\text{CaO}$  і 15 мас. %  $\text{SiO}_2$  в табл. 4.12.

Таблиця 4.12 – Рівноважні концентрації за рівнянням (4.44)

в вихідному стані	у стані рівноваги	перераховані на $\sum N'' = 1$ за рівнянням (4.44)
$N_{\text{CaF}_2} = 0,525$	$N'_{\text{CaF}_2} = 0,525$	$N''_{\text{CaF}_2} = 0,632$
$N_{\text{CaO}} = 0,305$	$N'_{\text{CaO}} = 0,136$	$N''_{\text{CaO}} = 0,164$
$N_{\text{SiO}_2} = 0,170$	$N'_{\text{SiO}_2} = 0,001$	$N''_{\text{SiO}_2} = 0,001$
$N_{\text{xc}} = 0$	$N'_{\text{xc}} = 0,169$	$N''_{\text{xc}} = 0,203$

Такі відкоректовані значення рівноважних концентрацій компонентів у першому наближенні можна прийняти рівними їх активностям, тобто  $a_{\text{CaO}} = N''_{\text{CaO}}$  і  $a_{\text{SiO}_2} = N''_{\text{SiO}_2}$ . Стосовно до  $a_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}$ , то, через відсутність літературних даних про активності хімічних сполук і неможливості хоча б приблизного їхнього прогнозування, їх приймали рівними одиниці. Останнє допущення повинне приводити до деякого заниження результатів з  $P_{\text{HF}}$ , оскільки відповідно до рівняння (4.37) за  $a_{\text{xc}} < 1$  величина співвідношення  $\frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  повинна зростати.

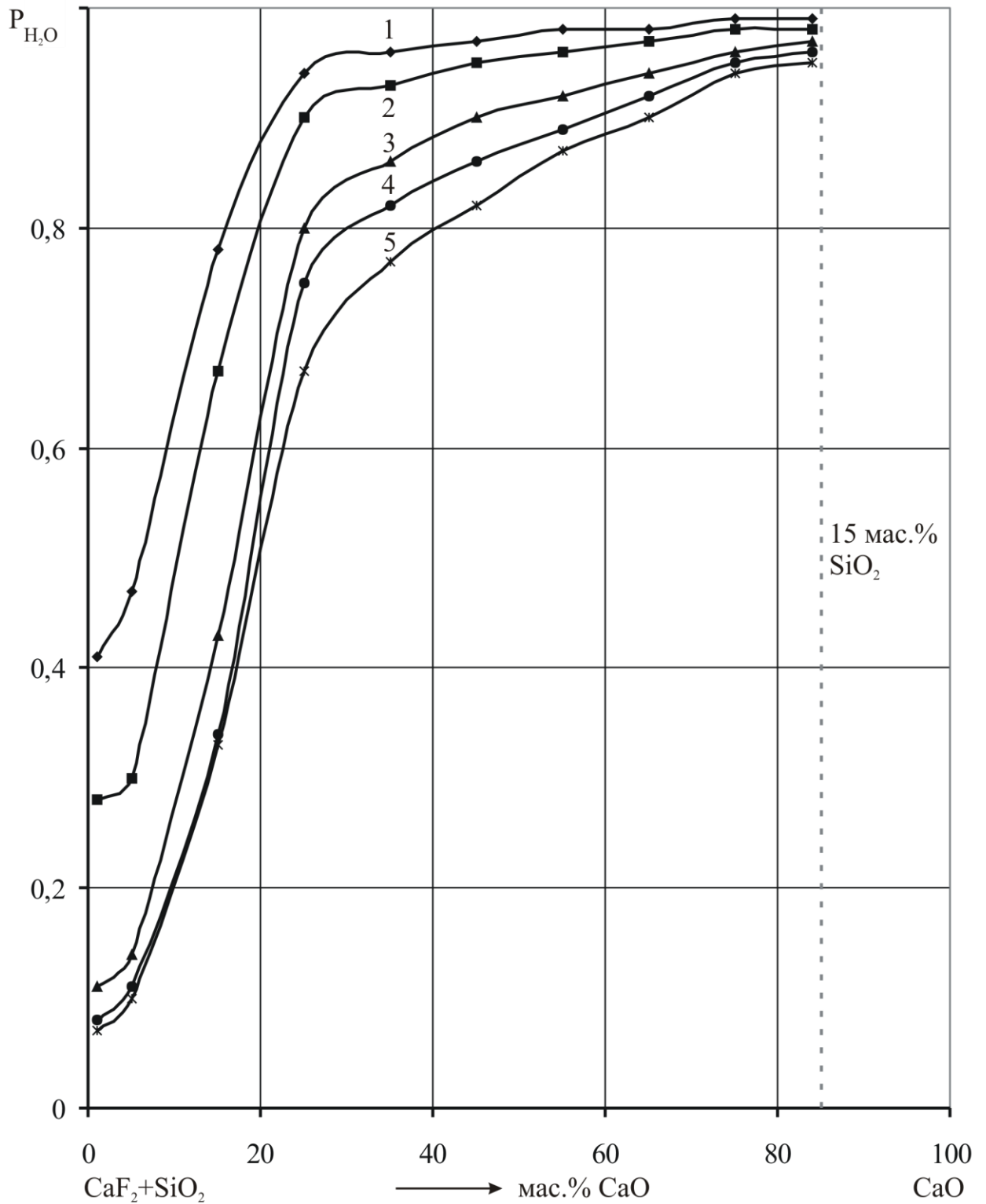
За допомогою рівняння (4.38) було оцінено зміну рівноважного складу газової фази у разі заміни кальцію фториду на його оксид над п'ятьма серіями розплавів, з сталим вмістом у них силіцію оксиду – 15, 20, 25, 30 і 35 мас. %. Результати розрахунків наведено в табл. 4.13...4.17 і на рис. 4.13...4.18. Аналіз даних показує, що в кожній серії розплавів підвищення температури приводить до збагачення газової фази водню фторидом. Найрізкіше зниження  $P_{\text{HF}}$  за різних вмістів силіцію оксиду відбувається в різних концентраційних межах

зміни вмісту кальцію оксиду. Це наочно ілюструє взаємне розташування кривих на рис. 4.18, стосовно до температури 1873 К. Наведені графіки дають змогу оцінити, за обраного вмісту силіцію оксиду, найдоцільніше співвідношення між концентраціями кальцію фториду та кальцію оксиду, що забезпечувало б мінімальний вміст гідрогену фториду в рівноважній газовій фазі.

Слід зазначити, що в проведених оціночних розрахунках ми не враховували фазовий стан розплавів. Якщо проаналізувати діаграму стану потрійної системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  [179, 180], то можна переконатися, що навіть за температури 1873 К для деяких сполук можлива гетерогенність або за рахунок наявності твердих фаз ( $\text{CaO}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), або внаслідок розшаровування розплаву та рідкої фази. Такий складний фазовий стан системи може сильно впливати на активність кальцію фториду.

Таблиця 4.13 – Дані про зміну рівноважного складу газової фази ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ ) над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  в міру збільшення концентрації  $\text{CaO}$ , за сталого вмісту  $\text{SiO}_2$ , що становить 15 мас. %

Склад розплаву мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , атм				
		Температура, К				
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	1673	1773	1873	1973	2073
84	1	0,41	0,28	0,11	0,08	0,07
80	5	0,47	0,30	0,14	0,11	0,10
70	15	0,78	0,67	0,43	0,34	0,33
60	25	0,94	0,90	0,80	0,75	0,67
50	35	0,96	0,93	0,86	0,82	0,77
40	45	0,97	0,95	0,90	0,86	0,82
30	55	0,98	0,96	0,92	0,89	0,87
20	65	0,98	0,97	0,94	0,92	0,90
10	75	0,99	0,98	0,96	0,95	0,94
1	84	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95



1 – 1673; 2 – 1773; 3 – 1873; 4 – 1973; 5 – 2073.

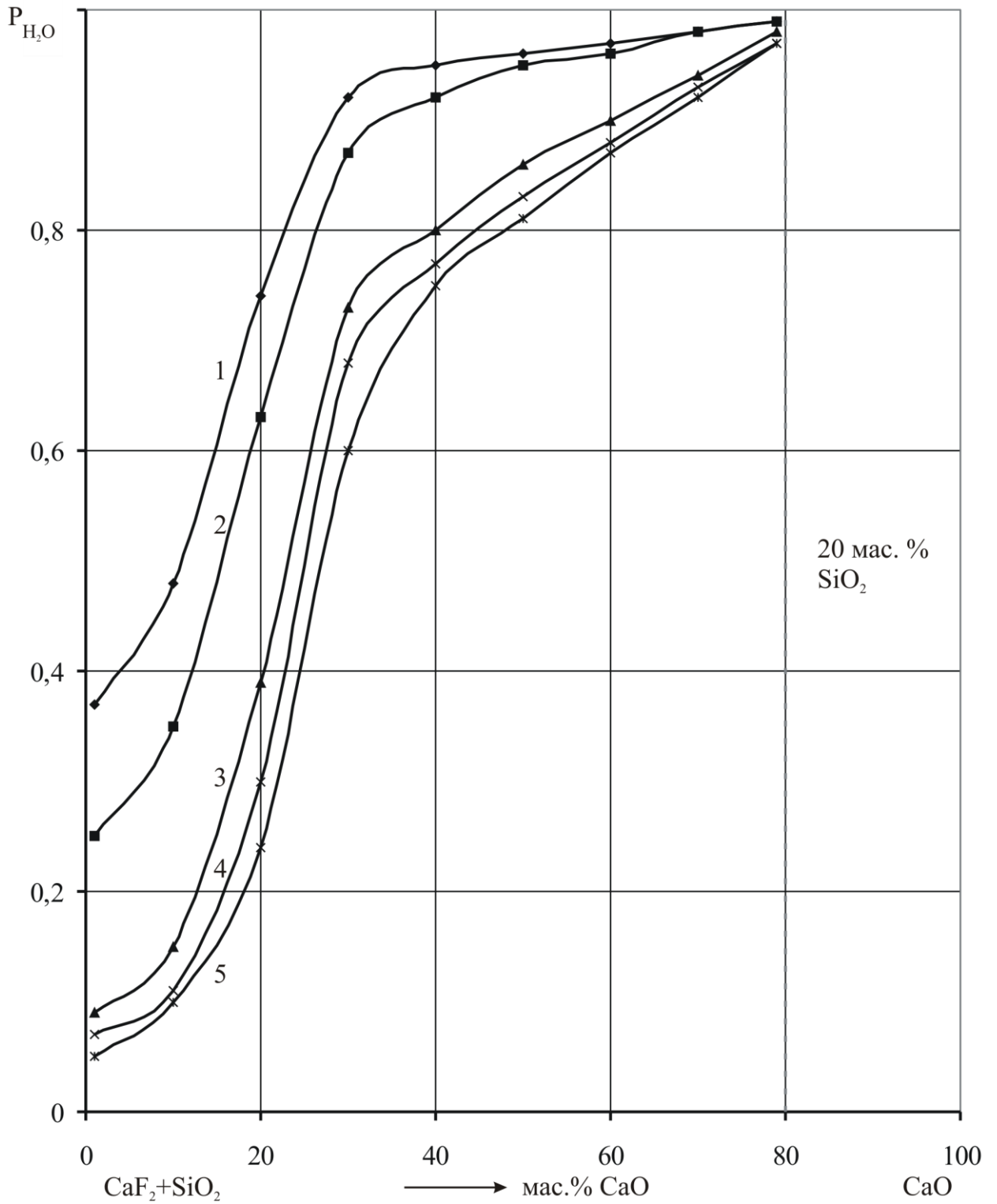
Рис. 4.13 – Склад рівноважної газової фази над розплавами  $CaF_2 - CaO - 15 \text{ мас. \% } SiO_2$  за температур, К

Таблиця 4.14 – Дані про зміну рівноважного складу газової фази ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ ) над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  в міру збільшення концентрації  $\text{CaO}$ , за сталого вмісту  $\text{SiO}_2$ , що становить 20 мас. %

Склад розплаву мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , атм				
		Температура, К				
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	1673	1773	1873	1973	2073
79	1	0,37	0,25	0,09	0,07	0,05
70	10	0,48	0,35	0,15	0,11	0,10
60	20	0,74	0,63	0,39	0,30	0,24
50	30	0,92	0,87	0,73	0,68	0,60
40	40	0,95	0,92	0,80	0,77	0,75
30	50	0,96	0,95	0,86	0,83	0,81
20	60	0,97	0,96	0,90	0,88	0,87
10	70	0,98	0,98	0,94	0,93	0,92
1	79	0,99	0,99	0,98	0,97	0,97

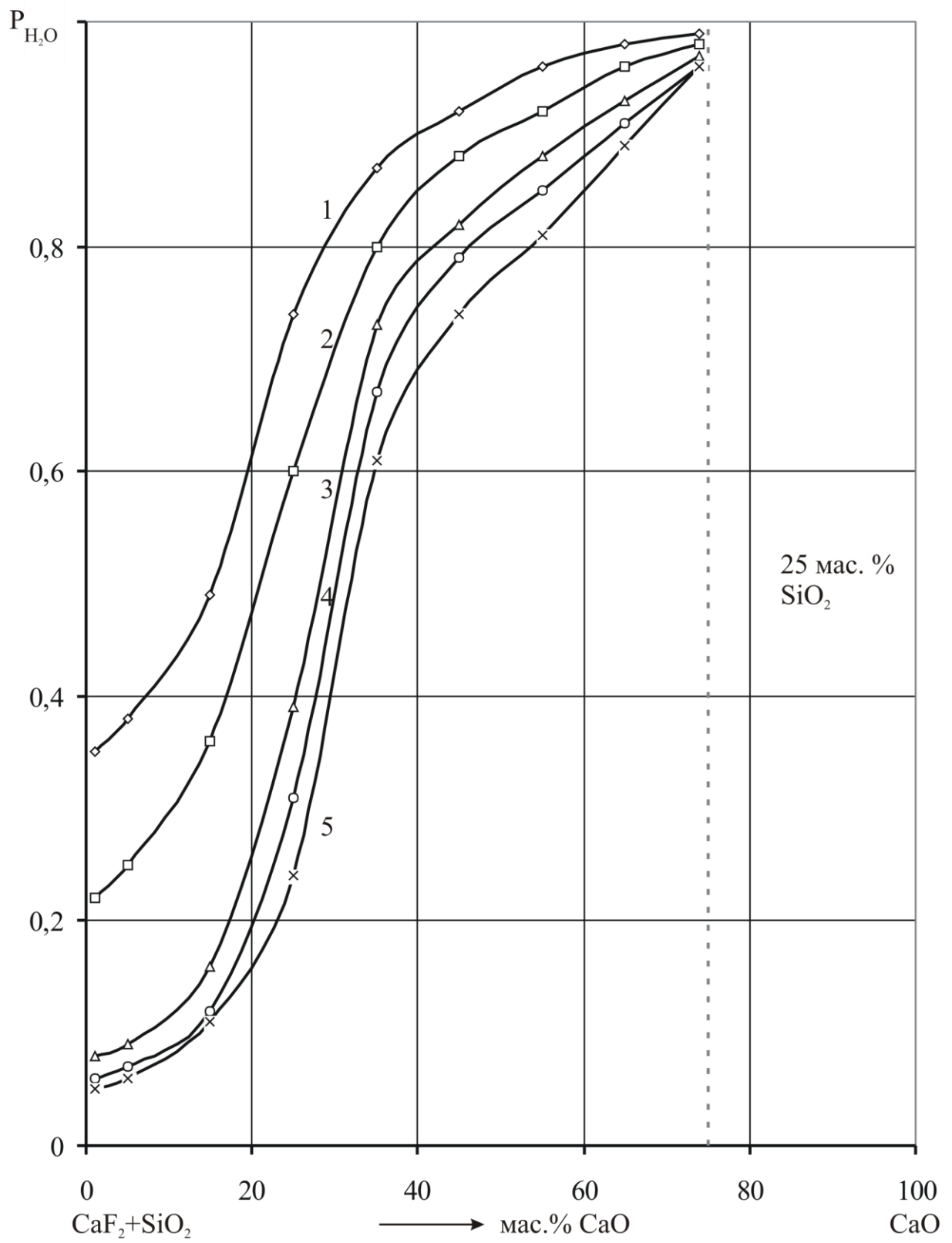
Таблиця 4.15 – Дані про зміну рівноважного складу газової фази ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ ) над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  в міру збільшення концентрації  $\text{CaO}$ , за сталого вмісту  $\text{SiO}_2$ , що становить 25 мас. %

Склад розплаву мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , атм				
		Температура, К				
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	1673	1773	1873	1973	2073
74	1	0,35	0,22	0,08	0,06	0,05
70	5	0,38	0,25	0,09	0,07	0,06
60	15	0,49	0,36	0,16	0,12	0,11
50	25	0,74	0,60	0,39	0,31	0,24
40	35	0,87	0,80	0,73	0,67	0,61
30	45	0,92	0,88	0,88	0,79	0,74
20	55	0,96	0,92	0,88	0,85	0,81
10	65	0,98	0,96	0,93	0,91	0,89
1	74	0,99	0,98	0,97	0,96	0,96



1 – 1673; 2 – 1773; 3 – 1873; 4 – 1973; 5 – 2073.

Рис. 4.14 – Склад рівноважної газової фази над розплавами CaF<sub>2</sub> – CaO – 20 мас. % SiO<sub>2</sub> за температур, К



1 – 1673; 2 – 1773; 3 – 1873; 4 – 1973; 5 – 2073.

Рис. 4.15 – Склад рівноважної газової фази над розплавами  $CaF_2 - CaO - 25$  мас. %  $SiO_2$  за температур, К

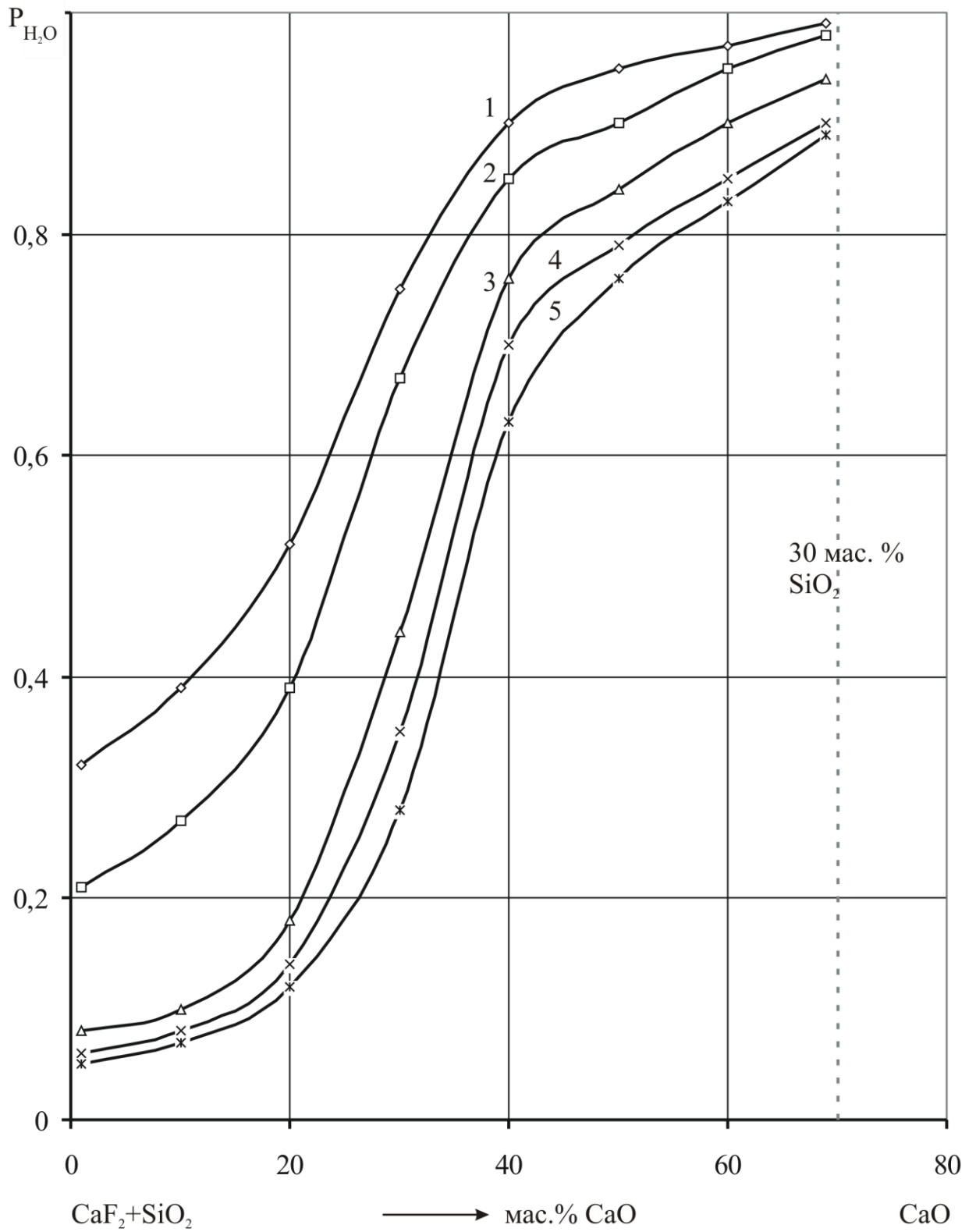


Таблиця 4.16 – Дані про зміну рівноважного складу газової фази ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ ) над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  в міру збільшення концентрації  $\text{CaO}$ , за сталого вмісту  $\text{SiO}_2$ , що становить 30 мас. %

Склад розплаву мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , атм				
		Температура, К				
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	1673	1773	1873	1973	2073
69	1	0,32	0,25	0,08	0,06	0,05
60	10	0,39	0,35	0,10	0,08	0,07
50	20	0,52	0,63	0,18	0,14	0,12
40	30	0,75	0,87	0,44	0,35	0,28
30	40	0,90	0,92	0,76	0,70	0,63
20	50	0,95	0,95	0,84	0,79	0,76
10	60	0,97	0,96	0,90	0,85	0,83
1	69	0,99	0,99	0,94	0,90	0,89
69	1	0,32	0,25	0,08	0,06	0,05

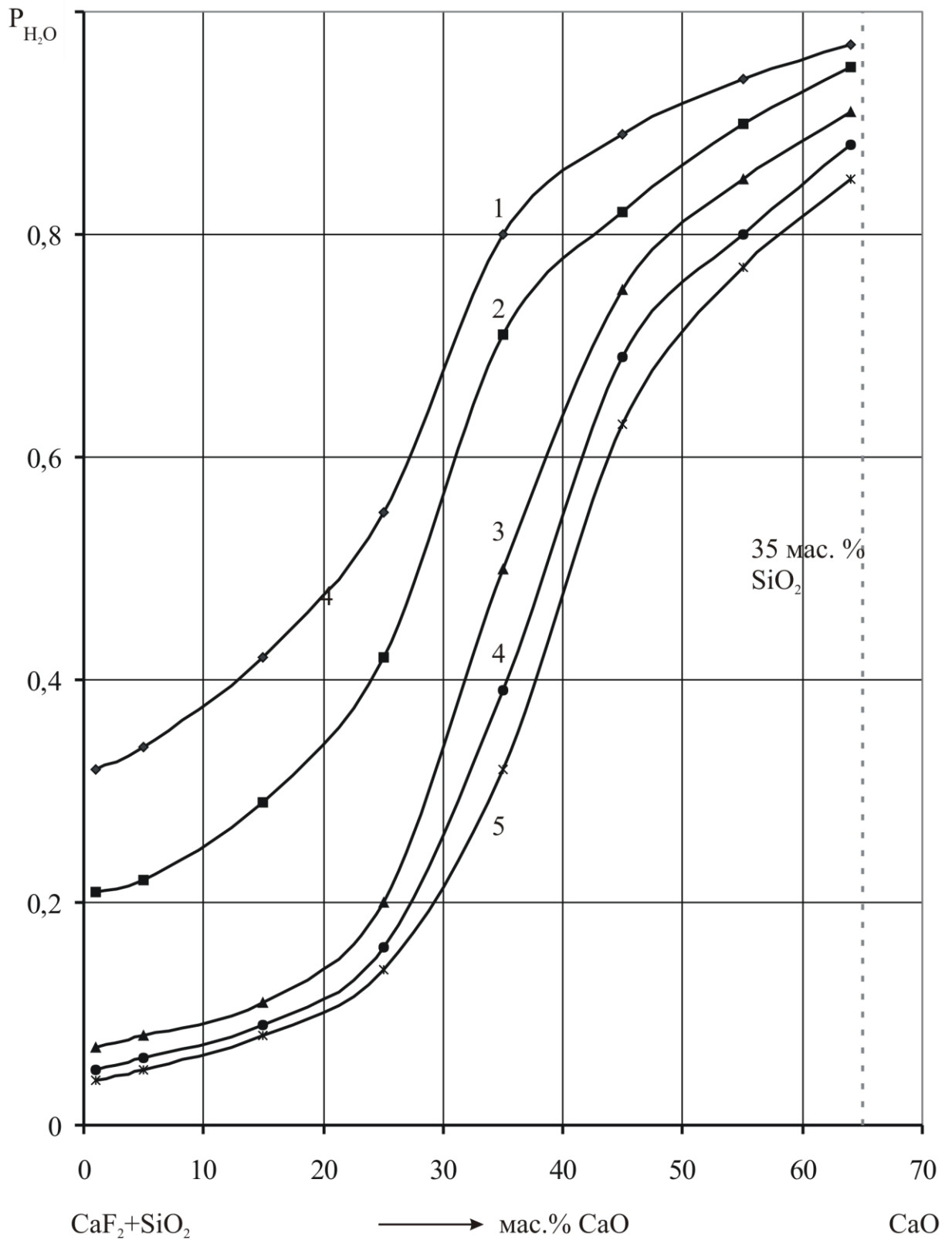
Таблиця 4.17 – Дані про зміну рівноважного складу газової фази ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ ) над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  в міру збільшення концентрації  $\text{CaO}$ , за сталого вмісту  $\text{SiO}_2$ , що становить 35 мас. %

Склад розплаву мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , атм				
		Температура, К				
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	1673	1773	1873	1973	2073
64	1	0,32	0,21	0,07	0,05	0,04
60	5	0,34	0,22	0,08	0,06	0,05
50	15	0,42	0,29	0,11	0,09	0,08
40	25	0,55	0,42	0,20	0,16	0,14
30	35	0,80	0,71	0,50	0,39	0,32
20	45	0,89	0,82	0,75	0,69	0,63
10	55	0,94	0,90	0,85	0,80	0,77
1	64	0,97	0,95	0,91	0,88	0,85
64	1	0,32	0,21	0,07	0,05	0,04



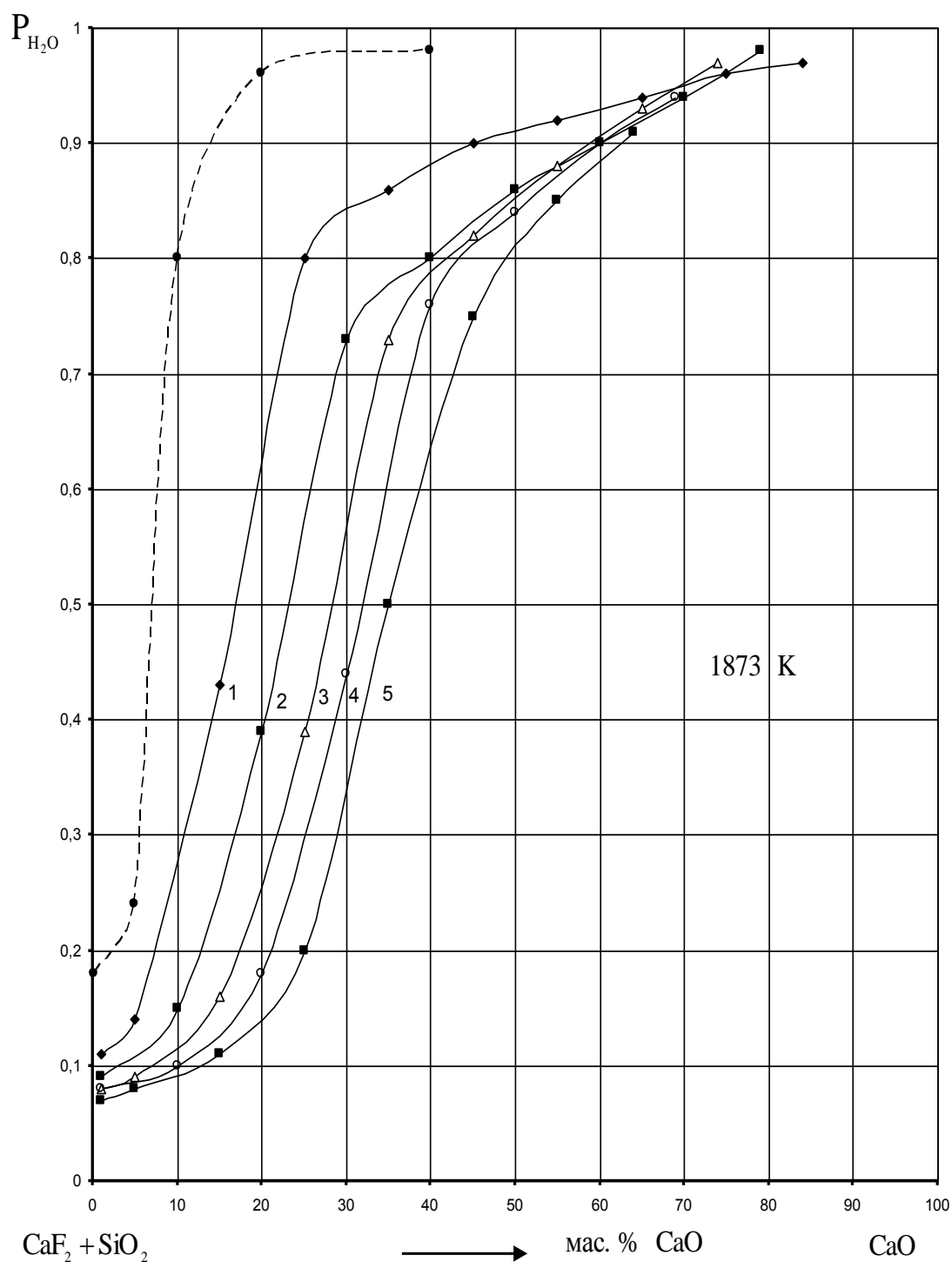
1 – 1673; 2 – 1773; 3 – 1873; 4 – 1973; 5 – 2073.

Рис. 4.16 – Склад рівноважної газової фази над розплавами  $CaF_2 - CaO - 30 \text{ мас. \% } SiO_2$  за температур, К



1 – 1673; 2 – 1773; 3 – 1873; 4 – 1973; 5 – 2073.

Рис. 4.17 – Склад рівноважної газової фази над розплавами  $CaF_2 - CaO - 35$  мас. %  $SiO_2$  за температур, К



1 – 15 мас. % SiO<sub>2</sub>; 2 – 20 мас. % SiO<sub>2</sub>; 3 – 25 мас. % SiO<sub>2</sub>; 4 – 30 мас. % SiO<sub>2</sub>; 5 – 35 мас. % SiO<sub>2</sub>.

Рис. 4.18 – Склад рівноважної газової фази за 1873 К над розплавами системи CaF<sub>2</sub> – CaO – SiO<sub>2</sub>\*

\* Точки та пунктирна лінія відносяться до системи CaF<sub>2</sub> – CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>, в якій міститься 12 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 24 мас. % SiO<sub>2</sub> та перемінна кількість CaF<sub>2</sub> та CaO

#### 4.4.3 Система $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Рівновагу реакції (4.28) можна описати такою константою:

$$K = \frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.45)$$

Як і в попередніх системах, приймаючи  $P_{\text{HF}} = x$  й з огляду на те, що  $P_{\text{HF}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  атм, можна записати:

$$x^2 + K \cdot \frac{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} \cdot x - K \cdot \frac{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} = 0 \quad (4.46)$$

З використанням прийомів і допущень, розглянутих у попередній системі, була оцінена зміна рівноважного складу газової фази, замінюючи кальцію фториду на його оксид, над двома серіями розплавів, із сталим вмістом у них алюмінію оксиду – 20, 25, 30, 35 і 40 мас. %. Результати розрахунків наведено в табл. 4.18...4.22 і на рис. 4.19...4.24. Як і в попередній системі, збільшення концентрації оксиду, що шлакує, і підвищення температури приводить до зростання  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Відмінною рисою є значно менші парціальні тиски гідрогену фториду над сполуками з малими концентраціями кальцію оксиду. Зміна вмісту алюмінію оксиду в розплаві менше впливає на склад газової фази, ніж зміна вмісту силіцію оксиду. Загалом, у разі використання як шлакуючого оксиду  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , реакція гідролізу відбувається меншою мірою.

Таблиця 4.18 – Дані про зміну рівноважного складу газової фази ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ ) над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в міру збільшення концентрації  $\text{CaO}$ , за сталого вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що становить 20 мас. %

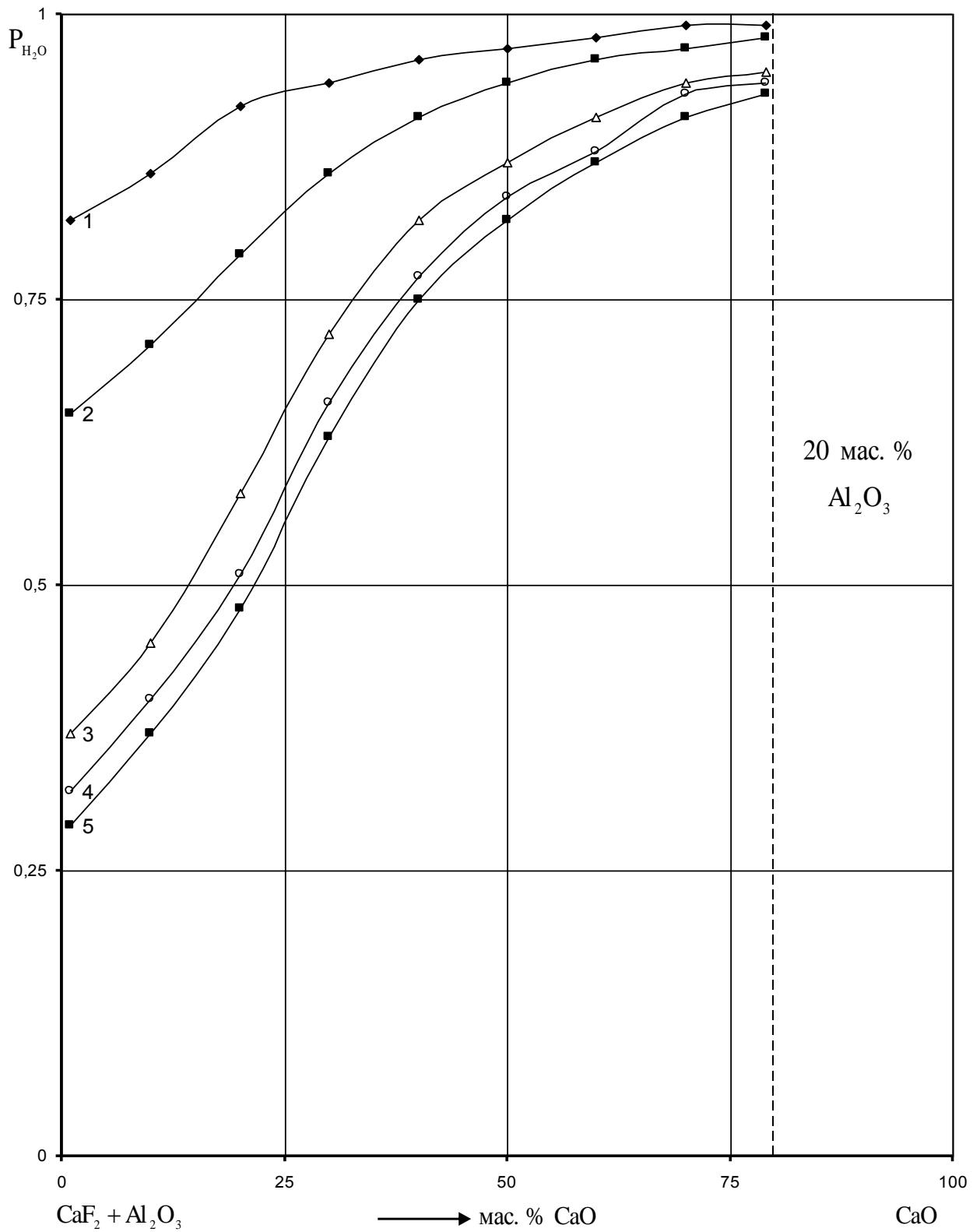
Склад розплаву мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , атм				
		Температура, К				
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	1673	1773	1873	1973	2073
79	1	0,82	0,65	0,37	0,32	0,29
70	10	0,86	0,71	0,45	0,40	0,37
60	20	0,92	0,79	0,58	0,51	0,48
50	30	0,94	0,86	0,72	0,66	0,63
40	40	0,96	0,91	0,82	0,77	0,75
30	50	0,97	0,94	0,87	0,84	0,82
20	60	0,98	0,96	0,91	0,88	0,87
10	70	0,99	0,97	0,94	0,93	0,91
1	79	0,99	0,98	0,95	0,94	0,93

Таблиця 4.19 – Дані про зміну рівноважного складу газової фази ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ ) над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в міру збільшення концентрації  $\text{CaO}$ , за сталого вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що становить 25 мас. %

Склад розплаву мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , атм				
		Температура, К				
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	1673	1773	1873	1973	2073
74	1	0,81	0,64	0,38	0,30	0,27
70	5	0,83	0,66	0,41	0,33	0,29
60	15	0,86	0,72	0,49	0,42	0,38
50	25	0,90	0,79	0,60	0,53	0,50
40	35	0,94	0,86	0,71	0,65	0,62
30	45	0,96	0,91	0,81	0,77	0,75
20	55	0,97	0,94	0,88	0,85	0,84
10	65	0,98	0,97	0,93	0,92	0,91
1	74	0,99	0,98	0,98	0,97	0,96

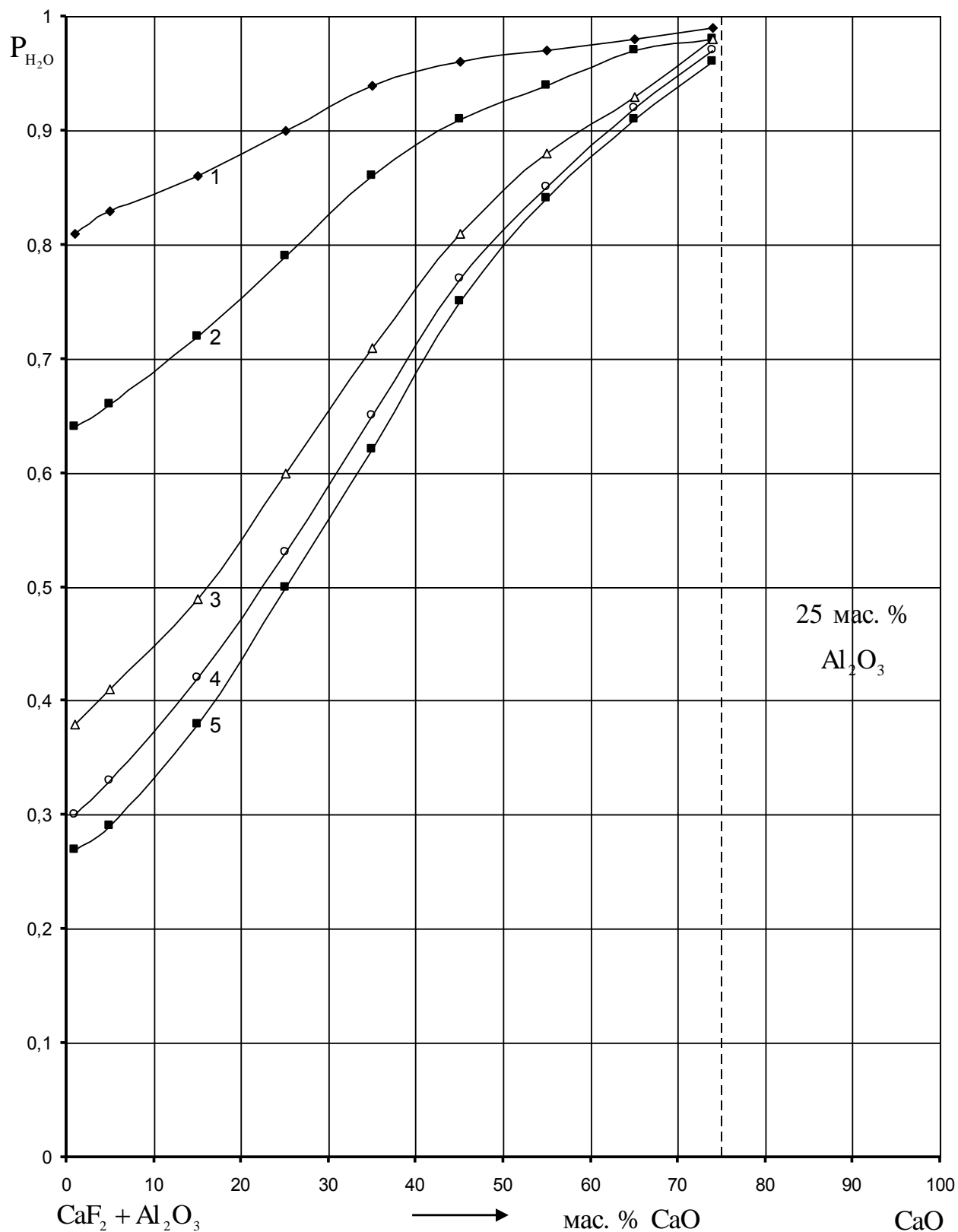
Таблиця 4.20 – Дані про зміну рівноважного складу газової фази ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ ) над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в міру збільшення концентрації  $\text{CaO}$ , за сталого вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що становить 30 мас. %

Склад розплаву мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , атм				
		Температура, К				
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	1673	1773	1873	1973	2073
69	1	0,80	0,62	0,37	0,29	0,26
60	10	0,883	0,67	0,43	0,34	0,31
50	20	0,86	0,73	0,50	0,43	0,39
40	30	0,90	0,80	0,60	0,53	0,50
30	40	0,93	0,86	0,72	0,66	0,63
20	50	0,96	0,91	0,83	0,79	0,77
10	60	0,97	0,94	0,90	0,88	0,86
1	69	0,99	0,98	0,97	0,96	0,95



1 – 1673; 2 – 1773; 3 – 1873; 4 – 1973; 5 – 2073.

Рис. 4.19 – Склад рівноважної газової фази над розплавами  $CaF_2 - CaO - 20 \text{ мас. \% } Al_2O_3$  за температур, К



1 – 1673; 2 – 1773; 3 – 1873; 4 – 1973; 5 – 2073.

Рис. 4.20 – Склад рівноважної газової фази над розплавами CaF<sub>2</sub> – CaO – 25 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за температур, К

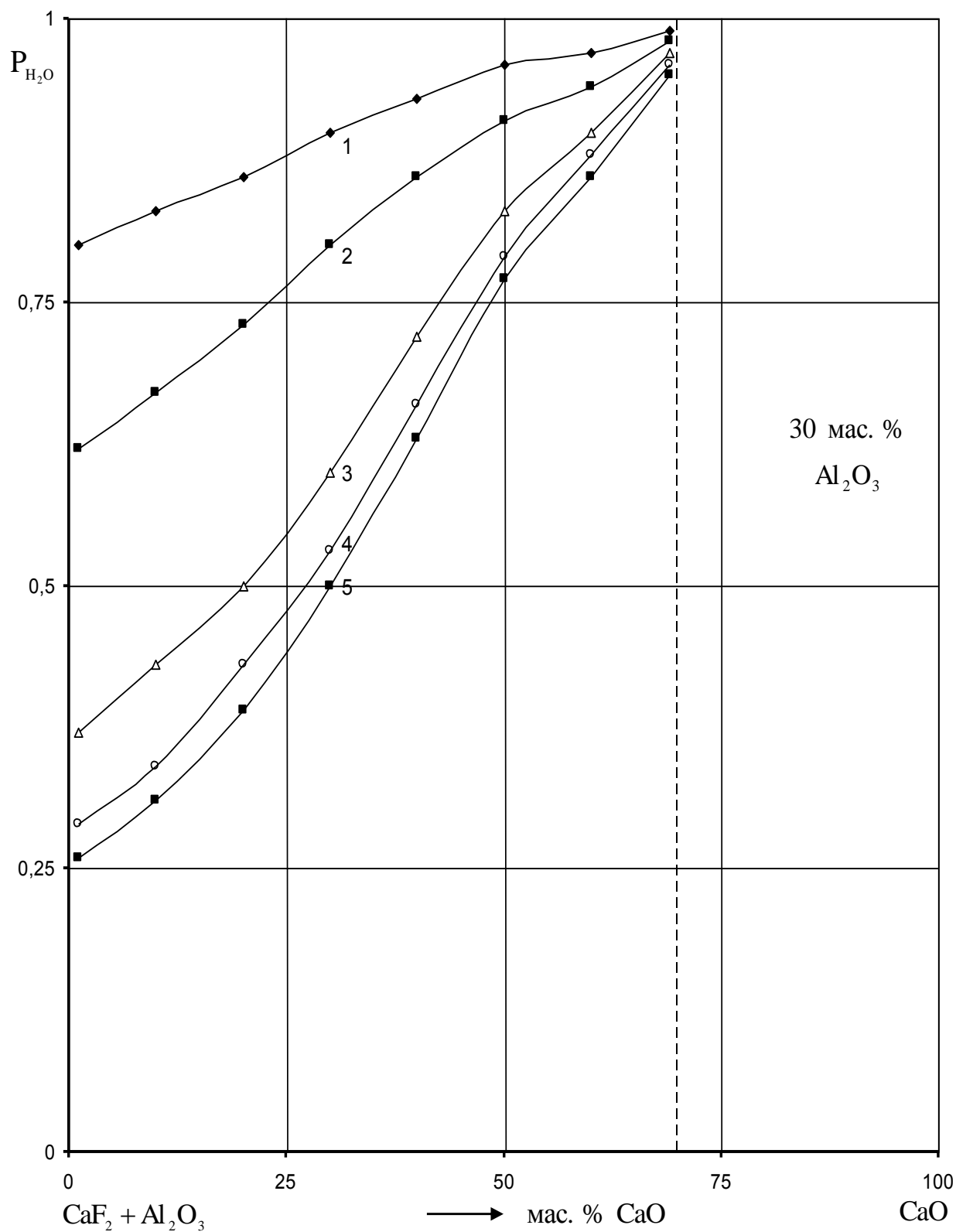


Таблиця 4.21 – Дані про зміну рівноважного складу газової фази ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ ) над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в міру збільшення концентрації  $\text{CaO}$ , за сталого вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що становить 35 мас. %

Склад розплаву мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , атм				
		Температура, К				
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	1673	1773	1873	1973	2073
64	1	0,80	0,62	0,36	0,28	0,25
60	5	0,81	0,63	0,38	0,30	0,27
50	15	0,84	0,68	0,45	0,36	0,33
40	25	0,87	0,74	0,53	0,45	0,42
30	35	0,90	0,80	0,62	0,55	0,52
20	45	0,93	0,86	0,73	0,67	0,64
10	55	0,97	0,93	0,85	0,82	0,80
1	64	0,99	0,98	0,96	0,95	0,94

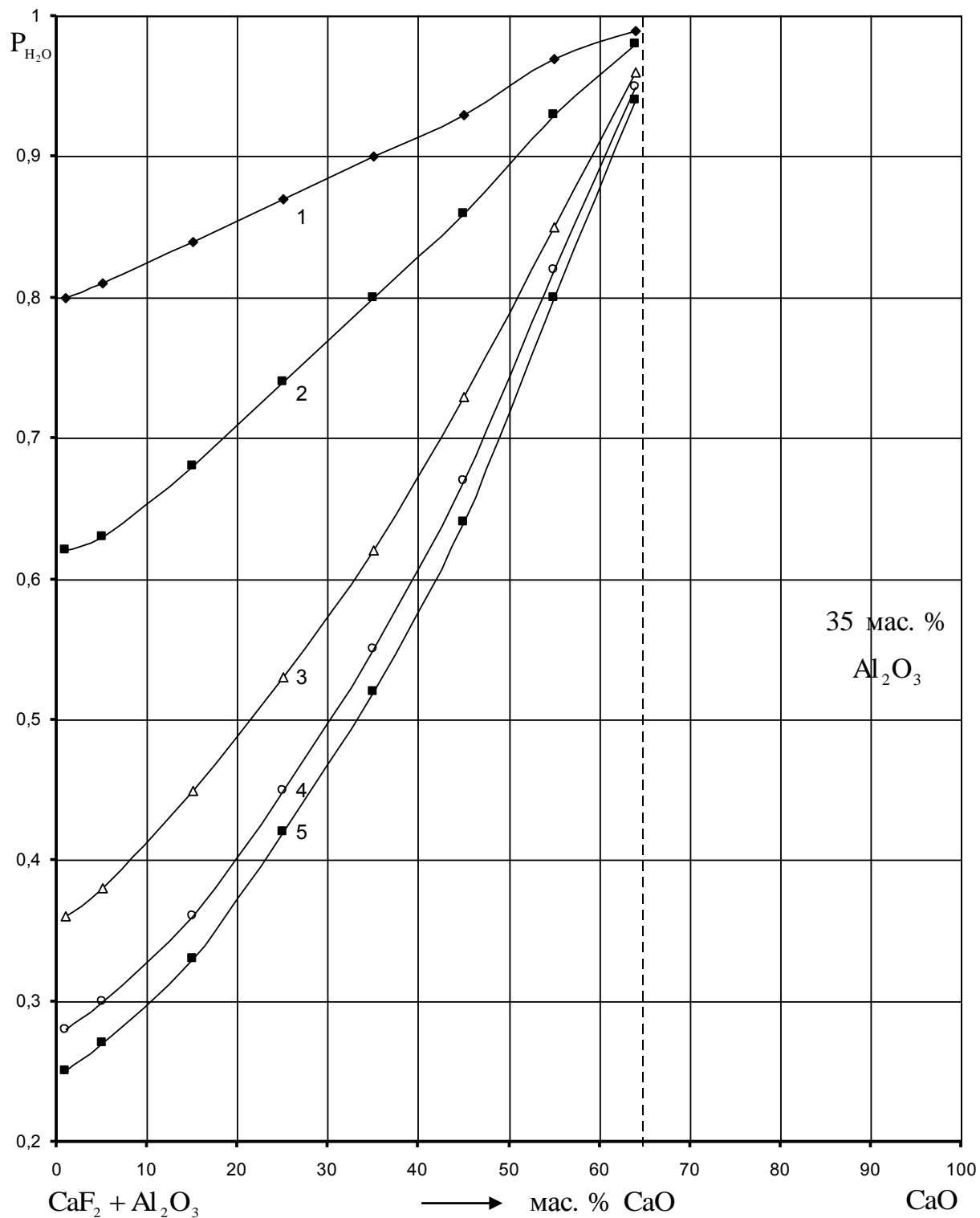
Таблиця 4.22 – Дані про зміну рівноважного складу газової фази ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$ ) над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  в міру збільшення концентрації  $\text{CaO}$ , за сталого вмісту  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , що становить 40 мас. %

Склад розплаву мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , атм				
		Температура, К				
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	1673	1773	1873	1973	2073
59	1	0,80	0,61	0,36	0,28	0,25
50	10	0,82	0,65	0,41	0,32	0,29
40	20	0,85	0,70	0,47	0,39	0,35
30	30	0,88	0,76	0,56	0,48	0,45
20	40	0,91	0,81	0,656	0,58	0,55
10	50	0,95	0,89	0,78	0,73	0,70
1	59	0,99	0,98	0,95	0,93	0,92



1 – 1673; 2 – 1773; 3 – 1873; 4 – 1973; 5 – 2073.

Рис. 4.21 – Склад рівноважної газової фази над розплавами CaF<sub>2</sub> – CaO – 30 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за температур, К



1 – 1673; 2 – 1773; 3 – 1873; 4 – 1973; 5 – 2073.

Рис. 4.22 – Склад рівноважної газової фази над розплавами  $CaF_2 - CaO - 35$  мас. %  $Al_2O_3$  за температур, К

#### 4.4.4 Система $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Рівновагу реакції (4.29) можна описати такою константою:

$$K = \frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}}{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{SiO}_2}^2} \cdot \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.47)$$

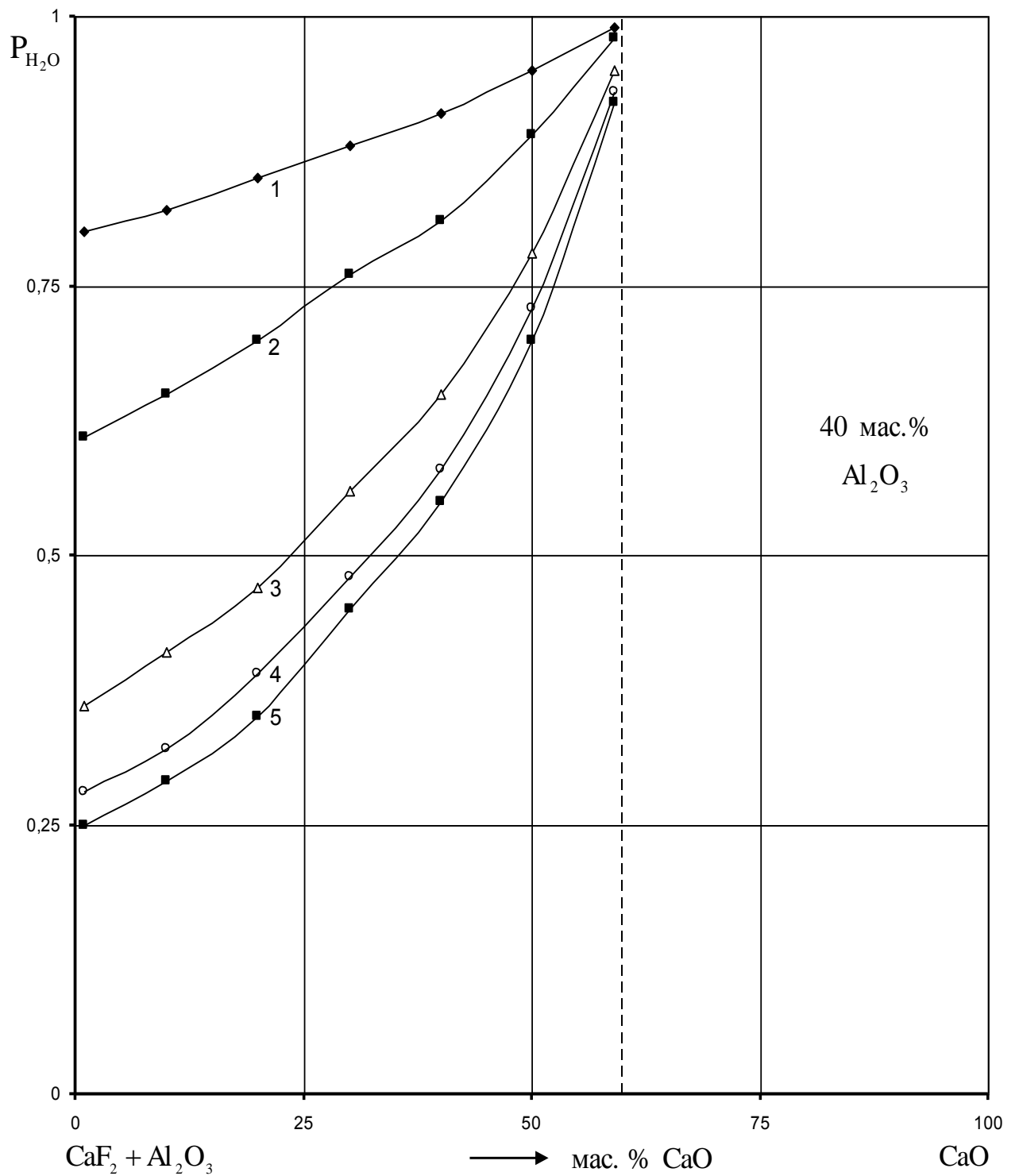
Як зазначалось раніше, вона значно перевищує за величиною константи рівноваги реакцій пірогідролізу в присутності або  $\text{SiO}_2$ , або  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , узятих окремо [181, 182]. Для якісної оцінки рівноважного складу газової фази над розплавами розглянутої системи, було обране співвідношення компонентів  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ . Це найсприятливіше з погляду витрати взаємодіючих оксидів на утворення хімічної сполуки.

Саме в цьому випадку можна було б очікувати найповнішого відбування пірогідролізу й максимально високого парціального тиску HF. Було розглянуто низка сполук із заміною кальцію фториду на його оксид за 1873 К. Схема розрахунку вмісту  $\text{H}_2\text{O}$  в газовій фазі наведено в табл. 4.23, яка є аналогічною попереднім випадкам.

Таблиця 4.23 – Схема розрахунку вмісту  $\text{H}_2\text{O}$  у газовій фазі

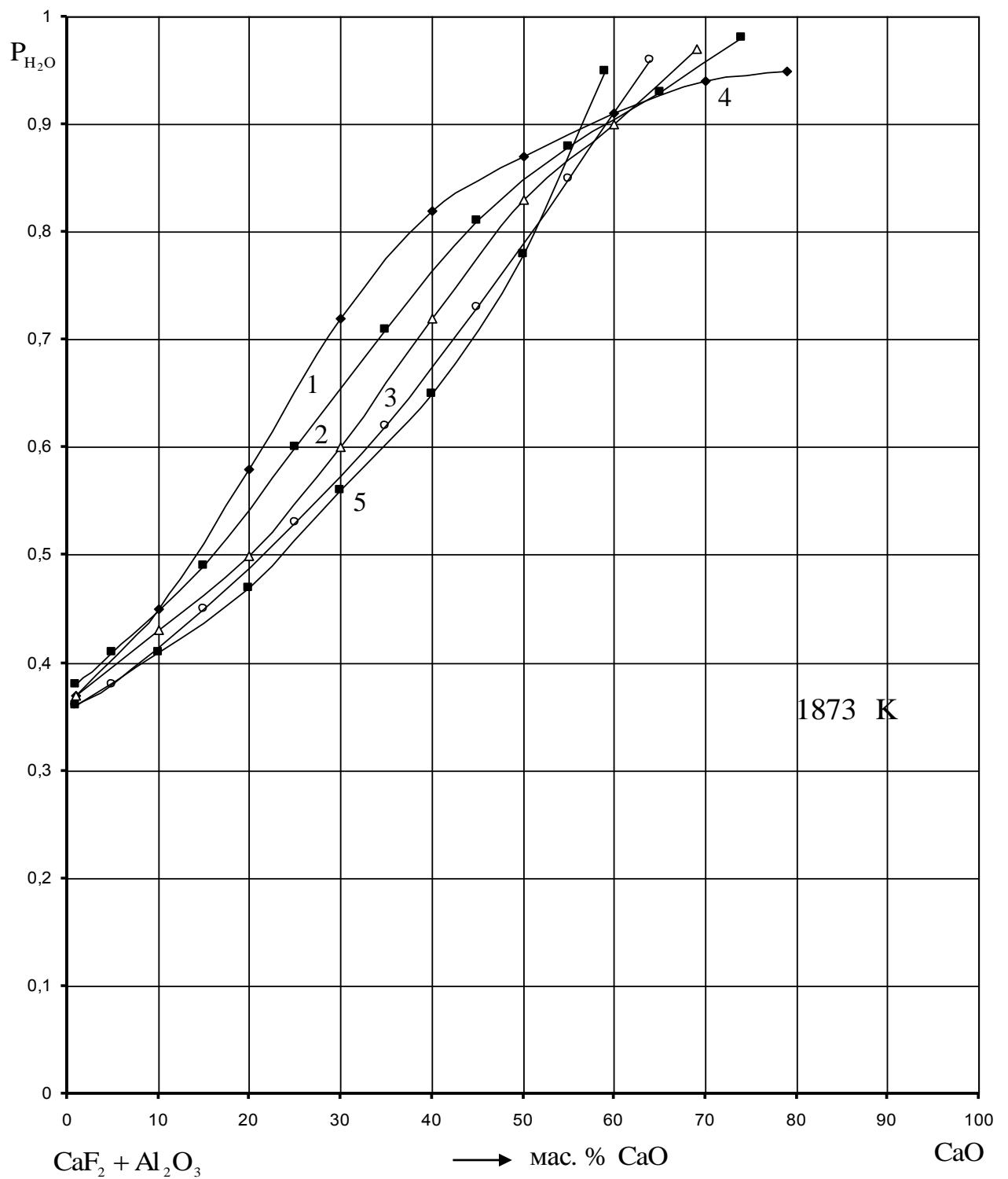
Склад розплаву (мас. %)				$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (атм)
$\text{CaF}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	
63	1	12	24	0,18
59	5	12	24	0,29
54	10	12	24	0,82
44	20	12	24	0,97

Ці результати наведено у вигляді точок і пунктирної кривої на рис. 4.18. Встановлено, що величини  $P_{\text{HF}}$  для розглянутої системи є значно меншими, ніж для попередніх систем. Така невідповідність пов'язана із тим, що вираження для константи рівноваги містить в цьому випадку значно меншу величину ( $N_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{SiO}_2}^2$ ), а не  $N_{\text{SiO}_2}$  або  $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ . Відсутність даних про активності компонентів розплаву в цій системі може вносити особливо значну погрішність у визначення рівноважного складу газу. Можна затверджувати, що реакція пірогідролізу у разі спільного впливу  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  буде відбуватися найменшою мірою. Причому, вже за вмісту 20 мас. %  $\text{CaO}$  парціальний тиск  $\text{H}_2\text{O}$  наближається до 1 атм.



1 – 1673; 2 – 1773; 3 – 1873; 4 – 1973; 5 – 2073.

Рис. 4.23 – Склад рівноважної газової фази над розплавами CaF<sub>2</sub> – CaO – 40 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за температур, К

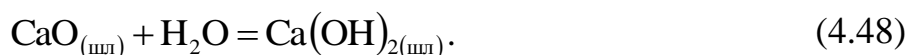


1 – 20 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 – 25 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 – 30 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4 – 35 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 5 – 40 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

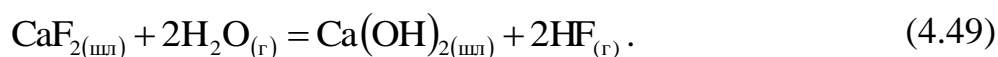
Рис. 4.24 – Склад рівноважної газової фази за 1873 К над розплавами  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

## 4.5 Складання рівнянь розчинності гідрогену в розплавах

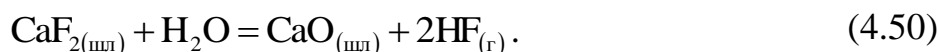
Для визначення вмісту розчиненого гідрогену в оксидних розплавах успішно застосовують теорію іонних розчинів з довільним числом катіонів і аніонів у її уточненому варіанті [183, 184]. В умовах окисної атмосфери передбачають гідроксильну форма існування гідрогену в шлаках і тому оксидний розплав розглядають як систему із двома типами аніонів:  $O^{2-}$  і  $OH^-$ . Взаємодію оксидного розплаву з парою води прийнято [13] описувати таким рівнянням:



За аналогією, фторидно-оксидний розплав з розчиненим у ньому гідрогеном варто було б представити як систему із трьома типами аніонів:  $F^-$ ,  $O^{2-}$  і  $OH^-$ . Тоді взаємодію розплаву з парою води необхідно було б записувати так:



Однак порівняння термодинамічних характеристик продуктів цієї реакції показує, що якщо гідрогену фторид стійкий і за температур вище 2500 К, то кальцію гідрооксид вже за температур близько 600 К втрачає воду й перестає існувати як хімічна сполука. Стосовно оксидних розплавів реакція (4.48) є єдиною можливою, у випадку ж фторидно-оксидних систем реакції (4.49) з повною підставою можна протиставити, наприклад, реакцію



Ідея подібного трактування взаємодії пов'язана з тим, зокрема, що під час експериментального дослідження розчинності води у флюсах ЕШП встановлено, що гідроген, який виділяється із проб за 800...900 °С майже повністю зв'язаний у формі HF. Причому з підвищенням температури частка гідрогену фториду наближається до 100 %. Іншим аргументом може бути експериментально встановлений факт збігу форми виділення гідрогену зі зразків шлаків з формами його розчинення: зі шлаків витриманих в атмосфері  $H_2O$  виділяється вода, а зі шлаків, витриманих в атмосфері чистого  $H_2$  виділяється водень [14].

Процеси, які відбуваються у випадку взаємодії фторидно-оксидних систем з парою води, повинні приводити, в першу чергу, не до розчинення її, а до перебігу процесів пірогідролізу, які посилюються за наявності шлакуючих компонентів. Це підтверджує негативніші значення енергій Гібса  $\Delta G_T^0$  реакцій (4.27)...(4.29). На міжфазній границі, очевидно, і відбувається розчинення гідрогену фториду, який там утворюється. Це тим імовірніше, що за температур вище 1600 °С термодинамічна стійкість гідрогену фториду стає більшою ніж води.

З цього погляду, наприклад, найпростіша фторидно-оксидна система  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ , виходячи з рівняння реакції (4.5), може бути наведена як система, що містить два типи катіонів ( $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{H}^+$ ) і два типи аніонів ( $\text{F}^-$  і  $\text{O}^{2-}$ ). Тут необхідно зазначити, що подібна схема не затверджує однозначно якусь нову форму існування гідрогену в розплаві, як це може здатися на перший погляд. Розглянута система іонів може взаємодіяти як за схемою  $\text{H}^+ + \text{F}^- = \text{HF}$ , так і за схемою  $\text{H}^+ + \text{O}^{2-} = \text{OH}^-$ . При цьому принципова можливість перебігу реакції (4.49) не заперечується і заміна її реакцією (4.50) пов'язано лише з більшою термодинамічною ймовірністю останньої. З погляду умов термодинамічної рівноваги в складних системах вибір тієї або іншої часткової реакції для визначення хімічного потенціалу певного компонента ніякого значення не має.

Методика розрахунку термодинамічних властивостей компонентів складних іонних розчинів ґрунтується на принципах, які наведено в роботі [183]. Рівняння для хімічного потенціалу  $\mu_{st}$  компонента  $st$  в розчині, який містить  $i$ -типів катіонів та  $j$ -типів аніонів, згідно [7], можна записати так:

$$\begin{aligned} \mu_{st} = & \mu_{st}^0 + R \cdot T \cdot \ln(x_s^{v_{st}^+} \cdot y_t^{v_{st}^-}) + v_{st}^+ \cdot \xi \cdot \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^l x_i \cdot y_j \cdot \Delta E_{st}^{ij} + \\ & + \frac{v_{st}^+}{\alpha_t} \cdot \left[ \sum_{j=1}^l (\alpha_j - \alpha_t) \cdot y_j \right] \cdot \left[ \sum_{j=1}^l (E_{st}^0 - E_{sj}^0) \cdot y_j \right] + \\ & + v_{st}^+ \cdot \sum_{j=1}^l y_j \cdot \left[ \sum_{i=1}^{s-1} (x_i \cdot Q_{si}^{(i)}) - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k (x_i \cdot x_m \cdot Q_{im}^{(j)}) + \sum_{m=s+1}^k (x_m \cdot Q_{sm}^{(j)}) \right] + \\ & + v_{st}^+ \cdot \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l (y_j \cdot y_n \cdot Q_{(s)}^{\text{in}}) + v_{st}^- \cdot \xi \cdot \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^k [x_i \cdot x_m \cdot (Q_{im}^{(t)} - Q_{im}^{(j)})] + \\ & + v_{st}^+ \cdot \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l (y_j \cdot y_n \cdot Q_{(s)}^{\text{in}}) + v_{st}^- \cdot \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{m=j+1}^k [x_i \cdot x_m \cdot (Q_{im}^{(t)} - Q_{im}^{(j)})] + \\ & + v_{st}^- \cdot \xi \cdot \sum_{i=1}^k x_i \cdot \left[ \sum_{j=1}^{t-1} (y_j \cdot Q_{(i)}^{\text{it}}) - 2 \cdot \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^l (y_j \cdot y_n \cdot Q_{(i)}^{\text{in}}) + \sum_{n=t+1}^l (y_n \cdot Q_{(i)}^{\text{in}}) \right] \end{aligned} \quad (4.51)$$

$$\text{де } \mu_{st}^0 = v_{st}^+ \cdot E_{st}^0 - T \cdot S_{st}^0; \quad (4.52)$$

$x_i$  і  $y_j$  – іонні частки катіонів і аніонів;

$v_{st}^+$  і  $v_{st}^-$  – числа катіонів і аніонів у молекулі речовини  $st$ ;

$\alpha_t$  – валентність аніона  $t$ ;

$\xi$  – співвідношення між кількостями катіонів і аніонів у розплаві, яке дорівнює:

$$\xi = \frac{\sum_{j=1}^l \alpha_j \cdot y_j}{\alpha_1 \cdot \sum_{i=1}^k \frac{v_{i1}^-}{v_{i1}^+}}; \quad (4.53)$$



$S_{st}^0$  – молярна ентропія чистого компонента;

$E_{st}^0$  – енергія  $\frac{1}{\nu_{st}^0}$  моль компонента st;

$\Delta E_{st}^{ij}$  – тепловий ефект обмінної реакції між сполуками st та ij з утворенням сполук sj та it;

$Q_{im}^{(i)}$  і  $Q_{(i)}^{jn}$  – енергії змішування сполук із загальним аніоном та із загальним катіоном, відповідно.

У разі досягнення системою хімічної рівноваги всі можливі в ній реакції повинні перебувати в рівноважному стані одночасно. Це положення дає змогу, проаналізувавши тільки одну з них, оцінити хімічний потенціал компонента у всій системі. Стосовно до процесів пірогідролізу, що відбуваються у будь-яких фторидно-оксидних системах, для визначення іонної частки розчиненого гідрогену досить розглянути рівновагу реакції (4.5) умовою якої є рівність

$$\mu_{CaF_2} + \mu_{H_2O} = \mu_{CaO} + 2\mu_{HF}. \quad (4.54)$$

Вважаючи, що водяна пара є ідеальним газом, для якого

$$\mu_{H_2O} = \mu_{H_2O}^0 + R \cdot T \cdot \ln P_{H_2O} \quad (4.55)$$

можна переписати умову рівноваги системи так:

$$\mu_{CaF_2} + \mu_{H_2O}^0 + R \cdot T \cdot \ln P_{H_2O} = \mu_{CaO} + 2\mu_{HF} \quad (4.56)$$

У кожному конкретному випадку для цієї іонної системи досить записати значення  $\mu_{CaF_2}$ ,  $\mu_{CaO}$  і  $\mu_{HF}$  за допомогою загального рівняння (4.51), підставити їх у рівність (4.56) та вирішити його щодо іонної частки розчиненого гідрогену.

Розглянемо доповнення до іонної теорії для розплавів  $CaF_2 - CaO$ . Вихідні дані для запису хімічних потенціалів компонентів реакції (4.50) і для запису рівності (4.56) у цій системі є такими:

$$\begin{array}{l} k=2 \\ i \\ \text{іонні частки} \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} \text{катіони} & Ca^{2+} & H^+ \\ & 1 & 2 \\ & x_1 & x_2 \end{array} \right. \quad \xi = \frac{1+y_2}{2x_1+x_2} \quad (4.57)$$

$$\begin{array}{l} l=2 \\ i \\ \text{іонні частки} \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} \text{аніони} & F^- & O^{2-} \\ & 1 & 2 \\ & y_1 & y_2 \end{array} \right.$$

де  $y_1 + y_2 = 1$  та  $x_1 + x_2 = 1$ ;

Розписуючи умову рівноваги (4.56) у розгорнутому вигляді та з огляду на те, що за завідомо малої величини  $x_2$  можна прийняти  $x_1 \approx 1$ , а в добутках іонних часток  $x_2 \approx 0$ , можна скористатися ще одним спрощенням – зневажити енергіями змішування сполук із загальним катіоном ( $Q_i^{jn}$ ) як практично близькими до нуля. У цьому випадку рівняння залежності іонної частки

розчиненого гідрогену ( $x_2$ ) від складів розплаву та газової фази, а також від температури, є таким

$$\lg x_2 = 0,5 \cdot \lg P_{\text{H}_2\text{O}} - 0,5 \cdot \lg y_2 + a + b \cdot y_2 + c \cdot y_2^2, \quad (4.58)$$

$$a = \frac{1}{4,6RT} \cdot \left( \mu_{\text{CaF}_2}^0 + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \mu_{\text{CaO}}^0 - 2\mu_{\text{HF}}^0 - \Delta E_{\text{HF}}^{\text{CaF}_2} - 2Q_{\text{Ca}_1\text{H}}^{(\text{F})} + \frac{E_{\text{CaO}}^0}{2} - \frac{E_{\text{Ca}}^0}{2} \right); \quad (4.59)$$

$$b = \frac{1}{4,6RT} \cdot \left( E_{\text{CaF}_2}^0 - E_{\text{CaO}}^0 - \Delta E_{\text{HF}}^{\text{CaO}} + 2Q_{\text{Ca}_1}^{(\text{F})} - 2Q_{\text{Ca}_1\text{O}}^{(\text{O})} \right); \quad (4.60)$$

$$c = \frac{1}{4,6RT} \cdot \left( \frac{E_{\text{CaF}_2}^0}{2} - \frac{E_{\text{CaO}}^0}{2} - 2E_{\text{HF}}^0 - 2E_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta E_{\text{HF}}^{\text{CaO}} + \Delta E_{\text{HF}}^{\text{CaF}_2} \right). \quad (4.61)$$

Частина складових, що входять у коефіцієнти рівняння (4.58) мають чіткий фізичний зміст, і значення їх можна визначити з достатнім ступенем точності. До них, насамперед, варто віднести стандартні хімічні потенціали компонентів  $\mu_{\text{st}}^0$ . Крім того, стандартні молярні енергії  $E_{\text{st}}^0$  адекватні стандартним ентальпіям компонентів.

Існує принципова можливість розрахунку значення теплоти змішування сольових розчинів за іонними характеристиками. У цьому напрямку виконано низку досліджень [20]. Запропоновані в них розрахункові рівняння вимагають використання даних з енергій кристалічних решіток, як індивідуальних солей, так і їхніх розчинів. Для індивідуальних солей ці енергії можна розрахувати за формулою Капустинського, а для розчинів можна визначити їх як середні арифметичні за значеннями для кожного з компонентів. Отже, величини  $Q_{\text{im}}^{(j)}$  варто віднести до категорії, які можна оцінити.

Якоюсь мірою можна оцінити і теплові ефекти обмінних реакцій  $\Delta E_{\text{st}}^{\text{ij}}$  між сполуками st та ij [20]. У першому наближенні енергія змішування взаємної системи дорівнює сумі енергій змішування для чотирьох складових її систем із загальним іоном. Однак, строго це співвідношення виконується лише у випадку рівновалентних іонів. У реакціях з іонами різної валентності виникають великі розходження між розрахунковими і експериментальними даними. Аналогічний зв'язок між теплотами змішування у взаємних системах також має невизначеність, яка пов'язана з відхиленнями значень теплоємностей компонентів від закону Коппа-Неймана.

Для розглянутої фторидно-оксидної системи важко оцінити енергії та теплоти змішування навіть в перераховані наближені способи. Це пов'язане з розходженням агрегатних станів компонентів, наприклад,  $\text{CaF}_2$  і  $\text{HF}$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{HF}$ ,  $\text{CaO}$  і  $\text{H}_2\text{O}$ .

Єдиним можливим способом залишається визначення коефіцієнтів a, b і c рівняння (4.58) на підставі експериментальних даних про розчинність гідрогену. У цьому випадку досить здобути дані для декількох розплавів різного складу. Такі дані можна одержати за однієї температури [9]. Потім

можна перерахувати одержані результати на інші температури, що перевірено практично. Необхідні для розрахунку рівноважні значення  $P_{H_2O}$  можна взяти з табл. 4.11 або рис. 4.12.

Щодо до іонної системи, яка є в розплавах  $CaF_2 - CaO - SiO_2$  вихідні дані можна записати в такий спосіб

$$\begin{array}{l}
 k = 3 \\
 \\
 l = 2
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{ll}
 \text{катіони} & Ca^{2+} \quad Si^{4+} \quad H^+ \\
 i & 1 \quad 2 \quad 3 \\
 \text{іонні частки} & x_1 \quad x_2 \quad x_3 \\
 \\
 \text{аніони} & F^- \quad O^{2-} \\
 i & 1 \quad 2 \\
 \text{іонні частки} & y_1 \quad y_2
 \end{array}
 \right.
 \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_1 + 4x_2 + x_3}
 \quad (4.62)$$

де  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$  й  $y_1 + y_2 = 1$ .

Під час запису умови рівноваги (4.56) внаслідок малої величини  $x_3$  можна допустити:  $x_1 + x_2 \approx 1$ , у добутках іонних часток  $x_3 \approx 0$ . Як і раніше, можна прийняти  $Q_i^{jn} \approx 0$ . Остаточо, розрахункове рівняння для іонної частки розчиненого гідрогену ( $x_3$ ), за умови знехтування членами з добутками катіонних ( $x_i \cdot x_m$ ) або аніонних часток ( $y_i \cdot y_m$ ), є таким:

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + b \cdot y_2 + c \cdot x + d \cdot x_1 \cdot y_1 + e \cdot x_1^2 + f \cdot y_2^2}{2 - x} \quad (4.63)$$

де коефіцієнти  $a, b, c, d, e, f$  є ще складніші, ніж коефіцієнти (4.59)...(4.61). Можливості визначення їх в розрахунковий спосіб тут ще менше. Рівноважні значення  $P_{H_2O}$  над цією системою можна взяти з табл. 4.13...4.17 або рис. 4.13...4.18.

Якщо визначати коефіцієнти рівняння (4.58) за експериментальними значенням розчинності гідрогену, то в спрощеному варіанті його доцільно переписати з меншим числом невідомих:

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1}{2 - x_1} \quad (4.64)$$

У цьому випадку коефіцієнти  $a, b, c$  коректують внесену погрішність.

Вихідні дані для іонної системи, що існує в розплавах  $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ :

$$\begin{array}{l}
 k = 3 \\
 \\
 l = 2
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{ll}
 \text{катіони} & Ca^{2+} \quad Al^{3+} \quad H^+ \\
 i & 1 \quad 2 \quad 3 \\
 \text{іонні частки} & x_1 \quad x_2 \quad x_3 \\
 \\
 \text{аніони} & F^- \quad O^{2-} \\
 i & 1 \quad 2 \\
 \text{іонні частки} & y_1 \quad y_2
 \end{array}
 \right.
 \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_1 + 3x_2 + x_3}
 \quad (4.65)$$

Її структура аналогічна структурі системи (4.62), також аналогічні й всі можливі допущення. Відмінність зовнішнього вигляду розрахункових рівнянь зумовлено лише відмінністю значень  $\xi$ :

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1 + dx_1y_2 + ex_1^2 + fy_2^2}{3 - x_1}. \quad (4.66)$$

або

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1}{3 - x_1}. \quad (4.67)$$

Рівноважні значення  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  над цією системою можна взяти з табл. 4.18...4.22 або рис. 4.19...4.24.

Вихідні дані для іонної системи, що існує в розплавах  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , є такими:

$k = 4$	{	катіони	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Si}^{4+}$	$\text{H}^+$	(4.68)
		і	1	2	3	4	
		іонні частки	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	
$l = 2$	{	аніони	$\text{F}^-$	$\text{O}^{2-}$	$\xi = \frac{1 + y_2}{2x_1 + 3x_2 + 4x_3 + x_4}$		
		і	1	2			
		іонні частки	$y_1$	$y_2$			

У цьому випадку рівняння, яке записано навіть без урахування членів, що мають добутки катіонних або аніонних часток, повинно мати понад десять коефіцієнтів визначених за експериментальними даними. Тому доцільніше використовувати його спрощений варіант, що містить коригувальні коефіцієнти:

$$-\lg x_4 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1 + dx_2}{4 - 2x_1 - x_2}. \quad (4.69)$$

Оціночні розрахунки рівноважного складу газової фази над розплавами цієї системи показали, що за співвідношення кількості силіцію оксиду і алюмінію оксиду 2:1 і за концентрацій  $\text{CaO}$  не менш 20 мас. % парціальний тиск водню фториду фактично близький до нуля (див. рис. 4.18 – пунктирна крива). Допущення  $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$  атм. Дасть змогу значно полегшити розрахунки розчинності водню за рівнянням (4.66).

Варто зауважити, що в практичних розрахунках, приймаючи  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  атм, аналогічно можна істотно спростити використання рівняння (4.69). Це можна практикувати для тих складів, над якими за оптимальних температурних умов забезпечуються мінімальні парціальні тиски  $P_{\text{HF}}$ . Під час експериментального вивчення розчинності води у таких розплавах, створюючи тиск пари рівним

одній атмосфері, можна одержувати умови досить близькі до рівноважних з погляду перебігу реакції пірогідролізу (4.5), (4.27) та (4.28). Припускаючи наявність тісного взаємозв'язку останніх з реакцією поглинання води розплавом (4.50), можна розраховувати, що й ця взаємодія буде дуже близькою до рівноваги.

Флюси ЕШП загалом є багатокомпонентними і обмеження урахування їхнього складу сполуками  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$  було б некоректним. У той же час можна передбачати, що рівняння розчинності гідрогену, наприклад, у восьми- або дев'ятикомпонентному розплаві, навіть у разі запису його через коригувальні коефіцієнти (тобто з максимальними спрощеннями), повинне бути дуже складним. Для цього буде необхідно нагромадження величезної кількості експериментального матеріалу для аизначення значень коефіцієнтів.

Співставлення рівнянь (4.58), (4.63), (4.66) і (4.69) показує, що вони мають однаковий вигляд залежності  $\lg x_{\text{H}^+}$  від  $\lg P_{\text{H}_2\text{O}}$  і  $\lg y_2$ , однак, для кожної з проаналізованих іонних систем прийнятий порядок нумерації не дає змоги використати експериментальний матеріал з найпростіших систем для одержання рівняння, застосовного до складніших систем. У той же час для багатокомпонентних оксидних розплавів таке загальне рівняння існує [7 – 9].

Якщо спробувати навести всі раніше розглянуті фторидно-оксидні розплави як окремі випадки загальної системи, то буде потрібно ввести дещо незвичайну, на перший погляд, нумерацію катіонів, а саме – першим вважати катіон  $\text{H}^+$ . Але тільки в цьому випадку, незалежно від складності системи, рівняння для розрахунку розчинності гідрогену можна розписати завжди однаково відносно  $x_1$ .

Для того щоб чітко навести загальне рівняння, переписали знову вихідні дані раніше розглянутих систем, не повторюючи незмінні дані з аніонів, і відповідні їм розрахункові формули з коригувальними коефіцієнтами.

У системі  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$  замість рівнянь (4.57) і (4.58) одержали:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{катіони} \\ i \\ \text{іонні частки} \end{array} \right. \begin{array}{ccc} \text{H}^+ & \text{Ca}^{2+} & \\ 1 & 2 & \\ x_1 & x_2 & \end{array} \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_2} \quad (4.70)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \cdot \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \cdot \lg y_2 + a_0 + \frac{a_1 \cdot y_2 + a_2 \cdot x_2}{2x_2}. \quad (4.71)$$

У цьому рівнянні, якби мова йшла тільки про дану бінарну систему, варто було б ввести спрощення, пов'язане з  $x_2 \approx 1$ .

У системі  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  замість рівнянь (4.65) та (4.67) одержали:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{катіони} \\ i \\ \text{іонні частки} \end{array} \right. \begin{array}{ccc} \text{H}^+ & \text{Ca}^{2+} & \text{Al}^{3+} \\ 1 & 2 & 3 \\ x_1 & x_2 & x_3 \end{array} \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_2 + 3x_3} \quad (4.72)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_0 + \frac{a_1 \cdot y_2 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3}{2x_2 + 3x_3}. \quad (4.73)$$

Можливе спрощення, пов'язане з  $x_2 + x_3 \approx 1$  в цьому випадку не виконували.

У системі  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  замість рівнянь (4.68) та (4.69) одержали:

{	катіони	$\text{H}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Si}^{4+}$	$\xi = \frac{1+y_2}{2x_2+3x_3+4x_4}$
	i	1	2	3	4	
	іонні частки	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	

(4.74)

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_0 + \frac{a_1 \cdot y_2 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 + a_4 \cdot x_4}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4}. \quad (4.75)$$

Систему  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  наразі доцільно вже вважати окремим випадком попередньої складнішої системи. При цьому замість рівнянь (4.62) та (4.64) одержимо виправлені рівняння (4.74) і (4.75) у випадку  $x_3 = 0$ :

{	катіони	$\text{H}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Si}^{4+}$	$\xi = \frac{1+y_2}{2x_2+4x_4}$
	i	1	2	4	
	іонні частки	$x_1$	$x_2$	$x_4$	

(4.76)

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_0 + \frac{a_1 \cdot y_2 + a_2 \cdot x_2 + a_4 \cdot x_4}{2x_2 + 4x_4}. \quad (4.77)$$

На підставі співставлення рівнянь (4.72), (4.74), (4.76) для фторидно-оксидної системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ , яка містить основні можливі компоненти флюсів, вихідні дані і загальне рівняння з коригувальними коефіцієнтами є такими:

{	катіони	$\text{H}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Si}^{4+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\xi = \frac{1+y_2}{2x_2+3x_3+4x_4+2x_5+2x_6+3x_7+2x_8+3x_9}$
	i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
{	іонні частки	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	$x_7$	$x_8$	$x_9$	$\xi = \frac{1+y_2}{2x_2+3x_3+4x_4+2x_5+2x_6+3x_7+2x_8+3x_9}$
	аніони	$\text{F}^-$	$\text{O}^{2-}$								
{	i	1	2								
	іонні частки	$y_1$	$y_2$								

(4.78)

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_0 + \frac{a_1 \cdot y_2 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 + a_4 \cdot x_4 + a_5 \cdot x_5 + a_6 \cdot x_6 + a_7 \cdot x_7 + a_8 \cdot x_8 + a_9 \cdot x_9}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4 + 2x_5 + 2x_6 + 3x_7 + 2x_8 + 3x_9} \quad (4.79)$$

У разі необхідності, у принципі, можна врахувати вплив ще яких-небудь компонентів на розчинність водню. Для цього досить у вихідні дані (4.78) вписати відповідні катіони під номером 10, 11 і т.д. Однак, чи дадуть змогу всі зроблені допущення оцінити їхній вплив, чи знадобиться це на практиці – інше питання.

Наявність десяти коефіцієнтів, які необхідно попередньо визначити за допомогою експериментальних досліджень, робить рівняння (4.79) громіздким, а одержання чисельних значень коефіцієнтів до іонних часток є складним завданням.

Значно спростити розрахунки за допомогою рівняння (4.79) можна у разі одержання експериментальних даних з рівноважними  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ , які наближаються до 1 атм в процесі дослідження флюсів оптимальних складів.

#### 4.6 Експериментальне визначення розчинності (HF + H<sub>2</sub>O) і водню у фторидно-оксидних розплавах

Відомості про особливості й межі розчинності водневмісних газів у фторидних і фторидно-оксидних розплавах, які наведено у літературі, дуже мізерні. Однак, щодо до оксидних розплавів, це питання вивчено досить докладно [20, 22, 24, 30]. Враховуючи однотипність природи фторидних і оксидних розплавів (як іонних рідин), можна допустити, що механізми розчинення H<sub>2</sub>O та H<sub>2</sub> і форми існування водню у фторидно-оксидних і оксидних розплавах подібні.

Термодинамічні умови розчинення водневмісних газів в оксидних іонних розплавах експериментально вивчено в роботі [28]. Дослідували модельні шлаки такого складу: 54 мас. % CaO, 43 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 3 мас. % SiO<sub>2</sub>. З погляду забезпечення фазових рівноваг у системі газ – шлаки очікували, що H<sub>2</sub>O розчиняється в шлаках тільки в окисних умовах, а водень – у відновних. З урахуванням цього була проведена серія дослідів для вивчення якісної залежності загальної розчинності водню від окисно-відновного потенціалу (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) системи.

Узагальнена розчинність водню в шлаках C<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> (незалежно від форм його розчинення й виділення) змінюється зі зменшенням потенціалу P<sub>O<sub>2</sub></sub> системи за екстремальним законом, проходячи через мінімум (C<sub>H<sub>2</sub></sub><sup>0</sup> ≈ 0) за значень P<sub>O<sub>2</sub></sub>, які відповідають приблизно стехіометричним шлакам (див. рис. 1.1). Завдяки цьому досить чітко розмежовують області розчинення води (I) і водню (II), що відповідають двом різним типам стехіометричної разупорядкованості

(дестехіометризації) шлаків. Розчинення води відносять до області дестехіометризації з деяким надлишком кисню, а розчинення гідрогену – до дестехіометризації з дефіцитом кисню. Двом формам розчинності гідрогену в оксидних розплавах відповідають, як наведено в роботі [13], дві різні форми його існування в них: гідроксильний ( $\text{OH}^-$ ) та гідридний ( $\text{H}^-$ ) гідроген.

Відповідно до законів фазових рівноваг, під час введення в систему газ – фторидно-оксидний розплав водяної пари, рівноважна газова фаза виявляється складається з  $\text{HF}$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Оскільки в цих газах гідроген перебуває в окисненому стані, то механізми розчинення  $\text{HF}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  в іонних розплавах повинні бути принципово схожими. Для перевірки цього припущення нами проведена окрема група дослідів. Як об'єкт дослідження був обраний промисловий флюс марки АНФ-1, що складається переважно із кальцію фториду (94,7 мас. %) і кальцію оксиду (3,7 мас. %). Тому розплав такого флюсу може бути віднесений до типу бінарних фторидно-оксидних із загальним катіоном. Розчинність гідрогену фториду й водяної пари у рідкому флюсі АНФ-1 досліджували за допомогою методики [184]. У тигель із щільною кришкою подавали водяну пару ( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$  МПа) з досить малою швидкістю так, щоб над іонним розплавом постійно підтримувалася б атмосфера з ( $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ ), за складом близька до рівноважної й за загального тиску також в 0,1 МПа. Тривалість насичення розплаву гідрогенвмісними газами становила 2 год. Потім здійснювали загартовування проб у воді з наступним їхнім аналізом на загальний вміст у них водню. З табл. 4.24 зрозуміло, що вміст гідрогену в розплаві флюсу АНФ-1, витриманого в атмосфері водяної пари за температури 1400...1550 °С, більше, ніж в оксидному розплаві приблизно в 30 разів.

Таблиця 4.24 – Стандартні розчинності водню ( $C_{\text{H}_2}^0$ ) в іонних розплавах за різних температур для атмосфери ( $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ )<sub>газ</sub> і ( $\text{H}_2$ )<sub>газ</sub> і значення відповідних їм теплових ефектів процесів розчинення\*

№	Стандартна розчинність гідрогену $C_{\text{H}_2}^0$ (см <sup>3</sup> /100 г) за температур, °С											
	1400		1450		1500		1550		1600		1700	
	HF+ H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	HF+ H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	HF+ H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	HF+ H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	HF+ H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	HF+ H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
1	900	11,9	1027	14,6	1098	20,8	1185	0,2	350	0,9	–	56,2
2	–	8,3	–	11,2	–	14,3	–	17,0	–	22,5	–	–
3	–	–	–	–	30,0	56,0	–	–	42,0	82,0	49,0	146
4	800	10,5	910	13,2	940	19,8	1070	29,1	1265	39,7	–	48,3

\* 1 – АНФ-1 (система  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ ),  $\Delta H_{\text{HF}+\text{H}_2\text{O}} = 46 \pm 6$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{H}_2} = 142 \pm 8$  кДж/моль; 2 – АНФ-6 (система  $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\Delta H_{\text{HF}+\text{H}_2\text{O}} = 52,4$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{H}_2} = 138 \pm 8$  кДж/моль; 3 – оксидні шлаки системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ,  $\Delta H_{\text{HF}+\text{H}_2\text{O}} = 71 \pm 1$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{H}_2} = 138 \pm 2$  кДж/моль; 4 – система  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ,  $\Delta H_{\text{HF}+\text{H}_2\text{O}} = 60,4 \pm 1$  кДж/моль,  $\Delta H_{\text{H}_2} = 137 \pm 1$  кДж/моль.



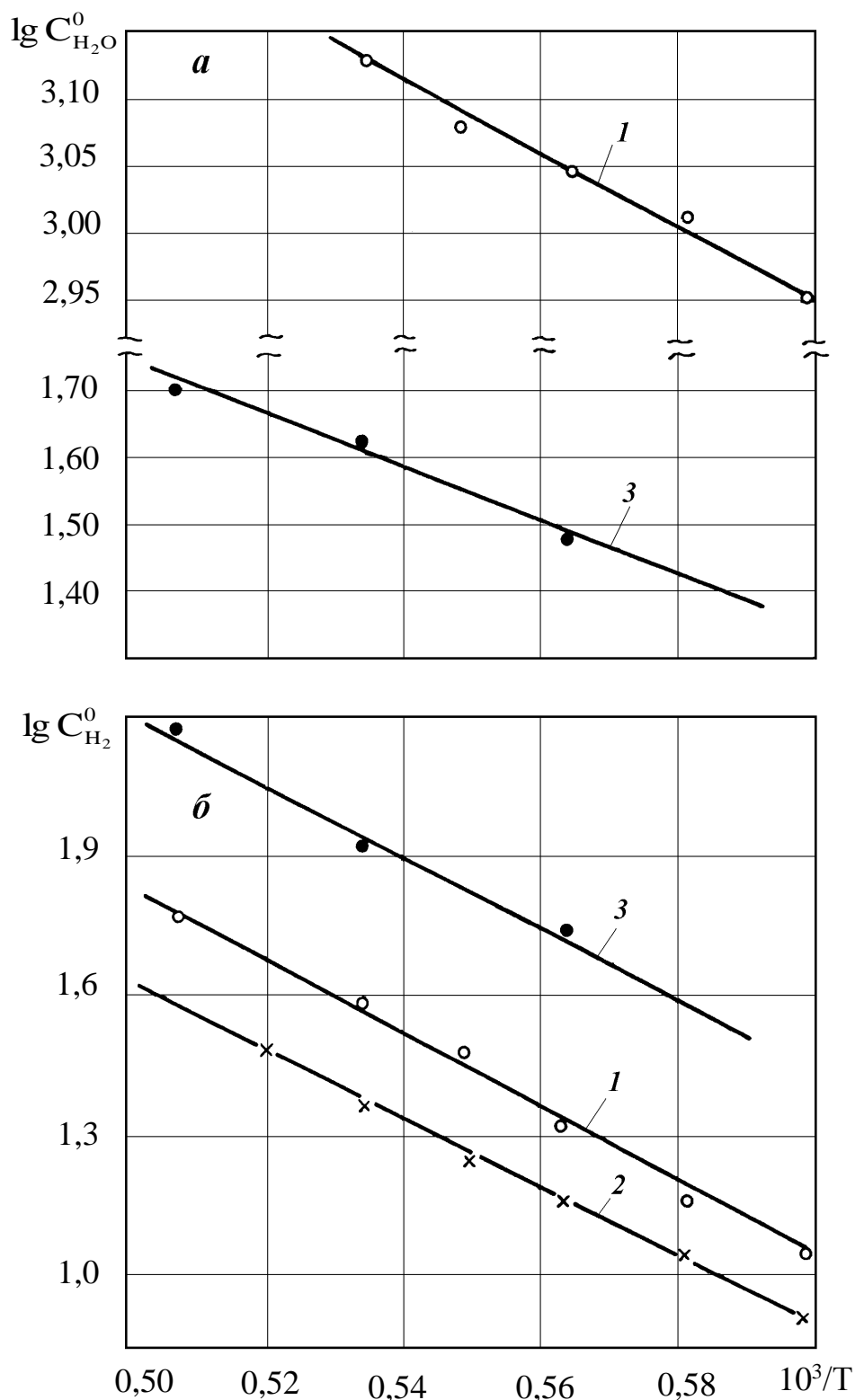
На рис. 4.27.a (див. пряму 1) наведено температурну залежність стандартної розчинності гідрогенвмісних газів ( $P_{\text{HF}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$  МПа) для вивченого фторидно-оксидного розплаву системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$  у координатах  $\lg C_{\text{HF}+\text{H}_2\text{O}}^0 - \frac{1}{T}$ . Тепловий ефект процесу розчинення розглянутої суміші газів у цьому розплаві становить  $46,0 \pm 6,0$  кДж/моль. Визначений у такий же спосіб (див. пряму 3 рис. 4.27.a) тепловий ефект розчинення води для оксидного розплаву системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  становить  $71,0 \pm 12,0$  кДж/моль, що практично збіглося з іншими даними [28].

Відомо [31], що найміцніші водневі зв'язки протон утворює із аніоном фтору. Із цього погляду угруповання типу (1.10) виявляються найміцнішими. Логічне зробити висновок, що саме вони є переважними в досліджених розплавах, які містять 94,7 мас. %  $\text{CaF}_2$  (флюс марки АНФ-1) і 59,4 мас. %  $\text{CaF}_2$  (флюс марки АНФ-6). Такий висновок добре збігається з зазначеним вище експериментальним фактом: стандартна розчинність гідрогену у вивченому типу іонних розплавів (у рівновазі з атмосферою  $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ ) перевищує таку для оксидного розплаву (у рівновазі з водяною парою) приблизно в 30 разів (див. відповідні дані табл. 4.24 за  $1500^\circ\text{C}$ ). Слід зазначити, що наявність водневих зв'язків дає змогу припустити також, що дифузійна рухливість протонного гідрогену у фторидно-оксидних розплавах (як і в оксидних) повинна бути аномально високою [185 – 189].

В окремій серії дослідів досліджували особливості розчинення водню в розплавах флюсів марок АНФ-1 і АНФ-6 (59,4 мас. %  $\text{CaF}_2$ ; 4,8 мас. %  $\text{CaO}$ ; 34,8 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і 1,0 мас. %  $\text{SiO}_2$ ). Інтервали досліджених температур для зазначених флюсів відповідно становили  $1400\dots 1600^\circ\text{C}$  і  $1450\dots 1650^\circ\text{C}$  (температура ліквідусу для флюсу АНФ-6, за нашими даними, становить  $1420^\circ\text{C}$ ). Методики насичення, відбору проб і аналізу флюсів при цьому залишалася такими ж, як і в досліді з водяною парою.

Попередньо встановлено, що під час витримування флюсу АНФ-1 у платиновому тиглі за  $1600^\circ\text{C}$  у проточній атмосфері водню ( $P_{\text{H}_2} = 0,1$  МПа) стандартна розчинність його в розплаві становить близько  $6 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  металу. Під час витримування флюсу в склографітовому тиглі (відновні умови) за тих самих умов насичення ( $1600^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 0,1$  МПа) розчинність становить  $40,9 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  металу. Зазначена обставина у сукупності з даними про розчинність  $\text{HF}$  і  $\text{H}_2\text{O}$  у розплаві флюсу системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$  (див. табл. 4.24) показує, що закономірність рис. 4.27 принципово виконується й стосовно до фторидно-оксидних розплавів. У зв'язку із цим, для стимулювання розчинення  $\text{H}_2$  у розплавах досліджених флюсів, насичення їх воднем в описуваній серії дослідів проводилося в тиглях зі склографіту. Отримані в такий спосіб дослідні дані про

стандартну розчинність  $H_2$  ( $C_{H_2}^0$ ) за  $P_{H_2} = 0,1$  МПа в розплавах систем  $CaF_2 - CaO$  і  $CaF_2 - Al_2O_3 - SiO_2$  також зведено в табл. 4.24.



1 – АНФ-1; 2 – АНФ-6; 3 – оксидний розплав складу: 54 мас %  $CaO$ ; 43 мас %  $Al_2O_3$ ; 3 мас %  $SiO_2$ .

Рис. 4.27 – Температурні залежності розчинності  $HF + H_2O$  (а) і  $H_2$  (б) у розплавах

З даних табл. 4.24 зрозуміло, що величини розчинності водню у фторидно-оксидних розплавах і в оксидному шлаку (у контакті із графітом) практично одного порядку (тільки для оксидного розплаву розчинність приблизно в 2...3 рази вище). Теплоти розчинення водню ( $\Delta H_{H_2}$ ) у всіх трьох розглянутих розплавах (див. рис. 4.27.б і табл. 4.24) позитивні й практично однакові (138...142 кДж/моль). Розчинність водню в розплаві флюсу АНФ-6 приблизно в 1,5 рази нижче, ніж у розплаві флюсу АНФ-1.

В умовах електрошлакового переплавлення на межі з газовою фазою у флюсовому шарі розчиняються гази  $H_2O$  і  $HF$ , а водень у верхніх шарах флюсу присутній переважно в катіонній формі. Оскільки відновний потенціал більшості типів легованих і розкислених сталей високий [13], у контакті з металом у нижніх шарах флюсу переважною формою існування розчиненого гідрогену є аніонна форма.

Дослідження вихідних флюсів проведено за допомогою ІЧ-спектроскопії з залученням рентгеноструктурного аналізу показали, що зв'язаній у флюсах молекулярній воді відповідають в області її валентних коливань дві широкі смуги поглинання з максимумами за 3400 і 3200  $cm^{-1}$ . При цьому цілком задовільне вирішення цих форм спостерігали у разі приготування зразка для дослідження у стані суспензії тонкороздрібненого флюсу у вазеліновій олії. Під час дослідження флюсів марок АНФ-29 і АН-291 надійного віднесення смуг поглинання не було досягнуто. Ця обставина пов'язана, вочевидь, з тим, що флюси марок АНФ-29 і АН-291 складніші за хімічним і фазовим складами (див. табл. 1.5) і в гідратованому стані містять велику кількість різноманітних гідрогенвмісних сполук (кристалогідратів і гідроксидів) і, можливо, адсорбованої води. Віднесення форм зв'язаної води в смузі деформаційних коливань її молекул (приблизно 1630  $cm^{-1}$ ) для всіх досліджуваних флюсів також ненадійне.

Взагалі, смуги поглинання в ІЧ-спектрах флюсів, характерні для різноманітних форм води, охоплюють інтервал 3650...3050  $cm^{-1}$ . Це відповідає різноманітним кристалогідратам і гідроксидам, а також  $H_2O$ , адсорбованій поверхнею і капілярами. Надійну ідентифікацію цих форм води у флюсах за допомогою ІЧ-спектрометра із середньою роздільною здатністю практично не здійснено.

З даних табл. 1.5 зрозуміло, що у флюсі марки АНФ-6 із усіх сполук, здатних утворювати кристалогідрати, у значній кількості (20 мас. %) є тільки  $3CaO \cdot Al_2O_3$ . Тому природно припустити, що піки дегазації гідрогенвмісних сполук із максимумами за 370 і 520  $^{\circ}C$  відповідають двоступінчатому розкладанню сполуки  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ . Згідно літературних даних ця сполука розкладається за температур 340 (втрата 4,5 молекул води) та 500...550  $^{\circ}C$  (втрата 1,5 молекул води) [35].

Через ситалоподібну структуру гранул флюсу марки АНФ-29 (дисперсні кристалики в склоподібній основі) неможна виявити характер оксидних сполук, які є в них. З урахуванням хімічного складу цього флюсу можна припустити

існування в його складі фази CaO, а також алюмінатів і силікатів Кальцію. Розкладанню відповідних їм водовмісних сполук і відповідає, очевидно, великий широкий пік дегазації із максимумом за 500 °С. Подібний пік із максимумом за 480 °С відповідає, як можна припустити, розкладанню водовмісних сполук на основі  $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{MgO}$ , сумарний вміст яких у флюсі АН-291 близько 65 об. %.

Термодинамічні параметри цих реакцій наведено в табл. 4.25. Для розрахунку обрали ряд флюсів, що відрізняються набором компонентів і їхньому кількісному співвідношенню. Склади флюсів наведено в табл. 4.26. Під час проведення розрахунків складу розплавів спрощували або через зневагу компонентами, кількість яких не перевищувала 1...2 мас. %, або внаслідок умовного ототожнення ролі компонентів, близьких за своїми властивостями.

Таблиця 4.25 – Стандартні зміни енергії Гібса і константи рівноваги основних реакцій пірогідролізу

Параметр	Температура, °С				
	1400	1500	1600	1700	1800
$\Delta G_{T(4.5)}^0$ , кДж/моль	+ 75,60	+ 50,87	+ 41,47	+ 31,74	+ 22,17
$K_{(4.5)}$	0,008	0,070	0,093	0,203	0,645
$\Delta G_{T(4.28)}^0$ , кДж/моль	+ 26,90	+ 0,500	– 10,58	– 21,98	– 33,22
$K_{(4.28)}$	0,205	0,993	4,698	7,648	9,228

Таблиця 4.26 – Хімічні складі досліджених флюсів

Марки флюсів	Вміст основних компонентів, мас. %				
	CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1. АНФ-1	94,7	3,7	–	0,6	1,0
2. АНФ-29	42,8	27,3	0,8	16,8	6,5
3. АН-291	12,6	24,4	16,3	45,8	15,7
4. БР-2	33,3	33,3	–	33,3	–

Так, флюс АНФ-1 звели до бінарної системи CaF<sub>2</sub> – CaO, а флюс АНФ-29 наведений у формі потрійної системи CaF<sub>2</sub> – CaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> із заміною суми Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і SiO<sub>2</sub> алюмінію оксидом. Аналогічно наведений флюс АН-291 із заміною суми CaO і MgO кальцію оксидом (табл. 4.26). Рівновага реакції

пірогідролізу, що відповідає взаємодії флюсу АНФ-1 з газовою фазою, контролюється такою константою:

$$K_{(4.5)} = \frac{a_{\text{CaO}}}{a_{\text{CaF}_2}} \cdot \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.80)$$

З урахуванням одержаних активностей компонентів  $a_{\text{CaO}}$  і  $a_{\text{CaF}_2}$  за температури 1600 °С одержали залежність парціального тиску пари води від вмісту кальцію оксиду (рис. 4.28, крива 1). Вочевидь, що у разі заміни кальцію фториду на кальцію оксид знижується ступінь перебігу пірогідролізу й підвищується парціальний тиск пари води в газовій фазі. Для розплаву, що відповідає складу флюсу АНФ-1, оцінили вплив підвищення температури від 1400 до 1800 °С, що супроводжується посиленням ступеня пірогідролізу кальцію фториду й підвищенням вмісту гідрогену фториду в газовій фазі (див. рис. 4.28, крива 3).

Рівновага реакції (4.28), що відповідає взаємодії інших розглянутих флюсів з газовою фазою, визначається такою константою:

$$K_{(4.28)} = \frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.81)$$

Для розрахунку парціальних тисків пари води і гідрогену фториду необхідно мати дані про активність не тільки компонентів флюсу, але їхньої хімічної сполуки  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Використання рівняння (4.81) і підстановка в нього мольних часток компонентів розплаву замість їх активностей виявляє лише якісний характер залежностей (див. криві 1, 3 та 2, 4 рис. 4.28). Стосовно до досліджуваної потрійної системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  використовували наближення ускладненої моделі теорії регулярних розчинів [26] подібно тому, як це зроблено, наприклад, для системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ . Розраховали активності компонентів розглянутих флюсів  $a_{\text{CaO}}$ ,  $a_{\text{CaF}_2}$  та  $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  за 1600° С (табл. 4.27). Оскільки "наведені" сполуки цих флюсів виявилися практично співпадаючими із псевдобінарною системою  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ , то це дало змогу за значеннями  $a_{\text{CaF}_2}$  оцінити значення активностей хімічної сполуки на підставі рівняння Гібса-Дюгема. Графічне інтегрування цього рівняння здійснювали за допомогою одного з варіантів, застосованого до потрійних систем. Отримані значення  $a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}$  за 1600° С наведено в табл. 4.27.

Під час дослідження температурних залежностей величин  $a_i$  відповідні активності компонентів визначали на підставі даних за температур 1600 °С, виходячи з рівняння  $R \cdot T_1 \cdot \ln(\gamma_i)_{T_1} = R \cdot T_2 \cdot \ln(\gamma_i)_{T_2}$ . Результати розрахунків

рівноважної газової фази над флюсами типу АНФ-29, АН-291 і БР-2 за різних температур також наведено на рис. 4.28.

Таблиця 4.27 – Значення активностей компонентів і сполук у розплавах за температури 1600 °С

Марки флюсів	Склад, мольні частки			Активності компонентів і сполук			
	$N_{CaF_2}$	$N_{CaO}$	$N_{Al_2O_3}$	$a_{CaF_2}$	$a_{CaO}$	$a_{Al_2O_3}$	$a_{CaO \cdot Al_2O_3}$
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
БР-2	0,26	0,36	0,38	0,85	0,020	0,015	0,780

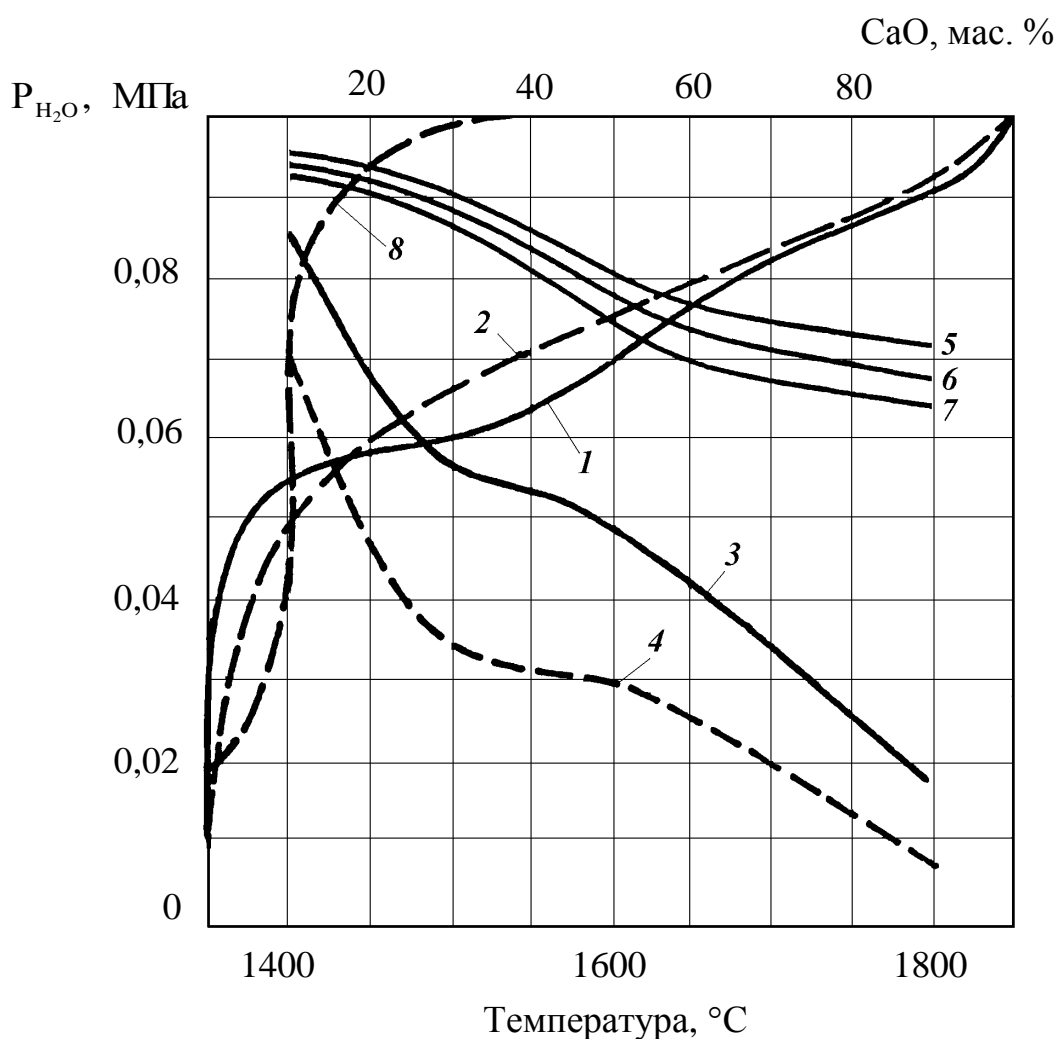
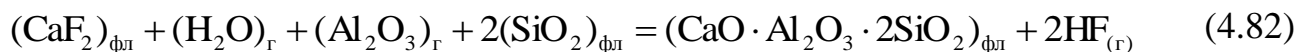


Рис 4.28 – Залежність зміни складу рівноважної газової фази ( $HF + H_2O$ ) від складу розплавів системи  $CaF_2 - CaO$  за 1600 °С (1, 2); залежно від температури для флюсів АНФ-1 (3, 4), АН-291 (5), АНФ-29 (6), БР-2 (7) і залежно від складу системи  $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  з співвідношенням  $Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 2$ ; і результати розрахунків рівноважної газової фази за активностями і мольними частками

Для реального флюсу АНФ-29 відзначали одночасну шлакуючу дію алюмінію і силіцію оксидів. Тут виникає необхідність урахування утворення сполуки  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  оскільки сумарний вплив фторидно-оксидного розплаву з паром води визначається таким рівнянням:



і такою константою рівноваги

$$K_{(4.29)} = \frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}}{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{SiO}_2}^2} \cdot \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.83)$$

Негативні значення  $\Delta G_{\text{T}(4.82)}^0$  для цієї реакції близькі до 100 кДж/моль, а константи рівноваги за розглянутих температур досягають декількох сотень і навіть тисяч одиниць. Тому парціальні тиски  $\text{H}_2\text{O}$  в газовій фазі повинні бути близькими до 0,1 МПа. За рівнянням (4.83) провели оціночний розрахунок з використанням мольних часток компонентів розплаву, оскільки навіть наближена оцінка активності потрібної хімічної сполуки  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  надзвичайно утруднена. Склад рівноважної газової фази над розплавами системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  з співвідношенням  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 2$  у міру заміни кальцію фториду на його оксид за 1600 °С (рис. 4.28, крива 8) змінюється від майже чистого HF до майже чистої  $\text{H}_2\text{O}$ . Насамкінець відзначимо, що взаємодія флюсу АНФ-6 з водяною паром супроводжується зростанням  $P_{\text{HF}}$  від 0,02 до 0,08 МПа під час переходу від 1400 до 1800 °С. Взаємодія флюсів АНФ-29, АН-291 і БР-2 з водяною паром за тих же температур супроводжується зростанням  $P_{\text{HF}}$  лише від 0,005 до 0,030...0,035 МПа, незважаючи на негативніші значення  $\Delta G_{\text{T}(4.5)}^0$  і більші значення  $K_{(4.5)}$ . Ці характеристики фактично пов'язані з інтервалом перебігу процесів ошлакування кальцію оксиду, а співвідношення  $\frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$  для реакції (4.82) є

меншим, ніж для реакції (4.5). Практичний збіг кривих 5...7 рис. 4.28, що ставляться до різних флюсів, зумовлено, вочевидь, тим, що молярні концентрації їх основних і кислотних оксидів перебувають у співвідношенні 1:1. Характер залежності, що виражає крива 8 (див. рис. 4.28), дає змогу припустити, що під час розрахунку із залученням коефіцієнтів активності для флюсу АНФ-29 крива 6 повинна зміститися в область низьких парціальних тисків HF. Отже, рівноважна газова фаза над цим флюсом практично повинна містити тільки пару води. Одержані дані крім наукового інтересу мають й безсумнівний екологічний інтерес. Очевидно, що з погляду захисту довкілля бажане застосування в процесах ЕШП флюсів з мінімально можливим вмістом

фторидів, а переплавлення необхідно вести з такими швидкостями, щоб уникати надмірного перегрівання флюсової фази.

### Висновки до розділу

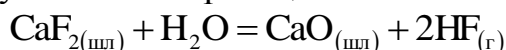
1. Встановлено, якщо в якості вихідного стану системи мати кальцію фторид і титану, берилію, силіцію, алюмінію, магнію, ітрію, церію, лантану, стронцію та барію оксиди, то за температур вище 1873 К тільки три останні елемента мають більшу спорідненість до фтору порівняно з кальцієм і здатні перерозподіляти фтор на свою користь. Інші з перерахованих металів можна вважати такими, що залишаються у стані оксигенвмісних сполук. У разі взаємодії з паром води такого розплаву з реакцій пірогідролізу барію, стронцію, лантану і кальцію фторидів термодинамічно більше кращої виявиться реакція  $\text{H}_2\text{O}$  й  $\text{CaF}_2$  [102, 103, 127, 128].

2. Показано, що рівновага реакцій пірогідролізу значною мірою може зміщатися праворуч внаслідок шлакуючої дії оксидів Силіцію й Алюмінію, що приводить до утворення стійких хімічних сполук. Термодинамічно більш кращими виявляються сумарні реакції пірогідролізу ошлакування, що дають  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  у фторидно-силікатних,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  у фторидно-алюмінатних і  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  у фторидо-алюмосилікатних системах [145 – 147].

3. Проведено розрахунки складу рівноважної газової фази над деякими фторидно-оксидними розплавами. Для інтервалу температур 1673...2073 К побудовано залежності  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  від концентрації кальцію оксиду. З їхньою допомогою оцінюються концентраційні й температурні межі, за яких вміст  $\text{HF}$  у газовому середовищі мінімальний. У цьому випадку, задаючись  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  атм., можна мати умови, які практично майже не відрізняються від рівноважних [148, 152].

4. Виявлено, що з погляду створення умов, несприятливих для перебігу реакції пірогідролізу, доцільніше мати в якості шлакуючого компонента не силіцію оксид, а алюмінію оксид або обидва ці оксиди одночасно. У всіх випадках підвищення температури й збільшення концентрації оксидів, що шлакують, підсилює процес пірогідролізу. Підвищеними виявляються  $P_{\text{HF}}$  у газовій фазі й за вмісту кальцію оксиду менше, ніж 20...30 мас. % [154 – 157].

5. Здійснено доповнення іонної теорії розчинів з довільним числом катіонів і аніонів у фторидно-оксидних розплавах. Запропоновано процес поглинання водню описувати такою реакцією:



і у зв'язку із цим, розглядати фторидно-оксидні розплави як іонні системи, що містять поряд з аніонами  $\text{F}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  і катіонами металів, іон  $\text{H}^+$ . При цьому однозначного вибору між схемами  $\text{H}^+ + \text{F}^- = \text{HF}$  і  $\text{H}^+ + \text{O}^{2-} = \text{OH}^-$  не робиться.

6. Отримано рівняння для розрахунку розчинності водню в розплавах  $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .



Вони виражають залежність іонної частки іонів  $\text{H}^+$  від  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  у рівноважній газовій фазі над розплавами й від складу розплаву. Значення  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  можна взяти із наведених у роботі графіків. Кориговальні коефіцієнти рівнянь повинні визначатися за експериментальними даними про розчинність води в розплавах [172 – 180].

7. Експериментально вивчена розчинність гідрогену у фторидно-оксидних розплавах у рівновазі з атмосферами  $(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})_{\text{газ}}$  і  $(\text{H}_2)_{\text{газ}}$ , в інтервалі температур 1400...1700 °С. Визначено, що розчинність гідрогену в обох випадках і води у великому ступені зростає з підвищенням у розплавах кальцію фториду. Обидві розглянуті розчинності підвищуються й з ростом температури. На основі дослідних даних запропоновано механізми розчинення водяної пари і гідрогену в іонних рідинах дослідженого типу й форма існування гідрогену в них [181 – 189].

## 5 ПРОНИКНІСТЬ ГІДРОГЕНВМІСНИХ ГАЗІВ У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ

### 5.1 Вивчення проникності водню в стандартних фторидно-оксидних розплавах

Відомо [14, 62, 65, 78, 79, 110, 114, 130 – 134, 141, 143, 194], що рівень наводненості металу ЕШП пов'язаний з парціальним тиском пари води в контактуючій із флюсовим розплавом газовій фазі. З зростанням значень  $P_{H_2O}$  росте й вміст водню в металі.

З метою перевірки цього виводу за наших умов проведено електрошлакові плавлення під трьома стандартними флюсами для двох марок сталей: 08X18H10T і 40ХН. Умови проведення плавлень аналогічні описаним у повідомленні [196, 197], результати наведено в табл. 5.1 та на рис. 5.1.

Як випливає з цих даних, ЕШП сталь марки 08X18H10T під флюсом АНФ-6 має певне значення  $P_{H_2O}$ , у разі переходу через яке відбувається або наводненість, або дегазація переплавленого металу порівняно з його вихідним вмістом у витратному електроді. Для зазначеного випадку такій точці відповідає значення  $P_{H_2O} \cong 1333$  Па. Аналогічна закономірність була відзначена і у роботі [105, 106, 195]. В процесі ЕШП сталі марки 40ХН під флюсами АНФ-6 та АНФ-32 цього не спостерігали. Для цих випадків за будь-яких значень  $P_{H_2O}$  вміст водню в рідкій металевій ванні перевищує його кількість у вихідному електроді. Останнє, однак, можна пояснити порівняно низьким вмістом водню у вихідних електродах ( $1,8 \text{ см}^3/100\text{г}$ ).

Залучаючи основні фізико-хімічні закономірності, пов'язані з воденьпроникністю шлакових розплавів [13], можна стверджувати, що розчинність ( $a$ , отже, і масопередача) водню у фторидно-оксидних флюсах у процесі ЕШП пропорційна величині  $P_{H_2O}^{0,5}$ . Зазначена обставина підтверджує висновок попередніх робіт [105, 106] про ефективність зниження парціального тиску водяної пари у газовій фазі для забезпечення знижених значень  $[H]$  у переплавляемому металі.

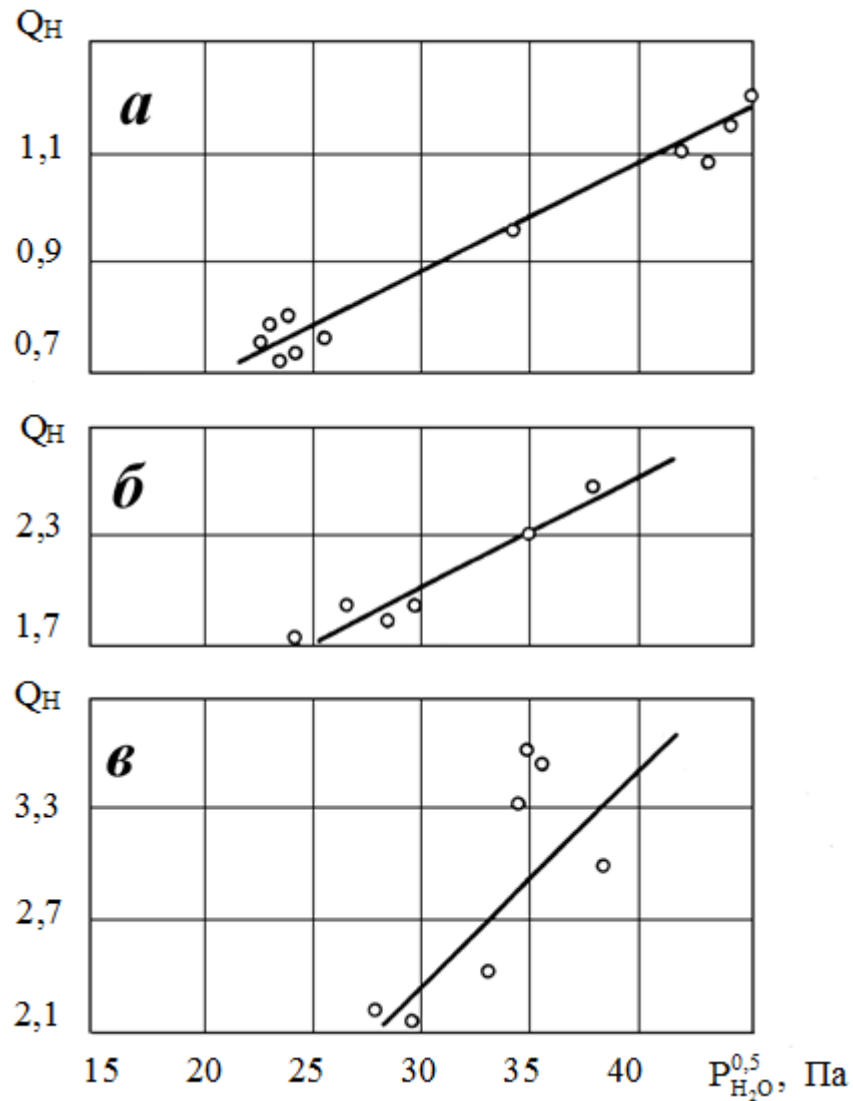
Отже, зазначену залежність  $Q_H$  від  $P_{H_2O}$  в спільному випадку двох різних плавок (1 і 2) можна записати таким співвідношенням:

$$\frac{(Q_H)_1}{(Q_H)_2} = \sqrt{\frac{(P_{H_2O})_1}{(P_{H_2O})_2}}.$$

Запропоноване рівняння за результатами якого-небудь одного досліду з відомою вологістю цехової атмосфери дає змогу розрахувати величину  $P_{H_2O}$  для необхідного водневого режиму плавки (наприклад, для випадку  $Q_H = 1$  або для варіантів плавок із частковою дегазацією переплавленого металу, тобто для випадків з  $Q_H < 1$ ).

Таблиця 5.1 – Результати дослідних плавів з переплавлення сталей марок 08X18H10T та 40XH під стандартними флюсами за різних значень  $P_{H_2O}$  цехової атмосфери

Марка флюсу	Марка сталі	Вологість атмосфери, $P_{H_2O}$ , мм. рт.ст	Вміст гідрогену у витратному електроді, [H], $cm^3/100g$	Наводеність переплавленого металу, $\Delta[H]$ , $cm^3/100g$	Показник наводеності переплавленого металу, $Q_H$	Наведений показник наводеності металу, $Q_H^0$	
						окремі плавки	середнє значення
АНФ-6	08X18H10T	3,74	8,0	-1,7	0,79	1,41	1,19
		3,84		-1,6	0,80	1,41	
		4,04		-2,3	0,71	1,22	
		4,15		-1,5	0,81	1,37	
		4,37		-2,2	0,73	1,20	
		4,82		-1,9	0,76	1,19	
		8,85		-0,3	0,96	1,11	
		13,50		0,8	1,10	1,03	
		14,00		0,6	1,08	1,00	
		14,80		1,3	1,16	1,04	
		15,20		1,6	1,20	1,06	
АНФ-29	08X18H10T	3,19	8,0	-1,6	0,80	1,42	1,37
		3,22		-1,8	0,78	1,50	
		3,46		-1,5	0,81	1,50	
		3,52		-1,7	0,79	1,45	
		4,04		-2,0	0,75	1,29	
		4,04		-2,0	0,75	1,29	
		12,0		2,2	1,28	1,27	
		13,4		3,8	1,48	1,39	
		13,7		3,7	1,46	1,36	
		14,4		2,2	1,28	1,16	
		15,8		5,3	1,66	1,49	
АНФ-6	40XH	4,3	1,8	1,3	1,72	2,86	2,72
		5,2		1,7	1,94	2,94	
		6,0		1,4	1,78	2,51	
		6,8		1,8	2,00	2,65	
		9,2		2,4	2,33	2,65	
		10,6		2,8	2,56	2,71	
АНФ-32	40XH	5,4	1,8	2,2	2,22	3,30	3,44
		6,8		2,0	2,11	2,79	
		8,2		2,5	2,39	2,88	
		8,8		4,2	3,33	3,87	
		9,2		4,8	3,67	4,17	
		9,4		4,7	3,61	4,06	
		11,2		3,4	2,89	2,98	



а – сталь марки 08X18H10T під флюсом АНФ-6; б – сталь марки 40ХН під флюсом АНФ-6; в – сталь марки 40ХН під флюсом АНФ-32.

Рис. 5.1 – Вплив вологості атмосфери ( $P_{H_2O}$ , Па) на показник наводненості переплавленого металу ( $Q_H$ ) для різних варіантів плавок

Для систематичних досліджень порівняльної воденьпроникності стандартних флюсів ЕШП, дотепер не проведених іншими дослідниками, нами було вибрано 8 флюсів, найпоширеніших марок: АНФ-6, АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-28, АНФ-29, АН-291 та УД-5. У дослідях використовували гранульовані флюси АНФ-6 і АНФ-29 виробництва НФЗ, а також флюси, наплавлені із шихтових компонентів безпосередньо перед плавкою в графітовому тиглі-ковші. Решта умов проведення дослідів і відбору проб металу описано раніше [196, 197]. Результати проведених плавок цієї серії дослідів наведено в табл. 5.2.

Дані про наводненість сталі марки 08X18H10T під час переплавлення її під різними флюсами отримані за вологістю повітря із  $P_{H_2O} = (11...16) \cdot 133,3$  Па. За цих умов додаткове наводнення переплавляемого металу відбувається під

всіма випробуваними флюсами. Особливо високий рівень наводненості досягається в плавках під флюсом АНФ-7, а найменший – під флюсом АНФ-14.

Для оцінювання впливу складу флюсу на проникність водню у системі флюс-метал обрано його характеристику – основність. Це важлива металургійна характеристика, що має великий вплив на процеси гідратації флюсу й окисно-відновні процеси на гетерогенній границі розділу фаз метал-шлаки.

Основність флюсу розраховували за такою формулою:

$$B = \frac{(CaO) + (MgO)}{(SiO_2) + 0,5(Al_2O_3)}. \quad (5.1)$$

На рис. 5.2.а наведено залежність впливу основності флюсу (В) на наведений показник наводненості  $Q_H^0$ . Із графіка рис. 5.2.а випливає, що ця залежність має екстремальний характер з максимумом за значень величини В, близьких до 1,5...1,7.

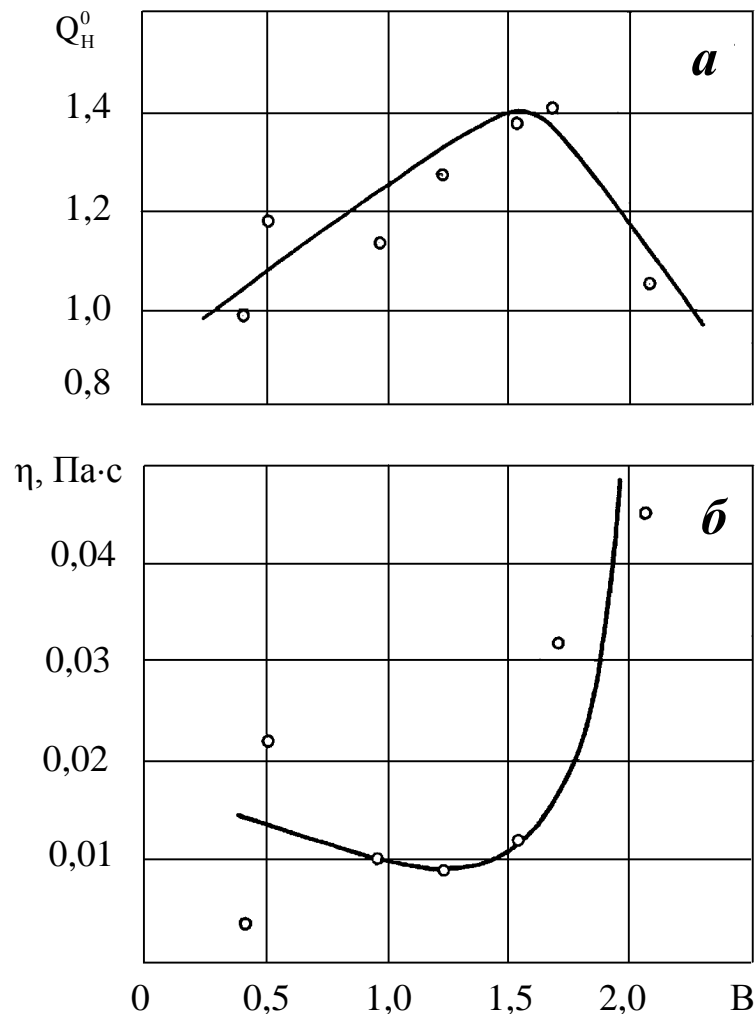


Рис. 5.2 – Залежність приведенного показника наводненості ( $Q_H^0$ ) сталі марки 08X18H10T (а) і в'язкості ( $\eta$ ) стандартних флюсів (б) від основності (В)

Таблиця 5.2 – Результати дослідних плавок визначення наведеного показника наводеності металу ( $Q_H^0$ ) під час переплавлення сталі марки 08X18H10T під стандартними флюсами

Варіант плавки	Марка флюсу	В'язкість флюсу за 1700 °С, $\eta \cdot 10^2, \text{Па} \cdot \text{с}$	Основність флюсу, В	Вологість атмосфери, $R_{H_2O}$ , мм рт. ст.	Вміст [Н] у витратному електроді, $\text{см}^3/100 \text{ г}$	Наводеність переплавленого металу, $\Delta[H]$ , $\text{см}^3/100 \text{ г}$	Показник наводеності переплавленого металу, $Q_H$	Наведений показник наводеності металу, $Q_H^0$	
								окремі плавки	середнє значення
1	АНФ-14	0,3	0,41	11,6	8,3	- 0,3	0,96	0,97	0,95
				11,6		- 0,4	0,95		
				14,3		0,1	1,01		
				14,3		0,2	1,02		
2	АН-291	4,5	2,07	11,2	8,3	0,6	1,07	1,01	1,05
				12,8		1,0	1,12		
				14,0		0,7	1,08		
				14,4		1,1	1,13		
3	АНФ-13	1,0	0,95	12,3	8,3	1,1	1,13	1,11	1,13
				12,3		1,4	1,17		
				16,0		2,5	1,30		
				16,0		2,7	1,33		
4	АНФ-6	2,2	0,50	Дані в табл. 5.1					1,19
5	АНФ-28	0,9	1,20	6,50	7,6	- 1,3	0,82	1,01	1,26
				6,80	7,6	- 1,7	0,78		
				12,0	8,3	3,9	1,47		
				12,0	8,3	3,3	1,40		
				16,0	8,3	4,3	1,52		
6	АНФ-29	1,2	1,51	Дані в табл. 5.1					1,37
7	УД-5	3,2	1,66	4,60	8,6	- 1,8	0,80	1,29	1,58
				4,60	8,6	- 0,3	0,97		
8	АНФ-7	0,4	-	11,0	8,3	4,4	1,53	1,59	1,58
				11,5		4,4	1,53		

У зв'язку з цим вирішували завдання порівняльного аналізу виразів основності від  $B_1$  до  $B_9$  [198] і оцінки впливу різних компонентів флюсу та їхніх співвідношень на проникність водню (вміст у мас. %):

$$B_1 = \frac{(\text{CaO}) + (\text{MgO}) + (\text{CaF}_2)}{(\text{SiO}_2) + 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3)};$$

$$B_2 = \frac{0,018(\text{CaO}) + 0,015(\text{MgO}) + 0,06(\text{CaF}_2)}{0,017(\text{SiO}_2) + 0,005(\text{Al}_2\text{O}_3)};$$

$$B_3 = \frac{(\text{CaO}) + (\text{MgO}) + (\text{BaO}) + (\text{Na}_2\text{O}) + (\text{CaF}_2) + 0,5(\text{MnO}) + (\text{FeO})}{(\text{SiO}_2) + 0,5(\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{TiO}_2) + (\text{ZrO}_2)};$$

$$B_4 = \frac{(\text{CaO}) + (\text{MgO}) + (\text{MnO}) + (\text{K}_2\text{O}) + (\text{Na}_2\text{O})}{(\text{SiO}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{TiO}_2) + (\text{ZrO}_2)};$$

$$B_5 = \frac{0,108(\text{CaO}) + 0,068(\text{MnO}) + 0,07(\text{MgO})}{0,105(\text{SiO}_2) + 0,000196(\text{Al}_2\text{O}_3)};$$

$$B_6 = \frac{0,0179(\text{CaO}) + 0,025(\text{MgO}) + 0,0141(\text{MnO})}{1,0 + \frac{0,0141(\text{MnO})}{0,16(\text{SiO}_2)}};$$

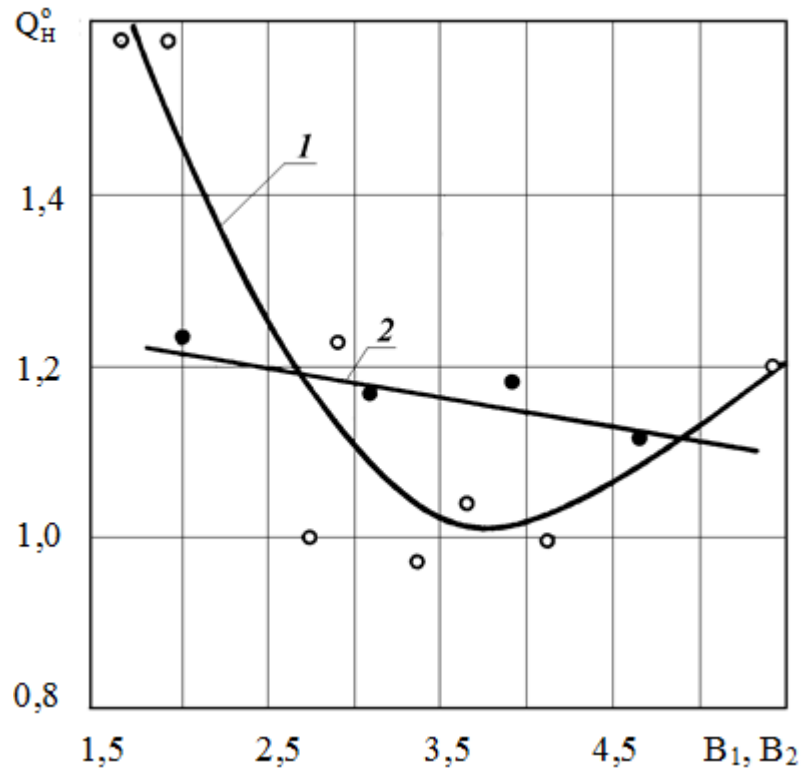
$$B_7 = \frac{(\text{CaO}) + (\text{MgO}) + (\text{MnO}) + (\text{FeO}) + (\text{Na}_2\text{O}) + (\text{K}_2\text{O})}{(\text{SiO}_2) + 0,79(\text{TiO}_2)};$$

$$B_8 = \frac{(\text{CaO}) + 0,5(\text{MgO}) + 0,37(\text{MnO}) + 0,26(\text{FeO})}{0,0167(\text{SiO}_2)};$$

$$B_9 = \frac{0,018(\text{CaO}) + 0,015(\text{MgO}) + 0,006(\text{CaF}_2) + 0,014(\text{Na}_2\text{O}) + (\text{K}_2\text{O}) + 0,007(\text{MnO}) + (\text{FeO})}{0,017(\text{SiO}_2) + 0,005(\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{TiO}_2) + (\text{ZrO}_2)}$$

Із одержаних результатів зрозуміло, що величина  $Q_{\text{H}}^0$  має виражену екстремальну (з мінімумом) залежність від  $B$  і є практично нечутливою до основностей, розрахованих за формулами від  $B_1$  до  $B_9$ . У зв'язку з цим, встановлено, що найінформативнішим є зв'язок  $Q_{\text{H}}^0$  з основністю флюсів. Отже, основність флюсу, поряд з концентраційними умовами, дасть змогу регулювати реакції взаємодії між флюсом і металом на міжфазній границі в зоні плавлення витратного електрода. При цьому рівень наводненості металу визначається швидкістю окисно-відновних реакцій на міжфазних границях флюс-металева ванна [199, 200]. Розчинені у флюсах гідрогенвмісні гази  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{HF}$  діють як окисники стосовно елементів сталей, які легко окиснюються.

Із графіка рис. 5.3 зрозуміло, що величина  $Q_H^0$  має слабо виражену екстремальну (з мінімумом) залежність від  $B_1$  і є практично нечутливою до параметра  $B_2$ .

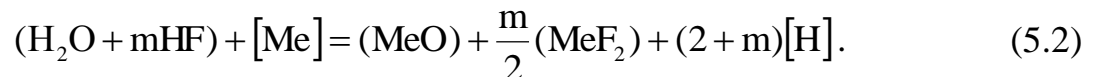


1 – від основності  $B_1$ ; 2 – від основності  $B_2$ .

Рис. 5.3 – Залежність наведеного показника наводненості  $Q_H^0$  сталі марки 08X18H10T від основностей флюсів

Величина  $Q_H^0$  є практично нечутливою до параметрів  $B_3 \dots B_9$ . У зв'язку із зазначеним укладено, що найінформативнішим є зв'язок  $Q_H^0$  з основністю флюсів, встановленою зі співвідношення (5.1), що враховує в шлаках концентрації лише основних оксидних компонентів.

У дослідженні [196 – 200] показано, що рівень наводненості металу в процесах ЕШП визначається швидкістю розвитку на міжфазних границях флюс – металева ванна окисно-відновних реакцій такого типу:



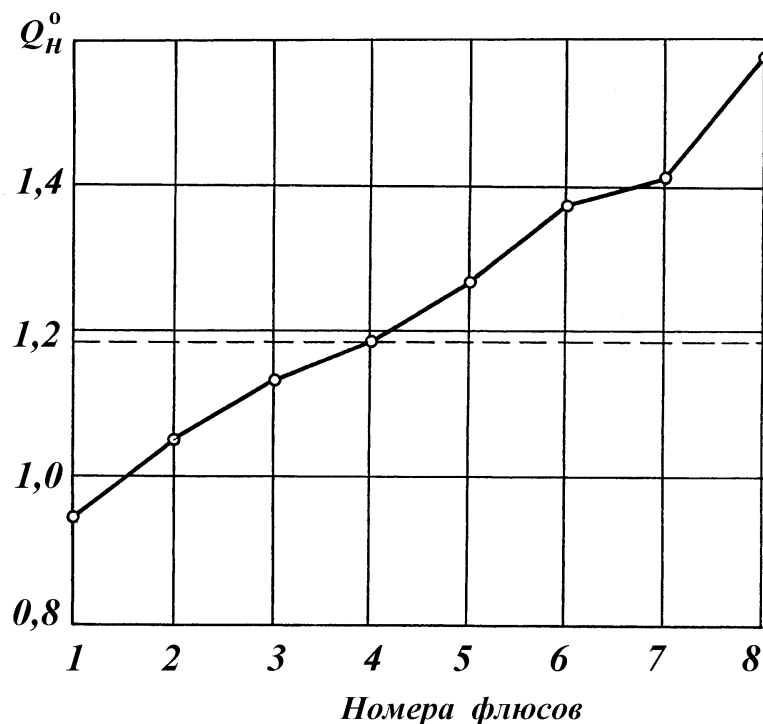
В цих реакціях розчинені у флюсах гідрогенвмісні гази  $H_2O$  і  $HF$  діють як окисники стосовно елементів переплавлених сталей, які легко окиснюються. У роботі [196, 197] встановлено, що окисно-відновний потенціал фторидно-оксидних флюсів визначається тільки їхніми оксидними компонентами. Фториди в цьому випадку є інертними компонентами.

Для з'ясування природи залежності (див. криву рис. 5.2.а) наведеного показника наводненості переплавленого металу, від основності застосовуваних флюсів, яку розраховали за рівнянням (5.1), нами в окремому



розділі роботи з урахуванням робіт [201...205] досліджено температурні залежності динамічної в'язкості ( $\eta$ ) низки стандартних електрошлакових флюсів. За допомогою отриманих при цьому даних за найтипівішої для процесу ЕШП температури шлакової ванни (1700 °С) отримана залежність  $\eta$  від  $V$  для досліджених флюсів (див. рис. 5.2.б). Із графіка рис. 5.2.б випливає, що мінімальну в'язкість за 1700 °С мають флюси з основністю, близькою до 1,2. У разі зростання  $V$  вище 1,5 в'язкість флюсових розплавів наростає досить швидко. Співставляючи залежності рис. 5.2.а і рис. 5.2.б, можна зробити висновок, що величина  $Q_H^0$  не має принципового зв'язку з в'язкістю флюсів. Цей результат додатково підтверджує висновок попередніх робіт [206, 207] про те, що в умовах ЕШП стадія, яка лімітує кінетику процесу наводненості сталі, є швидкість окисно-відновної реакції типу (5.2), що перебігає на міжфазній границі флюс-метал за участю розчинених у флюсовому розплаві воденьвмісних газів ( $H_2O$  й  $HF$ ) і компонентів, металевої рідкої фази, які легко окиснюються.

В табл. 5.2 зведено експериментальні дані про наводненість сталі 08X18H10T (у величинах  $Q_H^0$ ), яку переплавляли під різними стандартними флюсами. На рис. 5.4 вісім досліджених флюсів розташовано послідовно, відповідно зростанню їхніх величин  $Q_H^0$ . Значення  $Q_H^0 = 1,19$  для флюсу АНФ-6 на зазначеному графіку наведено пунктирною горизонталлю, що дає змогу легко співвідносити воденьпроникність цього флюсу з усіма іншими.



1 – флюс АНФ-14; 2 – флюс АН-291; 3 – флюс АНФ-13; 4 – флюс АНФ-6; 5 – флюс АНФ-28; 6 – флюс АНФ-29; 7 – флюс УД-5; 8 – флюс АНФ-7.

Рис. 5.4 – Наведений показник наводненості ( $Q_H^0$ ) сталі марки 08X18H10T, яку переплавляли під різними стандартними флюсами

Із наведеної залежності (рис. 5.4) зрозуміло, що кращі газозахисні властивості порівняно з АНФ-6 мають флюси марок АНФ-14, АН-291 та АНФ-13. Відносна гідрогенна проникність флюсів марок АНФ-28, АНФ-29, УД-5 та АНФ-7 є значно вище. За розглянутим показником з дослідженої низки кращим флюсом виявився флюс марки АНФ-14, а гіршим – марки АНФ-7.

## 5.2 Вивчення воденьпроникності розплавів дослідних флюсів на основі фторидно-оксидних і оксидних систем

Усього в цьому розділі роботи було проведено 47 плавок. Основна увага була приділена дослідженню наводеності сталі в процесі ЕШП під флюсовими розплавами двох систем:  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  і  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  з добавками до них  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ . Випробували також флюси систем  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaCl}_2$  і  $\text{CaF}_2 - \text{CeF}_3$ . Вибір зазначених систем для подальшого дослідження пов'язаний з низкою обставин.

Насамперед, слід зазначити, що виявлені в попередньому розділі роботи три стандартних флюси (марок АНФ-13, АНФ-14 та АН-291), що мають знижену воденьпроникність (порівняно з АНФ-6), не можна прийняти нами як основу для подальших розробок. Флюси АНФ-13 і АНФ-14 мають підвищену електропровідність, що несприятливо відображається на енергоємності процесу електрошлакового переплавлення сталей. Крім того, процеси ЕШП на указаних флюсах не забезпечують необхідної якості одержуваних злитків і виливків. Переплавлення сталей з використанням флюсу марки АН-291 пов'язано, як показали дослідні плавки, зі змогою додаткового науглецювання металу (особливо в нижній частині злитків низьковуглецевих сталей – аж до порушення їх марочного складу). У зв'язку із цим, ми ставили завдання розроблення нових флюсів на основі широко застосовуваних у металургії шлакових компонентів:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{SiO}_2$ . Для зниження їхньої воденьпроникності і зменшення флокеночутливості переплавляємих конструкційних сталей, досліджували ефективність введення в них оптимальних добавок фторидів, хлоридів і оксидів деяких (порівняно розповсюджених) гідридоутворюючих елементів ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Li}$  и  $\text{Ce}$ ). Методику проведення дослідних плавок залишили незмінною [31, 206 – 209]. Результати розглянутої серії випробувань і склад досліджених при цьому флюсів зведено в табл. 5.3 і табл.5.4.

Табл. 5.3 містить дані з визначення величин  $Q_{\text{H}}^{\circ}$  для переплавлення сталі 08X18N10T з застосуванням флюсів системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ . Як добавки до флюсів на основі цієї системи застосовували  $\text{CaCl}_2$  (15 мас. %) і  $\text{LiF}$  (від 5 до 15 мас. %). Як еталонний флюс, у розглянутій групі дослідів обрано флюс з рівним вмістом (по 33,3 мас. %) всіх трьох компонентів системи (див. варіант 1 табл. 5.3). Для нього величина  $Q_{\text{H}}^{\circ} = 1,05$ . Встановлено, що найкращим флюсом з

дослідженого набору є флюс варіанта 7, який забезпечує в процесі ЕШП істотну дегазацію переплавляемого металу ( $Q_H^0 = 0,93$ ).

Сукупність всіх даних табл. 5.3 і табл. 5.4 в узагальненому вигляді наведено на рис. 5.5 у формі залежності  $Q_H^0$  від основності флюсів ( $B$ ), яку розраховували за рівнянням (5.1). Зазначена залежність лінійна,  $Q_H^0$  монотонно зростає з підвищенням основності флюсів.

На основі розглянутих даних рекомендовано для практичного використання флюси системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{LiF}$ , зі вмістами  $\text{CaCl}_2 - 15$  мас.%,  $\text{LiF} - 10$  мас. % і з основністю в межах  $0,3 \dots 0,4$ . Запропоновані для промислового освоєння флюси мають сприятливий комплекс основних технологічних і специфічних для процесів ЕШП властивостей.

У табл. 5.4 наведено дослідні дані про особливості поведінки гідрогену сталі 08X18H10T, яку переплавляли під флюсами, обраними на основі системи  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ . Як добавки до цієї основи використано сполуки:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiF}$  та  $\text{Li}_2\text{O}$ .

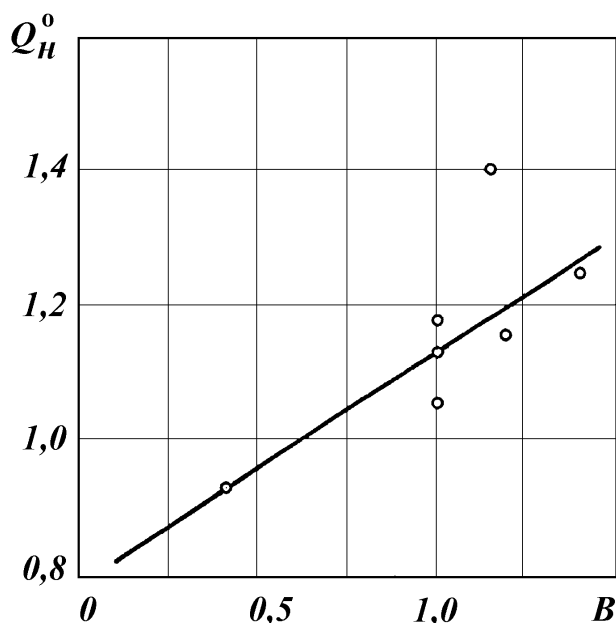


Рис. 5.5 – Залежність наведеного показника наводеності ( $Q_H^0$ ) дослідних флюсів від основності ( $B$ ) сталі марки 08X18H10T на основі системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

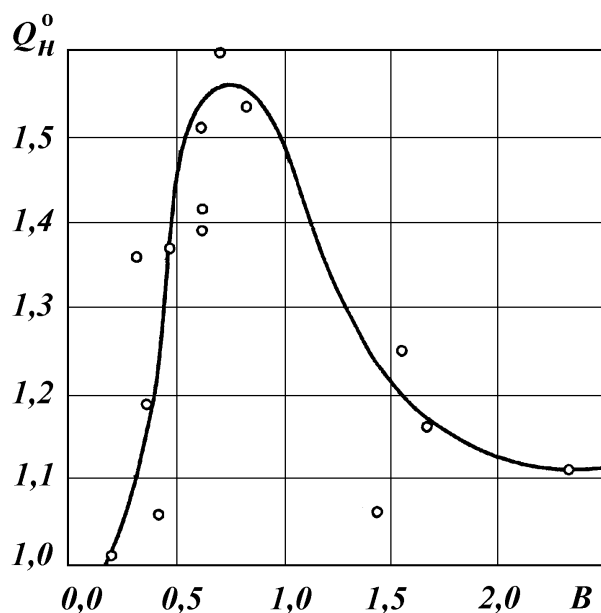


Рис. 5.6 – Залежність наведеного показника наводеності ( $Q_H^0$ ) дослідних флюсів від основності ( $B$ ) сталі марки 08X18H10T на основі системи  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$

Таблиця 5.3 – Результати плавки з визначення наведеного показника наводеності металу ( $Q_H^0$ ) під час переплавлення сталі марки 08X18N10T під дослідними флюсами на основі системи  $CaF_2 - CaO - SiO_2$

Варіант плавки	Склад флюсу, мас. %					В'язкість флюсу за 1700 °С, $\eta \cdot 10^2$ , Па·с	Основність флюсу, В	Вологість цехової атмосфери $P_{H_2O}$ , мм. рт.ст.	Вміст [Н] у витратному електроді $cm^3/100$ г	Наводеність металу $\Delta[H]$ , $cm^3/100$ г	Показник наводеності металу, $Q_H$	Наведений показник наводення металу, $Q_H^0$	
	CaF <sub>2</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	LiF							окремі плавки	середні значення
1	33	33	33			1,5	1,0	12,8	8,3	0,7	1,08	1,04	1,05
	33	33	33			1,5	1,0	12,8	8,3	0,9	1,11	1,07	
	33	33	33			1,5	1,0	12,8	8,3	1,1	1,13	1,09	
	33	33	33			1,5	1,0	13,0	8,3	1,5	1,06	1,01	
2	40	20	15	10	15	0,6	1,14	5,5	8,8	0,46	1,05	1,54	1,40
	40	20	15	10	15	0,6	1,14	6,8	8,8	0,00	1,00	1,32	
	40	20	15	10	15	0,6	1,14	6,9	8,8	0,30	1,03	1,35	
3	15	35	25	15	10	–	1,4	6,6	8,6	– 0,4	0,95	1,27	1,24
	15	35	25	15	10	–	1,4	8,6	8,6	0,2	1,02	1,20	
4	35	25	25		15	0,6	1,0	7,2	8,5	– 1,2	0,86	1,10	1,18
	35	25	25		15	0,6	1,0	7,2	8,5	– 0,2	0,98	1,26	
5	40	25	25		10	0,5	1,0	6,7	8,8	– 1,5	0,83	1,10	1,13
	40	25	25		10	0,5	1,0	6,9	8,8	– 0,8	0,91	1,19	
	40	25	25		10	0,5	1,0	6,7	8,5	– 1,5	0,83	1,10	
6	45	25	25		5	0,7	1,2	10,3	8,8	0,57	1,06	1,14	1,14
7	40	10	25	15	10	0,8	0,4	6,9	8,5	– 2,3	0,73	0,97	0,93
	40	10	25	15	10	0,8	0,4	7,2	8,5	– 2,2	0,74	0,95	
	40	10	25	15	10	0,8	0,4	8,9	8,5	– 2,0	0,76	0,88	

Таблиця 5.4 – Результати плавки з визначення наведеного показника наводеності металу ( $Q_H^0$ ) під час переплавлення сталі марки 08X18H10T під дослідними флюсами на основі системи CaO – SiO<sub>2</sub>

Варіант плавки	Склад флюсу, мас. %						В'язкість флюсу за 1700 °С, $\eta \cdot 10^2$ , Па·с	Основність флюсу, В	Вологість цехової атмосфери $P_{H_2O}$ , мм. рт.ст.	Вміст [Н] у витратному електроді см <sup>3</sup> /100 г	Наводеність металу $\Delta[H]$ , см <sup>3</sup> /100 г	Показник наводеності металу, $Q_H$	Наведений показник наводення металу, $Q_H^0$	
	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	LiF							окремі плавки	середні значення
1	30		45		15	10	–	0,67	5,6	8,6	0,88	1,10	1,60	1,60
2	20		25		40	15	–	0,80	5,3	8,6	– 0,1	0,99	1,48	1,53
	20		25		40	15	–	0,80	5,7	8,6	1,6	1,19	1,58	
3	45		35	5	10	5	–	1,52	6,6	8,0	– 0,56	0,93	1,25	1,25
4	40		30	10	20		1,4	1,67	6,2	8,8	– 1,72	0,80	1,11	1,16
	40		30	10	20		1,4	1,67	6,5	8,8	– 1,00	0,89	1,20	
5	55		30	15	за 1600 °С		0,78	2,33	9,4	8,6	– 0,1	0,99	1,48	1,53
6	50		35		10	5	–	1,43	10,5	8,0	– 0,4	0,95	1,06	1,06
7	15		50	15	20		12,0	0,60	4,9	8,4	0,9	1,11	1,73	1,51
	15		50	15	20		12,0	0,60	8,3	8,4	1,5	1,18	1,41	
	15		50	15	20		12,0	0,60	9,0	8,4	1,8	1,21	1,39	
8	10	5	55	15	15		16,6	0,45	6,2	8,6	– 0,1	0,99	1,37	1,37
9	15		50		20	15	–	0,30	8,7	8,6	1,41	1,16	1,36	1,36
10			48	16	36		–	0,33	11,7	8,6	1,6	1,18	1,19	1,19
11	10	5	50	20	15		6,7	0,40	8,6	7,0	– 0,9	0,90	1,06	1,06
12			50	10	40		259,6	0,20	10,0	8,6	– 0,5	0,94	1,01	1,01

Із залежності рис. 5.6 випливає, що гідрогенна проникність флюсів і цієї системи, переважно, визначається їх основністю. Однак залежність  $Q_H^0$  від основності у цьому випадку не монотонна. Максимальних значень величина  $Q_H^0$  набуває в інтервалі В від 0,6 до 0,8. Мінімальне значення проникності водню ( $Q_H^0 = 1,01$ ) у розглянутій серії плавів має флюс  $50SiO_2 - 10Li_2O - 40CaCl_2$  (варіант 12, див. табл. 5.4). Однак його здатність зменшувати вміст сульфуру в металі виявилася надзвичайно низкою, що й визначає його технологічну неперспективність.

В табл. 5.5 наведено результати аналогічних досліджень із використанням флюсів на основі системи  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  з добавками LiF в 5,0, 10,0 й 15,0 мас. %. За показником  $Q_H^0$  оптимальна концентрація літію фториду в цих флюсах становить 10,0 мас. %. Узагалі ж всі флюси зазначеної групи дослідів мають порівняно велику величину  $Q_H^0$  (більше 1,27), а тому практичного інтересу (з погляду проблеми гідрогену в ЕШП) вони не мають.

В табл. 5.6 наведено результати вимірювання величини  $Q_H^0$  для трьох флюсів, що не ввійшли в жодну з розглянутих вище систем. Два з них (варіант 2 й 3) забезпечують істотну дегазацію переплавляемого металу ( $Q_H^0 = 0,94$ ). Характерною рисою флюсів варіантів 2 й 3 є те, що в їхньому складі повністю відсутні оксидні сполуки. Перший з них складений лише із двох фторидів (по 50 мас. %  $CaF_2$  і  $CeF_3$ ), другий – із фторидів Кальцію, Церію і Літію з добавкою 20,0 мас. %  $CaCl_2$ .

Для переплавленої сталі марки 08X18H10T під дослідними флюсами всіх обраних систем побудовано залежності відповідних величин  $Q_H^0$  (рис. 5.7.а) і  $\eta$  (рис. 5.7.б) від основності флюсу, що виражається співвідношенням (5.1). Спільний аналіз залежностей рис. 5.7.а і рис. 5.7.б показує, що воденьпроникність дослідних флюсів (як і стандартних – див. рис. 5.6) не пов'язана з їхньою в'язкістю. Останню обставину можна розглядати як додаткове підтвердження висновків повідомлення [197 – 200] про механізм міжфазного розподілу гідрогену в процесах ЕШП.

Основним компонентом у всіх досліджених флюсах був обраний кальцію фторид [210, 211]. Узагальнююча залежність наведеного показника наводеності ( $Q_H^0$ ) для всіх досліджених флюсів (як стандартних, так і дослідних – стосовно до переплавлення сталі 08X18H10T) від вмісту в них  $CaF_2$  наведено на рис. 5.8. Із графіка рис. 5.8 випливає така закономірність: введення  $CaF_2$  в флюси всіх систем до вмісту його в 25,0 мас. % супроводжується значним зниженням гідрогенної проникності флюсів (за параметром  $Q_H^0$  приблизно з 1,4 до 1,15). Подальше підвищення концентрації кальцію фториду у флюсах на їхній параметр  $Q_H^0$  практично не впливає.

Таблиця 5.5 – Результати визначення наведеного показника наводненості металу ( $Q_H^0$ ) під час ЕШП сталі марки 08X18H10T під дослідними флюсами на основі системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{LiF}$

Варіант плавки	Склад флюсу, мас. %				Основність флюсу, В	Вологість цехової атмосфери $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ , мм. рт.ст.	Вміст [Н] у витратному електроді, $\text{см}^3/100 \text{ г}$	Наводненість металу, $\Delta[\text{H}]$ , $\text{см}^3/100 \text{ г}$	Показник наводненості металу, $Q_H$	Наведений показник наводненості металу, $Q_H^0$	
	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	LiF						окремі плавки	середні значення
1	45	25	25	5	1,2	6,2	8,8	- 0,60	0,93	1,29	1,35
	45	25	25	5	1,2	7,1	8,8	- 0,67	1,08	1,40	
2	40	25	25	10	1,07	6,5	8,6	- 0,24	0,97	1,31	1,27
	40	25	25	10	1,07	6,9	8,6	- 0,60	0,93	1,22	
3	40	20	25	15	1,14	5,5	8,6	0,66	1,08	1,59	1,45
	40	20	25	15	1,14	6,8	8,6	0,44	1,05	1,39	
	40	20	25	15	1,14	6,9	8,6	0,46	1,05	1,38	

Таблиця 5.6 – Результати визначення наведеного показника наводеності металу ( $Q_H^0$ ) під час ЕШП сталі марки 08X18H10T під дослідними флюсами на основі системи  $CaO - SiO_2$

Варіант плавки	Склади флюсів, мас. %						В'язкість флюсів при 1700°C $\eta \cdot 10^2$ , Па·с	Основність флюсів, В	Вологість цехової атмосфери $P_{H_2O}$ , мм. рт.ст.	Вміст [H] у витратному електроді, $cm^3/100$ г	Наводеність переплавленого металу $\Delta[H]$ , $cm^3/100$ г	Показник наводеності переплавленого металу, $Q_H$	Наведений показник наводеності металу, $Q_H^0$	
	CaF <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CeF <sub>3</sub>	LiCl							окремі плавки	середні значення
1	50	10	25	15			–	0,8	2,10	8,4	–1,0	0,88	2,09	1,72
	50	10	25	15			–	0,8	2,70	8,4	0,2	1,02	2,14	
	50	10	25	15			–	0,8	17,0	8,4	1,1	1,13	0,94	
2	50				50		0,3	–	9,9	8,6	–0,88	0,90	0,99	0,94
	50				50		0,3	–	11,9	8,6	–1,20	0,88	0,88	
3	30			20	40	10	–	–	10,4	8,6	–1,0	0,88	0,94	0,94



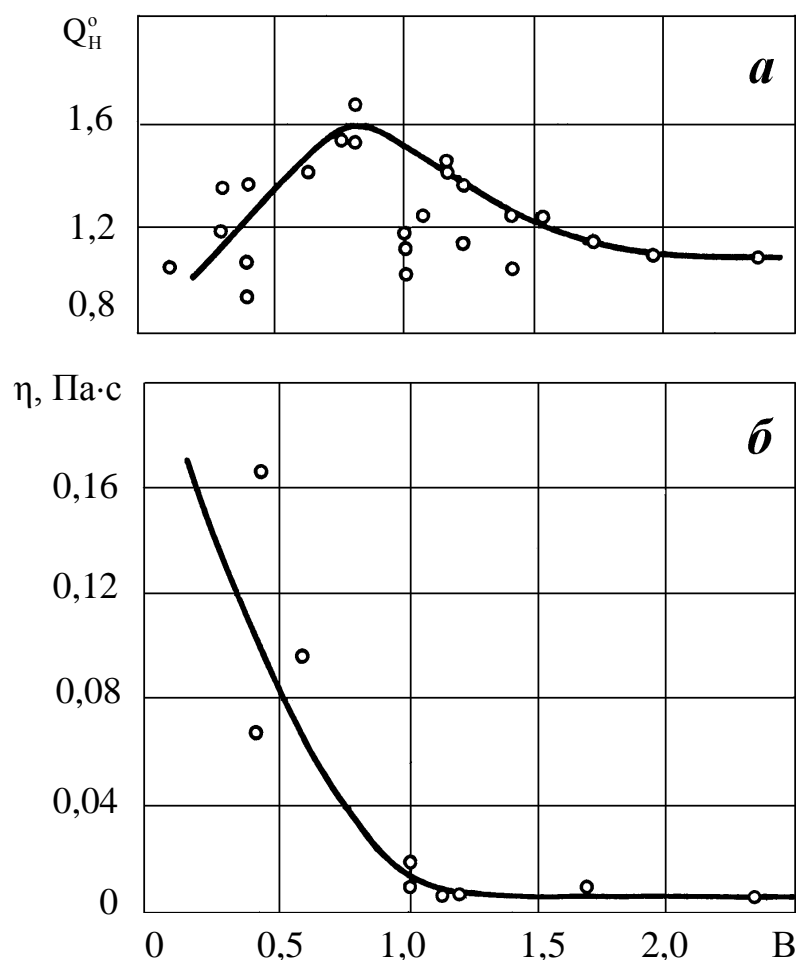
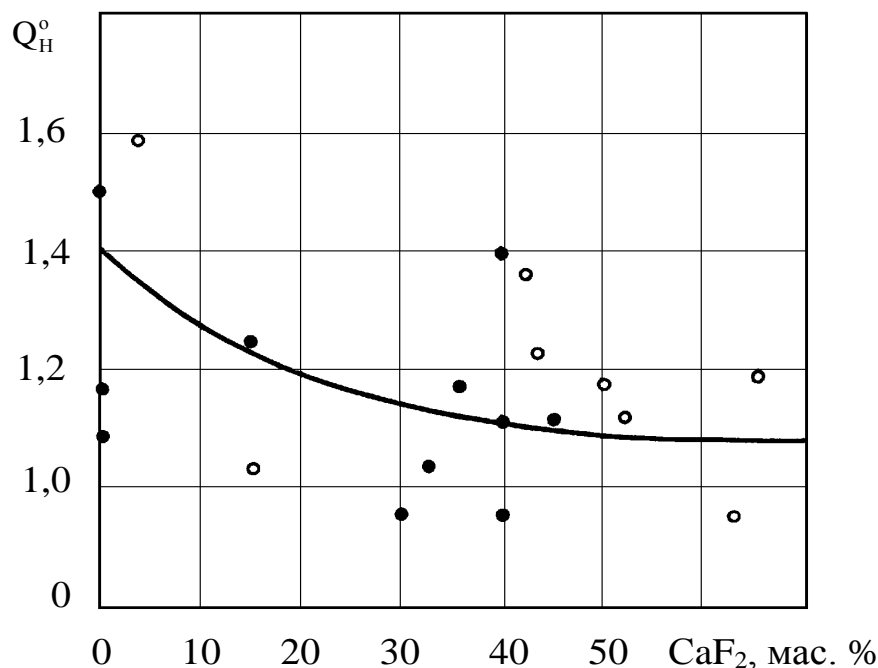


Рис. 5.7 – Залежність наведеного показника наводненості ( $Q_H^0$ ) сталі марки 08X18H10T (а) і в'язкості ( $\eta$ ) дослідних флюсів (б) від їх основності (В)

Отже, з даних рис. 5.8 випливає і важливий практичний висновок: з погляду забезпечення сприятливих воденьзахисних властивостей фторидно-оксидних флюсів ЕШП введення в них кальцію фториду менш 25,9 мас. % недоцільно.

Вище висвітлено, що введенням у флюси сполук гідридоутворюючих елементів (поряд з оптимальним співвідношенням в останніх основних компонентів) можна стабільно забезпечити наводненість переплавляемого металу на рівні, значно меншому порівняно з таким під час застосування для ЕШП стандартних флюсів. З іншого боку, з урахуванням, виявленого механізму наводнення переплавляемого металу [196 – 200] внаслідок окисно-відновних реакцій типу (5.2) можна показати, що для процесів ЕШП, принципово, неможна розробити такий флюс, який володів би зниженою проникністю водню під час переплавлення всіх типів марок сталей. Специфіка зазначеного механізму така, що величина  $Q_H^0$ , яку ми формально розглядаємо як воденьпроникність вибраного флюсу для заданих умов плавки, є залежною одночасно як від складу флюсу, так і від складу переплавляемого металу. У зв'язку із цим експериментальний пошук нових складів флюсів, що мають

знижену проникність водню, необхідно чітко орієнтувати на конкретну марку переплавляємої сталі [212, 213].



○ – експериментальні дані для стандартних флюсів; • – експериментальні дані для дослідних флюсів.

Рис. 5.8 – Вплив вмісту CaF<sub>2</sub> у досліджених флюсах під час переплавлення сталі марки 08X18H10T на параметр Q<sub>н</sub><sup>0</sup>

З урахуванням зазначеного, в цьому розділу роботи наведено результати вивчення проникності водню низки шлакових композицій на основі узагальненої системи CaF<sub>2</sub> – CaO – MgO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> – CaCl<sub>2</sub> – LiCl – CeF<sub>3</sub> – Li<sub>2</sub>O – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> під час переплавлення лише двох марок конструкційних флокеночутливих сталей, що становлять великий практичний інтерес: а саме сталей марок 40ХН та 15ХЗНМФА. Як стандарти для порівняння в цій серії дослідних плавок ми використовували параметри Q<sub>н</sub><sup>0</sup>, отримані під час переплавлення обраних марок сталей під тими стандартними флюсами, які застосовують в цей час для їх ЕШП у промисловості. У всіх серіях плавок, як зі стандартними, так і дослідними флюсами умови переплавлення для даної марки сталі зберігалися ідентичними.

Методика ЕШП сталі марки 40ХН докладно описана раніше [196, 197]. Для переплавлення сталі марки 15ХЗНМФА використовували електроди з мартенівської сталі у вигляді пластин перетином 60 × 100 мм й установку ЕШП-0,25 ВГ із кристалізатором прямокутного перетину 90 × 165 мм і висотою 400 мм. Швидкість переплавлення сталі марки 15ХЗНМФА становила 60...70 кг/год.

У дослідах використовували стандартні флюси промислового виробництва, флюси дослідних складів наплавляли в тиглі-ковші із шихтових компонентів. Для введення до складу флюсів літію оксиду застосовували  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Всі плавки проведено у варіанті відкритого ЕШП із рідким стартом. Проби рідкого металу протягом плавок відбирали за допомогою методики, описаної в [84 – 86]. Частку "вільного" водню в них визначали з використанням спиртових евідіометрів стандартного типу. Для визначення "залишкового" водню в пробах металу застосовували аналітичну установку, описану детально в роботі [89, 90].

Результати дослідних плавок вибраних конструкційних сталей (40ХН і 15ХЗНМФА) із застосуванням найуживаніших для них стандартних флюсів наведено в табл. 5.7. З цих даних випливає, що вихідний вміст водню у всіх сталях був однаковим ( $1,8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ) і характерним для готового прокату сталей цього типу. У всіх наведених в табл. 5.7 варіантах плавок, під час переплавлення сталей спостерігали значне підвищення у них концентрації водню (приблизно в  $1,5 \dots 3,5$  рази). Дані таблиці 5.7 підтверджують також наведений вище висновок про те, що наведений показник наводненості металу  $Q_{\text{H}}^0$ , віднесений нами до будь-якого флюсу, не визначається тільки маркою флюсу, але залежить, крім того, і від складу переплавляемого металу. Так, наприклад, для ЕШП сталі марки 40ХН за параметром  $Q_{\text{H}}^0$  флюс АНФ-6 є найкращим з досліджених (порівняно із флюсами марок АНФ-7 та АНФ-32), а для переплавлення сталі марки 15ХЗНМФА таким (у тому ж наборі флюсів – див. табл. 5.7) є флюс АНФ-7. Узагалі, дослідні дані табл. 5.7 приводять до висновку, що за воденьзахисними властивостями всі застосовувані на практиці стандартні флюси для ЕШП обраних нами сталей є незадовільними. Особливо проникним для водню в процесі переплавлення сталей 40ХН і 15ХЗНМФА виявився флюс марки АНФ-32. Результати дослідження наводненості металу у разі застосування низки дослідних флюсів (здебільшого вперше застосованих для ЕШП) в узагальненій формі зведено в табл. 5.7 і табл. 5.8. Порівняно зі стандартними вони мають кращі показники і будуть нами досліджені на встановлення інших службових характеристик.

Зі спільного аналізу даних табл. 5.7 та 5.8, насамперед, випливає, що більшість випробуваних дослідних флюсів, в складі яких є різні сполуки гідридоутворюючих елементів, забезпечують істотно нижчу додаткову наводненість переплавляємих конструкційних сталей, (з вихідним вмістом водню  $1,8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ) порівняно з ЕШП на стандартних флюсах. При цьому найкращі результати отримано для сталі марки 40ХН, переплавлення якої на всіх дослідних флюсах супроводжується значним зниженням вмісту водню в металі порівняно з контрольними плавками (на стандартних флюсах). Так, наприклад, дослідний флюс  $40\text{CaF}_2 - 10\text{CaO} - 25\text{SiO}_2 - 15\text{CaCl}_2 - 10\text{LiCl}$  (варіант 1 табл. 5.8) забезпечує для сталі 40ХН  $Q_{\text{H}}^0 = 1,73$ , у той час як для стандартних флюсів величини цього параметра перебувають у межах  $2,72 \dots 3,44$  (див. варіанти плавок 1...3 табл. 5.7).

Таблиця 5.7 – Результати визначення наведеного показника наводеності металу ( $Q_H^0$ ) в процесі переплавлення конструкційних флокеночутливих сталей під різними флюсами

Варіант плавки	Марка сталі	$[H]_{\text{висх}}$ , см <sup>3</sup> /100 г	Марка флюсу	Кількість плавок	В'язкість флюсу за 1700 °С, $\eta$ , Па·с	Основність флюсу, В	Середні значення $Q_H^0$
1	40ХН	1,8	АНФ-6	6	0,22	0,5	2,72
2			АНФ-7	5	0,04	–	2,88
3			АНФ-32	7	–	1,7	3,44
4			БР-2	4	0,11	1,0	2,01
5			БР-3	2	0,04	0,25	1,91
6			БР-4	3	0,02	1,0	1,78
7	15ХЗНМФА	1,8	АНФ-6	2	0,22	0,5	2,49
8			АНФ-7	1	0,04	–	2,07
9			АНФ-32	2	–	1,7	3,46
11			БР-2	2	0,11	1,0	1,71
12			БР-3	2	0,04	0,25	1,64
13			БР-4	2	0,02	1,0	1,49

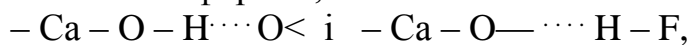
Таблиця 5.8 – Результати визначення наведеного показника наводненості металу ( $Q_H^0$ ) в процесі переплавлення конструкційних флокеночутливих сталей під дослідними флюсами

Варіант плавки	Марка сталей	$[H]_{\text{висх.}}$ см <sup>3</sup> /100 г	Склад флюсу, мас. %										Кількість плавок	Основність флюсу, В	Середні значення $Q_H^0$
			CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	LiCl	CeF <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1	40ХН	1,8	40	10	–	–	25	15	10	–	–	–	5	0,4	1,73
2			40	10	–	10	15	10	–	15	–	–	2	0,5	2,08
3			50	–	–	–	–	–	–	50	–	–	2	–	2,16
4			–	48	–	–	34	14	–	–	–	–	1	1,4	–
5			35	25	5	20	5	5	5	–	–	–	1	1,7	1,96
6			30	5	–	15	–	–	–	50	–	–	2	0,52	1,45
7			50	10	–	10	20	10	–	–	–	–	1	0,34	1,48
8			5	40	–	35	–	–	10	–	–	–	2	2,6	1,54
9			5	40	–	5	30	–	–	10	–	10	1	1,5	2,05
10	15ХЗНМФ А	1,8	15	40	–	40	5	–	–	–	–	1	1,8	2,07	
11			55	–	–	25	–	–	–	–	–	20	2	1,7	2,22
12			50	–	–	–	–	–	–	50	–	–	2	–	2,36
13			15	40	–	10	35	–	–	–	–	–	1	1,4	2,63
14			35	25	5	20	5	5	5	–	–	–	1	1,7	2,85
15			10	35	–	5	30	–	–	20	–	–	1	1,5	3,23

Разом з тим необхідно зазначити, що під час переплавлення сталі марки 15ХЗНМФА у деяких дослідних флюсів (див. варіанти 10...15 у табл. 5.7) виявилися такі величини  $Q_H^0$ , які перебувають приблизно в тих же межах (2,07...3,23), що й  $Q_H^0$  (див. варіанти 4...6 табл. 5.7) для стандартних флюсів (2,07...3,46). Ця обставина вказує на те, що природа й тип сполук гідридоутворюючих елементів, їхні різні комбінації й кількісні співвідношення потребують спеціальної оптимізації для кожної конкретної шлакової композиції, складеної на основі її основних компонентів ( $CaF_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  і  $SiO_2$ ), у сполученні з конкретною маркою сталі. Тому подальша (детальніша) оптимізація складів досліджених нами флюсових систем дасть змогу розробити нові флюси ЕШП із вищими, ніж у розроблених до теперішнього часу, воденьзахисними властивостями [214 – 219].

### 5.3 Вплив добавок сполук гідридоутворюючих елементів на воденьзахисні властивості флюсів

Для пояснення причин підвищення воденьзахисних властивостей флюсів у разі введення в них сполук гідридоутворюючих елементів необхідно враховувати форми існування гідрогену в шлакових розплавах. Як було зазначено нами раніше [13, 26, 39], залежно від величини окисно-відновного потенціалу системи (величини еквівалентного  $P_{O_2}$ ), у якій перебуває флюсовий розплав, гідроген в останньому перебуває або в катіонній ( $H^+$ ), або – в аніонній ( $H^-$ ) формі. Можна навести далі, що за умов відкритого ЕШП поблизу електрода, який плавиться, флюсовий розплав має істотну міру дестехіометризації (у ньому є деякий дефіцит кисню і фтору внаслідок відновного впливу на нього легко окиснюваних компонентів переплавляемого металу, наприклад, таких як  $Ti$ ,  $Si$ ,  $Al$ ,  $V$  та ін.). Відповідно до цього, у флюсовому розплаві поблизу електрода, який плавиться, у кінетичних (нерівноважних) умовах гідроген може в порівнянних кількостях одночасно перебувати в обох зазначених формах, тобто як в комплексах типу



так і комплексах типу



та інших, подібних їм. Тому, розподіл розчиненого у флюсовому розплаві гідрогену за формами його існування можна кількісно охарактеризувати спеціальним коефіцієнтом ( $\alpha_{H^+}$ ):

$$\alpha_{H^+} = \frac{(H^+)}{(H^-) + (H^+)} = \frac{(H^+)}{(H)_{\text{заг}}}, \quad (5.3)$$

який за фізичним змістом є кінетичне поточне значення частки гідрогену, що перебуває в катіонній формі у певному мікро об'ємі флюсу. Відповідно до

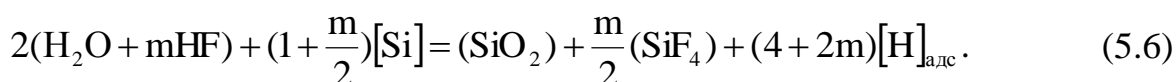
структури визначеного рівняння (5.3) і фізичним змістом увели коефіцієнт, що, можна назвати відносною часткою катіонного гідрогену у флюсі. Зрозуміло, що коефіцієнт  $\alpha_{H^+}$  може приймати будь-які позитивні значення в межах від 0 до 1.

Величина  $\alpha_{H^+}$  для міжфазної границі флюс-метал у процесах ЕШП у загальному випадку залежить від багатьох фізико-хімічних і технологічних факторів. Однак, за зафіксованих технологічних параметрів плавлення,  $\alpha_{H^+}$ , переважно, повинна визначатися тільки двома з них: складом флюсу й складом переплавляемого металу. У разі додаткового введення до складу флюсу катіонів гідридоутворюючих елементів (особливо таких, які утворюють міцніші гідридні зв'язки, ніж звично присутні у флюсах катіони  $Ca^{2+}$ ) величина  $\alpha_{H^+}$  повинна знижуватися. Це зниження може бути ще більшим, якщо гідридоутворюючі елементи вводити у флюс у стані відносно термодинамічно неміцних (порівняно з  $CaF_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  й іншими звичайними компонентами шлаків) сполук, наприклад, у формі  $CaCl_2$ ,  $LiCl$ ,  $Li_2O$  і т.п. Можна показати, що для обраних умов електрошлакового переплаву швидкість переходу гідрогену із флюсової фази в рідкий метал (через поділяючу їх міжфазну границю) є пропорційною значенню  $\alpha_{H^+}$  на міжфазній границі.

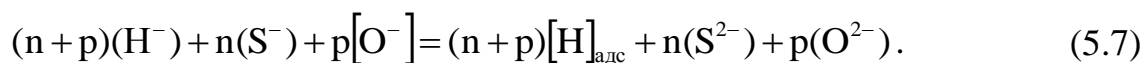
З урахуванням розподілу гідрогену флюсового розплаву за двома формами його існування, окисно-відновні реакції на границі флюс-метал, які пов'язані із процесами міжфазного переходу гідрогену, можна навести такими результуючими схемами:



Реакції відновлення гідрогену за схемою (5.4) практично реалізують в ЕШП шляхом окиснення легко окиснюваних компонентів переплавляемого металу, наприклад, за рівнянню типу:



Реакції окиснення гідрогену за схемою (5.5) можна реалізувати внаслідок узагальненої взаємодії:



У наведених прикладах для реакції (5.6) обрано силіцій, як найпоширеніший у сталях легуючий легко окиснюваний компонент. Реакція (5.7) наведена з найпредставленішими в сталях металоїдами, які переходять у

флюс тільки в аніонній формі. При цьому для сульфурі і оксигену прийнято найімовірніші [13] форми їх існування у металевій фазі (з ефективним зарядом, близьким до  $-1$ ).

Отже, загальна швидкість переходу водороду із флюсового розплаву в переплавляється метал є пропорційною сумі швидкостей паралельних реакцій (5.6) і (5.7):

$$V_H = K' \cdot [V_{(5.6)} + V_{(5.7)}], \quad (5.8)$$

де  $K'$  – деякий узагальнений для обох розглянутих процесів коефіцієнт пропорційності.

Однак існують доводи, відповідно до яких величиною  $V_{(5.7)}$  як доданком у правій частині співвідношення (5.8) можна зневажити, тобто вважати  $V_{(5.6)} \ll V_{(5.7)}$ . оскільки термодинамічні умови для перебігу процесу (5.7) у прямому напрямку несприятливі. До такого висновку можна прийти, наприклад, співставляючи довідкові значення [96] електроємності ( $\chi$ ) водороду ( $\chi_H = 2,20$ ), сульфурі ( $\chi_S = 2,44$ ) та оксигену ( $\chi_O = 3,50$ ). Крім того, швидкість реакції (5.7) у зазначеному напрямку не може скласти порівнянну з  $V_{(5.6)}$  величину ще й тому, що концентрації сульфурі і оксигену в металі здебільшого надзвичайно малі (соті або навіть тисячні частки мас. %) порівняно з концентраціями легко окиснюваних компонентів сталі (порядку  $0,3 \dots 1,0$  мас. %), які визначають швидкість реакції (5.6) та мають завжди (в процесі переплавлення сталей) досить великий термодинамічний стимул. Отже, надалі можна вважати, що

$$V_H \cong K' \cdot V_{(5.6)}. \quad (5.9)$$

Залежність величини  $V_H$  від концентрації вихідних реагентів процесу (5.6) можна виразити звичайним кінетичним рівнянням

$$V_H = K \cdot (H^+)^q \cdot [Si]^r, \quad (5.10)$$

де  $K$  – константа швидкості цієї реакції;

$(H^+)$ ,  $[Si]$  – концентрації водороду (у катіонній формі) у флюсі і силіцію в металі відповідно,

$q$ ,  $r$  – порядки реакції (5.6) за водородом і силіцієм відповідно.

З урахуванням виразу (5.3) рівняння (5.10) можна навести так:

$$V_H \cong K \cdot [\alpha_{H^+} \cdot (H)_{заг}]^q \cdot [Si]^r, \quad (5.11)$$

де  $(H)_{заг}$  – загальний вміст водороду у флюсі;

$\alpha_{H^+}$  – відносна частка катіонного водороду у флюсі.



Аналізуючи підсумкове рівняння (5.11), що виражає швидкість переходу гідрогену із флюсу в метал у процесах ЕШП, можна рішити, що для заданих параметрів технології величини  $K$ ,  $[Si]$ ,  $q$  та  $r$  залишаються практично сталими. Уводячи ж до складу застосовуваного в процесі переплавлення сталі флюсу сполуки гідридоутворюючих елементів, можна до деякої міри (в ту або іншу сторону) впливати на величину  $(H)_{\text{заг}}$ , але в набагато більшому ступені – на величину  $\alpha_{H^+}$ . Причому величина  $\alpha_{H^+}$  при цьому завжди (як це зазначено вище) буде зменшуватися [205].

Отже, виведене співвідношення (5.11) дає змогу пояснити механізм впливу добавок до флюсів ЕШП, які складено зі звичайних компонентів, різних сполук сильних гідридоутворюючих елементів. Напевно, що найефективніше введення зазначених добавок виявляється в тих випадках, коли воно супроводжується одночасним і значним зменшенням таких характеристик флюсів (для незмінних умов ЕШП), як  $\alpha_{H^+}$  та  $(H)_{\text{заг}}$ . Остання величина в цьому випадку, як це наведено детально в одному з ранніх повідомлень [39], визначається розчинністю водяної пари в обраному флюсовому розплаві за відомих значень  $P_{H_2O}$  і температури.

Поряд з розглянутим основним ефектом впливу додавання сполук гідридоутворюючих елементів на воденьзахисні властивості флюсів, варто зауважити й додатковий ефект їхньої дегазації в процесі



що отримав розвиток у дестехіометризації зон шлакового розплаву. Зазначений процес перебігає з помітними швидкостями як на міжфазній границі між флюсом і металом, так й у прилягаючих до границі зонах флюсу. Кількісно внесок реакції (5.12) у воденьзахисні властивості флюсів у процесах ЕШП дотепер ще не оцінений, оскільки це вимагає постановки спеціального й досить складного експерименту. Подібне завдання було здійснено раніше [39] стосовно до дегазації рідкої сталі синтетичними шлаками. Визначено, що в результаті розвитку окисно-відновних реакцій типу (5.12) із системи шлак-метал може віддалятися до 25 % від всієї кількості гідрогену, що перебуває в системі. Наведений факт дає змогу припускати, що й у процесах ЕШП взаємодія (5.12) може істотно впливати на загальну (формально зубумовлену за величини  $[H]$ ) воденьпроникність флюсового розплаву протягом плавки.

З особливостей наведеного вище механізму впливу гідридоутворюючих елементів на воденьзахисні властивості фторидно-оксидних флюсів зрозуміло, що важливою обставиною в цьому випадку є дестехіометризація їхніх сполук за рахунок впливу на них елементів – відновників переплавляємих сталей. Звідси випливає й важливий практичний висновок: шляхом додаткової дестехіометризації флюсового розплаву протягом ЕШП можна домогтися подальшого зниження рівня наводненості переплавляемого металу. Для експериментальної перевірки зазначеного висновку й оцінки ефективності

технологічних прийомів, які на ньому ґрунтуються, проведена спеціальна серія дослідів. Для додаткового відновного впливу на флюс використали графітове кільце, яке розташоване в стінках рухливого кристалізатора ЕШП на рівні, що відповідає рідкій шлаковій ванні. При цьому контрольні плавки проводили в ідентичних умовах переплавлення із застосуванням звичайного (без графітової вставки) рухливого кристалізатора.

Дослідні плавки здійснювали у виробничих умовах на установці ЕШП-0,25Л (із внутрішнім діаметром кристалізатора 220 мм). Як витратні електроди застосовували прокат діаметром 100 мм трьох марок сталей: 08Х18Н10Т, 20Х13 та 15Х1М1Ф. Всі плавки проведено з рідким стартом на стандартному флюсі АНФ-29. Швидкість переплавлення становила 110 кг/год. У плавках із застосуванням графітового кільця випробували також два варіанти підключення до установки електричного живлення в спосіб [214]. Отже, було проведено три окремих серії випробувань (для кожної з обраних марок сталей). Принципові схеми процесу й варіанти живлення установок для кожної серії випробувань наведено на рис. 5.9. Протягом плавок відбирали проби рідкого металу. Кількість "вільного" водню в них визначали за допомогою спиртових евідіметрів, а кількість "залишкового" – методом теплової екстракції в газі-носії (за методикою, яка описана в [56, 90]). Решта умов проведення плавок й оброблення експериментальних даних залишали незмінними. Результати всіх дослідних плавок зведено в табл. 5.9.

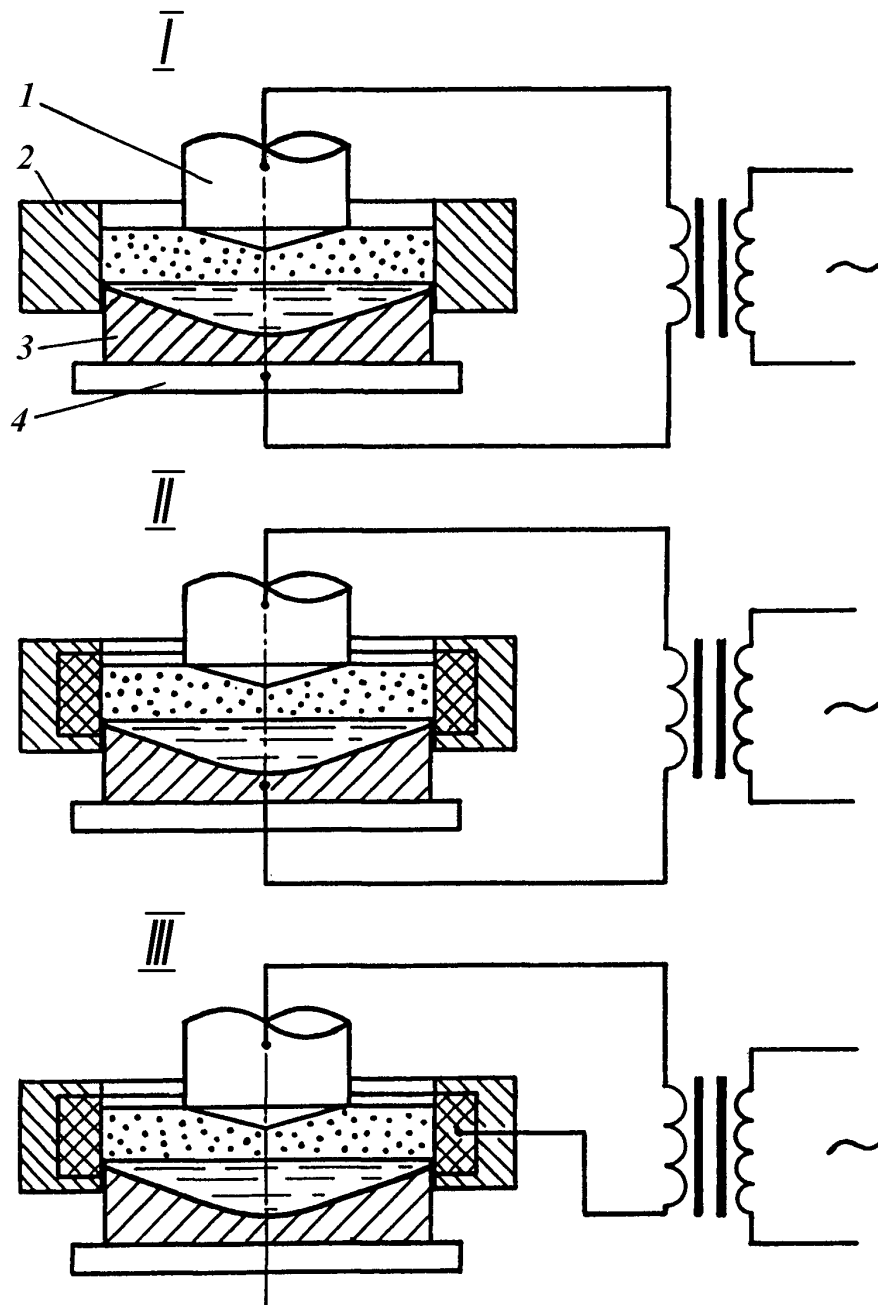
Із дослідних даних табл. 5.9 випливає, що додаткова дестехіометризація флюсового розплаву графітом протягом ЕШП є досить ефективним способом підвищення воденьзахисних властивостей флюсу. Так в процесі переплавлення сталей марок 08Х18Н10Т та 20Х13 в звичайний спосіб (контрольні плавки серії 1, табл. 5.9) спостерігали помітну додаткову наводненість сталі (на 27 % й 15 % відповідно). Застосування графітових вставок у кристалізаторі в обох розглянутих випадках забезпечує значення  $Q_H < 1$ . Останнє практично означає, що процеси ЕШП у цих серіях випробувань супроводжуються значною (на 23...40 %) дегазацією (за воднем) переплавленого металу. Зазначене дає змогу заключити, що окисно-відновні реакції (5.6) і (5.7), що контролюють міжфазний перехід гідрогену, у процесах ЕШП є оборотними й, отже, залежно від умов проведення плавок можуть переважно перебігати як у прямому, так і зворотному напрямках.

Застосування графітового кільця в кристалізаторі приблизно в 1,4 рази знизило рівень наводненості сталі марки 15Х1М1Ф, хоча ефекту, що дегазує, у цьому випадку не було досягнуто (див. табл. 5.9). Однак під час аналізу цього випадку варто зауважити, що вихідний вміст водню в сталі 15Х1М1Ф був незвичайно низьким ( $1,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ ).

Зі спільного аналізу схем рис. 5.9 і даних табл. 5.9 можна також установити, що варіанти електричного живлення установки ЕШП під час застосування в кристалізаторі графітового кільця не роблять істотних впливів на воденьзахисні властивості рідкого флюсу.

Таблиця 5.9 – Результати визначення наведеного показника наводненості металу ( $Q_H^0$ ) для дослідних плавів із застосуванням графітового кільця в рухливому кристалізаторі в зоні флюсового розплаву

Марка сталі	Серія дослідних плавів	Вологість цехової атмосфери, $P_{H_2O}$ , мм. рт. ст.	Вміст гідрогену в витратному електроді, $[H]_{\text{висх}}$ , $\text{см}^3/100 \text{ г}$	Наводненість металу, що переплавляється $[H]$ , $\text{см}^3/100 \text{ г}$	Показник наводненості переплавляемого металу $Q_H$	Наведений показник наводненості металу, $Q_H^0$	
						окремі плавки	середні значення
08X18H10T	1	11,7	8,6	+2,4	1,28	1,29	1,27
		14,2	8,6	+3,1	1,36	1,24	
	2	13,4	8,6	-3,7	0,57	0,60	
		14,0	8,6	-3,3	0,62		
		14,1	8,6	-2,0	0,76		
	3	12,9	8,6	-4,4	0,49	0,60	
14,7		8,6	-1,8	0,80			
20X13	1	14,1	1,7	+0,51	1,30	1,19	1,15
		14,2	1,7	+0,34	1,20	1,10	
	2	11,4	1,7	-0,32	0,81	0,83	0,77
		15,2	1,7	-0,33	0,81	0,71	
	3	14,3	1,7	-0,70	0,60	0,54	0,70
		15,4	1,7	-0,05	0,97	0,85	
15X3MΦA	1	11,3	1,0	+0,6	1,6	1,64	1,69
		12,7	1,0	+0,8	1,8	1,73	
	2	10,2	1,0	+0,2	1,2	1,30	1,14
		14,0	1,0	+0,06	1,06	0,98	
	3	12,4	1,0	+0,2	1,2	1,10	1,21
		15,0	1,0	+0,4	1,4	1,25	



I – контрольна плавка (без графітової вставки в кристалізатор), з живленням за варіантом електрод-злиток; II – дослідна плавка (із графітовим кільцем у кристалізаторі), з живленням за варіантом електрод-злиток; III – дослідна плавка (із графітовим кільцем у кристалізаторі), з живленням за варіантом електрод-графітове кільце.

Рис. 5.9 – Принципові схеми процесів ЕШП і варіанти їхнього електричного живлення для трьох серій

У висновку слід зазначити, що наведені в цьому розділі дослідні дані підтверджують запропонований нами механізм впливу дестехіометризації флюсів на їх воденьзахисні властивості. Тому підвищення останніх у разі додаткового впливу на флюсовий розплав сильних відновників також якісно

можна пояснити за допомогою наведеної вище залежності (5.11). При цьому необхідно зауважити, що у разі досягнення значної дестехіометризації всієї флюсової ванни (як у випадку застосування графітового кільця в кристалізаторі) відповідно до висновків робіт [216, 218] повинна значною мірою знижуватися й розчинність водяної пари у флюсі. Останнє поряд з інтенсивним розвитком процесів автодегазації водню за схемою (5.12) більшою мірою можуть знижувати величину  $(H)_{\text{заг}}$ , що входить у рівняння (5.11).

#### **5.4 Воденьпроникність і динамічна в'язкість фторидно-оксидних розплавів**

Як висвітлено в розділах 5.1 та 5.2, більшість як стандартних, так і дослідних флюсів мають досить високу воденьпроникність. Тому переплавлення конструкційних сталей з високої флокеночутливістю вимагає підбора або розробки відповідного флюсу. При цьому необхідно забезпечити виконання, як мінімум, двох умов: мінімально можливої величини  $Q_{\text{H}}^0$  й оптимальної величини в'язкості флюсу за робочих температур конкретного процесу. В'язкість флюсу визначає цілий комплекс його технологічних властивостей, а разом з тим, і цілий комплекс техніко-економічних показників усього процесу ЕШП. З урахуванням зазначеної обставини подальше розроблення нових флюсових композицій, що мають знижену воденьпроникність, повинна вестися диференційовано, тобто окремо для флюсів мало в'язких, окремо для флюсів із середньою в'язкістю й окремо для флюсів з високою в'язкістю. У зв'язку із цим було доцільно розширити вивчення в'язкості флюсів ЕШП і систематизувати отримані в цій області експериментальні дані. Крім того, окремого вивчення вимагала оцінка впливу різних добавок до флюсів на їхню абсолютну в'язкість й енергію активації їхньої в'язкої течії. Останнє зумовлено тим, що на практиці одержало досить широке поширення коректування властивостей флюсових розплавів шляхом введення в них різних добавок.

Робіт з вивчення в'язкості флюсових розплавів проведено недостатньо. Результати отриманих до теперішнього часу відомостей [53 – 59, 67, 68] за температурними залежностями динамічної в'язкості ( $\eta$ ) рідких флюсів узагальнено на рис. 5.10. Склади флюсів, політерми в'язкості яких зведено на рис. 5.10, наведено в табл. 5.10 і табл. 5.11. З метою подальшого розширення відомостей про особливості в'язкої течії флюсів ЕШП у цій роботі вивчено температурні залежності динамічної в'язкості розплавів флюсів марок АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-25 й УД-5 в інтервалі температур їхнього ліквідусу до 1650...1730 °С. Обрані флюси з урахуванням раніше виконаних робіт [220] наплавливали із шихтових компонентів в електродуговій печі. Склад досліджених флюсів наведено у табл. 5.11.

Вимірювання в'язкості флюсових розплавів проводили в проточній атмосфері аргону за допомогою вдосконаленого резонансного вібраційного методу, принципові основи якого описано раніше [221]. Для зниження

погрішності методу до  $\pm 3 \dots 5$  % під час вимірювання малих значень  $\eta$  (менше 0,04 Па·с) використаний у роботі [222] віскозиметр був перебудований на амплітудно-амплітудний режим роботи відповідно до рекомендацій повідомлення [221]. У дослідах застосовували тиглі з молібдену із внутрішнім діаметром 20 мм і висотою 40 мм. Робочий зонд віскозиметра – молібденова пластинка товщиною 0,2 мм і розмірами 5 × 15 мм, занурена в розплав на глибину 20 мм. Вимірювання в'язкості проводили спочатку в режимі охолодження, а потім у режимі нагрівання з темпом зміни температури в 3...5 °С/хв. Дані обох серій дослідів добре відтворювалися, в процесі оброблення результатів вимірюванню їх усереднювали.

Таблиця 5.10 – Склади флюсів, досліджених у роботі

№	Марка флюсу	Вміст компонентів, мас. %					
		CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	інші комп.
1	АНФ-1	94,70	3,72	–	–	–	–
2	Типу АНФ-1 <sup>6</sup>	87,30	2,02	–	2,30	3,70	0,70 FeO
3	АНФ-3	92,90	3,60	–	1,90	1,30	–
4	Типу АНФ-5	74,75	–	–	–	–	24,80 NaF
5	АНФ-6	59,38	4,75	–	34,83	1,04	–
6	АНФ-7	79,56	19,90	–	–	–	–
7	АНФ-8**	–	–	–	–	–	–
8	Типу АНФ-9	79,60	–	19,85	–	–	–
9	АНФ-29	42,10	26,80	0,80	16,50	12,10	–
10	Типу АНФ-23	60,39	10,49	–	25,32	2,70	0,48 FeO
11	Типу АНФ-29**	–	–	–	–	–	–
12	АН-291	12,60	24,30	16,25	45,62	0,90	–
13	Типу АН-292**	–	–	–	–	–	–
14	АН-295	16,10	29,0	3,12	50,00	1,00	–
15	БР-1	33,00	33,0	–	–	33,0	1,0

Оскільки як первинні дані під час роботи з обраним типом віскозиметра визначають значення  $\eta \cdot \rho$  ( $\rho$  – густина розплаву), то для обчислення значень в'язкості флюсу необхідно мати значення його густини для всіх досліджуваних температур. Із цією метою було необхідним систематизувати нечисленні наявні в літературі [22 – 24] відомості про густина досліджених і близьких до досліджених розплавів. Узагальнення і оброблення даних робіт [22, 23] дала змогу із задовільною точністю розрахувати значення  $\rho$  обраних флюсів для всіх досліджених температур. Отримані в такий спосіб величини  $\rho$  для температур 1200...1700 °С наведено в табл. 5.12.

<sup>6</sup> Модельні флюси, близькі за складом до флюсів промислових марок.

<sup>66</sup> Склади флюсів не зазначено.

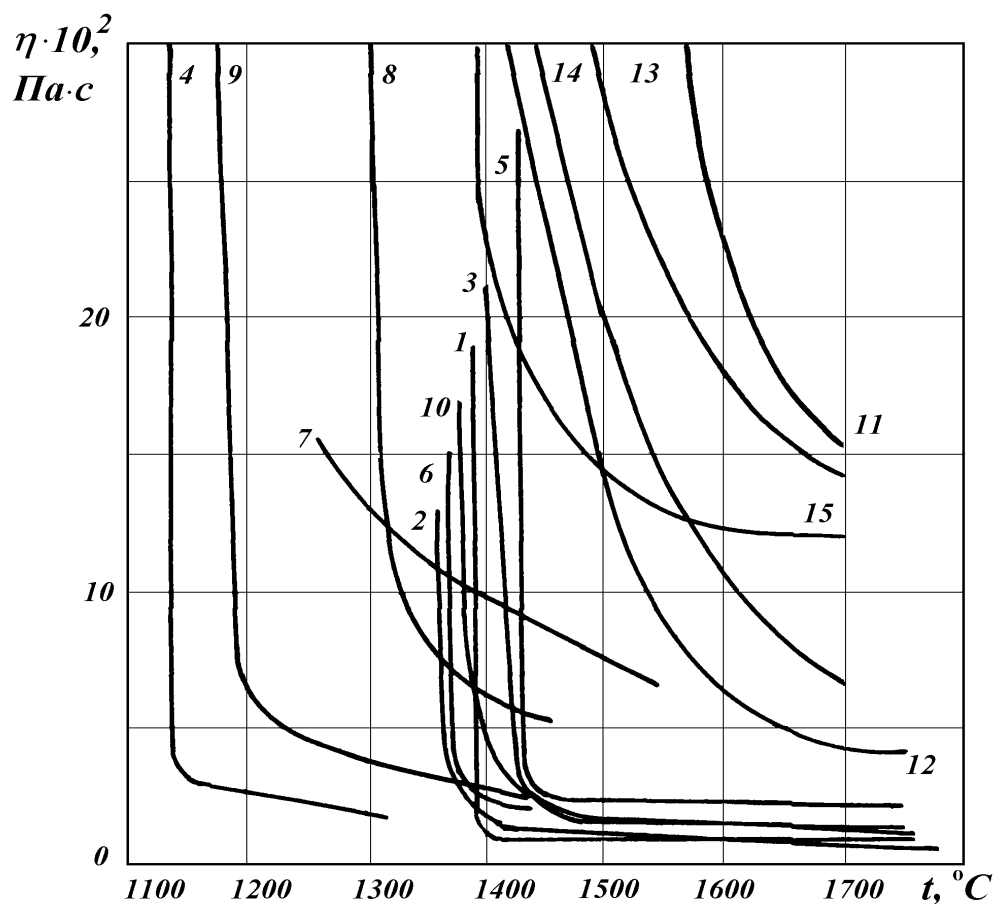


Рис. 5.10 – Температурні залежності динамічної в'язкості ( $\eta$ ) розплавів флюсів ЕШП. Нумерація й склади – у табл. 5.10

Оскільки як первинні дані під час роботи з обраним типом віскозиметра визначають значення  $\eta \cdot \rho$  ( $\rho$  – густина розплаву), то для обчислення значень в'язкості флюсу необхідно мати значення його густини для всіх досліджуваних температур. Із цією метою було необхідним систематизувати нечисленні наявні в літературі [22 – 24] відомості про густина досліджених і близьких до досліджених розплавів. Узагальнення і оброблення даних робіт [22, 23] дала змогу із задовільною точністю розрахувати значення  $\rho$  обраних флюсів для всіх досліджених температур. Отримані в такий спосіб величини  $\rho$  для температур 1200...1700 °C наведено в табл. 5.12.

Таблиця 5.11 – Склад дослідженої групи флюсів

№ п/п	Марка флюсу	Вміст компонента, мас. %							
		CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	S	P
1	АНФ-7	75,9	20,80	–	–	0,18	2,0	0,005	0,020
2	АНФ-13	54,4	16,60	–	22,0	0,16	6,5	0,005	0,020
3	АНФ-14	68,7	3,23	–	12,5	0,23	15,7	0,005	0,027
4	АНФ-25	39,0	12,50	12,5	16,0	–	4,5	–	–
5	АНФ-28	48,7	27,25	–	1,6	0,10	23,0	0,005	0,025
6	УД-5	–	53,23	4,0	14,0	0,11	28,0	0,005	0,011

Таблиця 5.12 – Густина досліджених розплавів ( $\rho$ ), розрахована за даними робіт [22, 23] за різних температур

№ п/п	Марка флюсу	Значення $\rho$ (г/см <sup>3</sup> ) за температур (°C)					
		1200	1300	1400	1500	1600	1700
1	АНФ-7	–	–	2,680	2,580	2,480	2,380
2	АНФ-13	–	–	2,650	2,610	2,570	2,530
3	АНФ-14	–	2,720	2,680	2,640	2,600	2,560
4	АНФ-25	2,715	2,690	2,665	2,640	2,615	2,590
5	АНФ-28	2,870	2,790	2,710	2,630	2,550	2,470
6	УД-5	–	2,955	2,905	2,650	2,800	–

Дослідні дані про температурні залежності динамічної в'язкості досліджених у цій роботі флюсів наведено на рис. 5.11 у координатах  $\eta - t$ . Побудова залежностей на рис. 5.11 у координатах  $\ln \eta - \frac{1}{T}$  дає змогу визначити температури ліквідусу ( $t_{л}$ ) обраних флюсів (за низькотемпературними різкими зламами на відповідних графіках) і енергії активації процесів їх в'язкої течії ( $E_{\eta}$ )\*.

Визначені в зазначений спосіб величини  $t_{л}$  (з погрішністю  $\pm 10...15$  °C) і  $E_{\eta}$  (з погрішністю  $\pm 5...10$  %) наведено в табл. 5.13.

Таблиця 5.13 – Температури ліквідусу ( $t_{л}$ ) і енергії активації в'язкої течії ( $E_{\eta}$ ) для дослідженої групи флюсів

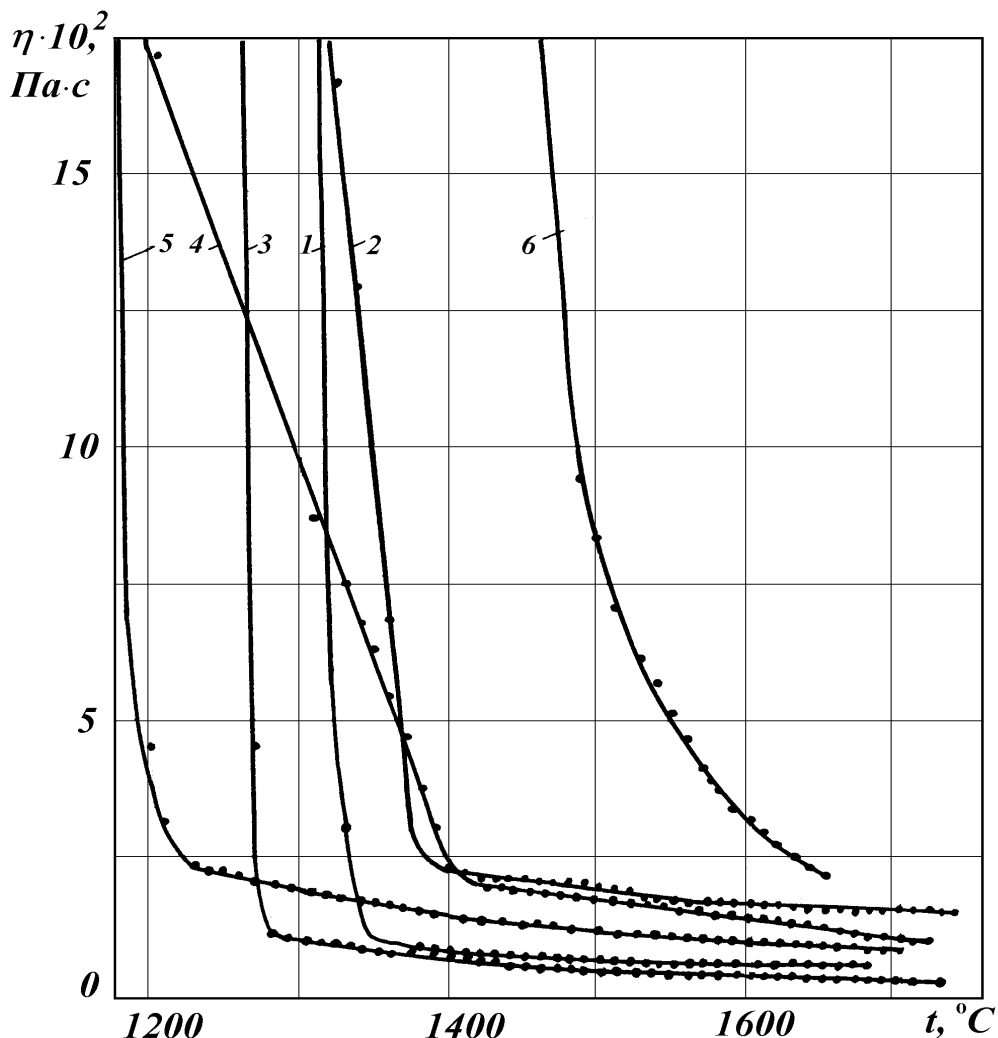
№ п/п	Марка флюсу	$t_{л}$ , °C	Значення $E_{\eta}$ , кДж/моль
1	АНФ-7	$1340 \pm 15$	$34 \pm 3$
2	АНФ-13	$1340 \pm 10$	$112 \pm 10$
3	АНФ-14	$1270 \pm 10$	$87 \pm 6$
4	АНФ-25	$1420 \pm 10$	$35 \pm 4$
5	АНФ-28	$1240 \pm 10$	$55 \pm 3$
6	УД-5	$1340 \pm 15$	$253 \pm 12$

Із залежностей рис. 5.11 випливає, що за температур вище 1600 °C найбільшу в'язкість з досліджених флюсів має флюс марки УД-5 (крива 6 на рис. 5.11), найменшу – флюси АНФ-14 і АНФ-7. Цей факт свідчить про визначальний вплив концентрації  $\text{CaF}_2$  на в'язкість флюсів в інтервалі робочих температур процесу ЕШП. В обраній групі флюсів флюс марки УД-5 зовсім не містить у своєму складі флюориту, а вміст останнього у флюсах АНФ-14 й

\* Для температурних інтервалів, у яких спостерігається порівняно інтенсивний спад в'язкості



АНФ-7 є найвищим (відповідно 68,7 й 75,9 мас. %). Відмічена обставина підтверджується й порівнянням в'язкості досліджених фторидовмісних флюсів (АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-25 і АНФ-28). З них мінімальну концентрацію  $\text{CaF}_2$  (39,0 мас. %) і максимальну в'язкість (за температур 1600 °С і вище) має флюс марки АНФ-25 (див. табл. 5.13 і рис. 5.11).



1 – АНФ-7; 2 – АНФ-13; 3 – АНФ-14; 4 – АНФ-25; 5 – АНФ-28; 6 – УД-5.

Рис. 5.11 – Політерми в'язкості ( $\eta$ ) розплавів флюсів різних марок

З іншого боку, отримані експериментальні дані підтверджують відсутність прямого зв'язку температур ліквідусу досліджених флюсів й енергії активації їхньої в'язкої течії зі вмістом у них кальцію фториду (див. табл. 5.11 і 5.13). Значення  $t_d$  є порівняно низькими у флюсів АНФ-28 та АНФ-14 (1240 та 1270 °С відповідно) і відносно високими – в АНФ-25 (1420 °С) і АНФ-13 (1380 °С). Величина  $E_\eta$  максимальна для флюсу марки УД-5 ( $253,0 \pm 12,0$  кДж/моль); значні величини  $E_\eta$  мають також флюси АНФ-13 та АНФ-14 (відповідно 112,0

$\pm 10,0$  та  $87,0 \pm 6,0$  кДж/моль). А енергії активації в'язкої течії розплавів флюсів АНФ-7 і АНФ-25 досить малі ( $34,0 \pm 3,0$  та  $35,0 \pm 4,0$  кДж/моль). Загалом, слід зазначити, що динамічна в'язкість всіх досліджених у роботі флюсів в інтервалі температур  $1600 \dots 1750$  °С, що є багатозначними для технології ЕШП, досить низка (менш  $0,03$  Па·с) і є приблизно на порядок величини менше в'язкості таких флюсів як АН-291, АН-292 і БР-1 за тих же температур (див. рис. 5.11 та 5.13).

Аналізуючи спільно дані, які наведено на рис. 5.10 та на рис. 5.11, зрозуміло, що значення  $\eta$  для застосованих в ЕШП флюсових розплавів за робочих температур процесу змінюються у винятково широких межах. Так, наприклад, за  $1700$  °С значення  $\eta$  для АНФ-1 й АН-291 відрізняються майже на два порядки величини (від  $0,002$  Па·с для флюсу марки АНФ-1 до  $0,155$  Па·с для АН-291). Велика кількість флюсових розплавів навіть в інтервалі  $1600 \dots 1700$  °С виявляються настільки перегрітими й структурно безупорядкованими, що енергія активації їхньої в'язкої течії за абсолютної величини наближається до нуля, а температурні залежності їхньої в'язкості на відповідних ділянках політерм є практично горизонтальними лініями.

Узагальнюючи відомі літературні [19 – 24, 194, 201, 201, 205, 220] та отримані дослідні дані з динамічної в'язкості флюсових розплавів, і беручи до уваги значення їхньої динамічної в'язкості в області робочих температур процесу ЕШП сталей ( $1700$  °С і більше), можна розділити всі електрошлакові флюси на три основних типи:

I тип – флюси з підвищеною в'язкістю (більше  $0,10$  Па·с за  $1700$  °С);

II тип – флюси з нормальною в'язкістю (у межах  $0,01 \dots 0,10$  Па·с за  $1700$  °С);

III тип – флюси зі зниженою в'язкістю (менш  $0,01$  Па·с за  $1700$  °С).

Із числа розглянутих до флюсів першого типу можна віднести флюси марок БР-1, АН-292 та АН-291. Цим флюсам відповідають не тільки максимальні в'язкості ( $0,120 \dots 0,155$  Па·с для  $1700$  °С), але й найвищі температури ліквідусу (у межах  $1400 \dots 1550$  °С).

У число флюсів другого типу можна включити флюси таких марок: АНФ-8, АНФ-9, АНФ-13, АНФ-25, АН-291 та АН-295, УД-5. Температури ліквідусу зазначених флюсів переважно охоплюються областю від  $1400 \dots 1550$  °С.

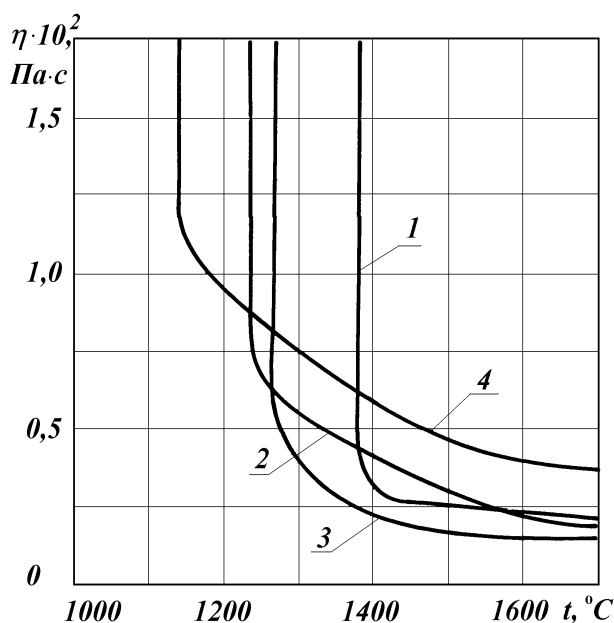
До флюсів третього типу відповідно до пропонованої класифікації можна віднести флюси марок АНФ-1, АНФ-3, АНФ-5, АНФ-6, АНФ-7, АНФ-14, АНФ-23, АНФ-28, АНФ-29. Температури ліквідусу цих флюсів перебувають у досить широкій області температур: від  $1150$  до  $1450$  °С.

Наведена класифікація електрошлакових флюсів дасть змогу обґрунтовано підійти до варіювання їхніх сполук під час вирішення різноманітних технологічних завдань і до вибору напрямків експериментальних розроблень нових флюсів зі зниженої воденьпроникністю. Запропонована класифікація може бути розвинена шляхом подальшої деталізації її з урахуванням й інших технологічно важливих властивостей флюсів (наприклад,

шляхом введення додаткового розмежування їх за температур ліквідусу, електропровідності й т.д.).

З метою пошуку ефективних добавок до розплавів стандартних флюсів ЕШП [203, 204], для коректування їхньої в'язкості в цій роботі вивчено вплив LiF на значення в'язкості флюсів АНФ-1 та АНФ-28. Літію фторид (марки ХЧ) додавали до обраних флюсів для забезпечення його концентрації в розплаві рівної 5, 10 і 15 мас. %. Методику вимірювання в'язкості розплавів залишали тією ж. Отримані результати узагальнено графіками рис. 5.12...5.15.

З рис. 5.12 та 5.14 випливає, що зазначені добавки LiF немонотонно впливають на динамічну в'язкість розплаву на основі флюсу марки АНФ-1. Для області робочих температур процесу електрошлакового переплавлення сталей (вище 1600 °С) добавка літію фториду в 5 мас. % практично ще не позначається на в'язкості розплаву. Добавка 10 мас. % уже значно знижує в'язкість флюсу, а добавка 15 мас. % її різко підвищує.



1 – 0 мас. %; 2 – 5 мас. %; 3 – 10 мас. %; 4 – 15 мас. %.

Рис. 5.12 – Політерми в'язкості ( $\eta$ ) розплавів на основі флюсу марки АНФ-1 за різних концентрацій LiF

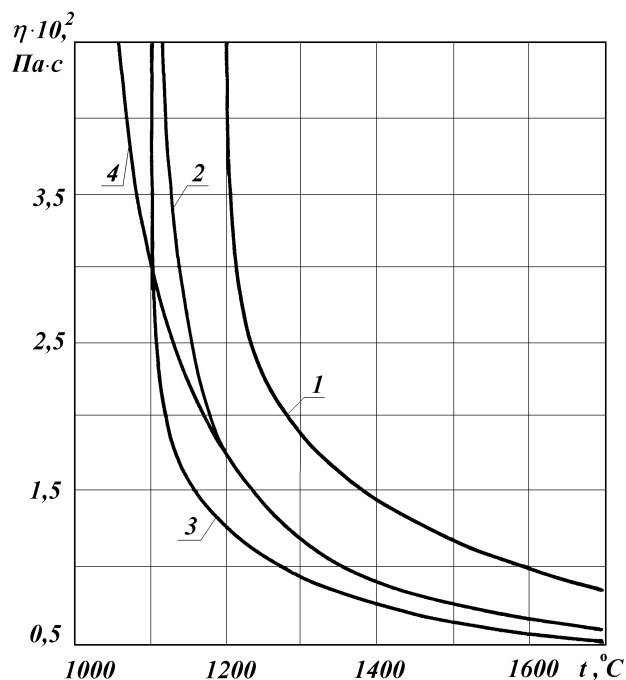
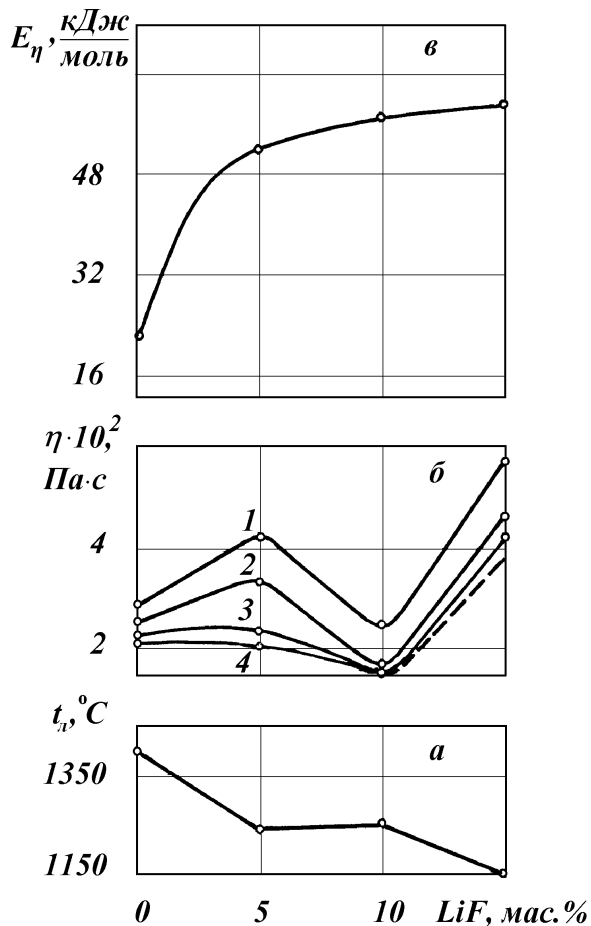


Рис. 5.13 – Політерми в'язкості ( $\eta$ ) розплавів на основі флюсу марки АНФ-28 за різних концентрацій LiF

Залежності рис. 5.14 вказують також на те, що добавки літію фториду більшою мірою знижують температуру ліквідусу флюсу АНФ-1: за концентрації LiF 15 мас. % температура ліквідусу становить 1140 °С, тоді як для чистого АНФ-1 температура ліквідусу дорівнює 1380 °С. Із введенням у флюс АНФ-1 літію фториду енергія активації в'язкої течії відповідного розплаву монотонно підвищується. Вона становить величину  $225,0 \pm 2,0$  кДж/моль для вихідного флюсу та  $63,0 \pm 5,0$  кДж/моль для флюсу з концентрацією LiF 15 мас. %.

З залежностей рис. 5.13 та 5.15 випливає, що за всіх вивчених вмістів LiF в'язкість розплавів на основі флюсу марки АНФ-28 загалом знижується. Найефективнішою при цьому є добавка LiF в 10 мас. %. Добавки 5 й 15 мас. % в області температур вище 1350 °С впливають на розплав флюсу АНФ-28 однаково (рис. 5.15). Введення LiF істотно знижує величини  $t_{л}$  та  $E_{\eta}$  флюсів на основі АНФ-28. За впливом на  $t_{л}$  найефективнішою є добавка 10 мас. % LiF (для цього варіанта  $t_{л}$  знижується з 1200 до 1100°С), а на  $E_{\eta}$  – добавка 15 мас. % LiF, що знижує її з  $54,0 \pm 4,0$  до  $40,0 \pm 3,0$  кДж/моль.

Отже, аналізуючи дослідні дані, наведені на рис. 5.12...5.15, можна встановити, що інтервал найефективніших добавок LiF до флюсів обох досліджених марок становить 5...10 мас. %. Останні знижують динамічну в'язкість розплаву (в області робочих температур ЕПШ) на основі флюсу АНФ-1 приблизно в 2 рази, а на основі флюсу АНФ-28 – приблизно в 1,5 рази.



а – температура ліквідусу; б – в'язкість; в – енергія активації в'язкої течії розплаву.

Рис. 5.14 – Вплив добавок LiF до флюсу марки АНФ-1 на характеристики розплаву

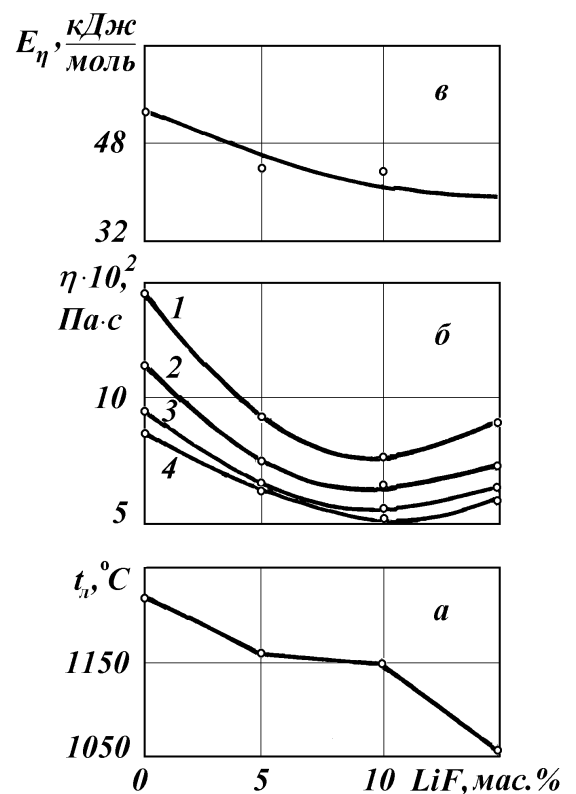


Рис. 5.15 – Вплив добавок LiF до флюсу марки АНФ-28 на характеристики розплаву

Крім цього вивчено вплив добавок LiF на динамічну в'язкість всіх вище зазначених фторидно-оксидних флюсів, а також добавок до них LiCl,  $Y_2O_3$ ,  $CeF_3$  і  $CaCl_2$ . Загалом, аналізуючи дослідні дані, можна заключити, що інтервал найефективніших добавок до флюсів досліджених марок становить 5...10 мас. %. Вплив різних добавок на характеристики розплаву (температуру ліквідусу, в'язкість і енергію активації в'язкої течії розплаву) мають однотипний характер, що наведено на рис. 5.14 та 5.15. Останні знижують динамічну в'язкість розплаву (в області робочих температур ЕПШ) для всіх досліджених фторидно-оксидних флюсів приблизно в 1,5...2 рази залежно від добавки.

### Висновки до розділу

1. Проаналізовано сучасний стан досліджень впливу хімічного складу флюсу на режим гідрогену у металевому розплаві протягом електрошлакового переплавлення. Застосування малофторидного малоосновного флюсу для електрошлакового переплавлення різко зменшує пірогідроліз  $CaF_2$  і як наслідок знижує кількість токсичних викидів у стані HF, що зменшує антропогенне навантаження на довкілля [190, 199, 200].

2. Під час переплавлення сталі марки 08X18H10T визначено величини  $Q_H^0$  для 8 найпоширеніших флюсів на основі системи  $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ . Виявлено, що з дослідженого ряду флюсів кращими воденьзахисними властивостями (мінімальне значення  $Q_H^0$ ) володіє флюс АНФ-14, а гіршими – флюс АНФ-7. Виявлено, що для конкретної марки сталі величина  $Q_H^0$  залежно від основності флюсів змінюється за екстремальним законом (з максимумом  $Q_H^0$  за основності в межах 1,5...1,7). Стосовно до ЕШП сталі 08X18H10T досліджено воденьзахисні властивості деяких дослідних флюсів, обраних головним чином на основі систем  $CaO - SiO_2$  і  $CaF_2 - CaO - SiO_2$ . Показано, що для забезпечення задовільних воденьзахисних властивостей фторидно-оксидних флюсів зниження в них вмісту  $CaF_2$  нижче 25 % недоцільно. Запропоновано два оригінальних флюсових склади, що забезпечують зниження значення  $Q_H^0$  порівняно із кращими стандартними флюсами. Останні рекомендовані для промислового застосування [204, 206, 207, 209 – 211].

3. Для конструкційних сталей 40ХН, 15ХЗНМФА визначені величини  $Q_H^0$  в умовах переплаву їх із застосуванням як стандартних, так і дослідних флюсів, складених на основі системи  $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$  з додаванням до них у різних комбінаціях фторидних, хлоридних й оксидних сполук, порівняно розповсюджених сильних гідридоутворюючих елементів (Li, Се та Y). Установлено, що для обраних сталей воденьзахисні властивості стандартних флюсів незадовільні (величини  $Q_H^0$  перебувають у межах 1,95...3,46). Встановлено, що оптимальне сполучення основних компонентів флюсу й добавок сполук гідридоутворюючих елементів, що вводять у нього, дає змогу

знизити величини  $Q_H^0$  до значень істотно менших 1,5. За отриманими матеріалами деякі дослідні склади флюсів рекомендовано для практичного використання в процесах ЕШП досліджених конструкційних сталей [214 – 218].

4. Всю сукупність отриманого експериментального матеріалу про вивчення воденьзахисних властивостей флюсових розплавів висвітлено на основі розробленого механізму впливу добавок сполук гідридоутворюючих елементів, що вводять у флюси, на параметр  $Q_H^0$  плавки. Наведено, що додаткова дестехіометризація флюсової ванни в процесі ЕШП за допомогою графіту забезпечує значне підвищення воденьзахисних властивостей флюсу. Останнє підтверджує принципову обґрунтованість основних положень, на основі яких розроблений зазначений вище механізм впливу складу флюсу на параметр  $Q_H^0$  [215, 216, 217].

5. За допомогою вдосконаленого вібраційного резонансного віскозиметра досліджено в широкому інтервалі температур політерми динамічної в'язкості флюсів ЕШП марок АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-25, АНФ-28 та УД-5. За отриманими політермами визначено температури ліквідусу досліджених флюсів й енергії активації їхньої в'язкої течії. Установлено, що на в'язкість досліджених флюсових розплавів основний вплив має вміст у них кальцію фториду. Показано, що значення динамічної в'язкості різних флюсів залежно від їхнього складу навіть за 1700 °С змінюється майже на два порядки. Установлено, що добавки  $LiF$ ,  $LiCl$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeF_3$  і  $CaCl_2$  в межах від 5 до 10 мас. % істотно знижують температури ліквідусу фторидно-оксидних флюсів, а також значно знижують їхню динамічну в'язкість [201 – 205].

6. Запропоновано оригінальні флюсові склади, що забезпечують зниження значення  $Q_H^0$  порівняно із кращими стандартними флюсами, які і рекомендовано для промислового застосування. Випробування розроблених складів наплавлених флюсів на основі фторидно-оксидних систем на дослідній установці Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона дали позитивні результати та будуть використані на промислових підприємствах України для електрошлакового переплавлення конструкційних легованих сталей спеціального призначення.

## 6 РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДІВ ПІДВИЩЕННЯ ВОЛОГОСТІЙКОСТІ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ ФЛЮСОВ

### 6.1 Принципові можливості методу

Особливості гідратації і дегідратації низки модельних сплавів системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  досліджено в роботах [43, 44, 87, 89, 126 – 128]. Наведено, що вологопоглинальна здатність флюсів зумовлена тільки гідратацією кристалічних оксидних фаз, що містяться в них. Особливо велике поглинання води з повітря мають флюси, які містять кальцію оксид. Виявлено також за допомогою методів ДТА і ДТГА, що вода поглинена флюсами зв'язана в різних формах. Найінтенсивнішому видаленню води із флюсів відповідають різні форми її поглинання в процесі гідратації і температурні інтервали. Природу різних форм води, що зв'язується флюсами, спеціально не уточнювали і не досліджували. Автори цих робіт стверджують, що мінімальні температури прожарювання флюсів залежно від їхнього складу перебувають у межах 973...1273 °С.

Вивчення стану води у флюсах дає змогу відкоригувати їхні склади, структуру й щільність гранул, температури прожарювання перед застосуванням.

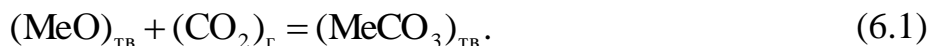
Як об'єкти дослідження використовували флюси марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-7, АНФ-25, АНФ-29, "Бісра" і АН-291 виробництва Нікопольського заводу феросплавів. Це флюси сухої грануляції, одержані дробленням струменя фторидно-оксидного розплаву стисненим повітрям.

Відомі флюси, які одержували сплавом шихтових компонентів в електричних печах з наступною грануляцією розплаву інертними або активними газами, під час зберігання поглинають вологу повітря, у результаті чого вміст у них води може досягати 0,2...0,5 мас. % [125, 126]. Під час затвердіння флюсу відбувається утворення різних кристалічних оксидних фаз, більшою мірою хімічно активних стосовно вологи повітря. Внаслідок цього флюси гідратуються.

У зв'язку із цим ми ставили завдання розроблення таких методів одержання флюсів, які забезпечували б підвищення їхньої вологостійкості у разі відкритого зберігання на повітрі. Із цією метою нами розроблено принципові основи двох можливих варіантів вирішення поставленого завдання.

Один із запропонованих нами методів підвищення вологостійкості флюсів пов'язаний з додатковою карбонізацією флюсових гранул [223 – 225]. В цій спосіб здійснюється попереднє сплавлення шихтових компонентів, наступне охолодження розплаву, дроблення сплаву (або грануляція), а потім з метою зниження вологопоглинальної здатності флюсів (у разі зберігання на повітрі) проводиться оброблення останніх осушеним карбону(IV) оксидом за температур 573...1373 К і парціальним тиском карбону(IV) оксиду в газовій фазі 0,005066...1,01325 МПа.

Принциповий аналіз запропонованого способу показує, що він дає змогу вести оброблення флюсів карбону(IV) оксидом одночасно з їхньою грануляцією й наступним охолодженням. Можна так само обробляти флюси карбону(IV) оксидом у суміші з інертними газами за різних тисків. Робоча атмосфера під час проведення процесу може бути проточною, непротічною або циркуляційною. Зниження вологопоглинальної здатності флюсів, одержаних в зазначений спосіб, пов'язане з поверхневою карбонізацією кристалічних фаз оксидів флюсів за схемою:

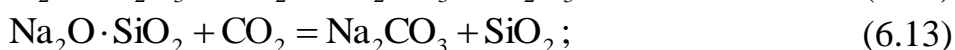
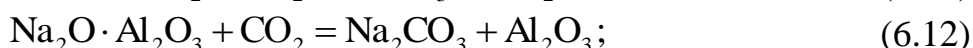
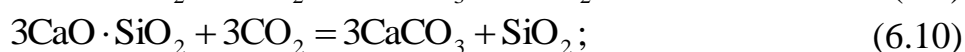
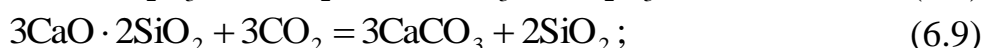
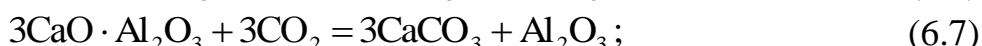
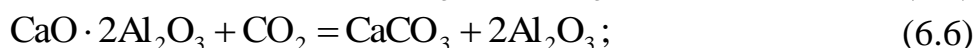
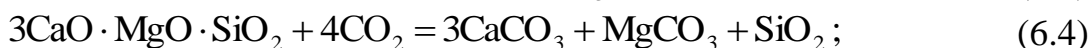
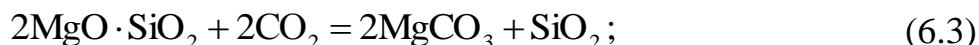
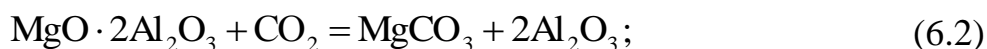


Карбонатні плівки при цьому не утворюють кристалогідратів (не гідратуються на повітрі) і запобігають взаємодії включених до складу оксидів з вологою повітря.

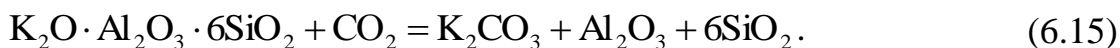
Можна припускати, що розглянутий метод можна застосовувати не тільки для фторидно-оксидних флюсів, але й для більшості флюсів і шлаків на основі інших сольових і оксидних сполук (зокрема, хлоридно-оксидних), які одержують як в процесі дроблення твердих розплавів або спіків, так і внаслідок грануляції розплавів. Результати випробувань цього методу, які наведено нижче, дають змогу заключити, що запропонований спосіб має достатню ефективність і може бути здійснений на практиці порівняно простими технічними засобами.

## 6.2 Термодинамічний аналіз реакцій карбонізації складних оксидів

Для вибору оптимальних умов підвищення вологостійкості фторидно-оксидних флюсів необхідно провести термодинамічний аналіз реакцій карбонізації деяких алюмінатів і силікатів, що входять до складу низки промислових флюсових композицій. Для такого типу аналізу необхідно мати у своєму розпорядженні значення стандартних змін Гібса  $\Delta G_{\text{T}}^0$  в обраному інтервалі температур (573...1273 K) для таких взаємодій:







Значення  $\Delta G_T^0$  обчислювалися за допомогою таких рівнянь:

$$\Delta G_T^0 = A + B \cdot T, \quad (6.16)$$

де А і В – коефіцієнти, які визначено із залученням різних літературних даних [51, 53, 54, 91, 92].

Обчислені значення коефіцієнтів А і В для процесу карбонізації за реакціями (6.2)...(6.15) наведено в табл. 6.1, а значення стандартних змін енергії Гібса  $\Delta G_T^0$  – в табл. 6.2.

Таблиця 6.1 – Значення коефіцієнтів А і В рівняння (6.16) для реакцій (6.2) ÷ (6.15)

Номер реакції	Значення коефіцієнтів	
	А, кДж / кмоль	В, кДж / (кмоль · град)
6.2	- 1033989,50	- 14,81
6.3	- 116207,52	311,29
6.4	429848,59	679,96
6.5	237564,71	- 1110,39
6.6	- 1779924,60	377,83
6.7	- 520118,00	533,16
6.8	- 1896077,60	1790,78
6.9	- 263174,64	- 42,06
6.10	- 242487,50	210,66
6.11	- 73081,11	596,60
6.12	- 101649,72	74,82
6.13	- 74009,62	163,30
6.14	- 107018,43	302,85
6.15	782498,30	24,12

З урахуванням даних табл. 6.2 розраховали значення  $K_p$  за різних температур:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{2,3 \cdot R \cdot T} \quad (6.17)$$

Отримані дані констант рівноваги (див. табл. 6.3) дали змогу зі співвідношення визначити значення  $P_{\text{CO}_2}$  для розглянутого інтервалу температур (573...1273 К):

$$K_p = \frac{1}{P_{\text{CO}_2}^n}, \quad (6.18)$$

де n – показник ступеня.

Розраховані значення рівноважних  $P_{\text{CO}_2}$  наведено в табл. 6.4.

На рис. 6.1 наведена залежність  $\lg P_{\text{CO}_2}$  від температури перебігу процесу.

Аналіз отриманих термодинамічних даних дав змогу заключити, що проведення процесу карбонізації ( $P_{\text{CO}_2} = 0,101325$  МПа) у дослідженому інтервалі температур можна не для всіх розглянутих реакцій, а лише для (6.2), (6.5), (6.6) і (6.9). Реакції карбонізації за схемами (6.3), (6.4), (6.11), (6.13), (6.14), і (6.15) у зазначених умовах не перебігають.

Реакція (6.7) за  $P_{\text{CO}_2} = 0,101325$  МПа перебігає тільки в інтервалі температур 573...973 К, реакція (6.12) – тільки в інтервалі температур 573...1273 К.

Отримані результати дають змогу заключити, що деякі із зазначених реакцій доцільно проводити за підвищених тисків, перебіг інших можливий навіть за  $P_{\text{CO}_2} = 0,101325$  МПа. Отже, карбонізацію флюсів з метою зниження їх вологопоглинальної здатності можна проводити як за підвищених тисків, так і за тиску карбону(IV) оксиду менше 0,101325 МПа. Загалом, оптимальні умови проведення карбонізації багатокомпонентних виробничих флюсів необхідно коректувати з урахуванням різноманіття їх фактичного фазового складу.

Ці завдання можна вирішити тільки за допомогою додаткових лабораторних досліджень, використовуючи різні марки флюсів промислового виробництва.

### **6.3 Опис експериментальних установок для оброблення флюсів карбону(IV) оксидом**

Для вивчення процесів карбонізації нами розроблено лабораторні установки, які дали змогу проводити оброблення флюсів карбону(IV) оксидом як за  $P_{\text{CO}_2} = 0,101325$  МПа, так і за підвищених тисків [225 – 227].

Схема установки для одержання флюсів, карбонізованих за  $P_{\text{CO}_2} = 0,101325$  МПа, наведена на рис. 6.2. Використаний у процесі карбонізації карбону(IV) оксид попередньо осушували, пропускаючи його через посудини із силікагелем. Власне процес карбонізації проводили у кварцовій трубці діаметром 0,03 м. Щодо ізометричної зони печі трубку встановлювали так, щоб можна було виводити з робочої зони для охолодження човник без розгерметизації установки. Порядок операцій був таким. У ретельно промиту карбону(IV) оксидом реакційну трубку, нагріту до заданої температури, через 180 с уводили човник зі зразком флюсу. Витрата газу при цьому становила 2 л/хв ( $333,6 \cdot 10^{-8}$  м<sup>3</sup>/с). Після закінченні витримування зразок виводили з гарячої зони печі, охолоджували до кімнатної температури та витягали з установки. Негайно (для фіксування вихідної ваги зразка) проводили його зважування з точністю до  $1 \cdot 10^{-4}$  г.

Таблиця 6.2 – Значення ( $-\Delta G_T^0$ ) для реакцій (6.2)...(6.15) за різних температур

Номер реакції	Значення ( $-\Delta G_T^0$ ) (кДж/кмоль) за різних температур, К							
	573	673	773	873	973	1073	1173	1273
6.2	1042473	1042954	1045434	1046915	1048396	1049876	1051360	1052837
6.3	- 62161	- 93290	- 124419	- 155548	- 186677	- 217806	- 248935	- 280064
6.4	- 819465	- 887461	- 955456	- 1023452	- 1091448	-1159444	- 1229440	- 1295435
6.5	398689	509728	620767	731807	842846	953885	1064924	1175963
6.6	1563427	1525644	1487610	1450077	1410077	1374511	1336728	1298945
6.7	214619	161303	107987	54671	1355	- 51961	- 105276	- 158592
6.8	869962	690885	511807	332729	153652	- 25426	- 204504	- 383582
6.9	287277	291484	295691	299897	304103	308310	312516	316722
6.10	121777	100710	79644	58578	35511	16445	- 4622	-25688
6.11	- 268769	-328428	- 388088	- 447748	- 507407	- 567067	- 626727	- 686386
6.12	58777	51295	48313	36333	28849	21367	13884	6402
6.13	- 19652	- 35892	- 52222	- 68552	- 84883	- 101213	- 117543	-133873
6.14	- 66512	- 96797	- 127081	- 157366	- 187651	- 217935	- 248220	- 278504
6.15	- 796316	- 798728	- 801109	- 803551	- 805962	- 808962	- 808374	-813197

Таблиця 6.3 – Значення констант рівноваги ( $K_p$ ) для реакцій (6.2)...(6.15) за різних температур

Номер реакції	Значення $K_p$ за різних температур, К							
	573	673	773	873	973	1073	1173	1273
6.2	$2 \cdot 10^{96}$	$9 \cdot 10^{81}$	$4 \cdot 10^{71}$	$3 \cdot 10^{63}$	$2 \cdot 10^{57}$	$1 \cdot 10^{52}$	$6 \cdot 10^{47}$	$1 \cdot 10^{44}$
6.3	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$
6.4	$2 \cdot 10^{-71}$	$1 \cdot 10^{-65}$	$4 \cdot 10^{-61}$	$6 \cdot 10^{-58}$	$3 \cdot 10^{-55}$	$4 \cdot 10^{-52}$	$2 \cdot 10^{-50}$	$7 \cdot 10^{-49}$
6.5	$2 \cdot 10^{39}$	$4 \cdot 10^{42}$	$9 \cdot 10^{44}$	$6 \cdot 10^{46}$	$2 \cdot 10^{48}$	$3 \cdot 10^{49}$	$3 \cdot 10^{50}$	$2 \cdot 10^{51}$
6.6	$3 \cdot 10^{143}$	$2 \cdot 10^{119}$	$3 \cdot 10^{101}$	$5 \cdot 10^{87}$	$6 \cdot 10^{76}$	$6 \cdot 10^{67}$	$3 \cdot 10^{60}$	$3 \cdot 10^{54}$
6.7	$3 \cdot 10^{22}$	$3 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4$	3	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
6.8	$2 \cdot 10^{91}$	$4 \cdot 10^{65}$	$4 \cdot 10^{46}$	$8 \cdot 10^{31}$	$2 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{-4}$
6.9	$2 \cdot 10^{29}$	$4 \cdot 10^{25}$	$9 \cdot 10^{22}$	$9 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$
6.10	$1 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^2$	86
6.11	$3 \cdot 10^{-24}$	$3 \cdot 10^{-25}$	$6 \cdot 10^{-26}$	$2 \cdot 10^{-26}$	$6 \cdot 10^{-27}$	$3 \cdot 10^{-27}$	$1 \cdot 10^{-27}$	$7 \cdot 10^{-28}$
6.12	$2 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	41	18
6.13	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
6.14	$9 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-11}$
6.15	$3 \cdot 10^{-72}$	$1 \cdot 10^{-61}$	$6 \cdot 10^{-53}$	$8 \cdot 10^{-48}$	$5 \cdot 10^{-43}$	$5 \cdot 10^{-39}$	$8 \cdot 10^{-36}$	$4 \cdot 10^{-33}$

Таблиця 6.4 – Рівноважні значення  $P_{CO_2}$  за різних температур для реакцій карбонізації (6.2) ÷ (6.15)

Номер реакції	Значення $P_{CO_2}$ (МПа) за різних температур, К							
	573	673	773	873	973	1073	1173	1273
6.2	$6 \cdot 10^{-97}$	$1 \cdot 10^{-82}$	$3 \cdot 10^{-72}$	$3 \cdot 10^{-64}$	$6 \cdot 10^{-58}$	$9 \cdot 10^{-53}$	$2 \cdot 10^{-48}$	$1 \cdot 10^{-44}$
6.3	69	421	1313	4546	10345	20214	35210	56195
6.4	$5,0 \cdot 10^{-17}$	$1,7 \cdot 10^{-17}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$4,5 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$4,7 \cdot 10^{-12}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$
6.5	$8,0 \cdot 10^{-14}$	$7,0 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$8,5 \cdot 10^{-17}$	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$8,4 \cdot 10^{-16}$
6.6	$3 \cdot 10^{-144}$	$4 \cdot 10^{-120}$	$3 \cdot 10^{-102}$	$2 \cdot 10^{-88}$	$2 \cdot 10^{-77}$	$2 \cdot 10^{-68}$	$3 \cdot 10^{-61}$	$5 \cdot 10^{-55}$
6.7	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,7	3,7	14,9
6.8	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,13	0,6	2,1
6.9	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
6.10	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-1}$	0,1	0,2
6.11	$3,0 \cdot 10^{23}$	$3,0 \cdot 10^{24}$	$1,7 \cdot 10^{25}$	$6,2 \cdot 10^{25}$	$2,0 \cdot 10^{26}$	$4,0 \cdot 10^{26}$	$8,0 \cdot 10^{26}$	$1,5 \cdot 10^{27}$
6.12	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
6.13	6	62	342	1279	3645	8541	17286	31461
6.14	$1,2 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^9$	$4,1 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{10}$
6.15	$4,0 \cdot 10^{71}$	$1,0 \cdot 10^{61}$	$1,6 \cdot 10^{52}$	$1,2 \cdot 10^{47}$	$1,8 \cdot 10^{42}$	$2,2 \cdot 10^{38}$	$1,3 \cdot 10^{35}$	$2,3 \cdot 10^{32}$

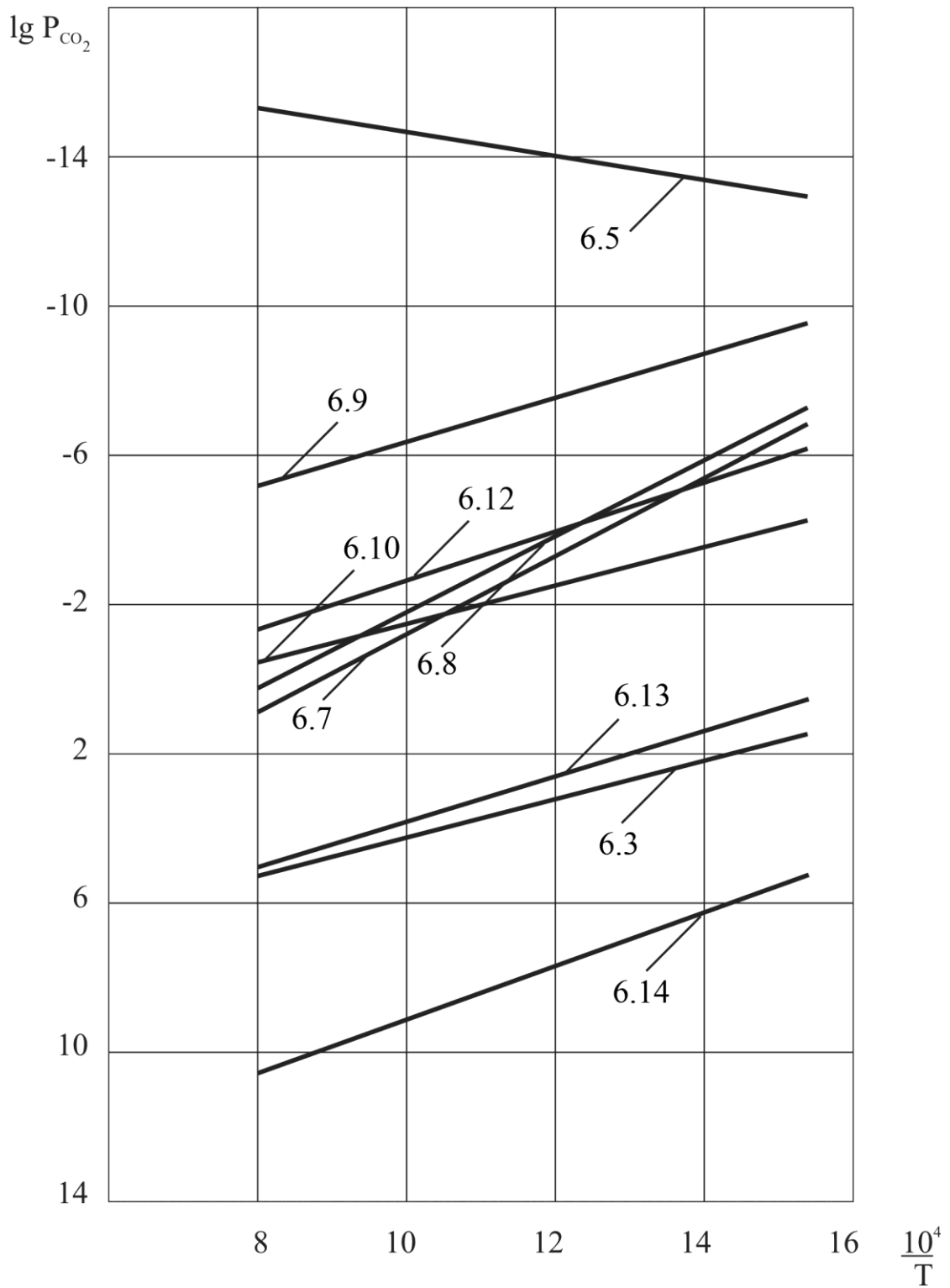
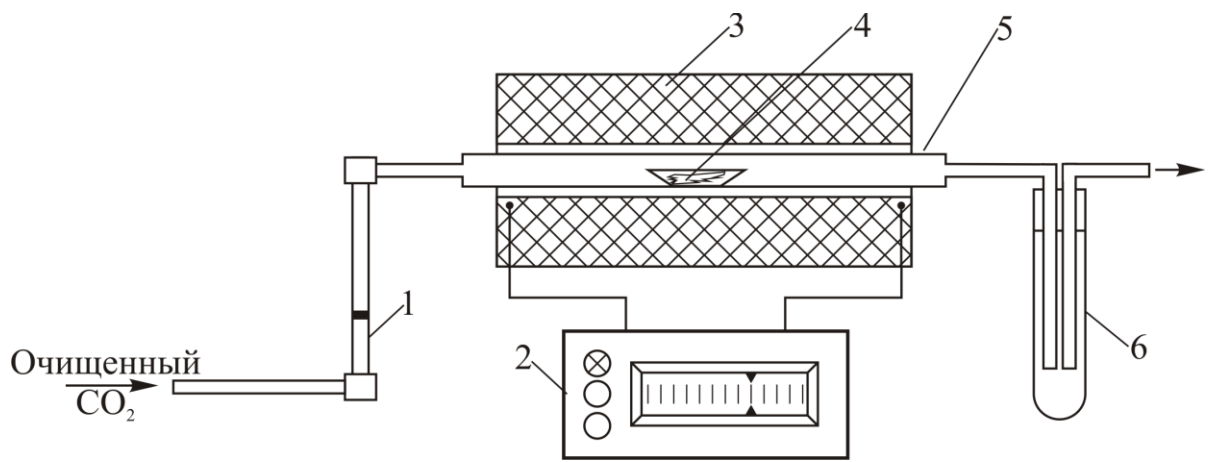


Рис. 6.1 – Залежність  $\lg P_{\text{CO}_2}$  від температури проведення процесу карбонізації деяких алюмінатів і силікатів

Надалі за прийнятою програмою здійснювали систематичний контроль ваги зразка в процесі його гідратації на відкритому повітрі.

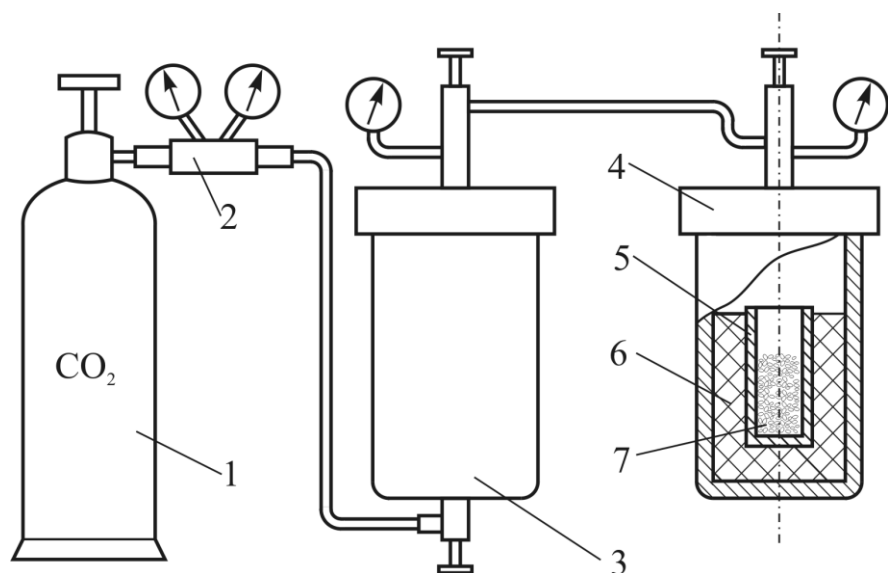


1 – ротаметр; 2 – регулятор температури; 3 – піч; 4 – корундовий човник із флюсом; 5 – кварцова реакційна трубка; 6 – розчин луку для поглинання HF.

Рис. 6.2 – Схема установки для проведення карбонізації за  $P_{\text{CO}_2} = 0,101325$  МПа

Крім того, у роботі була почата спроба вивчити процес карбонізації флюсів за підвищених тисків карбону(IV) оксиду, оскільки підвищення тиску в системі повинне сприяти карбонізації більшого числа складних оксидних фаз.

У цьому варіанті методики наважку флюсу масою 20 г спочатку дегазували протягом 180 с у потоці осушеного карбону(IV) оксиду за  $P_{\text{CO}_2} = 0,101325$  МПа і температури 1123 К. Потім човник з наважкою прямо з печі скидали в автоклав. Схему установки наведено на рис. 6.3.



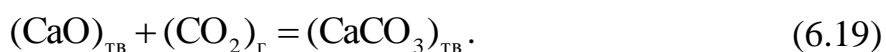
1 – балон з карбону(IV) оксидом; 2 – редуктор; 3 – сталевий автоклав із силікагелем; 4 – сталевий робочий автоклав; 5 – корундовий тигель; 6 – засипка з алюмінію оксиду; 7 – флюс.

Рис. 6.3 – Схема установки для проведення карбонізації за підвищених тисків  $P_{\text{CO}_2}$

Витримування флюсу в автоклаві тривало 360 с. За цей час зазвичай температура флюсу знижувалася від 1123 К до кімнатної температури. Після повного охолодження флюс витягали з автоклава і залишали на повітрі для звичайної гідратації. Контроль за гідратуємостю одержаних у такий спосіб проб здійснювали за допомогою газового аналізу.

#### **6.4 Дослідження вологопоглинальної здатності карбонізованих флюсів**

Раніше нами встановлено [125, 126], що поглинання води з повітря особливо велике для флюсів, що містять у значних кількостях кальцію оксид. Тому, перш ніж приступити до вивчення впливу процесу карбонізації флюсів на їх вологопоглинальну здатність, нами була проведена серія дослідів спрямована на зниження вологопоглинальної здатності кальцію оксиду. Як об'єкт дослідження був узятий кальцію оксид марки ч.д.а. різної дисперсності. Вихідні проби кальцію оксиду (фракції 0,4...0,8 і 0,8...1,5 мм) витримували на повітрі за кімнатної температури і відносної вологості 60...70 % протягом десяти діб, після чого аналізували на вміст в них гідрогенвмісних газів за допомогою аналітичної установки. Вихідний вміст гідрогенвмісних газів в обох фракціях був приблизно однаковим. Потім частина проби кальцію оксиду (фракції 0,4...0,8 і 0,8...1,5 мм) дегазували в потоці осушеного аргону марки "А" протягом 180 с за температури 873 К, після чого охолоджували в тій же атмосфері до кімнатної температури. Другу частину проб кальцію оксиду (фракція 0,4...0,8 і 0,8...1,5 мм) дегазували, а потім карбонізували у потоці осушеного карбону(IV) оксиду в тому же температурному режимі з тим же витримуванням й наступним охолодженням. Потім одержані проби витримували на повітрі (за кімнатної температури та вологості 60...70 %) протягом десяти діб. Після закінчення зазначеного строку витримки вміст гідрогенвмісних газів у пробах, оброблених як в осушеному аргоні, так і в CO<sub>2</sub>, досягав сталих значень. Виявилось, що гідратованність кальцію оксиду, дегазованого в аргоні, у разі витримування у вологому повітрі досягає вихідного рівня (див. табл. 6.5). В оброблених карбону(IV) оксидом пробах кальцію оксиду цей показник значно менший (див. табл. 6.5), що дало змогу зробити висновок про те, що оброблення кальцію оксиду карбону(IV) оксидом підвищує його вологостійкість. Очевидно, відзначене є наслідком перебігу такої реакції:



Внаслідок утворення зовнішньої карбонатної плівки, інертної до вологи повітря, знижується вологопоглинальна здатність препарату. Необхідно відзначити, що дисперсніша фракція кальцію оксиду більшою мірою піддалася карбонізації, і зменшенню вологопоглинальній здатності [228, 229].



Таблиця 6.5 – Дані про межі гідратації ( $Q_{\text{гдр}}$ ) і зниження вологопоглинальної здатності (f), залежно від виду оброблення і фракційного складу кальцію оксиду

Розмір фракції, мм	Газова фаза	$Q_{\text{гдр}}$ , см <sup>3</sup> /100 г				f, %
		Дані паралельних дослідів			Середні	
0,4...0,8	Ar	899,7	880,2	881,0	887,0	0,0
0,8...1,5		878,0	890,7	879,0	882,0	0,0
0,4...0,8	CO <sub>2</sub>	88,0	87,2	86,7	87,3	90,1
0,8...1,5		68,6	72,0	70,2	70,3	92,1

Для вивчення впливу процесу карбонізації вологостійкість складних оксидів у лабораторних умовах був спеціально синтезований кальцію алюмінат  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Для одержання зазначеної сполуки була обрана суміш із трьох еквівалентів кальцію карбонату та одного еквівалента алюмінію(III) оксиду. Одержану суміш випалювали в печі Тамана за температури 1653 К у потоці осушеного аргону. Випалювання здійснювали в чотири прийоми із тривалістю витримки за кожного випалювання по 1800 с і з ретельними проміжними перетираннями спіків. Остаточне охолодження спіків вели повільно до 1273 К, при цьому зниження температури становило 3,5 К/хв, потім піч вимкнували, і зразки піддавали подальшому охолодженню до повного остигання. Одержаний зразок був розділений на дві частини, одна й з яких перебувала на повітрі протягом 10 діб, а друга частина проби була додатково оброблена в осушеному CO<sub>2</sub> за температурі 873 К протягом 180 с і потім охолоджена в тій же атмосфері. Карбонізовану частину проби витримували потім протягом 10 діб на повітрі. Одержані за двома варіантами проби  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  були проаналізовані на вміст у них гідрогенвмісних газів. Результати наведено в табл. 6.6.

Таблиця 6.6 – Дані про межі попередньої гідратації ( $Q_{\text{гдр}}$ ) і зниження вологопоглинальної здатності (f), залежно від оброблення  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Розмір фракції, мм	Газова фаза	$Q_{\text{гдр}}$ , см <sup>3</sup> /100 г				f, %
		Дані паралельних дослідів			Середні	
0,4...0,8	Ar	360,3	355,6	361,9	359,3	–
	CO <sub>2</sub>	76,9	78,5	80,0	78,5	78,2

На підставі отриманих результатів можна заключити, що таке оброблення кальцію алюмінату CO<sub>2</sub> сприяло значному зниженню його вологопоглинальної здатності, оскільки  $Q_{\text{гдр}}$  карбонізованої проби нижче, ніж у тієї частини проби, яку не піддали додатковому обробленню. Додаткові відомості про особливості гідратації досліджених зразків  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  отримані в процесі вивчення термодинамічних кривих дегазації у потоці осушеного аргону.

Відмінною особливістю методики вивчення термодинамічних характеристик є спостереження за процесом під час безперервного нагрівання

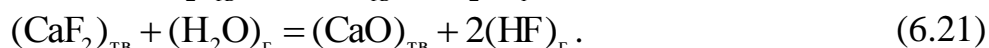
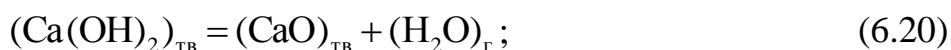
дослідного зразка від кімнатної температури до 1273...1373 К (1000...1100 °С), із сталою швидкістю 0,33 К/с (20 °С/хв).

Отримані термодинамічні криві відображають як процеси дегідратації флюсів (видалення адсорбційної вологи, вологи зв'язаної в кристалогідрати й гідрооксиди), так і дегазації флюсів (виділення із флюсів, розчинених у них в процесі виплавлення гідрогенвмісних газів). Гідрогенвмісні гази під час нагрівання досліджених флюсів виділялися нерівномірно, що відображає розходження форм існування зв'язаного гідрогену. Згідно даних за ІК-спектрами, основною гідрогенвмісною сполукою у флюсах є вода. Різним пікам термодинамічних кривих відповідають різні форми зв'язаної у флюсах молекулярної води. У загальному випадку кількість піків на кривих не завжди дорівнює кількості різних форм зв'язаної води, оскільки кристалогідрати й деякі гідрооксиди за безперервного нагрівання розкладаються в кілька стадій.

Отримані криві дегазації для карбонізованого й некарбонізованого кальцію алюмінату наведено на рис. 6.4. Криві рис. 6.4. свідчать, що оброблення карбону(IV) оксидом приблизно рівною мірою знижує вміст всіх форм пов'язаної з дослідженим кальцію алюмінатом води.

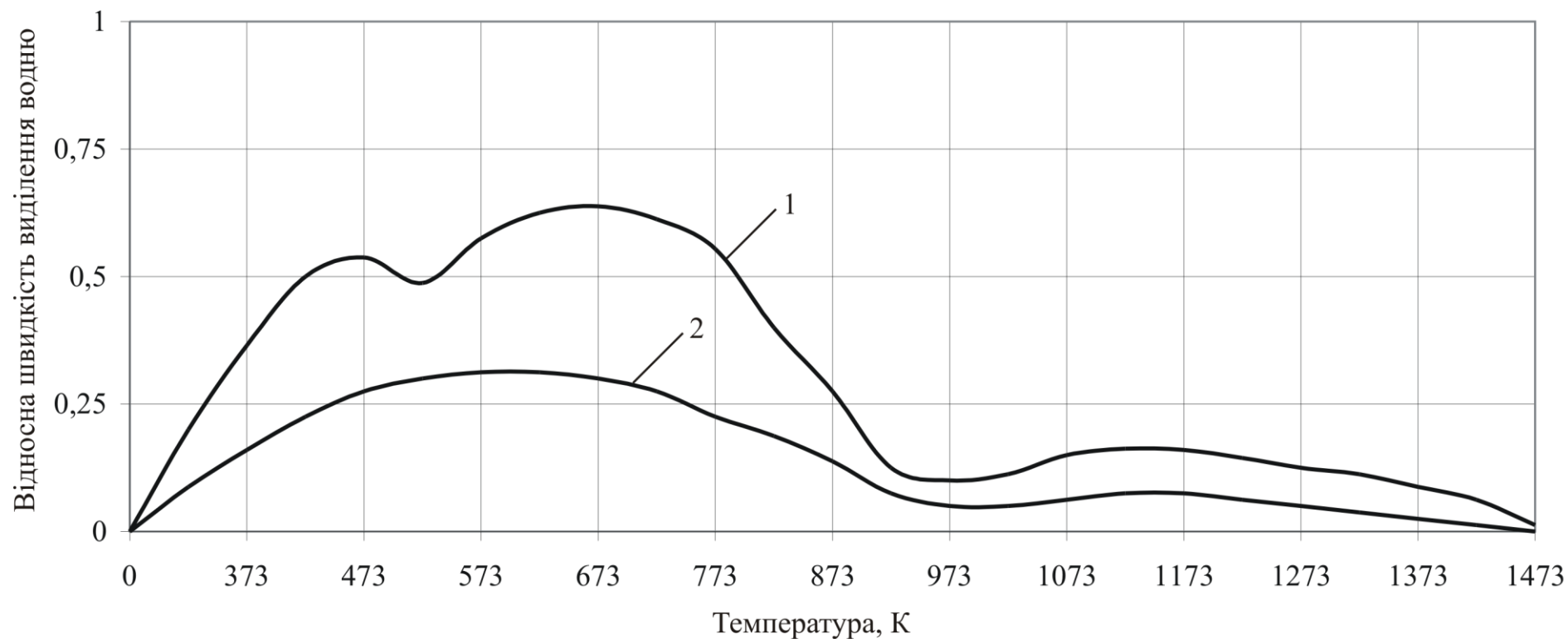
Позитивні результати по зниженню вологопоглинальної здатності оксиду й алюмінату кальцію шляхом їхньої карбонізації дали змогу припустити, що карбонізація фторидних флюсів також вплине на їхню вологостійкість.

Із цією метою як об'єкт подальшого вивчення був обраний флюс марки АНФ-7 (фракція 0,4...0,8 мм), хімічний склад якого наведено у табл. 6.7 [230 – 233]. Цей флюс містить у своєму складі близько 20 % кальцію оксиду. Причому, видалення води із флюсу в процесі термічної дегазації відбувається відповідно до реакцій:



Таблиця 6.7 – Марки та вміст основних компонентів флюсів

Марки флюсів	Вміст основних компонентів, мас. %				
	CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
АНФ-1	≥ 90,0	≤ 5,0	–	≤ 3,0	≤ 2,5
АНФ-6	Основа	≤ ,0	–	23 – 31	≤ 2,5
АНФ-7	80,0	20	–	–	–
АНФ-25	50...60	10...15	10...15	12... 20	2...7
АНФ-29	37...45	24...30	2...10	13...17	11... 15
АН-291	10...20	20...28	17...27	35...45	≤ 2,5
БР-1	33,3	33,3	–	–	33,3
БР-2	33,3	33,3	–	33,3	–
БР-3	40	10	15 CaCl <sub>2</sub>	10 LiF	25
БР-4	–	50	10 CaCl <sub>2</sub>	5 LiF	35



1 – вихідного, гідратація якого відбувається на повітрі; 2 – карбонізованого, гідратація якого відбувається на повітрі.

Рис. 6.4 – Термокінетичні криві дегазації у тоці аргону кальцію алюмінату складу  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  протягом нагрівання із сталою швидкістю 0,33 К/с (20 °С/хв.)

У разі безперервного видалення гідрогену фториду реакція (6.21) буде перебігати праворуч до завершення, і видалення води буде супроводжуватися зменшенням вмісту кальцію фториду й збільшенням вмісту кальцію оксиду у флюсі. Було встановлено, що попередня дегазація й наступна гідратація на повітрі приводять до збільшення вологопоглинальної здатності флюсу АНФ-7 на 20 %.

Тому виявити вплив високотемпературного оброблення флюсу в карбону(IV) оксиді на його вологопоглинальну здатність можна тільки методом порівняння проб однакової дисперсності, оброблених в осушеному аргоні і осушеному карбону(IV) оксиді. Дегазацію в аргоні і карбонізацію в карбону(IV) оксиді проводили за атмосферного тиску; в аргоні – за температури 1123 К (протягом 180 с із наступним охолодженням), у  $\text{CO}_2$  – протягом 60 с за температури 1123 К і потім 120 с за температури 873 К с наступним охолодженням. Дегазація за температури 1123 К забезпечувала повне видалення гідрогенвмісних газів із флюсу, а витримування за 873 К у атмосфері карбону(IV) оксиду – карбонізацію. Результати цих досліджень наведено в табл. 6.8.

Таблиця 6.8 – Дані про межі гідратації ( $Q_{\text{гдр}}$ ) флюсу АНФ-7 і зниження вологопоглинальної здатності (f) залежно від виду його оброблення

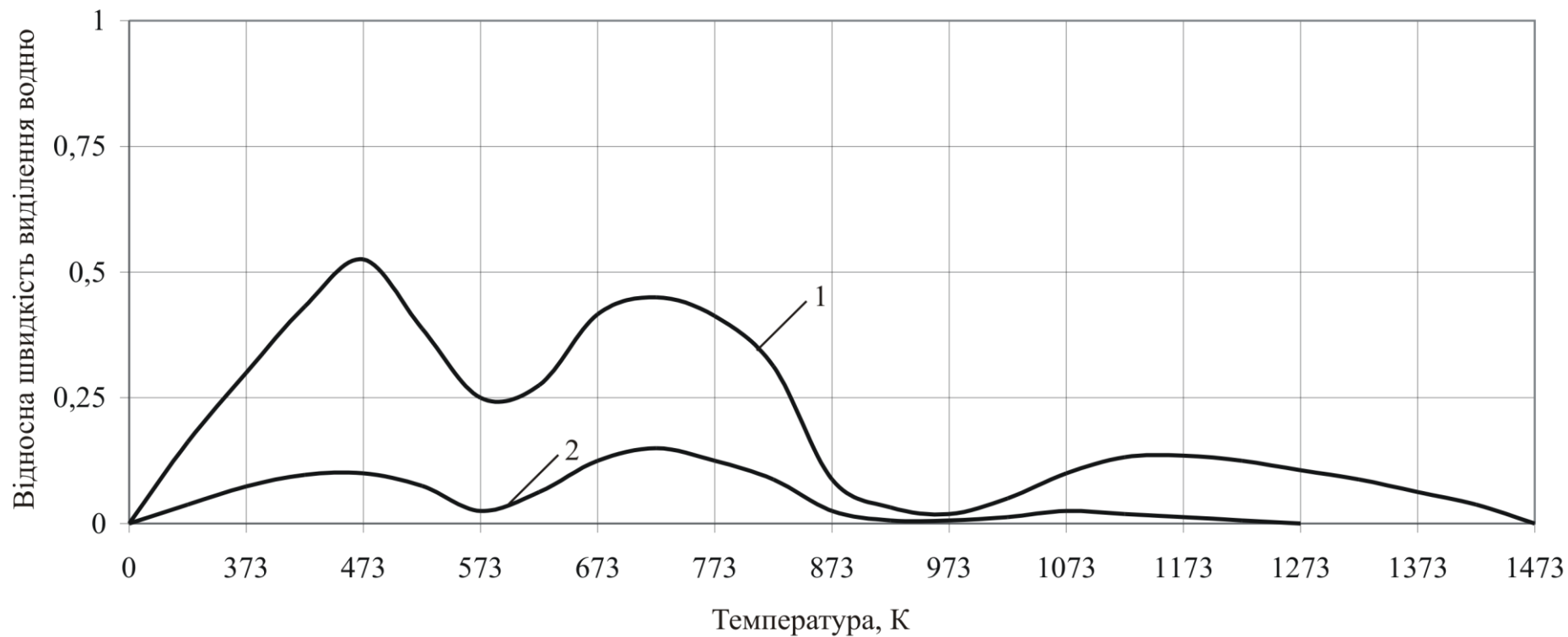
Газова фаза	$Q_{\text{гдр}}, \text{ см}^3/100 \text{ г}$			Середні	f, %
	Дані паралельних дослідів				
Ar	1442,8	1400,0	1384,0	1408,9	–
$\text{CO}_2$	140,2	138,2	138,0	138,8	90,2

На підставі даних наведених у табл. 6.8 і термодинамічних кривих, наведених на рис. 6.5, можна заключити, що високотемпературне оброблення флюсу АНФ-7 в зазначений спосіб сприяє зниженню вологопоглинальної здатності (f) його більш, ніж на 90 %. До подальшого зниження вологопоглинальної здатності в зазначеному флюсі (до 95 %) здійснюють багаторазове перетирання проби (в агатовій ступці) з наступною карбонізацією.

Було також досліджено вплив високотемпературного оброблення в діоксиді вуглецю на вологопоглинальну здатність флюсів АНФ-6 і АН-291. З метою визначення оптимальних умов проведення обробки карбонізацію вели за температур 473...1273 К й різних тимчасових витримках.

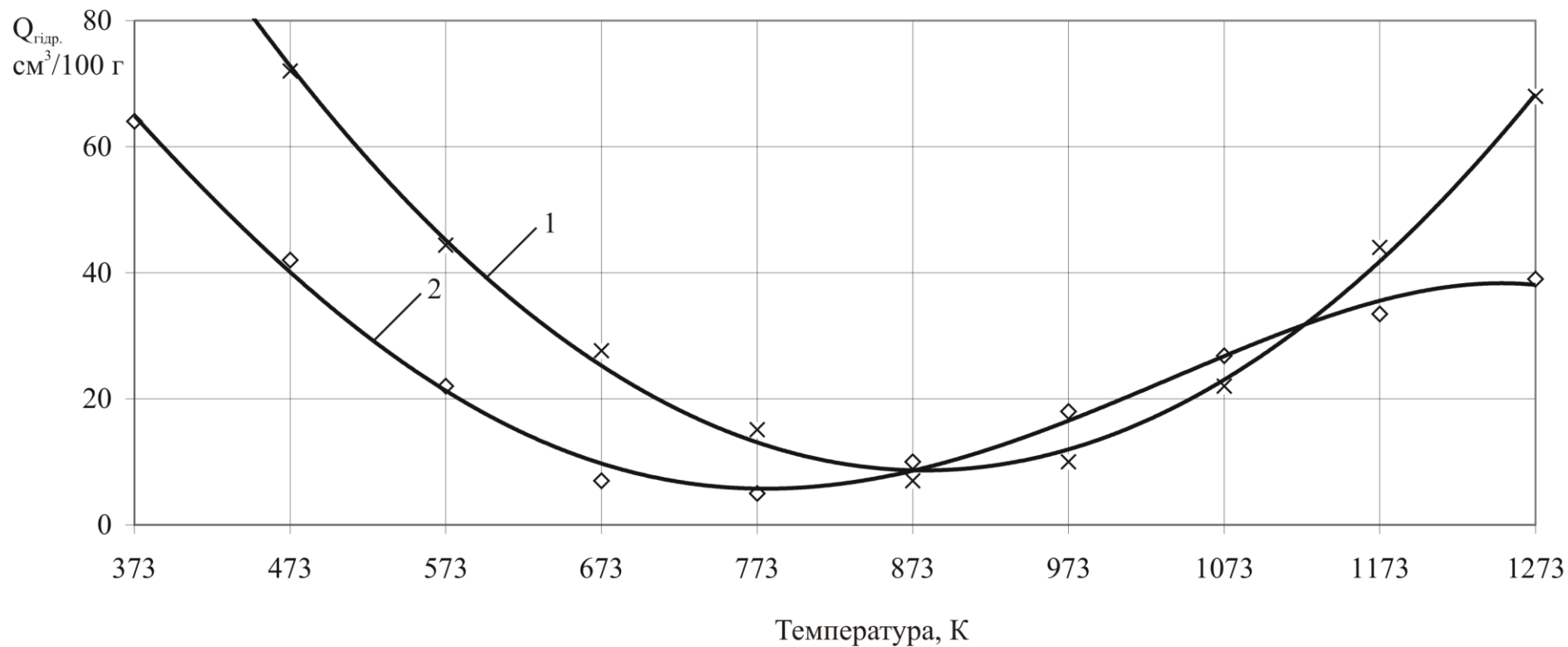
На рис. 6.6 і 6.7 наведено залежності вологопоглинальної здатності флюсів АНФ-6 і АН-291 від температур і часу їхнього оброблення в осушеному  $\text{CO}_2$ .

Виявилось, що найбільшому зниженню вологопоглинальної здатності сприяє карбонізація флюсів в інтервалі температур 673...873 К. Для ефективного проведення карбонізації флюсів у зазначеному інтервалі температур досить 300 с витримування в струмі  $\text{CO}_2$ .



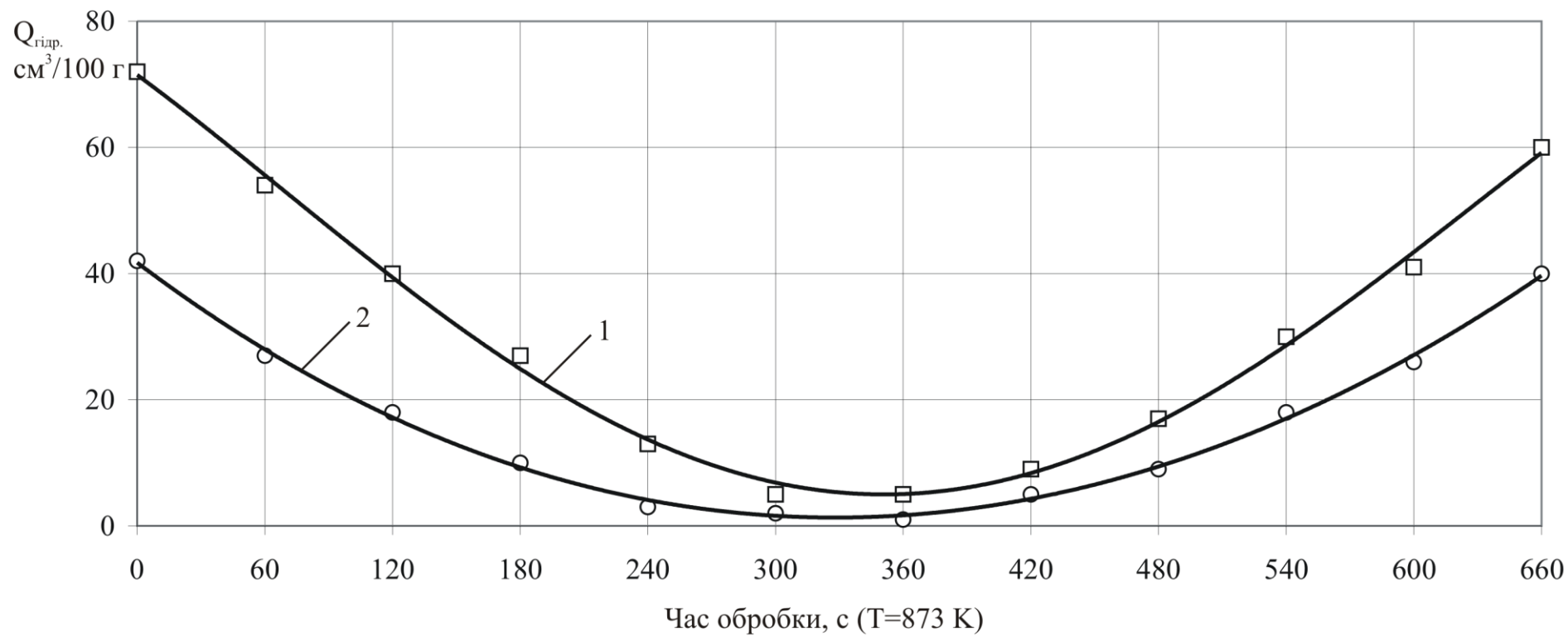
1 – попередньо дегазований у аргоні, а потім гідратований на повітрі; 2 – попередньо карбонізований, а потім гідратований на повітрі.

Рис. 6.5 – Термокінетичні криві дегазації у току аргону флюсу АНФ-7 в процесі нагрівання із сталюю швидкістю 0,33 K/c (20 °C/хв.)



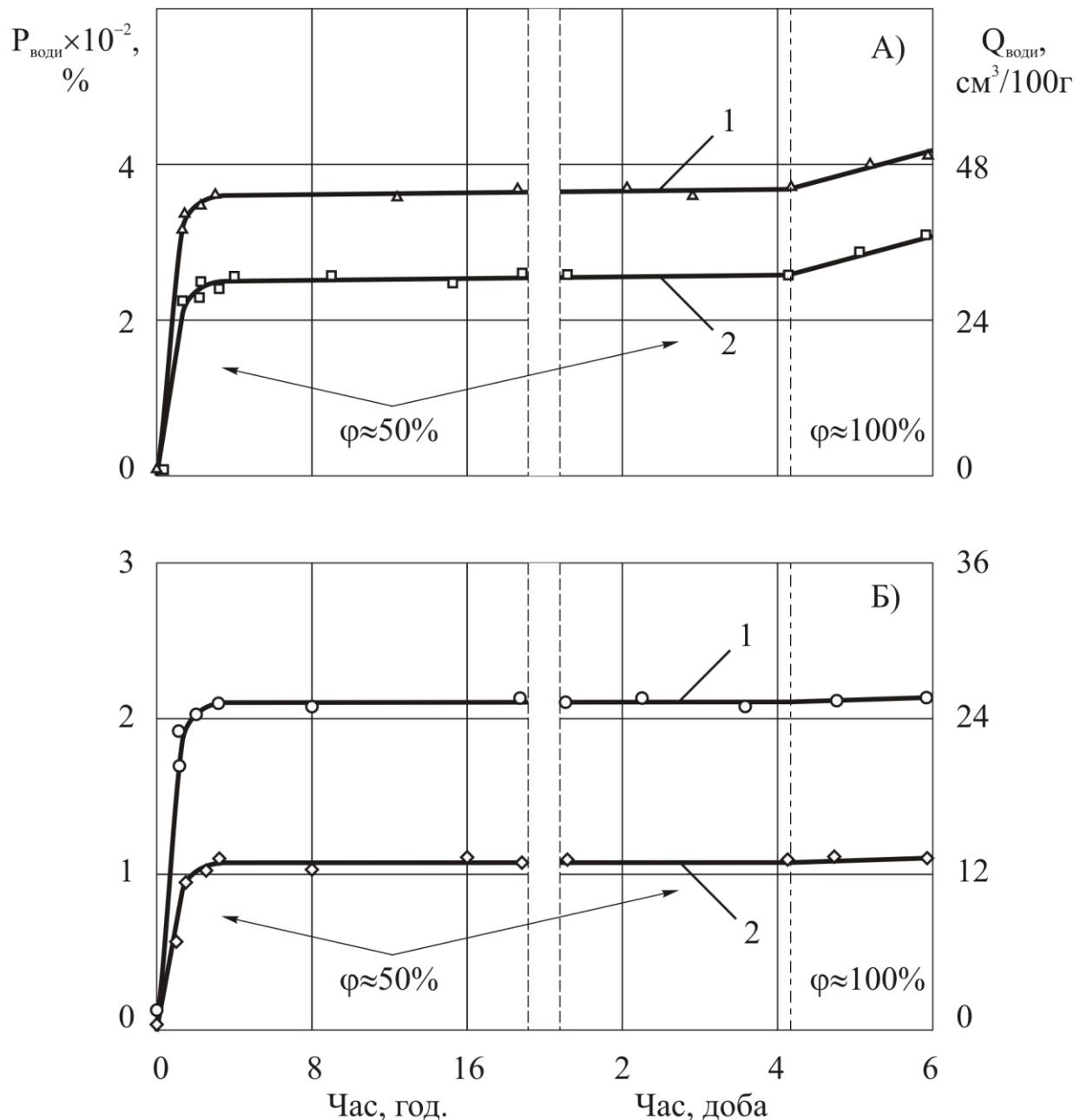
1 – флюс АНФ-6; 2 – флюс АН-291.

Рис. 6.6 – Залежність межі попередньої гідратації ( $Q_{гидр}$ ) флюсів від температури їх карбонізації протягом 300 с



1 – флюс АНФ-6; 2 – флюс АН-291.

Рис. 6.7 – Залежність межі попередньої гідратації ( $Q_{\text{гидр}}$ ) флюсів від тривалості їх карбонізації за температури 873 К



1 – для флюсів, які дегазовані і охолоджені у аргоні; 2 – для флюсів, які дегазовані і охолоджені у карбону(IV) оксиді;  
 а – флюс АНФ-6; б – флюс АН-291.

Рис. 6.8 – Кінетичні криві гідратації на повітрі попередньо дегазованих за 1073 К флюсів

Одержані в процесі прожарювання у карбону(IV) оксиді за 873 К і за такої же температури прожарювання в аргоні проби флюсів витримували на повітрі. Зазначені здатності гідратації флюсів АНФ-6 і АН-291 на повітрі ілюструються ходом кривих 1 (попередня дегазація й охолодження в осушеному аргоні) і 2 (попередня дегазація й охолодження в осушеному карбону(IV) оксиді) рис. 6.8 відповідно. З наведених на цьому рисунку кривих випливає, що оброблення флюсів в зазначений спосіб значно знижує їхню



вологопоглинальну здатність (для досліджених флюсів в 1,5...2,0 рази). Карбонізація за підвищеного тиску карбону(IV) оксиду істотно змінює межі попередньої гідратації флюсів.

У табл. 6.9 наведено результати досліджень впливу карбонізації на вологопоглинальну здатність деяких флюсів, проведеної за підвищених тисків.

Таблиця 6.9 – Дані про межі попередньої гідратації ( $Q_{\text{гдр}}$ ) і зниження вологопоглинальної здатності ( $f$ ) флюсів залежно від виду їхнього оброблення

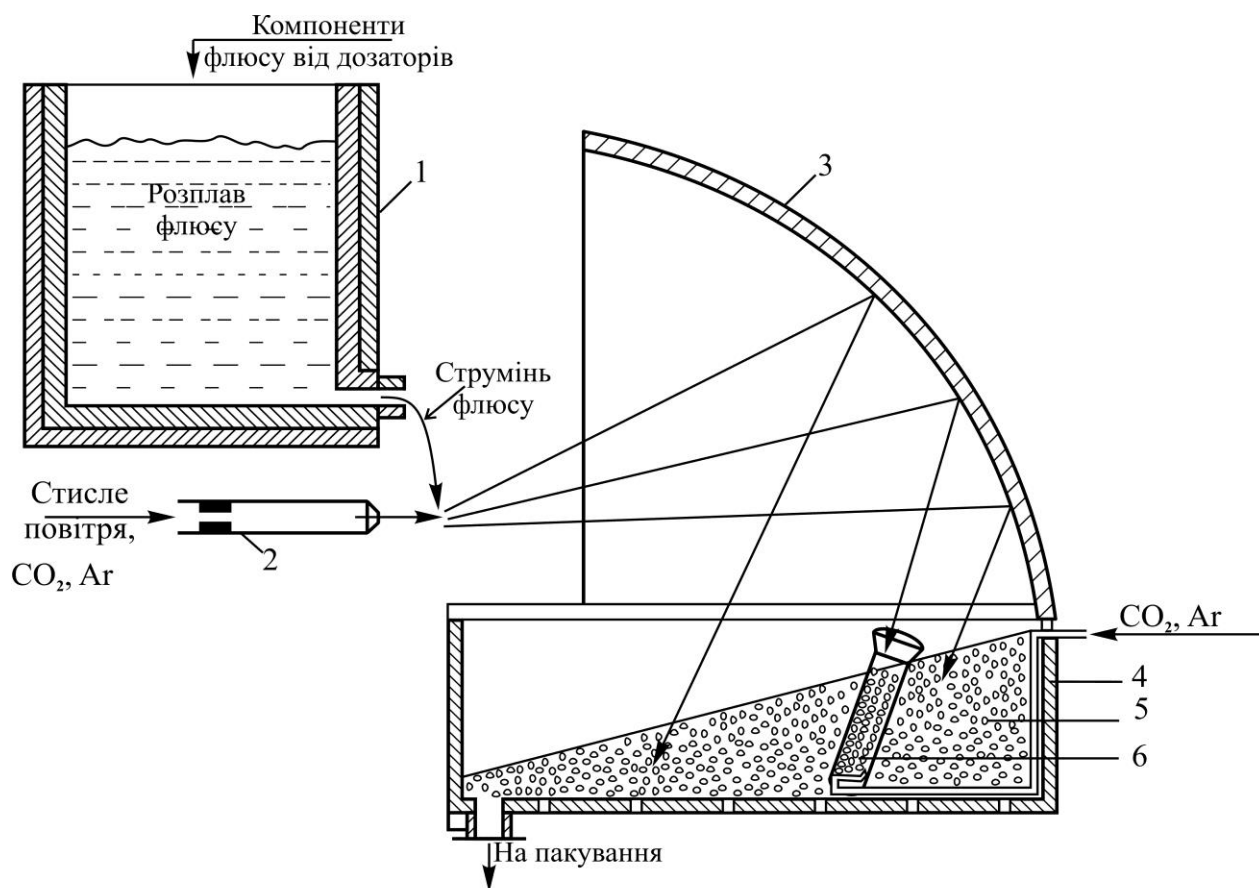
Марки флюсів	Газова фаза	Тиск, Па	$Q_{\text{гдр}}$ , $\text{см}^3/100 \text{ г}$				$f$ , %
			Для паралельних дослідів		Середнє		
АНФ-6	Ar	101325	55,3	55,1	55,2	55,2	–
	CO <sub>2</sub>	101325	36,5	36,8	36,2	36,5	34,2
		1013250	34,2	33,6	33,8	33,9	41,3
		2026500	–	–	–	–	–
АНФ-25	Ar	101325	57,7	57,9	57,6	57,8	–
	CO <sub>2</sub>	101325	31,2	32,1	30,6	31,3	45,9
		1013250	27,9	29,6	28,9	28,8	50,2
		2026500	–	–	–	–	–
АНФ-29	Ar	101325	29,5	26,4	–	27,9	–
	CO <sub>2</sub>	101325	19,7	21,6	–	20,7	45,9
		1013250	9,9	8,7	8,9	9,3	66,6
		2026500	34,9	28,8	36,2	33,3	77,6
АН-291	Ar	101325	20,0	22,1	–	22,1	–
	CO <sub>2</sub>	101325	15,7	11,4	–	13,6	35,5
		1013250	8,7	8,6	–	8,65	59,5
		2026500	8,6	6,4	–	7,5	64,5
БР-1	Ar	101325	24,7	26,0	24,9	25,2	–
	CO <sub>2</sub>	101325	12,9	18,2	15,8	15,6	38,1
		1013250	12,8	10,0	16,2	13,0	48,4
		2026500	25,7	26,6	28,1	26,8	–
БР-2	Ar	101325	30,2	31,1	28,7	30,0	–
	CO <sub>2</sub>	101325	22,1	19,3	–	20,7	31,1
		1013250	16,2	13,8	–	15,0	50,0
		2026500	13,7	12,3	12,5	12,8	57,2
БР-3	Ar	101325	27,3	27,1	27,2	27,2	–
	CO <sub>2</sub>	101325	18,3	17,9	17,1	17,8	34,7
		1013250	12,1	8,9	–	10,5	61,4
		2026500	12,0	7,8	–	9,9	63,6
БР-4	Ar	101325	25,8	25,1	24,6	25,2	–
	CO <sub>2</sub>	101325	17,4	17,2	16,7	17,1	32,3
		1013250	13,3	13,2	12,2	12,9	48,8
		2026500	8,8	7,8	–	8,3	67,1

Так, для флюсу АН-291 карбонізація за  $P_{CO_2} = 101325$  Па знижує вологопоглинальну здатність на 35,5 %, а за  $P_{CO_2} = 1013250$  Па – на 59,7. У разі подальшого підвищення  $P_{CO_2}$  до 2026500 Па величина хоча істотно й не міняється, але залишається дуже високої (64,5 %). Менш однозначними є результати по флюсах АНФ-29 і БР-1, хоча перехід від  $P_{CO_2} = 101325$  Па характеризується зміною зниження вологопоглинальної здатності відповідно від 25,7 до 66,7 % і від 38,1 до 48,4 %. Що стосується дуже низьких значень у разі переходу до карбонізації за  $P_{CO_2} = 2026500$  Па, то для їхнього осмислення й пояснення необхідне залучення методів фізико-хімічного аналізу для уточнення фазового складу зразків карбонізованих флюсів.

### 6.5 Результати промислових випробувань методу

У виробничих умовах Нікопольського заводу феросплавів було проведено промислові випробування методу одержання флюсів, що забезпечує підвищення вологостійкості останніх у разі відкритого зберігання на повітрі. Як об'єкти дослідження були обрані флюси АНФ-29 і АНФ-25, що містять до 30 % кальцію й магнію оксидів. Виплавлення флюсів виробляли в трифазних печах СКБ-6063 потужністю 2,5 МВт. [230, 231]. Розплавлений флюс гранулювали потоком стисненого повітря. З метою використання залишкового тепла маси гранульованого флюсу було вирішено здійснити карбонізацію в деякому обмеженому об'ємі кошика-приймача за допомогою спеціальної труби-збірника, що є сталеву трубою, яка закінчується у верхній частині сталеву лійкою, що сприяє кращому потраплянню гранул усередину. У нижній частині труби-збірника приварена газопідвідна трубка, яка має дрібні отвори, звернені до днища щоб уникнути їхнього забивання. Схема розташування труби-збірника в системі технологічного устаткування наведена на рис. 6.9. Подачу карбону(IV) оксиду в трубу-збірник починали перед випуском флюсу з метою попереднього вимивання повітря і продовжували протягом декількох годин до повного охолодження всієї маси гранул.

Для порівняння даних про вміст гідрогену в гідратованих пробах після проведення карбонізації з вмістом гідрогену в гідратованих, але попередньо не карбонізованих частин флюсу тієї ж плавки та з вихідними значеннями (Н) у рідкому флюсі відбір проб здійснювали в 3-х точках: зі струменя розплаву, із шару флюсу в кошику-приймачі й із труби-збірника. Зі струменя розплаву відбір проводили за допомогою спеціального механічного пробовідбірника, що забезпечує одержання засклованих негідратованих проб у вигляді пластинок. Проби засклованих флюсів до аналізу зберігалися у спеціальному герметичному контейнері. Проби гранульованих флюсів (для забезпечення перебігу процесу гідратації) зберігали на повітрі протягом двох тижнів. У табл. 6.10 наведена шихтовка плавки. Температура струменя рідкого флюсу в момент його випуску становила 1853...1823 К.



1 – трифазна піч; 2 – форсунка; 3 – екран; 4 – кошик-збірник; 5 – шар гранульованого флюсу; 6 – труба-збірник.

Рис. 6.9 – Схема розташування труби-збірника в системі технологічного устаткування

Результати аналізу проб, відібраних у різних плавках, на вміст водню й зниження вологопоглинальної здатності (f) гранульованих флюсів після їхньої гідратації наведено в табл. 6.11. Як зрозуміло з даних зазначеної таблиці, гранульовані флюси піддавали гідратації, у результаті чого вміст водню в них збільшився порівняно з вихідним значенням.

Таблиця 6.10 – Дані про склад шихти промислових флюсів АНФ-29 і АНФ-25

Марка флюсу	Склад шихти флюсів (кг)				
	Флюоритовий концентрат	Глинозем	Негашене вапно	Магнезит каустичний	Кварцовий пісок
АНФ-25	2100	400	170	400	70
АНФ-29	1400	400	700	80	320

Перш ніж приступити до обговорення інших даних табл. 6.11, варто взяти до уваги результати аналізу частини тих проб гранульованого, але не карбонізованого в цехових умовах флюсу (відібраних з кошика-приймача), які потім піддавали карбонізації в лабораторних умовах, за 873 К і атмосферного

тиску  $\text{CO}_2$ . Їхньому аналізу передувала також витримка на повітрі. Отримані дані наведено в табл. 6.12.

Таблиця 6.11 – Дані про вміст водню (H) і зниження вологопоглинальної здатності (f) флюсів залежно від умов їх одержання

Марка флюсу	Умови одержання	Значення (H), $\text{cm}^3/100 \text{ г}$			
		Дані паралельних дослідів		Середні	$\Delta f, \%$
АНФ-25	Заскловані	27,3	27,1	27,2	–
	Не карбонізовані	53,8	54,6	54,2	–
	Карбонізовані в трубі-збірнику	45,4	45,2	45,3	16,4
	Грануляція-карбонізація сумішшю повітря і $\text{CO}_2$	54,3	58,2	56,3	–
АНФ-6	Заскловані	17,9	17,7	17,8	–
	Не карбонізовані	54,9	53,9	54,5	–
	Карбонізація в трубі-збірнику	41,8	40,8	41,3	24,1
	Грануляція-карбонізація сумішшю повітря і $\text{CO}_2$	56,2	55,1	55,7	–

Причина відсутності позитивного результату карбонізації в цехових умовах у флюсі АНФ-29 і незначного ефекту у флюсі АНФ-25, з урахуванням даних про істотне зниження вологопоглинальної здатності цих же флюсів після їхньої карбонізації в лабораторних умовах, які наведено в табл. 6.12, може бути пояснена, насамперед, низкою температурою гранул, які омивались карбону(IV) оксидом в трубі-збірнику.

Таблиця 6.12 – Дані про вміст водню (H) і зниження вологопоглинальної здатності (f) флюсів залежно від виду їхнього оброблення в лабораторних умовах

Марка флюсу	Газова фаза	Значення (H), $\text{cm}^3/100 \text{ г}$			
		Дані паралельних дослідів		Середні	$\Delta f, \%$
АНФ-25	Ar	58,0	57,6	57,8	–
	$\text{CO}_2$	32,1	30,6	31,3	45,9
АНФ-6	Ar	55,1	55,2	55,2	–
	$\text{CO}_2$	36,8	36,2	36,5	34,2
АНФ-29	Ar	35,1	33,4	34,3	–
	$\text{CO}_2$	7,5	7,9	7,7	77,6

Відповідно до вимірів, проведеними у цьому збірнику за допомогою хромель-алюмельових термопар на різних рівнях, максимальна температура не перевищувала 473 К і протягом 180 с після заповнення флюсом знижувалася до 323 К.

Оскільки попередні лабораторні дослідження й термодинамічний аналіз указували на необхідність проведення карбонізації в умовах досить високих температур, нами була зроблена спроба сполучити процес карбонізації із сухою грануляцією. Для досліджень були використані флюси АНФ-6 і АНФ-25. Виявилося, що процес карбонізації зазначених флюсів у трубі-збірнику відбувався інтенсивніше, про що свідчать дані табл. 6.12.

Гранульовані сумішшю повітря і карбону(IV) оксиду флюси карбонізації практично не піддалися, оскільки їх вологопоглинальна здатність залишилася незмінною. Вологопоглинальна здатність флюсу АНФ-6 у результаті карбонізації (процес здійснювався в трубі-збірнику) була знижена на 24 %. Певну роль зіграла температура в трубі-збірнику, тому що за нашими вимірами вона залишалася протягом  $36 \cdot 10^2$  с у межах 873...573 К. На рис. 6.11 і 6.12 наведено термодинамічні криві дегазації флюсів АНФ-6 і АНФ-25 у потоці аргону із сталою швидкістю (0,33 К/с).

Невдалу спробу сполучити процеси карбонізації й грануляції можна пояснити двома факторами: дуже високою температурою розплаву й недостатньою кількістю карбону(IV) оксиду, що містився у суміші. Загалом експериментально підтверджена ефективність методу стосовно до виробництва флюсів АНФ-6 і АНФ-25.

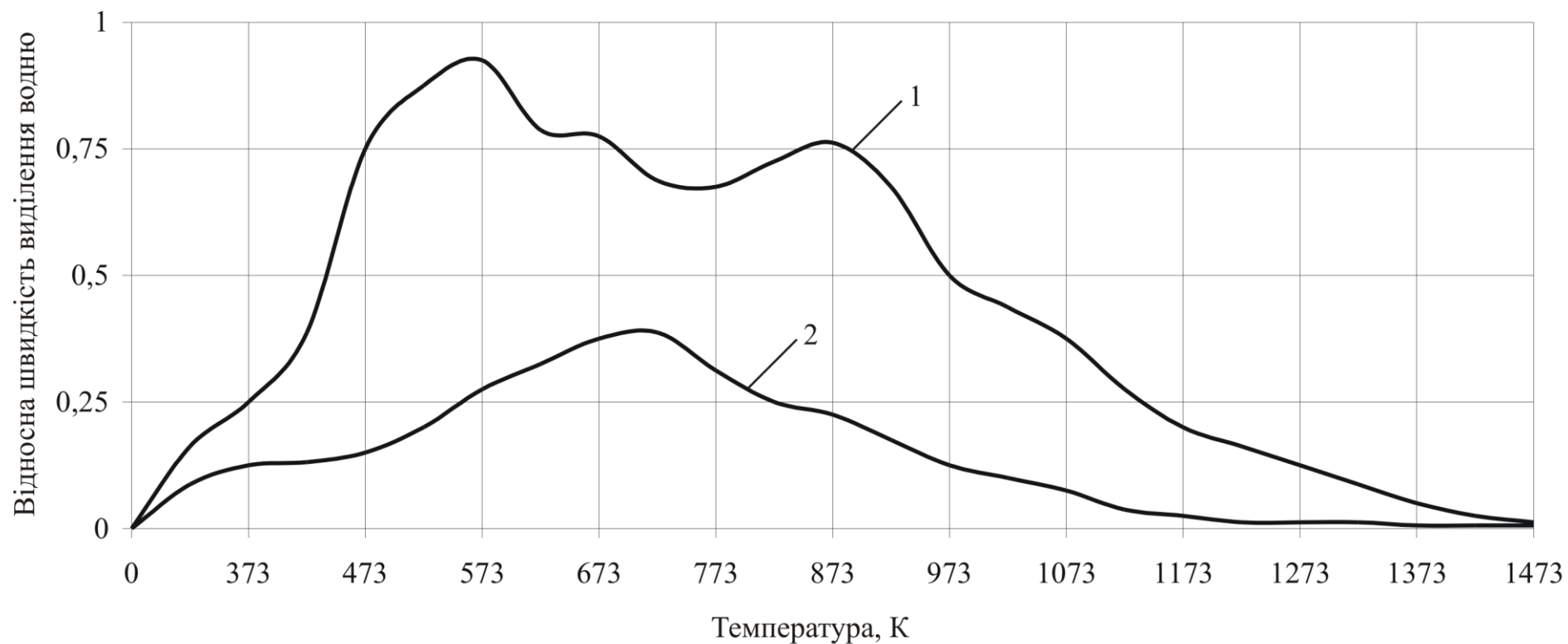
## **6.6 Технологічна схема процесу одержання гранульованих флюсів та тестові промислові випробування**

Існуюча схема одержання гранульованих флюсів [116] наведена на рис. 6.13. Стисле повітря розбиває і гранулює флюсовий розплав із печі, а потім разом з гранулами відбивається від екрану 1 потрапляє до кошика-збірника 2. Протягом гранулювання і застигання гранул у кошику-збірнику відбувається пірогідроліз  $\text{CaF}_2$  з виділенням певної кількості токсичних викидів у стані HF залежно від складу флюсового розплаву і вологості повітря довкілля. Чим більше концентрація  $\text{CaF}_2$  у складі флюсу, тим більше виділяється HF в довкілля і більше втрати цінного продукту.

Для вирішення цієї проблеми запропоновано схему [230, 231 – 236], яка наведена на рис 6.14.

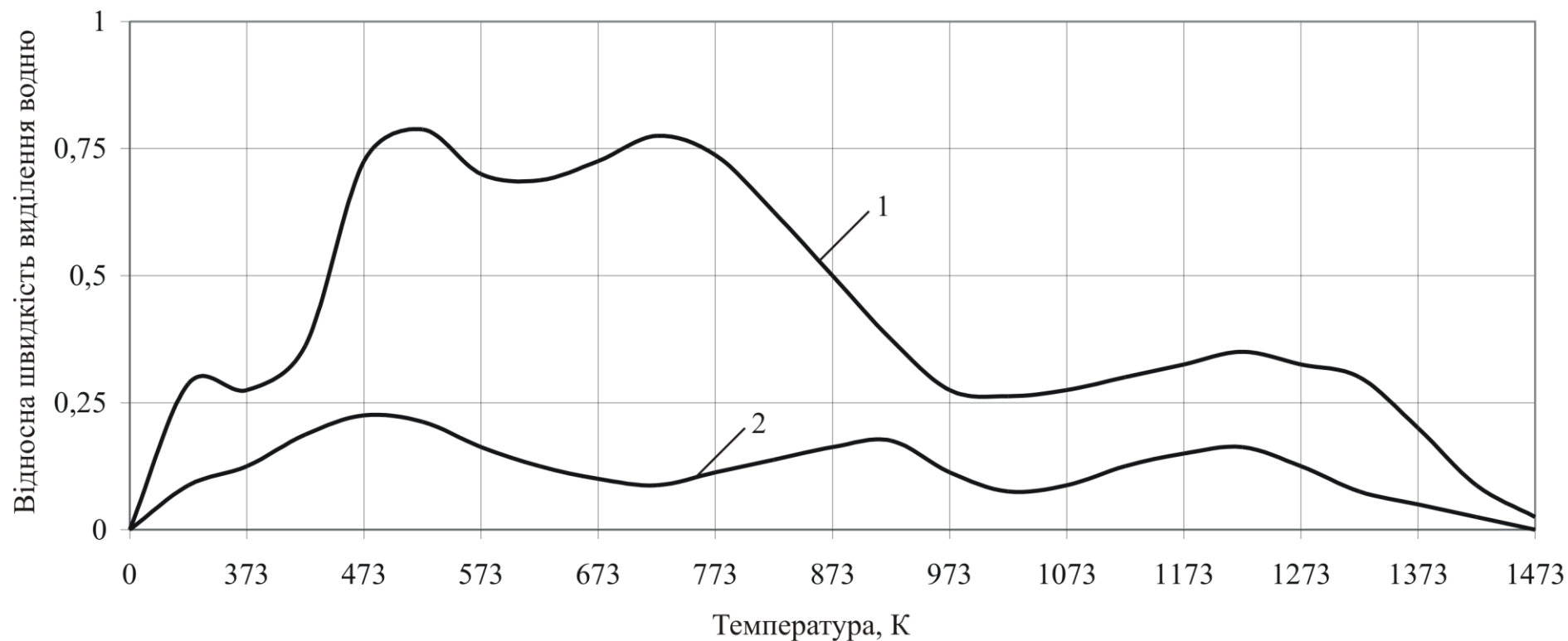
У виробничих умовах Нікопольського заводу феросплавів виплавлення флюсів проводять в трьохфазних печах СКБ-6063 потужністю 2,5 МВт. Розплавлений флюс можна гранулювати за трьома варіантами:

- а) потоком стисненого повітря за допомогою форсунки 2 для малофторидних флюсів;
- б) потоком стисненого повітря і  $\text{CO}_2$  в різних співвідношеннях;



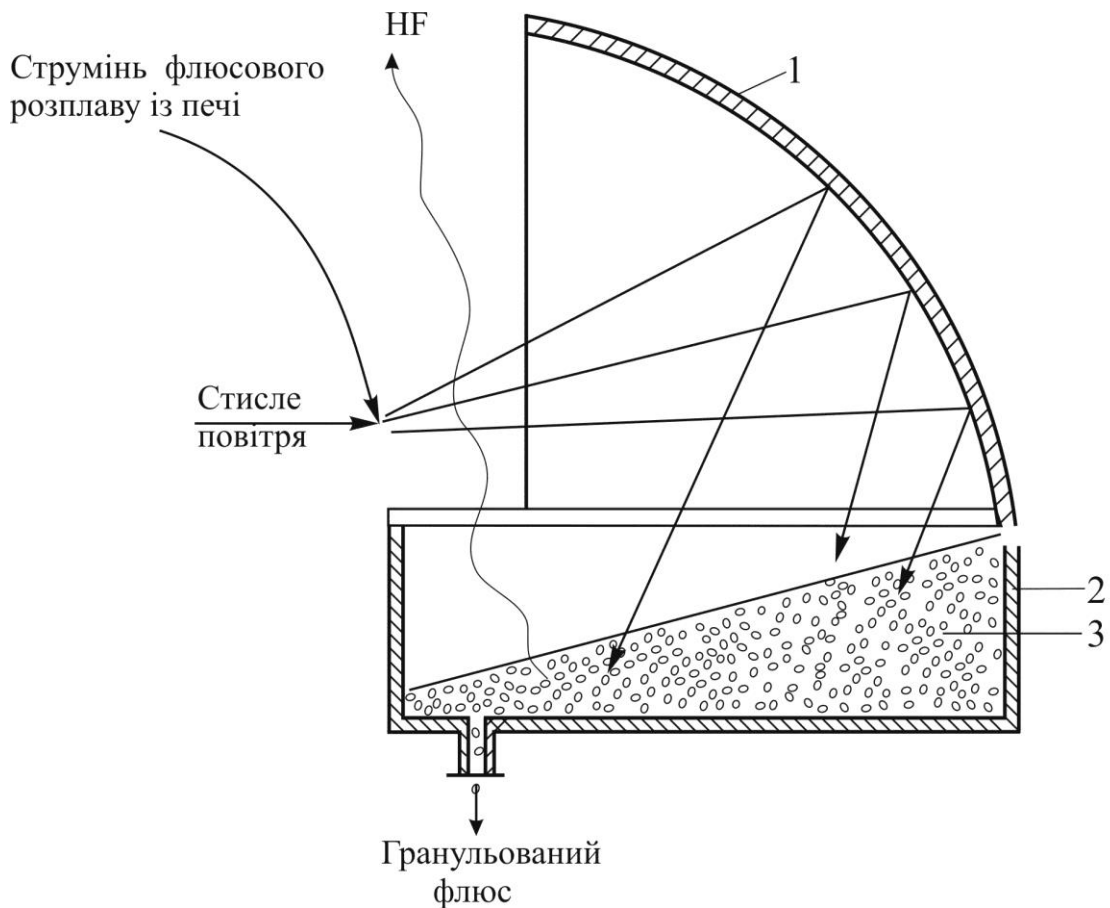
1 – попередньо дегазований у аргоні, а потім гідратований на повітрі; 2 – попередньо карбонізований, а потім гідратований на повітрі.

Рис. 6.11 – Термокінетичні криві дегазації у току аргону флюсу АНФ-6 в процесі нагрівання із сталюю швидкістю 0,33 К/с (20 °С/хв.)



1 – попередньо дегазований у аргоні, а потім гідратований на повітрі; 2 – попередньо карбонізований, а потім гідратований на повітрі.

Рис. 6.12 – Термодинамічні криві дегазації у току аргону флюсу АНФ-25 в процесі нагрівання із сталюю швидкістю 0,33 К/с (20 °С/хв.)



1 – екран; 2 – кошик-збирник; 3 – шар гранульованого флюсу.  
 Рис 6.13 – Існуюча схема одержання гранульованих флюсів

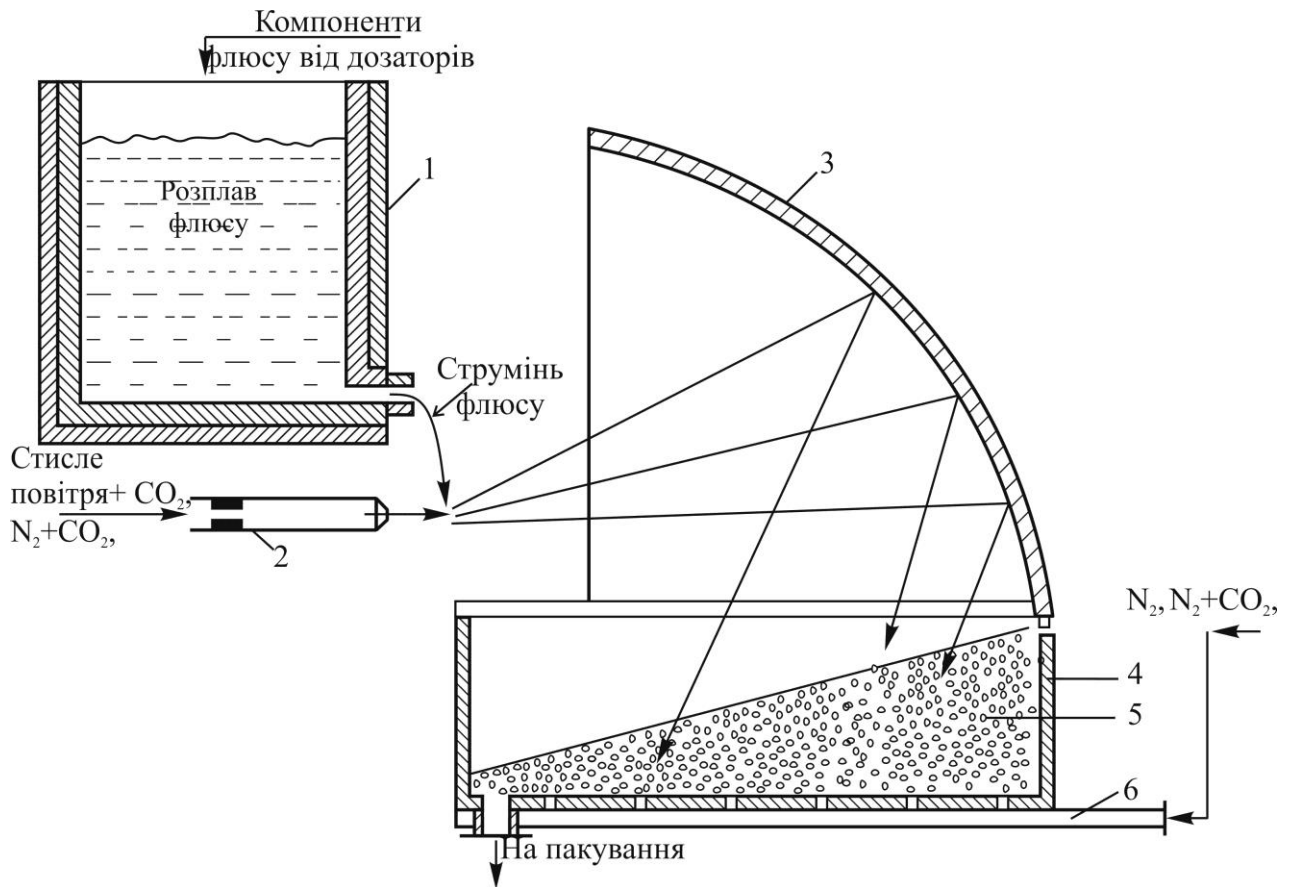
в) газообразним азотом і  $\text{CO}_2$  в різних співвідношеннях.

Після закінчення грануляції гранули флюсу 5 у кошику-збирнику 4 охолоджують протягом декількох годин. Перед випуском флюсового розплаву з печі в трубу 6 для охолодження гранул подають  $\text{CO}_2$  чи азот або їх суміш, з метою вимивання повітря у кошику-збирнику. Витрата газу для охолодження гранул не перебільшує  $2 \dots 4 \text{ дм}^3/\text{хв}$ . Такий технологічний прийом прискорює час охолодження і захищає гранули флюсу від пірогідролізу фторидів.

Пробовідбір газу під екраном та його аналіз показав практично відсутність водню фториду. З метою перевірки якості гранульованого флюсу було вирішено здійснити відбір його в деякому обмеженому об'ємі кошика-збирника за допомогою спеціальної труби-збирника, яка є сталеву трубою, що закінчується у верхній частині сталеву лійкою для сприяння потрапляння гранул усередину. У нижній частині труби-збирника була приварена газопідвідна трубка із серією дрібних отворів, звернених до днища щоб уникнути їхнього забивання. Подачу аргону чи азоту в трубу-збирник починали перед випуском флюсу, з метою попереднього вимивання повітря, та продовжували протягом декількох годин, до повного охолодження всієї маси гранул. Одержані в такий спосіб флюси були передані в Інститут електрозварки ім. Є.О. Патона. На дослідній установці



проведене електрошлакове переплавлення з рекомендованими флюсами. Тестування переплавлених сталей показало їх високу якість.



1 – трьохфазна піч; 2 – форсунка; 3 – екран; 4 – кошик-збірник; 5 – шар гранульованого флюсу; 6 – труба для подачі газів.

Рис 6.14 – Технологічна схема одержання гранульованих флюсів підвищеної вологостійкості

Випробування дали позитивні результати і запропоновані флюси будуть використані на промислових підприємствах України для електрошлакового переплавлення конструкційних легованих сталей спеціального призначення.

### Висновки до розділу

1. Розроблено метод одержання вологостійких флюсів шляхом їх додаткового оброблення у осушеному карбону(IV) оксиду, за температур 573...1273 К. Розглянуто термодинамічні параметри процесів зниження гідратуємості оксидних фаз за допомогою карбонізації флюсів [223, 226].

2. Експериментально показано, що високотемпературне оброблення флюсів у карбону(IV) оксиду тривалістю 180...540 с сприяє значному підвищенню їхньої вологостійкості (на 10...90 %). Найефективніше застосування карбонізації

проявляється в процесі оброблення флюсу марки АНФ-7, а також у процесі оброблення дослідних БР-2, БР-3 і БР-4 [224, 227 –229].

3. Проведено промислове випробування методу карбонізації флюсів за атмосферного тиску. Досягнуто зниження вологопоглинальної здатності флюсу АНФ-6 на 24 %, флюсу АНФ-25 – на 16 % і флюсу АНФ-29 на 76 % [224, 225].

4. Карбонізація флюсових розплавів за підвищеного тиску (до 2 МПа) істотно змінює межі попередньої гідратації флюсів. Так, карбонізація розплавів за 1 МПа  $\text{CO}_2$  знижує вологопоглинальну здатність флюсу АН-291 на 59,7 %, флюсу АНФ-29 – на 66,7 %, флюсу БР-1 – на 48,4 % і дослідних флюсів БР-2, БР-3, БР-4 на 48,8...61,4 % залежно від вмісту оксидів [230 – 236].

5. За результатами наукових досліджень розроблено технологічну схему одержання гранульованих флюсів підвищеної вологостійкості, яка дала змогу сполучити процес карбонізації з сухою грануляцією. Випробування показали ефективність способу стосовно до виробництву фторидно-оксидних флюсів підвищеної вологостійкості. Одержані за такою технологією гранули флюсу, які вкриті карбонатною міцною плівкою, зазнають менше механічних пошкоджень підчас їх пакування і транспортування [229 – 231].

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

Внаслідок виконання дисертаційної роботи вирішено актуальну науково-технічну проблему створення теоретичних основ знаходження нових багатокомпонентних флюсів зі зниженою воденьпроникністю та підвищеною вологостійкістю, що дає змогу одержувати високоякісні сталі зі зниженим вмістом водню.

Результати проведених досліджень дали змогу сформулювати такі висновки:

1. Розроблено механічний пробовідбірник який забезпечує високу стандартність засклованих проб і є технологічно оперативним і універсальним пристроєм, який придатний в практиці газового аналізу під час відбору проб не тільки із розплавів флюсу і шлаків, але і з рідкого металу. Зберігання проб гранульованого чи не достатньо засклованих проб рідких флюсів для аналізу на вміст гідрогену необхідно провадити в умовах, які виключають їх гідратацію. У зв'язку з цим, розроблено конструкцію компактного герметичного контейнера для зберігання 24 відібраних проб флюсів протягом до 6 місяців.

2. Запропоновано метод аналізу гідрогенвмісних газів до єдиної форми у стані  $H_2$  та реалізацію цього методу, який включає оригінальну конструкцію реакційної трубки і розроблений склад конвертуючого відновника, що самовідновлюється (мангану нітрид  $Mn_4N$ , здрібнений шамот і фероманган ( $Fe_{60}Mn_{40}$ ) в співвідношенні 1:1:1), який забезпечує надійну роботу реакційної трубки протягом тривалого часу, оскільки із-за присутності феромангану в потоці азоту відбувається утворення мангану нітриду та його поповнення.

3. Розроблено методику експериментального вивчення та кількісної оцінки воденьзахисних властивостей флюсових розплавів у відкритих процесах переплавлення за допомогою безрозмірного параметра  $Q_H$  (показника наводненості переплавляемого металу). Показано, що величина  $Q_H$  переважно (для заданих умов переплаву) залежить від конкретного сполучення обраного складу флюсу і марки переплавляємої сталі. Встановлено, що величина  $Q_H$  пропорційна значенню  $\sqrt{P_{H_2O}}$ , у якому  $P_{H_2O}$  – вологість цехової атмосфери. З урахуванням зазначеної залежності введений параметр  $Q_H^0$  (наведений показник наводненості переплавляемого металу), що відповідає умовам проведення плавок у стандартних умовах (за температури атмосферного повітря  $25\text{ }^\circ\text{C}$  і його відносної вологості 50 %).

4. Вивчено рівні наводненості (H) вихідних сировинних компонентів, флюсових розплавів, готових флюсів різних марок та різних партій. Встановлено, що ступінь наводненості флюсових розплавів різних марок під час випуску їх із флюсоплавильної печі перебували в межах  $20,0 \dots 74,0\text{ см}^3/100\text{ г}$ . Встановлено, що рівень наводненості флюсів ЕШП визначається способом їх виробництва. Вивчення швидкості термічної десорбції гідрогену із гранул різних розмірів (в режимі безперервного збільшення температури зі швидкістю  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв.}$ ) показало, що відносний розподіл гідрогену за різними станами його існування

(кристалогідрати, гідроксиди та розчинений) для певної марки флюсу приблизно однаковий в усіх фракціях.

5. Встановлено, що лімітуючою стадією багатостадійного процесу термічної дегазації фторидно-оксидних флюсів є десорбція розчинених водневмісних газів із кристалічних та склоподібних фаз гранул. Помітна десорбція спостерігається в області температур, вище ніж 650...700 °С і контролюється дифузійним виходом газів із гранул. З допомогою кінетичних кривих дегазації в ізотермічному режимі в інтервалі 900...1200 °С для флюсів різних марок визначено ефективні коефіцієнти дифузії в них водню. За допомогою отриманих дифузійних рівнянь розраховано величини тривалості термічної дегазації гранул досліджених флюсів, залежно від їх розміру та температури прожарювання. Показано, що квазірівноважна концентрація водню в флюсовому розплаві тигля-ковша визначається, в основному, вологістю повітря та температурою флюсу. Встановлено, що поточні концентрації водню в металі і у флюсі в процесі переплавлення в відкритій установці ЕШП не пов'язані з вихідними вмістами водню в гранульованих флюсах та сировинних компонентах. Зроблено висновок, що попередня дегазація флюсів промислового централізованого виробництва для ЕШП з рідким стартом не ефективна і недоцільна.

6. Встановлено, що під час взаємодії з паром води розплавів, які в якості вихідного стану системи мають кальцію фторид й титан, берилій, силіцій, алюміній, магній, ітрій, церій, лантан, стронцій й барію оксид за реакціями пірогідролізу термодинамічно найкращою є реакція  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CaF}_2$ . Показано, що рівновага реакцій пірогідролізу значною мірою може зміщатися праворуч внаслідок шлакуючої дії оксидів Силіцію і Алюмінію, що приводить до утворення стійких хімічних сполук. Термодинамічно найкращими є сумарні реакції пірогідролізу ошлакування, що дають  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  у фторидно-силікатних,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  у фторидно-алюмінатних і  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  у фторидо-алюмосилікатних системах.

7. Проведено розрахунки складу рівноважної газової фази над деякими фторидно-оксидними розплавами. Для інтервалу температур 1673...2073 К побудовано залежності  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  від концентрації кальцію оксиду. З їхньою допомогою оцінюються концентраційні й температурні межі, за яких вміст HF у газовому середовищі мінімальний. У цьому випадку, задаючись  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ атм.}$ , можна мати умови, які практично майже не відрізняються від рівноважних. Виявлено, що з погляду створення умов, несприятливих для відбування реакції пірогідролізу, доцільніше мати в якості шлакуючого компонента не силіцію оксид, а алюмінію оксид або обидва ці оксиди одночасно. У всіх випадках підвищення температури й збільшення концентрації оксидів, що шлакують, підсилює процес пірогідролізу. Підвищеними виявляються  $P_{\text{HF}}$  у газовій фазі й за вмісту кальцію оксиду, менше ніж 20...30 мас. %.

8. Для розроблених дослідних флюсів експериментально вивчена розчинність водню в них у рівновазі з атмосферами  $(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})_{\text{газ}}$  і  $(\text{H}_2)_{\text{газ}}$ , в

інтервалі температур 1400...1700 °С. Визначено, як у промислових так і у дослідних флюсах розчинність гідрогену в обох випадках і води змінюються зі зміною у розплавах вмісту кальцію фториду. Зазначені розчинності підвищуються й з ростом температури. На основі дослідних даних запропоновані механізми розчинення водяної пари і гідрогену в іонних рідинах дослідженого типу й форма існування гідрогену в них.

9. Проаналізовано сучасний стан досліджень впливу хімічного складу флюсу на поведінку гідрогену у металевому розплаві протягом електрошлакового переплавлення. Під час переплаву сталі марки 08X18H10T визначено величини  $Q_H^0$  для 8 найпоширеніших флюсів на основі системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Виявлено, що з дослідженого ряду флюсів кращими воденьзахисними властивостями володіє флюс АНФ-14, а гіршими – флюс АНФ-7. Виявлено, що для цієї марки сталі величина  $Q_H^0$  залежно від основності флюсів змінюється за екстремальним законом (з максимумом  $Q_H^0$  за основності в межах 1,5...1,7). Стосовно до ЕШП сталі 08X18H10T досліджено воденьзахисні властивості деяких дослідних флюсів, обраних переважно на основі систем  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$  і  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ . Запропоновано два оригінальних флюсових склади, що забезпечують зниження значення  $Q_H^0$  порівняно із кращими стандартними флюсами. Останні рекомендовано для промислового застосування.

10. Для конструкційних сталей 40ХН, 15ХЗНМФА визначено величини  $Q_H^0$  в умовах переплавлення їх із застосуванням як стандартних, так і дослідних флюсів, складених на основі системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  з додаванням до них у різних комбінаціях фторидних, хлоридних й оксидних сполук, порівняно розповсюджених сильних гідридоутворюючих елементів (Li, Се та Y). Установлено, що для обраних сталей воденьзахисні властивості стандартних флюсів незадовільні (величини  $Q_H^0$  перебувають у межах 1,95...3,46). Встановлено, що оптимальне сполучення основних компонентів флюсу й добавок сполук гідридоутворюючих елементів, що вводять у нього, дає змогу знизити величини  $Q_H^0$  до значень істотно менше, ніж 1,5. За отриманими матеріалами деякі дослідні склади флюсів рекомендовано для практичного використання в процесах ЕШП досліджених конструкційних сталей.

11. Розроблено метод одержання вологостійких флюсів шляхом їх додаткового оброблення у осушеному карбону(IV) оксиду, за температур 573...1273 К. Розглянуто термодинамічні параметри процесів зниження гідратуємості оксидних фаз за допомогою карбонізації флюсів. Експериментально показано, що високотемпературне оброблення флюсів у карбону(IV) оксиду тривалістю 180...540 с сприяє значному підвищенню їхньої вологостійкості (на 10...90 %). Найефективніше застосування карбонізації проявляється в процесі оброблення флюсу марки АНФ-7, а також у процесі оброблення дослідних БР-2, БР-3 і БР-4.

12. Проведено промислове випробування методу карбонізації флюсів за атмосферного тиску. Досягнуто зниження вологопоглинальної здатності флюсу

АНФ-6 на 24 % і флюсу АНФ-25 – на 16 %. Карбонізація флюсових розплавів за підвищеного тиску (до 2 МПа) істотно змінює межі попередньої гідратації флюсів. Так, карбонізація розплавів за 1 МПа  $\text{CO}_2$  знижує вологопоглинальну здатність флюсу АН-291 на 59,5 %, флюсу АНФ-29 – на 66,6 %, флюсу БР-1 – на 48,4 % і дослідних флюсів БР-2, БР-3, БР-4 на 48,8...61,4 % залежно від вмісту оксидів.

13. За результатами наукових досліджень розроблено технологічну схему одержання гранульованих флюсів підвищеної вологостійкості, яка дає змогу з'єднати процес карбонізації з сухою грануляцією. Випробування показали ефективність способу стосовно до виробництва фторидно-оксидних флюсів підвищеної вологостійкості. Одержані за такою технологією гранули флюсу, які вкриті карбонатною міцною плівкою, зазнають менше механічних пошкоджень під час їх пакування і транспортування. Тестування переплавлених сталей показало їх високу якість.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Ватолин Н.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Н.А. Ватолин, Э.А. Пастухов – М.: Наука, 1980. – 189 с.
2. Жмойдин Г.И. Серопоглощительная способность и оптическая основность металлургических шлаков / Г.И. Жмойдин, А.А. Акбердин, Г.М. Киреева // Металлы. – 1996. – № 3. – С. 3-11.
3. Эпельбаум М.Б. Формирование химических соединений в силикатных расплавах и их роль в магматических явлениях. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1981. – С. 33-40.
4. Патон Б.Е. Возможности ЭШП: каким ему быть в ближайшее десятилетие / Б.Е. Патон, Б.И. Медовар, Л.Б. Медовар // Проблемы специальной электрометаллургии. – Киев, 1996. – № 3. – С. 9-10.
5. Патон Б.Е. 40 лет ЭШП: есть ли перспектива / Б.Е. Патон, Б.И. Медовар, Л.Б. Медовар // Сталь. – 1998. – №11. – С. 24-27.
6. Medovar V.I. Electroslag technologies in the XXIst centry / V.I. Medovar, L.B. Medovar, V.Ja .Saenko // Proc. "Asia Steel'2000", China, Sept. 15-18, 2000.
7. Медовар Л.Б. Перспективы применения металлического кальция и РЗМ при электрошлаковом переплаве / Л.Б. Медовар, В.Я. Саенко, Ю.М. Помарин, В.И. Ус / Проблемы специальной электрометаллургии. – 2001. – №4. – С. 18-29.
8. Патон Б.Е. О месте электрошлаковой технологии в производстве сверхвысокоазотистых сталей / Б.Е. Патон, Б.И. Медовар, В.Я. Саенко и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1990. – №3. – С. 4-13.
9. Медовар Б.И. К вопросу об электрошлаковой выплавке крупнотоннажных заготовок из высоколеггированных сталей и заготовок / Б.И. Медовар, Л.Б. Медовар, А.К. Цыкуленко и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1999. – № 2. – С. 26-30.
10. Медовар Б.И. К вопросу об электрошлаковой выплавке крупнотоннажных заготовок из высоколеггированных сталей и заготовок / Б.И. Медовар, Л.Б. Медовар, А.К. Цыкуленко и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1999. – № 2. – С. 26-30.
11. Медовар Б.И. Электрошлаковая утилизация объектов военной техники / Б.И. Медовар, Л.Б. Медовар, В.Я. Саенко и др. // Проблемы специальной электрометаллургии – 2000. – № 1. – С. 8-12.
12. Медовар Л.Б. Исследование влияния параметров двухконтурной схемы ЭШП на размеры и форму металлической ванны / Л.Б. Медовар, А.К. Цыкуленко, А.В. Чернец и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – 2000. – № 4. – С. 3-7.
13. Новохатский И.А. Газы в окисных расплавах. – М.: Металлургия, 1975. – 216 с.
14. Латаш Ю.В. Водородопроницаемость шлаковых расплавов, используемых в электрошлаковой технологи / Ю.В. Латаш, А.Е. Воронин, В.П. Матях и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – Киев, 1979. – Вып. 10. –С.26-37.

15. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
16. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов. – Львов: Вища школа, 1977. – 162 с.
17. Товмаченко В.Н. Исследование состава и давления паров флюсов системы  $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  / В.Н. Товмаченко, С.С. Огняник, М.В. Коробов и др. // Автоматическая сварка. – 1979. – № 10. – С.71-73.
18. Саенко В.Я. К вопросу о влиянии окислов и фторидов РЗМ в составе флюсов ЭШП на основе  $\text{CaF}_2$  на концентрацию водорода в переплавляемом металле / В.Я. Саенко, А.В. Бешенцев, В.А. Тихонов и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – Киев, 1982. – Вып. 17. – С. 32-33.
19. Белов Б.Ф. Исследование температурных зависимостей вязкости флюсов электрошлакового переплава / Б.Ф. Белов, В.Л. Мизецкий, И.А. Новохатский и др. // Вопросы судостроения. Сер. Metallургия. – Л., 1975. – Вып. 20. – С. 20-25.
20. Евсеев П.П. Вязкость и поверхностное натяжение шлаков на основе фтористого кальция / П.П. Евсеев, А.Ф. Филиппов // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1965. – № 3. – С. 70-73.
21. Степанов В.В. Вязкость флюсов, применяемых для электрошлакового переплава и подогрева / В.В. Степанов, Б.Е. Лапаев, С.В. Штенгельмейер // Автоматическая сварка. – 1965. – № 11. – С. 28-30.
22. Степанов В.В. Плотность расплавленных флюсов для электрошлакового переплава и подогрева / В.В. Степанов, Б.Е. Лапаев // Автоматическая сварка. – 1967. – № 2. – С. 39-41.
23. Вяткин Г.П. Электропроводность, вязкость и поверхностные свойства фтористых шлаков. / Г.П. Вяткин, В.Я. Мищенко, В.К. Герасимов // Сб. науч. тр. Челябинского политехнического института. – Челябинск, 1973. – Вып. 118. – С. 91-95.
24. Мизецкий В.Л. О вязкости промышленных флюсов ЭШП / В.Л. Мизецкий, И.А. Новохатский, В.П. Онищук и др. // Вопросы судостроения. Сер. Metallургия. – Л., 1980. – Вып. 30. – С. 10-13.
25. Новохатский И.А. Особенности растворения водородосодержащих газов ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ ) в окисных растворах / И.А. Новохатский, Г.С. Ершов // Журн. физ. химии. – 1969. – Т. 43. – № 12. – С. 3190-3193.
26. Романов О.Н. О лимитирующей стадии кинетики межфазного распределения водорода в процессах ЭШП / О.Н. Романов, В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский и др. // Структура и свойства шлаковых расплавов: Тез. докл. Всесоюзн. семинара. – Курган, 1984. – С. 38-41.
27. Романов О.Н. Водородопроницаемость стандартных флюсов ЭШП / О.Н. Романов, И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1989. – № 7. – С. 47-51.
28. Романов О.Н. Водород в процессах электрошлакового переплава с жидким стартом / О.Н. Романов, И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1992. – № 9. – С. 11-17.
29. Новохатский И.А. Исследование особенностей растворимости водяных паров и водорода во фторидно-окисных расплавах и межфазного распределения



водорода в процессах электрошлакового переплава / И.А. Новохатский, Л.Я. Глушкин, Б.Ф. Белов и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – Киев, 1979. – Вып. 11. – С. 3-8.

30. Белов Б.Ф. Исследование растворимости водяных паров и водорода во фторидно-оксидных расплавах / Б.Ф. Белов, Б.И. Бережко, Л.Я. Глушкин и др. // Вопросы судостроения. Сер. Metallургия. – Л., 1977. – Вып. 23. – С. 19-24.

31. Кожухарь В.Я. Физико-химические особенности растворимости  $H_2O$  и  $H_2$  во фторидно-оксидных расплавах / В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, О.Н. Романов и др. // Одес. политехн. ун-т, – Одесса, 1996. – 24 с. – Деп. в ГНТБ Украины 20.05.96, № 17.34 Ук 96.

32. Винниченко Е.В. К вопросу о дегазации металла при обработке его шлаками / Е.В. Винниченко, А.Ф. Вишкарёв, В.И. Явойский // Физическая химия металлургических процессов и систем. – М., 1966. – Вып. 41. – С. 16-31.

33. В.Г. Корпачев Расчет равновесного состава водородосодержащей газовой фазы  $H_2O+HF$  над фторидно-оксидными расплавами / В.Г. Корпачев, Т.Г. Кравченко, В.Л. Мизецкий и др. // Вопросы судостроения. Сер. Metallургия. – Л., 1979. – Вып. 28. – С. 35-38.

34. Яковлев Н.Ф. Исследование особенностей грануляции оксифторидных расплавов потоком воздуха / Н.Ф. Яковлев, Б.М. Никитин, А.М. Стригачев и др. // Сварочные флюсы и шлаки. – Киев, 1974. – С. 129-134.

35. Матюшенко В.И. Технология промышленного изготовления электроплавленных флюсов для сварки, наплавки и электрошлакового переплава / В.И. Матюшенко, В.И. Ишутин, Э.А. Кожушко // Сварочные флюсы и шлаки. – Киев, 1974. – С. 94-99.

36. Калинюк Н.Н. Определение водорода в стали и фторидных шлаках при электрошлаковом переплаве / Н.Н. Калинюк // Завод. лаб. – 1978. – Т. 44, № 6. – С. 644-647.

37. Новохатский И.А. А.с. 994955 СССР. Устройство для отбора и подготовки проб флюса / И.А. Новохатский, Л.Я. Глушкин, Б.Ф. Белов и др. // Бюл. – 1982. – № 5.

38. Новохатский И.А. К методике отбора проб для газового анализа из жидких флюсов ЭШП / И.А. Новохатский, О.Н. Романов, Л.Я. Глушкин и др. // Изв. вузов, Черная металлургия. – 1992. – №1. – С.31-35.

39. Кожухарь В.Я. Физико-химические особенности поведения водорода при электрошлаковом переплаве сталей с применением фторидно-оксидных флюсов различных составов / В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, О.Н. Романов и др. // Одес. политехн. ун-т, – Одесса, 1996. – 57 с. – Деп. в ГНТБ Украины 20.05.96, № 17.36 Ук 96.

40. Новохатский И.А. А.с. 496486 СССР. Способ определения содержания водорода в шлаках и флюсах / И.А. Новохатский, Н.Ф. Яковлев, Б.М. Никитин и др. // Бюл. – 1975. – № 47.

41. Лямцев К.К. Влагопоглотительная способность гранулированных флюсов ЭШП / К.К. Лямцев, А.Е. Коваль, Б.М. Никитин и др. // Специальная электрометаллургия. – Киев, 1979. – Вып. 38. – С. 48-55.

42. Еремина М.И. Определение содержаний, растворимости и коэффициентов диффузии водорода в металлах методом несущего газа / М.И. Еремина, И.А. Новохатский, Т.Г. Мороз // Методы определения газов в металлах и сплавах. – М., 1971. – С. 58-64.
43. Белов Б.Ф. Исследование особенностей дегазации и гидратации фторидно–окисных флюсов, применяемых при электрошлаковом переплаве / Б.Ф. Белов, Л.Я. Глушкин, Т.Г. Кравченко и др. // Вопросы судостроения. Сер. Metallургия. – Л., 1977. – Вып. 21. – С. 33-42.
44. Новохатский И.А. Исследование дегазации фторидно–окисных флюсов электрошлакового переплава / И.А. Новохатский, Т.Г. Кравченко, Б.Ф. Белов и др. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1977. – № 4. – С. 40-46.
45. Новохатский И.А. А.с. 881596 СССР. Способ определения содержания водорода в шлаках и флюсах / И.А. Новохатский, Т.Г. Кравченко // Бюл. – 1981. – № 42.
46. Стрелков В.В. Определение водорода в шлаках / В.В. Стрелков, С.Д. Бююр, А.В. Зайцев и др. // Завод. лаб. – 1978. – Т. 44, № 11. – С. 1301-1304.
47. Кожухар В.Я. Дифузійні характеристики дегазації шлаків фторидно-окисних систем / В.Я. Кожухар, В.В. Брем, Ю.М. Єпутатов, С.Л. Савич // Сучасні проблеми хімічної технології неорганічних речовин. – Одеса: Астропрінт, – 2001. – Т. 2. – С. 70-74.
48. Кожухар В.Я. Кінетика процесу термічної дегазації флюсів фторидно-окисних систем / В.Я. Кожухар, В.В. Брем, Ю.М. Єпутатов // Труды Одес. политехн. ун-та. – Одеса, 2001. – Вып. 3(13). – С. 310-315.
49. Кожухарь В.Я. Диффузия водорода во фторидно-окисных расплавах / В.Я. Кожухарь, В.В. Брем, Ю.М. Епутатов // Труды Одес. политехн. ун-та. – Одеса, 1998. – Вып. 1(5). – С. 248-251.
50. Брем В.В. Кінетика водневмісних газів із фторидно-окисних систем / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єпутатов // Труды Одес. политехн. ун-та. – Одеса, 2005. – Вып. 2(24). – С. 233-238.
51. Кубашевский О. Metallургическая термохимия / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк – М.: Metallургия, 1982. – 392 с.
52. Самсонов Г.В. Получение и методы анализа нитридов / Г.В. Самсонов, О.П. Кулик, В.С. Полищук – Киев: Наукова Думка, 1978. – 320 с.
53. Эллиот Д.Ф. Термохимия сталеплавильных процесов / Д.Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришна – М.: Metallургия, 1969. – 252 с.
54. Термохимические свойства неорганических веществ. Справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
55. Новохатский И.А. А.с. 947725 СССР. Способ определения содержания водорода в шлаках и флюсах / И.А. Новохатский, Л.Я. Глушкин, В.Я. Кожухарь и др. // Бюл. – 1982. – № 28.
56. Кожухарь В.Я. Методика определения водорода во фторидно-окисных системах / В.Я. Кожухарь, В.В. Брем, Ю.М. Епутатов // Труды Одес. политехн. ун-та. – Одеса, 1998. – Вып.1(5). – С. 244-248.

57. Новохатский И.А. А.с. 1057827 СССР. Устройство для определения содержания водорода в шлаках и флюсах / И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов и др. // Бюл. – 1983. – № 44.
58. Кожухарь В.Я. Изучение поведения водорода в процессе ЭШП / В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, О.Н. Романов и др.; Одес. политехн. ин-т. – Одесса, 1982. – 21 с. – Деп. в УкрНИИТИ 30.08.82, № 3785 Ук-Д82.
59. Новохатский И.А. Определение коэффициентов диффузии водорода во фторидно-оксидных расплавах металлургических флюсов / И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов и др. // Одес. политехн. ин-т. – Одесса, 1982. – 12 с. Деп. в УкрНИИТИ 07.12.82, № 3966 Ук-Д82.
60. Кожухарь В.Я. Исследование возможностей снижения флокеночувствительности сталей в процессах их электрошлакового переплава / В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, О.Н. Романов и др. // Одес. политехн. ун-т. – Одесса, 1996. – 47 с. – Деп. в ГНТБ Украины 20.05.96, № 1735 Ук 96.
61. Ершов Г.С. Водород во флюсах и стали при электрошлаковом переплаве / Г.С. Ершов, Н.Ф. Яковлев, Г.П. Кагановский // Водород и флокены в стали при электрошлаковом переплаве. – Киев, 1969. – С. 102-105.
62. Хольцгрубер В. Водород при электрошлаковом переплаве / В. Хольцгрубер, А. Шнейдхофер, Х. Егер // Специальная металлургия. – Киев, 1972. – Ч. 2. – С. 122-132.
63. Коваль А.Е. Влияние способов дегазации флюса и защиты плавильного пространства на поведение водорода при электрошлаковом переплаве / А.Е. Коваль, К.К. Лямцев // Проблемы специальной электрометаллургии. – Киев, 1979. – Вып. 11. – С. 13-19.
64. Кожухарь В.Я. Наводороженность сырьевых компонентов гранулированных и наплавляемых флюсов / В.Я. Кожухарь, Ю.М. Епутатов, В.В. Брем // Труды Одес. политехн. ун-та. – Одеса, 2002. – Вып. 2(18). – С. 194-198.
65. Новохатский И.А. Исследование наводороженности флюсов ЭШП на различных стадиях их производства / И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов и др. // Одес. политехн. ин-т. – Одесса, 1982. – 24 с. – Деп. в УкрНИИТИ 5.01.83, № 4 Ук-Д83.
66. Никитин Б.М. О фазовом составе фторсодержащих шлаков электрошлакового переплава / Б.М. Никитин, Т.И. Литвинова, Т.Ф. Райченко // Изв. АН СССР. Металлы. – 1966. – №6. – С. 31-35.
67. Глушкин Л.Я. Особенности поведения водорода в процессе электрошлакового переплава с жидким стартом / Л.Я. Глушкин, В.Я. Кожухарь, В.Л. Мизецкий и др. // Вопросы судостроения. Сер. Металлургия. – Л., 1982. – Вып. 34. – С. 16-22.
68. Романов О.Н. Изучение влияния содержания водорода в исходном флюсе на уровень наводороженности металла в процессе ЭШП с жидким стартом / О.Н. Романов, И.А. Новохатский, Л.Я. Глушкин и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – Киев, 1984. – Вып. 20. – С. 60-67.
69. Карякин А.В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях / А.В. Карякин, Г.А. Кривенцова – М.: Наука, 1973. – 176 С.

70. Литтл Л. Инфракрасные аспекты адсорбированных молекул. / Л. Литтл – М.: Мир, 1969. – 514 С.
71. Макагун В.Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации / В.Н. Макагун, Л.Н. Щегров // Успехи химии. – 1972. – Т.41, № 11. – С. 1937-1959.
72. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото – М.: Мир, 1966. – 411 С.
73. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие / Г. Цундель – М.: Мир, 1972. – 404 С.
74. Юхневич Г.В. Успехи в применении ИК–спектроскопии для характеристики ОН–связи / Г.В. Юхневич // Успехи химии. – Т. 32. – № 11.
75. Синицин Б.В. Фториды щелочноземельных элементов (обзор литературы) / Б.В. Синицин, Т.В. Уварова – М.: Цветметинформация, 1973. – 51 С.
76. Дакуорт У. Электрошлаковый переплав / У. Дакуорт, Д. Хойл – М.: Металлургия, 1973. – 191 с.
77. Латаш Ю.В. Влияние влажности атмосферы на поведение водорода в расплавах шлаков специальной металлургии / Ю.В. Латаш, В.П. Матях, А.Е. Воронин и др. // Специальная электрометаллургия.– Киев, 1979. – Вып. 40. – С. 23-29.
78. Латаш Ю.В. Водородопроницаемость расплавов некоторых шлаков специальной электрометаллургии / Ю.В. Латаш, В.П. Матях, А.Е. Воронин и др. // Специальная электрометаллургия. – Киев, 1979. – Вып.40. – С. 29-34.
79. Медовар Б.И. О газопроницаемости сварочных шлаков при электрошлаковом процессе / Б.И. Медовар, Ю.В. Латаш // Автоматическая сварка. – 1959. – № 3. – С. 45-50.
80. Pocklington D.N. Hydrogen Pick-Up During Electro- Slag- Refining // J. of The Iron and Steel Inst. – 1973. – V. 211, № 6. – P. 419-425.
81. Лямцев К.К. А.с. 583174 СССР. Пробоотборник жидкого флюса / К.К. Лямцев, Б.М. Никитин, И.А. Новохатский и др. // Бюл. – 1977. – № 45.
82. Новохатский И.А. А.с. 994955. Устройство для отбора и подготовки проб флюса / И.А.Новохатский, Л.Я. Глушкин, А.И. Балугев и др. // Бюл. – 1983. – № 5.
83. Новохатский И.А. Отбор проб для газового анализа из жидких флюсов / И.А. Новохатский, О.Н. Романов, Б.Ф. Белов и др.// Одес. политехн. ин-т. – Одесса, 1986. – 30 с. Деп. в УкрНИИТИ 16.04.86, № 1083 Ук-86.
84. Брем В.В. Відбір рідкого флюсу для газового аналізу на вміст водню / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, А.М. Дем'яненко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: міжнар. наук.-практ. конф.: тези доповідей – Харків, НТУ "ХПІ". – 2015. – С. 205.
85. Брем В.В. Підготовка проб рідкого флюсу для газового аналізу після переплаву сталей / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.П. Буга, І.В. Шаповал // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження: VII міжнар. наук.-практ. конф.: збірник наук. праць – Дніпропетровськ, УДХТУ. – 2015. – С. 85.

86. Брем В.В. Відбір проб рідкого флюсу для газового аналізу / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Л.В. Іванченко, І.В. Дмитренко, С.П. Буга // Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Sciences. – 2015. – № 41. – С. 57-62. [www.seanewdim.com](http://www.seanewdim.com).

87. Брем В.В. Особливості дегідратації і гідратації фторидно-оксидних флюсів / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єпутатов, С.Л. Савич // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем [Текст] : збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції (9–13 вересня 2013 р., м. Одеса): у 2 т. // [відп. ред. В. Я. Кожухар]. – Одеса : Екологія, 2013. – Т 2. – С. 21-25.

88. Брем В.В. Дифузія водню із шлаків фторидно-оксидних систем / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єпутатов, С.Л. Савич // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем [Текст] : збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції (9–13 вересня 2013 р., м. Одеса): у 2 т. // [відп. ред. В. Я. Кожухар]. – Одеса : Екологія, 2013. – Т 2. – С. 26-30.

89. Брем В.В. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єпутатов // – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с.

90. Брем В.В. Визначення вмісту водню у фторидно-оксидних флюсах./ Брем, В.Я. Кожухар, С.П. Буга // Праці Одеського політехн. ун-ту. – Одеса, 2013. – Вип. 3(42). – С. 190-195.

91. Крестовников А.Н. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. – М.: Металлургиздат. – 1963. – 452 с.

92. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. – 426 с.

93. Латаш Ю.В. Методика и оборудование для исследования поведения водорода в системе газ-шлак-металл / Ю.В. Латаш, В.П. Матях, А.Е. Воронин и др. // Специальная электрометаллургия. – 1979. – № 38. – С. 41-48.

94. Новохатский И.А. Растворимость водорода в расплавленных шлаках / И.А. Новохатский, О.А. Есин, С.К. Чучмарев // Изв. вузов, Черная металлургия. – 1961. – С. 22-29.

95. Новохатский И.А. К методике определения растворимости воды в шлаках / И.А. Новохатский, В.И. Антоненко // Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1966. – Т.2. – №5. – С. 933-938.

96. Ершов Г.С. Взаимодействие фаз при выплавке легированных сталей / Г.С. Ершов, В.А. Черняков. – М.: Металлургия, 1973. – 263 с.

97. Новохатский И.А. Растворимость водяных паров в расплавленных доменных шлаках / И.А. Новохатский, Ю.М. Борц, И.А. Копырин // Изв. АН СССР, Металлы. – 1968. – №5. – С. 23-33.

98. Пашкеев И.Ю. Исследование методики определения водорода в шлаках / И.Ю. Пашкеев, В.И. Антоненко, А.С. Павлов // В кн. Вопросы производства и обработки стали. – Челябинск: Книжное изд-во. – 1970. – С. 58-66.

99. Пашкеев И.Ю. Растворимость водяного пара в расплавах  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  / И.Ю. Пашкеев, В.И. Антоненко, В.А. Кожеуров // В кн. Физико-химические основы производства стали. – М.: Наука, 1972. – С. 42-54.

100. Adams R.V. Some experiments on the removal of water from glasses // *Physics and Chemistry of Glasses*. – 1961. – V.2. – P. 50-54.

101. Машовец В.П. Термодинамика взаимодействия  $AlF_3$ ,  $Na_3AlF_6$  и  $NaAlF_4$  с водяным паром / В.П. Машовец, В.С. Юдин // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 1962. – № 4. – С. 95-105.

102. Кожухар В.Я. Растворимость ( $HF + H_2O$ ) и молекулярного водорода во фторидно-оксидных расплавах / В.Я. Кожухар, В.В. Брем, Ю.М. Єпутатов, С.Л. Савич, И.И. Усатюк // *Міжнародна науково-практична конференція: збірник наукових праць*. – Черкаси. – 2004. – С. 78-79.

103. Кожухар В.Я. Методика изучения равновесной газовой фазы ( $H_2O + HF$ ) над фторидно-оксидными расплавами / Кожухар В.Я., Новохатский И.А., Брем В.В. // *Тр. Одес. политехн. университета*. – Одеса, 1997. – № 1. – С. 223-225.

104. Новохатский И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: [монография] / И.А. Новохатский, В.Я. Кожухар, О.Н. Романов, В.В. Брем – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с.

105. Брем В.В. Методика визначення проникності водню у флюсових розплавах / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко // *Тр. Одес. политехн. университета*. – Одесса, 2009. – Вып. 1(31). – С. 148-152.

106. Брем В.В. Вивчення проникності водню через розплав флюсу / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко // *Хімія та сучасні технології: IV міжнар. науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених: тези доповідей*. – Дніпропетровськ, УДХТУ. – 2009. – С. 62.

107. Брем В.В. Кількісна оцінка проникності водню / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.Л. Савіч // *II Міжнародна (IV Всеукраїнська) конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: тези доповідей*. – Київ, 2009. – С. 20.

108. Брем В.В. Вплив складу флюсу на проникність водню / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, О.А. Бочарова // *II Міжнародна (IV Всеукраїнська) конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: тези доповідей*. – Київ, 2009. – С. 21.

109. Брем В.В. Проникність водню у фторидно-оксидних системах / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко // *Львівські хімічні читання – 2009: XII наук. конф.: зб. наук. праць* – Львів. – 2009. – С. Ф 8.

110. Ребров Л.В. Изучение массопереноса водорода из газовой фазы в металле при электрошлаковом переплаве / Л.В. Ребров, В.Г. Билько, Б.И. Разинкин и др. // *Проблемы специальной электрометаллургии*. – Киев, 1979. – № 11. – С. 8-13.

111. Мацуи А. Математическая модель поведения водорода при ЭШП // *Электрошлаковый переплав*. – Киев, 1975. – Вып. 4. – С. 183-195.

112. Медовар Б.И. Вопросы поведения водорода при электрошлаковом переплаве / Б.И. Медовар, В.Л. Артамонов, А.Г. Богаченко и др. // *Специальная электрометаллургия*. – Киев, 1972. – Ч. 1. – С. 74-86.

113. Кривец М.И. Исследование физико-химических процессов взаимодействия газов со сталью при электрошлаковом переплаве / М.И. Кривец,

Н.А. Гулин, Н.В. Кейс и др. // Кинетика и термодинамика взаимодействия газов с жидкими металлами. – М., 1974. – С. 148-151.

114. Степанов В.В. Анализ влияния состава шлака на содержание серы и газов в металле при электрошлаковом процессе / В.В. Степанов, А.В. Мельничихин, Б.Е. Лопаев и др. // Проблемы специальной металлургии. – Киев, 1977. – Вып. 6. – С. 12-15.

115. Люборец И.И. Усовершенствование технологии производства электроплавленных сварочных флюсов / И.И. Люборец, В.И. Лищенко, А.Н. Алешин // Сварочные флюсы и шлаки. – Киев, 1974. – С. 106-113.

116. Яковлев Н.Ф. Совершенствование технологии производства флюсов электрошлакового переплава / Н.Ф. Яковлев, Б.М. Никитин, А.К. Петров и др. // Сварочные флюсы и шлаки. – Киев, 1974. – С. 115-128.

117. Никитин Б.М. Система Са, Al, H/F, O / Б.М. Никитин, Н.Ф. Яковлев // Сварочные флюсы и шлаки. – Киев, 1974. – С. 39-47.

118. Истомин С.А. Фазовый состав оксифторидных шлаков / С.А. Истомин, Б.М. Лепинских, И.В. Дроздов и др. // Ин-т металлургии УНЦ АН СССР. – Свердловск, 1979. – 23 с. – Деп. в ВИНТИ, № 1690-79.

119. Медовар Б.И. О выборе шлаковой системы для электрошлаковой выплавки крупных слитков / Б.И. Медовар, Ю.Г. Емельяненко // Доклады АН СССР. – 1977. – Т. 237. – № 4. – С. 832-833.

120. Кожухар В.Я. Дегазация водорода из наплавленных фторидно-оксидных флюсов / В.Я. Кожухар, В.В. Брем, Ю.М. Єпутатов, С.Л. Савич // Тр. Одес. политехн. ун-та: – Одесса, 2003. – Вып. 5(21). – С.190-195.

121. Кожухар В.Я. Термическая дегазация водорода из повторно используемых фторидно-оксидных флюсов / В.Я. Кожухар, В.В. Брем, Ю.М. Єпутатов, С.Л. Савич / Труды Одес. политехн. ун-та. – Одесса, 2003. – Вып. 5(21). – С. 196-202.

122. Кожухар В.Я. Механізм десорбції водню наплавлених флюсів / В.Я. Кожухар, В.В. Брем, Ю.М. Єпутатов // XVI Українська конференція з неорганічної хімії. 20-24 вересня 2004 р., м. Ужгород: тези доповідей. – Київ: ВПЦ "Київський університет", 2004. – С. 235-236.

123. Брем В.В. Дифузія водню із шлаків фторидно-оксидних систем / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єпутатов, С.Л. Савіч // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: III Українська наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин, 2006: тези допов. – Дніпропетровськ. – 2006. – С. 160-162.

124. Брем В.В. Дифузія водню із флюсів, які виготовлені при попередньому прожарюванні компонентів / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єпутатов, С.Л. Савіч // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: III Українська наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин, 2006: тези допов. – Дніпропетровськ. – 2006. – С. 162-164.

125. Брем В.В. Дифузія водню із флюсів, які виготовлені із спеціально зволжених сировинних компонентів // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: III Українська наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин, 2006: тези допов. – Дніпропетровськ. – 2006. – С. 164-166.

126. Брем В.В. Властивості фторидно-оксидних флюсів: [монографія] / В.В. Брем. – Одеса: Екологія, 2010. – 328 с.
127. Брем В.В. Особливості гідратації і дегідратації фторидно-оксидних сплавів / В.В. Брем, С.П. Буга, О.П. Андрійчук, В.В. Червонюк // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. 09-11 квітня 2014 р.: зб. наук. праць – Київ, 2014 р. – С. 7.
128. Брем В.В. Десорбція водню із флюсів фторидно-оксидних систем / В.В. Брем, С.Л. Савич, С.П. Буга, І.В. Дмитренко // Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Sciences. –2014. – № 21. – С. 53-57. [www.seanewdim.com](http://www.seanewdim.com).
129. Явойский В.И. – Газы в ваннах сталеплавильных печей. – М.: Metallurgizdat, 1952. – 254 с.
130. Ростовцев С.Т. – Теория металлургических процессов. – М.: Metallurgizdat, 1956. – 452 с.
131. Новохатский И.А. Особенности растворения водородосодержащих газов ( $H_2O$  и  $H_2$ ) в окисных растворах / И.А. Новохатский, Г.С. Ершов // ЖФХ. – 1969. – Т. 43. – № 12. – С. 3190-3193.
132. Ершов Г.С. Растворение воды в окисных расплавах // Изв. АН СССР, Металлы, – 1965. – № 1. – С. 66-69.
133. Новохатский И.А. Растворение воды в окисных расплавах / И.А. Новохатский, В.И. Антоненко // Изв. АН СССР, Неорган. материалы, – 1966. – № 5. – С. 101-106.
134. Антоненко В.И. Исследование методики определения водорода в шлаках / В.И. Антоненко, И.Ю. Пашкеев, В.А. Кожеуров // Сб. науч. тр. Челябинский политехнический институт. – Челябинск, 1970. – Вып. 78. – С. 16-21.
135. Кожеуров В.А. Химические потенциалы компонентов в ионных растворах с произвольным числом катионов и анионов / В.А. Кожеуров, В.И. Антоненко // ЖФХ. – 1969. – Т. 43. – № 11. – С. 2584-2589.
136. Пашкеев И.Ю. Физико-химические основы производства стали / И.Ю. Пашкеев, В.Ф. Подзерко, В.И. Антоненко. – М.: Наука, 1971. – 470 с.
137. Антоненко В.И. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков / В.И. Антоненко, И.Ю. Пашкеев, В.Ф. Подзерко. – К.: Наукова думка, 1969. – 411 с.
138. Антоненко В.И. Взаимодействие расплавов системы оксид кальция – оксид алюминия, оксид кремния – оксид магния с водяным паром. / В.И. Антоненко, И.Ю. Пашкеев, В.Ф. Подзерко // Сб. науч. тр. Челябинский политехнический институт. – Челябинск, 1972. – Сб. 107. – С. 43-48.
139. Подзерко В.Ф. Растворимость водяного пара в расплавах системы оксид кальция – оксид кремния – оксиды железа / В.Ф. Подзерко, В.И. Антоненко, И.Ю. Пашкеев // Сб. науч. тр. Челябинский политехнический институт. – Челябинск, 1973. – Сб. 118. – С. 44-48.
140. Антоненко В.И. Распределение водорода между металлической и шлаковой фазами / В.И. Антоненко, И.Ю. Пашкеев, В.Ф. Подзерко. // Сб. науч. тр. Челябинский политехнический институт. – Челябинск, 1974. – Сб. 133. – С. 53-58.



141. Ершов Г.С. Поведение водорода при рафинировании легированных сталей синтетическими шлаками / Г.С. Ершов, И.А. Новохатский // Изв. АН СССР. Металлы, – 1968. – № 2. – С. 40-46.

142. Новохатский И.А. Особенности растворения водородосодержащих газов ( $H_2O$  и  $H_2$ ) в окисных растворах / Г.С. Ершов, И.А. Новохатский // ЖФХ. – 1969. – Т. 43. – № 12. – С. 3190-3193.

143. Бэгшоу Г. Поведение водорода в процессе ЭШП // Электрошлаковый переплав: тез. докл. III Международного симпозиума по технологии электрошлакового переплава. – Киев, 1973. – С. 202-220.

144. Машовец В.П. Исследование пиролиза фторида кальция для получения фтористого водорода / В.П. Машовец, В.Ф. Юдин // Изв. Вузов. Цветные металлы, 1962. – № 4. – С. 95-99.

145. Брем В.В. Рівновага у системах газова фаза – фторидно-оксидний розплав / В.В.Брем, В.Я. Кожухар, А.С. Абеленцева, Ю.М. Єпутатов // Сучасні проблеми технології неорг.речовин: III Українська наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин, 2006: тези допов. – Дніпропетровськ. – 2006. – С. 166-168.

146. Брем В.В. Рівноважний склад газової фази для фторидно-оксидних систем / В.В.Брем, В.Я. Кожухар, А.С. Абеленцева, Ю.М. Єпутатов // Сучасні проблеми технології неорг.речовин: III Українська наук.-техн. конф. з технології неорганічних речовин, 2006: тези допов. – Дніпропетровськ. – 2006. – С. 168-170.

147. Брем В.В. Взаємодія водневмісних газів зі шлаками / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, А.С. Абеленцева // Львівські хімічні читання – 2007: XI наук. конф.: зб. наук. праць – Львів. – 2007. – С. 21.

148. Брем В.В. Взаємодія водяної пари зі шлаками / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, А.С. Абеленцева // Львівські хімічні читання – 2007: XI наук. конф.: зб. наук. праць – Львів. – 2007. – С. 22.

149. Абеленцева А.С. Взаимодействие водородосодержащих газов со шлаками / А.С. Абеленцева, В.В. Брем, В.Я. Кожухарь // Хімія та сучасні технології: III міжнар. науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених: тези допов. – Дніпропетровськ. – 2007. – С. 20.

150. Абеленцева А.С. Взаимодействие паров воды со шлаками / А.С. Абеленцева, В.В. Брем, В.Я. Кожухарь // Хімія та сучасні технології: III міжнар. науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених: тези допов. – Дніпропетровськ. – 2007. – С. 21.

151. Кожухарь В.Я. Взаимодействие водяного пара и водородосодержащих газов со шлаками / В.Я. Кожухарь, В.В. Брем, А.С. Абеленцева // Тр. Одес. политехн. университета. – Одесса, 2007. – Вып. 2(28). – С. 220-223.

152. Брем В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь – Одеса: Астропринт, 2008. – 124 с.

153. Приходько Э.В. О растворимости водорода в шлаковых расплавах / Э.В. Приходько, В.Ф. Мороз, О.В. Кукса, Н.Е. Ходотова // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. тр. – Дніпропетровськ.: ІЧМ НАН України, 2007. – Вип. 15. – С. 190-195.

154. Брем В.В. Взаємодії парів фтористого водню і води з флюсами / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко та ін. // Сучасні проблеми технології

неорганічних речовин: IV Українська науково-технічна конф. з технології неорганічних речовин: зб. матеріалів. – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 17-18.

155. Брем В.В. Насыщение расплавленных флюсов парами воды и воднем / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, И.В. Дмитренко, Ю.Ф. Каверин // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – Харків. – 2010. – С. 172-174.

156. Брем В.В. Насыщение расплавленных флюсов парами воды и водородом / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, И.В. Дмитренко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 6. – С. 111-116.

157. Брем В.В. Розчинення воденьвмістних газів у флюсових розплавах / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко // Вісн. Нац. ун-ту "Львів. політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2009. – № 667. – С. 43-49.

158. Поволоцкий Д. Я. Термографическое исследование сплавов тройной системы  $\text{CaO}-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  методом ДТА / Д.Я. Поволоцкий, Г.П. Вяткин, Ю.Г. Измайлов // Труды Челяб. политехн. ин-та. – Челябинск, 1975. – Вып. 186. – С. 35-41.

159. Товмаченко В.Н. Исследование состава и давления паров флюсов системы  $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$  / В.Н. Товмаченко, С.С. Огняник, М.В. Коробов и др. // Автоматическая сварка. – 1979. – № 10. – С. 71-73.

160. Срывалин И.Т. К термодинамике расслаивающихся окисных и фторидных систем. Система  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$  / И.Т. Срывалин, Б.П. Бурылев, В.Г. Корпачев // Изв. вузов, Черная металлургия. – 1970. – № 10. – С. 5-9.

161. Товмаченко В.М. Термодинамическая активность компонентов флюсов системы  $\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$  / Товмаченко В.М., Оганяник С.С., Коробов М.В. и др. // Автоматическая сварка. – 1980. – №7. – С. 75-77.

162. Ogino K. Measurement of the Electrical Conductivity of ESR Fluxes Containing Fluoride by Four Electrodes Method with Alternating Current / K.Ogino, H. Hashimoto, S. Hara // Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. – 1978. – V. 64, № 2. – P. 225-231.

163. Ogino K. Study of the Conduction Mechanism of Molten Fluxes for Electroslag Remelting / K.Ogino, S.Hara, H.Hashimoto // Journal of the Iron and Steel Institute of Japan. – 1978. – V. 64, № 2. – P. 232-239.

164. Лепинских Б.М. Физическая химия окисных и оксидно-фторидных расплавов / Б.М. Лепинских, А.И. Манаков – М.: Наука, 1977. – 190 с.

165. Жмойдин Г.И. Шлаки для рафинирования металла / Г.И. Жмойдин А.К. Чаттерджи – М.: Металлургия, 1986. – 295 с.

166. Никитин Б.М. О фазовом составе фторсодержащих шлаков электрошлакового переплава / Б.М.Никитин, Т.И. Литвинова, Т.Ф. Райченко // Изв. АН СССР, Металлы. – 1969. – № 6. – С. 32-35.

167. Никитин Б.М. Четверная взаимная система  $\text{Ca}, \text{Ca}^{2+}, \text{Al}, \text{Al}^{3+} \parallel \text{F}^-, \text{O}^{2-}$  / Б.М.Никитин, Т.И. Литвинова, Т.Ф. Райченко // Изв. АН СССР, Металлы. – 1972. – № 3. – С.66-69.

168. Никитин Б.М. О взаимодействии алюминия и кремния со фторидом магния / Б.М.Никитин, Т.И. Литвинова, Т.Ф. Райченко и др. // Журн. неорган. химии. – 1972. – Т.17. – № 4. – С.908-910.

169. Никитин Б.М. Фазовая диаграмма системы Ca, Mg, Al || F, O / Б.М. Никитин, Н.В. Пятница // Журн. неорганической химии. – 1973. – Т.18. – № 7. – С. 1943-1947.
170. Никитин Б.М. Тройная взаимная система из фторидов и оксидов магния и кремния / Б.М.Никитин, Т.И. Литвинова, Т.Ф. Райченко и др. // Журн. прикладной химии. – 1973. – Т.46. – № 3. – С.646-648.
171. Никитин Б.М. Четверная взаимная система Ca, Ca<sup>2+</sup>, Si, Si<sup>4+</sup> || F<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup> / Б.М.Никитин, Т.И. Литвинова, Т.Ф. Райченко // Журн. прикладной химии. – 1973. – Т.46. – № 7. – С.1492-1495.
172. Кожухар В.Я. Розчинення в шлаках пари води // В.Я. Кожухар, В.В. Брем, О.М. Костюнін, О.В. Решетнік // Львівські хімічні читання – 2011: XIII наук. конф.: зб. наук. праць – Львів. – 2011. – С. Т 46.
173. Брем В.В. Взаємодія шлаків з воденьовмісними газами / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, О.М. Костюнін, О.В. Решетнік // Львівські хімічні читання – 2011: XIII наук. конф.: зб. наук. праць – Львів. – 2011. – С. Т 49.
174. Брем В.В. Активность химических соединений в флюсовых расплавах / European Applied Sciences: Europäische Fachhochschule. – Германия. 2013. – № 7-2. – PP. 86-91. [www.ortpublishing.de](http://www.ortpublishing.de)
175. Брем В.В. Активність хімічних сполук у флюсових розплавах / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, С.П. Буга, В.В. Червонюк // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем [Текст] : збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції (9–13 вересня 2013 р., м. Одеса) : у 2 т. [відп. ред. В. Я. Кожухар]. Одеса : Екологія, 2013. – Т 1. – С. 16-24.
176. Брем В.В. Аналіз рівноваг фторидно-оксидних розплавів з парою води / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.П. Буга // Научно-технический журнал: Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: ДВНЗ "УДХТУ". – 2012. – № 1. – С. 124-128.
177. Брем В.В. Склад газової фази над фторидно-оксидними розплавами / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.П. Буга // Научно-технический журнал: Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: ДВНЗ "УДХТУ". – 2012. – № 2. – С. 148-152.
178. Брем В.В. Вивчення розчинності (HF + H<sub>2</sub>O) і молекулярного водню у фторидно-оксидних розплавах / В.В. Брем, В.Я.Кожухар, С.П. Буга, І.В. Дмитренко // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем [Текст] : збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції (9–13 вересня 2013 р., м. Одеса) : у 2 т. [відп. ред. В. Я. Кожухар]. Одеса : Екологія, 2013. – Т 1. – С. 30-34.
179. Брем В.В. Рівновага у системах газова фаза – фторидно-оксидний розплава / В.В. Брем, В.Я.Кожухар, С.П. Буга, І.В. Дмитренко // Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем [Текст] : збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції (9–13 вересня 2013 р., м. Одеса): у 2 т. // [відп. ред. В. Я. Кожухар]. Одеса : Екологія, 2013. – Т 2. – С. 16-20.

180. Брем В.В. Изучение растворимости ( $\text{HF}+\text{H}_2\text{O}$ ) и молекулярного водорода в фторидно-оксидных расплавах / European Applied Sciences: Europäische Fachhochschule. – Германия. 2013. – № 8. – PP. 150-153. [www.ortpublishing.de](http://www.ortpublishing.de)
181. Брем В.В. Розчинність водню в розплавах, що містять кремнію (IV) й алюмінію (III) оксиди / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, С.П. Буга, О.П. Андрійчук / Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем [Текст]: збірник наукових праць VI Міжнародної науково-технічної конференції (9–13 вересня 2013 р., м. Одеса) : у 2 т. [відп. ред. В. Я. Кожухар]. Одеса : Екологія, 2013. – Т 1. – С. 25-29.
182. Брем В.В. Вплив кремнію (IV) й алюмінію (III) оксидів на розчинність водню в фторидно-оксидних розплавах / В.В. Брем, С.П. Буга, І.В. Дмитренко // Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Sciences. – 2013. – № 11. – PP. 49-56. [www.seanewdim.com](http://www.seanewdim.com).
183. Брем В.В. Вибір іонної системи для фторидно-оксидного розплаву / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.П. Буга // Вісник НТУ «ХП». Збірник наукових праць. Тематичний випуск: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Харків: НТУ «ХП». – 2012. – № 32. С. 137-148.
184. Брем В.В. Насыщение расплавленных флюсов парами воды и водородом // Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Sciences. – 2013. – № 8. – С. 49-55. [www.seanewdim.com](http://www.seanewdim.com).
185. Брем В.В. Активность химических соединений в флюсовых расплавах // European Applied Sciences: Europäische Fachhochschule. – 2013. – № 7-2. – С. 86-91. [www.ortpublishing.de](http://www.ortpublishing.de)
186. Брем В.В. Вивчення впливу співвідношення компонентів на розчинення воденьвмісних газів / В.В. Брем, С.П. Буга, О.П. Андрійчук, В.В. Червонюк // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII міжнар. науково-практична конференція: тези допов. – Харків, НТУ "ХП". – 2014 – Ч. II. – С. 272.
187. Брем В.В. Розчинність воденьвмісних газів у фторидно-оксидних розплавах / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, А.М. Дем'яненко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXIII міжнар. науково-практична конференція: тези допов. – Харків, НТУ "ХП". – 2015 – Ч. II. – С.204.
188. Брем В.В. Растворение водородосодержащих газов во флюсовых расплавах / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, И.В. Шаповал, С.П. Буга, Т.Н. Грекова // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження: VII міжнар. наук.-практ. конф.: збірник наук. праць – Дніпропетровськ, УДХТУ. – 2015. – С. 25.
189. Брем В.В. Активність хімічних сполук у флюсових фторидно-оксидних розплавах / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.П. Буга // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження: VII міжнар. наук.-практ. конф.: збірник наук. праць – Дніпропетровськ, УДХТУ. – 2015. – С. 24.
190. Брем В.В. Вплив дестехіометризації розплавів на воднезахисні властивості флюсів / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, Ю.М. Єпутатов //

Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – Харків. – 2010. – С. 164-166.

191. Медовар Б.И. Электрошлаковый переплав: [монография] / Б.И. Медовар, Ю.В. Латаш, Б.И. Максимович и др. – М.: Metallurgizdat, 1963. – 170 с.

192. Медовар Б.И. Metallurgiya vchera, segodnya, zavtra: [монография] / Б.И. Медовар – Киев: Наукова Думка, 1990. – 191 с.

193. Медовар Б.И. Качество электрошлакового металла: [монография] / Б.И. Медовар, А.К. Цыгуленко, Д.М. Дяченко – Киев: Наукова Думка, 1990. – 312 с.

194. Латаш Ю.В. Электрошлаковый переплав: [монография] / Ю.В. Латаш, Б.И. Медовар – М.: Metallurgiya, 1970. – 239 с.

195. Мироненко В.Л. Влияние полярности постоянной составляющей тока на содержание водорода в электрошлаковом металле / В.Л. Мироненко, А.Г. Стаценко, В.Г. Чернов др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – Киев, 1978. – Вып. 8. – С. 50-51.

196. Кожухарь В.Я. Водородопроницаемость расплавов стандартных и опытных фторидно-оксидных флюсов / В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, И.А. Новохатский, В.В. Брем // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1998. – № 3. – С. 23-26.

197. Кожухарь В.Я. Наводороженность конструкционных сталей при переплаве их под различными флюсами / В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, О.Н. Романов, В.В. Брем // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1998. – № 7. – С. 23-25.

198. Потапов Н.Н. Основы выбора флюсов при сварке сталей: [монография]. – М., Машиностроение, 1979. – 168 с.

199. Брем В.В. Міжфазний розподіл водню у системах флюс – метал / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.Л. Савич // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: IV Українська науково-технічна конф. з технології неорганічних речовин: зб. матеріалів. – Дніпродзержинськ. – 2008. – С. 19-20.

200. Брем В.В. Розподіл водню у системах флюс-метал / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко // Хімія та сучасні технології: IV міжнар. науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених: збірник матеріалів – Дніпропетровськ. – 2009. – С. 63.

201. Брем В.В. Вязкость фторидно-оксидных расплавов / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, И.В. Дмитренко, С.В. Христонько, Ю.М. Епутатов // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: IV Українська науково-технічна конф. з технології неорганічних речовин: зб. матеріалів. – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 13-14.

202. Брем В.В. В'язкість фторидно-оксидних розплавів / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, Ю.Ф. Каверін // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – Харків. – 2010. – С. 169-171.

203. Брем В.В. Вплив добавок на в'язкість фторидно-оксидних розплавів. Вісник Нац. техн. унів-ту "ХПІ" / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко // Збірник наукових праць. "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2010. – №10. – С. 85-94.

204. Брем В.В. Вплив на воднезахисні властивості флюсів добавок сполук гідридоутворюючих елементів / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.Я. Міцкевич // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – Харків. – 2010. – С. 174-177.

205. Брем В.В. Вплив добавок на вязкість фторидно-оксидних розплавів / В.В. Брем, Г.І. Опаневич, О.М. Костюнін, О.В. Решетнік // Львівські хімічні читання – 2011: XIII наук. конф.: зб. наук. праць – Львів. – 2011. – С. Т 47.

206. Брем В.В. Водородопроницаемость стандартных флюсов / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, И.В. Дмитренко, В.В. Пивоваров, А.Ю. Каверин // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: IV Українська науково-технічна конф. з технології неорганічних речовин: зб. матеріалів. – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 13-14.

207. Брем В.В. Водородопроницаемость опытных флюсов / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, И.В. Дмитренко, С.Л. Савич, А.Ю. Каверин // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: IV Українська науково-технічна конф. з технології неорганічних речовин: зб. матеріалів. – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 11-12.

208. Брем В.В. Электрохимическое легирование переплавляемых сталей гидридообразующими элементами / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, С.Л. Савич, С.П. Буга, И.В. Дмитренко // Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Sciences. – 2014. – № 21. – С. 48-52. [www.seanewdim.com](http://www.seanewdim.com).

209. Брем В.В. Проникиньсть водню у розплаві системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, Ю.М. Єпутатов // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – Харків. – 2010. – С. 167-169.

210. Брем В.В. Проникиньсть водню у розплавах різних систем / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.Я. Міцкевич // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – Харків. – 2010. – С. 177-179.

211. Брем В.В. Проникиньсть водню у фторидно-оксидних розплавах різних систем / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко // Вісник Нац. техн. унів-ту "ХПІ". Збірник наукових праць "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2010. – № 10. – С. 94-102.

212. Хамхотько А.Ф. Прогнозирование свойств рафинировочных шлаков системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$  / А.Ф. Хамхотько, Э.В. Приходько, Д.Н. Тогобицкая, О.В. Кукса // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: сб. научн. тр. – Дніпропетровськ.: ІЧМ НАН України, 2004. – Вип. 9. – С. 170-177.

213. Мороз В.Ф. Водопроницаемость металлургических шлаков / В.Ф. Мороз, Э.В. Приходько, Е.Н. Ворона, В.Н. Шевченко // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: сб. научн. тр. – Дніпропетровськ.: ІЧМ НАН України, 2006. – Вип. 13. – С. 180-187.

214. Брем В.В. Проникиньсть водню у фторидно-оксидних розплавах: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь – Одеса: Екологія, 2010. – 108 с.

215. Брем В.В. Вибір оптимальних складів фторидно-оксидних флюсів за проникністю водню / В.В. Брем, В.Я. Кожухар / Сучасний університет: перспективи розвитку: міжнар. наук.-практ. конф.: зб. наук. праць – Черкаси, ЧТІ. – 2010. – С. 14-18.

216. Брем В.В. Вплив дестехіометризації розплавів на воднезахисні властивості флюсів / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, Ю.М. Єпутатов // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – Харків. – 2010. – С. 164-166.

217. Брем В.В. Розробка оптимальних складів фторидно-оксидних флюсів за рівнем флокочутливості / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.Л. Савич // Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – Харків. – 2010. – С. 179-184.

218. Брем В.В. Вивчення впливу співвідношення компонентів на проникність воденьовмісних газів / В.В. Брем, С.П. Буга, В.В. Червонюк, Ю.І. Шолудько // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXII міжнар. науково-практична конференція: тези допов. – Харків, НТУ "ХПІ". – 2014 – Ч. II. – С. 273.

219. Брем В.В. Наводненість металу в процесі переплаву / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, А.М. Дем'яненко/ Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXIII міжнар. науково-практична конференція: тези допов. – Харків, НТУ "ХПІ". – 2015 – Ч. II. – С. 203.

220. Романов О.Н. Динамическая вязкость флюсов ЭСП / О.Н. Романов, В.Я. Кожухар, И.А. Новохатский и др. // Изв. Вузов, Черная металлургия. –1996. – № 5. – С. 18-23.

221. Соловьев А.Н. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей / А.Н. Соловьев, А.Б. Каплун // Новосибирск: Наука, 1970. – 140 с.

222. Скрябин В.Г. Вибрационный вискозиметр для оксидных расплавов/ В.Г. Скрябин, И.А. Новохатский // Жур. физ. хим. – 1972. – Т.46. – № 3. – С. 874-877.

223. Брем В.В. Оцінка воднезахисних властивостей розплавів флюсів / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.Л. Савіч, Ю.М. Єпутатов // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: IV Українська науково-технічна конф. з технології неорганічних речовин: зб. матеріалів. – Дніпродзержинськ, 2008. – С. 15-16.

224. Брем В.В. Повышение влагостойкости фторидно-оксидных флюсов / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, И.В. Дмитренко // Труды Одесского политехнического университета: научный и производственно-практический сборник по техническим и естественным наукам. – Одесса, 2009. – Вып. 2(32). – С. 197- 204.

225. Брем В.В. Разработка технологии получения флюсов повышенной влагостойкости / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, И.В. Дмитренко // Вісник Нац. техн. унів-ту "ХПІ". Збірник наукових праць "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2009. – №40. – С. 162-168.

226. Брем В.В. Технологія одержання флюсів підвищеної вологостійкості / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.Л. Савич // Сучасні проблеми нано-,

енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих технологій: міжнар. наук.-техн. конф.: тези допов. – Харків. – 2010. – С. 182-184.

227. Брем В.В. Дослідження волого поглинальної здатності карбонізованих флюсів / В.В. Брем, І.В. Дмитренко, С.П. Буга // Вісник Нац. техн. унів-ту "ХПІ". Збірник наукових праць "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2011. – № 65. – С. 45-57.

228. Брем В.В. Одержання флюсів підвищеної вологостійкості / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Г.І. Опаневич О.М. Костюнін, О.В. Решетнік // Львівські хімічні читання – 2011: ХІІІ наук. конф.: зб. наук. праць – Львів. – 2011. – С. Т 48.

229. Брем В.В. Повышение влагостойкости фторидно-оксидных флюсов // European Applied Sciences: Europäische Fachhochschule. – 2013. – № 6-2. – С. 100-105. [www.ortpublishing.de](http://www.ortpublishing.de)

230. Брем В.В. Технологические особенности получения влагостойких флюсов / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, И.В. Дмитренко, С.П. Буга // Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Sciences. – 2014. – № 32. – С. 26-30. [www.seanewdim.com](http://www.seanewdim.com).

231. Брем В.В. Виготовлення та застосування флюсів: [монографія] / Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Астропрінт, 2014. – 100 с.

232. Брем В.В. Розробка методів підвищення вологостійкості фторидно-оксидних флюсів / В.В. Брем, С.П. Буга, О.П. Андрійчук, Ю.І. Шолудько // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: ХХІІ міжнар. науково-практична конференція: тези допов. – Харків, НТУ "ХПІ". – 2014 – Ч. II. – С. 271.

233. Брем В.В. Підвищення вологостійкості фторидно-оксидних флюсів / В.В. Брем, С.П. Буга, О.П. Андрійчук, Ю.І. Шолудько // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. 09-11 квітня 2014 р.: зб. наук. праць – Київ, 2014 р. – С. 9.

234. Брем В.В. Технологические особенности получения влагостойких флюсов / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, И.В. Дмитренко, А.Н. Демьяненко // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: ХХІІІ міжнар. науково-практична конференція: тези допов. – Харків, НТУ "ХПІ". – 2015 – Ч. II. – С. 206.

235. Брем В.В. Технологічні можливості одержання вологостійких флюсів / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, В.В. Червонюк, А.М. Дем'яненко // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження: VII міжнар. наук.-практ. конф.: збірник наук. праць – Дніпропетровськ, УДХТУ. – 2015. – С. 28.

236. Брем В.В. Получение влагостойких флюсов / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, И.В. Дмитренко, С.П. Буга, А.М. Дем'яненко // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження: VII міжнар. наук.-практ. конф.: збірник наук. праць – Дніпропетровськ, УДХТУ. – 2015. – С. 49.



## **ЗМІСТ**

<b>СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....</b>	<b>3</b>
<b>ВСТУП.....</b>	<b>4</b>
<b>1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ ПРО СТАН ПРОБЛЕМИ ГІДРОГЕНУ У ФЛЮСАХ</b>	
1.1 Методи визначення вмісту та форми існування гідрогену у флюсах на основі фторидно-оксидних систем .....	7
1.1.1 Особливості аналізу флюсів на основі фторидно-оксидних систем.....	7
1.1.2 Форми існування гідрогену, який виділяється із фторидно-оксидних систем	8
1.1.3 Методи аналізу з застосуванням теплової екстракції проби в тоці газу-носія	12
1.1.4 Принципові основи розробленого способу визначення вмісту водню .....	14
1.1.5 Термодинамічний аналіз реакцій конвертування гідрогенвмісних газів (HF + H <sub>2</sub> O), що десорбуються у водень.....	16
1.2 Опис аналітичної установки і конструктивні особливості її функціональних вузлів .....	19
1.3 Результати тестових випробувань розробленого методу, оцінка похибки методу	24
1.4 Гідроген в флюсових фазах .....	24
1.4.1 Рівень наводненості флюсів на різних стадіях їх виробництва.....	24
1.4.2 Розчинність і дифузія водню у флюсових фторидно-оксидних розплавах....	26
1.4.3 Особливості дегідратації і гідратації фторидно-оксидних флюсів.....	29
<b>2 ОПИС МЕТОДИЧНИХ РОЗРОБОК ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ КОНТРОЛЮ ВОДНЮ У ФЛЮСАХ</b>	
2.1 Відбір проб рідкого флюсу для газового аналізу .....	41
2.2 Зберігання проб флюсу для газового аналізу .....	50
2.3 Методи визначення вмісту водню .....	52
2.3.1 Методи аналізу з застосуванням теплової екстракції проби в тоці газу-носія	52
2.3.2 Визначення вмісту водню у фторидно-оксидних флюсах .....	54
2.4 Визначення розчинності (HF + H <sub>2</sub> O) і водню у фторидно-оксидних розплавах .	62
2.5 Визначення наводненості металевого розплаву .....	68
Висновки до розділу.....	72
<b>3 ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ ТА МЕХАНІЗМУ ТЕРМІЧНОЇ ДЕГАЗАЦІЇ ШЛАКІВ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ СИСТЕМ</b>	
3.1 Вибір об'єктів дослідження .....	74
3.2 Оцінка наводненості вихідних сировинних компонентів наплавлених та гранульованих флюсів фторидно-оксидних систем .....	77
3.3 Кінетика та лімітуючі стадії десорбції гідрогенвмісних газів із фторидно-оксидних систем .....	85
3.4 Дифузійні характеристики дегазації шлаків фторидно-оксидних систем.....	93
3.5 Гідроген в наплавлених флюсах, які виготовлені під час попереднього прожарювання компонентів .....	96
3.6. Гідроген в наплавлених флюсах, які виготовлені із сировинних компонентів у спеціально зволоженому стані .....	98

3.7 Змінення вмісту водню протягом переплавлення сталі в вихідних твердих флюсах і в рідких шлакових фазах .....	101
Висновки до розділу.....	109
<b>4 РОЗЧИННІСТЬ ГІДРОГЕНВМІСНИХ ГАЗІВ У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ</b>	
4.1 Аналітичний огляд сучасного стану розчинності гідрогену у флюсах .....	111
4.2 Термодинамічний аналіз рівноваг фторидно-оксидних розплавів з парою води.....	112
4.3 Розрахунки активності хімічних сполук у розплавлених флюсах .....	122
4.4 Розрахунок рівноважного складу газової фази над розплавами флюсів .....	133
4.4.1 Система $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ .....	133
4.4.2 Система $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ .....	137
4.4.3 Система $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	149
4.4.4 Система $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .....	156
4.5 Складання рівнянь розчинності гідрогену в розплавах.....	159
4.6 Експериментальне визначення розчинності ( $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ ) і водню у фторидно-оксидних розплавах.....	167
Висновки до розділу.....	176
<b>5 ПРОНИКНІСТЬ ГІДРОГЕНВМІСНИХ ГАЗІВ У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ</b>	
5.1 Вивчення проникності водню в стандартних фторидно-оксидних розплавах... ..	178
5.2 Вивчення воденьпроникності розплавів дослідних флюсів на основі фторидно-оксидних і оксидних систем.....	186
5.3 Вплив добавок сполук гідридуотворюючих елементів на воденьзахисні властивості флюсів.....	198
5.4 Воденьпроникність і динамічна в'язкість фторидно-оксидних розплавів.....	205
Висновки до розділу.....	213
<b>6 РОЗРОБЛЕННЯ МЕТОДІВ ПІДВИЩЕННЯ ВОЛОГОСТІЙКОСТІ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ ФЛЮСОВ</b>	
6.1 Принципові можливості методу .....	215
6.2 Термодинамічний аналіз реакцій карбонізації складних оксидів .....	216
6.3 Опис експериментальних установок для оброблення флюсів карбону(IV) оксидом .....	218
6.4 Дослідження вологопоглинальної здатності карбонізованих флюсів .....	224
6.5 Результати промислових випробувань методу.....	234
6.6 Технологічна схема процесу одержання гранульованих флюсів та тестові промислові випробування.....	237
Висновки до розділу.....	241
<b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....</b>	<b>243</b>
<b>ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....</b>	<b>247</b>

Р 654

**Розроблення** теоретичних основ і технології одержання нових складів флюсів: монографія / В.Я. Кожухар, В.В. Брем, І.В. Дмитренко, Л.В. Іванченко. – Одеса: Екологія, 2017. – 268 с.

ISBN 978–617–30–0

Експериментальне дослідження системи рідкий метал – рідкі флюси є надзвичайно складним, зумовленим високими температурами, можливостями кристалізації, технікою безпеки тощо. Зазначені та інші обставини пояснюють недостатню дослідженість впливу різних чинників. Розроблення інструментальної техніки для досліджень взаємодії флюсів з розплавленим металом дасть змогу розробити технологічні засади підвищення якості та фізико-механічних характеристик переплавленого металу.

Монографія призначена для широкого кола наукових і інженерно-технічних працівників промисловості, а також для студентів навчальних закладів відповідних спеціальностей.

УДК 669.187:541.118  
ББК 34.327:24.53

Наукове видання

**КОЖУХАР Володимир Якович  
БРЕМ Володимир Вікторович  
ДМИТРЕНКО Інна Вікторівна  
та ін.**

**РОЗРОБЛЕННЯ ТЕОРЕТИЧНИХ  
ОСНОВ І ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ  
НОВИХ СКЛАДІВ ФЛЮСІВ**

Монографія

---

Формат 60x84/16. Ум. Друк. Арк. 15,58  
Тираж 300 прим. Зам. № 11.  
Надруковано з готового оригінал-макета

Видавництво і друкарня «Екологія»  
65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 23/1  
Тел.: (0482) 37-07-18, 37-15-27, 33-07-95  
[www.astroprint.ua](http://www.astroprint.ua); [www.stranichks.in.ua](http://www.stranichks.in.ua)  
e-mail: [astro\\_print@ukr.net](mailto:astro_print@ukr.net)

Свідотство суб'єкта видавничої справи ДК № 1873 від 20.07.2004 р.