

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Одеський національний політехнічний університет

В.В. Брем, В.Я. Кожухар

**ВИГОТОВЛЕННЯ
ТА ЗАСТОСУВАННЯ
ФЛЮСІВ**

Одеса
«Астропринт»
2014

УДК 669.187:541.118
ББК 34.32:24.5
Б877

Автори:
кандидат хімічних наук **Володимир Вікторович Брем**;
доктор технічних наук **Володимир Якович Кожухар**

Рецензенти:
доктор технічних наук, професор **Г.Г. Михайленко**
доктор технічних наук, професор **Л.М. Ерайзер**

Рекомендовано до друку Вченою радою ОНПУ.
Протокол № 5 від 25 лютого 2014 р.

Спонсор видання: Одеський припортовий завод



Брем В.В.

Б877 Виготовлення та застосування флюсів: монографія / В.В. Брем,
В.Я. Кожухар. – Одеса: Астропринт, 2014 – 100 с.
ISBN 978–966–190–840–5

Спосіб електрошлакового переплаву (ЕШП) є одним з методів одержання високоякісних конструкційних сталей відповідального призначення, переплав яких у більшості випадків супроводжується значною додатковою їх наводненістю.

Один із шляхів зниження наводненості сталі є технологія одержання флюсів підвищеної вологостійкості. Для стандартних, так і дослідних флюсів, складених на основі системи $\text{CaF}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ з додаванням до них у різних комбінаціях фторидних, хлоридних й оксидних сполук розраховано рівноважний склад газової фази над розплавами. Складені рівняння розчинності водню в їх розплавах.

З урахуванням одержаних результатів розроблено методику експериментального вивчення й кількісної оцінки воденьзахисних властивостей флюсових розплавів у відкритих процесах ЕШП. Визначено величини проникності водню в умовах переплаву їх із застосуванням як стандартних, так і дослідних флюсів. За отриманими матеріалами деякі дослідні склади флюсів рекомендовано для практичного використання в процесах ЕШП досліджених конструкційних сталей. Обґрунтовано метод зниження проникності водню шляхом диспергації розплаву флюсу різними газами. Виявилось, що оброблення вуглецю (IV) оксидом створює захисну карбонатну плівку. Вона капсулює гранули флюсів та стійка до вологи. За такого капсулювання міцність і стійкість до вологи гранул зростає, що дає змогу легко їх транспортувати та зберігати тривалий час до використання.

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 34.32:24.5

ISBN 978–966–190–840–5

© Брем В.В., Кожухар В.Я., 2014

ВСТУП

В практиці металургійної промисловості економічно розвинутих країн за останні роки спостерігається стійка тенденція росту долі якісних сталей у загальному об'ємі їх виробництва. Подальше збільшення долі і покращення властивостей якісних конструкційних сталей є актуальною задачею металургійної промисловості України. Однак задача одержання високоякісних сталей не завжди досягається в традиційних сталеплавильних агрегатах. В зв'язку з цим інтенсивно розвиваються методи додаткової переробки готової сталі. До високоефективних методів переробки і покращення якості металу можна віднести електрошлаковий переплав.

Багатокомпонентні фторидно-оксидні системи широко застосовуються для одержання високоякісних сталей і сплавів в металургії, та в інших галузях науки і техніки [1, 2, 3]. В зв'язку з цим в останній час інтенсивно розвивається один із методів оброблення сталі – метод електрошлакового переплаву (ЕШП) [4, 5, 6]. Теорія взаємодії розплавленого металу з оксидно-фторидним 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 [13–14]. 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 гідридоутворюючих 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 [15 – 18]. 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 флокування 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.

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 SiO_2 й Al_2O_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_{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 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 H^+ з наступним перерахуванням на розчинність HF або H_2O . Помітимо при цьому, що складання схеми взаємодії й проведення розрахунку щодо реакції взаємодії H_2 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 $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 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. % [19–22]. 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 (CO₂).

Використання вуглекислоти (CO₂) 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.

Отже, за результатами цієї роботи можна дати рекомендації щодо проведення плавок електрошлакового переплаву із зменшенням витрат сировинних компонентів при їх проведенні на одиницю готового продукту.

1 РОЗРАХУНОК РІВНОВАЖНОГО СКЛАДУ ГАЗОВОЇ ФАЗИ НАД ФТОРИДНО-ОКСИДНИМИ РОЗПЛАВАМИ

1.1 СИСТЕМА $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$

Рівновага реакції $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{HF}$ описується константою, яка має вигляд:

$$k = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{HF}}^2}{a_{\text{CaF}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1.1)$$

де a_i – активності компонентів;

P_i – парціальні тиски.

Виходячи з того, що $P_{\text{HF}} + P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ атм}$, та приймаючи, що $P_{\text{HF}} = x$ перепишемо останнє рівняння у вигляді

$$k = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot x^2}{a_{\text{CaF}_2} \cdot (1 - x)} \quad (1.2)$$

звідки

$$x^2 + k \frac{a_{\text{CaF}_2}}{a_{\text{CaO}}} \cdot x - k \frac{a_{\text{CaF}_2}}{a_{\text{CaO}}} = 0. \quad (1.3)$$

Необхідні значення активностей можуть бути взяті з роботи [16] з доповненням наших розрахунків – див. рис. 1.1.

Результати розрахунку рівноважного складу газової фази за температури 1873 К надано в табл. 1.1 і на рис. 1.2. Там же надано результати розрахунків і для інших температур. Останні проведені з наближенням, відповідно до якого активності компонентів прийняті не залежними від температури. Взаємне розташування кривих на рис. 1.2 свідчить про те, що з ростом температури газова фаза помітно збагачується фтороводнем. Хід кожної з кривих показує, що в межах перших 5...10 мас. % кальцію оксиду вміст фтороводню зменшується найбільш різко. Потім, в інтервалі 10...40 мас. % кальцію оксиду, P_{HF} практично

не змінюється. Ілюструючи вплив температури можна вказати, наприклад, що над розплавом за 20 мас. % CaO парціальний тиск фтороводню становить 0,15 атм. за температури 1873 К і 0,74 атм. за температури 2073 К. Для даної системи, як і для всіх наступних, розглянуті результати і отримані на їхній підставі висновки не можуть бути прийняті в якості строго кількісних. Пов'язано це, окрім усіх використаних припущень і наближень, насамперед зі співвідношенням між змінами значень ΔH° , ΔS° і $\lg k$ [23–25]. Вплив на значення константи рівноваги визначається абсолютною величиною погрішності в значеннях термодинамічних властивостей і помилка лише на 1 Дж/град·моль у значеннях ΔS° або $\Delta H^\circ/T$ змінює значення K в 1,65 рази.

Таблиця 1.1 – Зміна рівноважного складу газової фази ($H_2O + HF$) над розплавами $CaF_2 - CaO$

Склад розплаву, мас. %		P_{H_2O} (атм) за температур, К				
CaF ₂	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

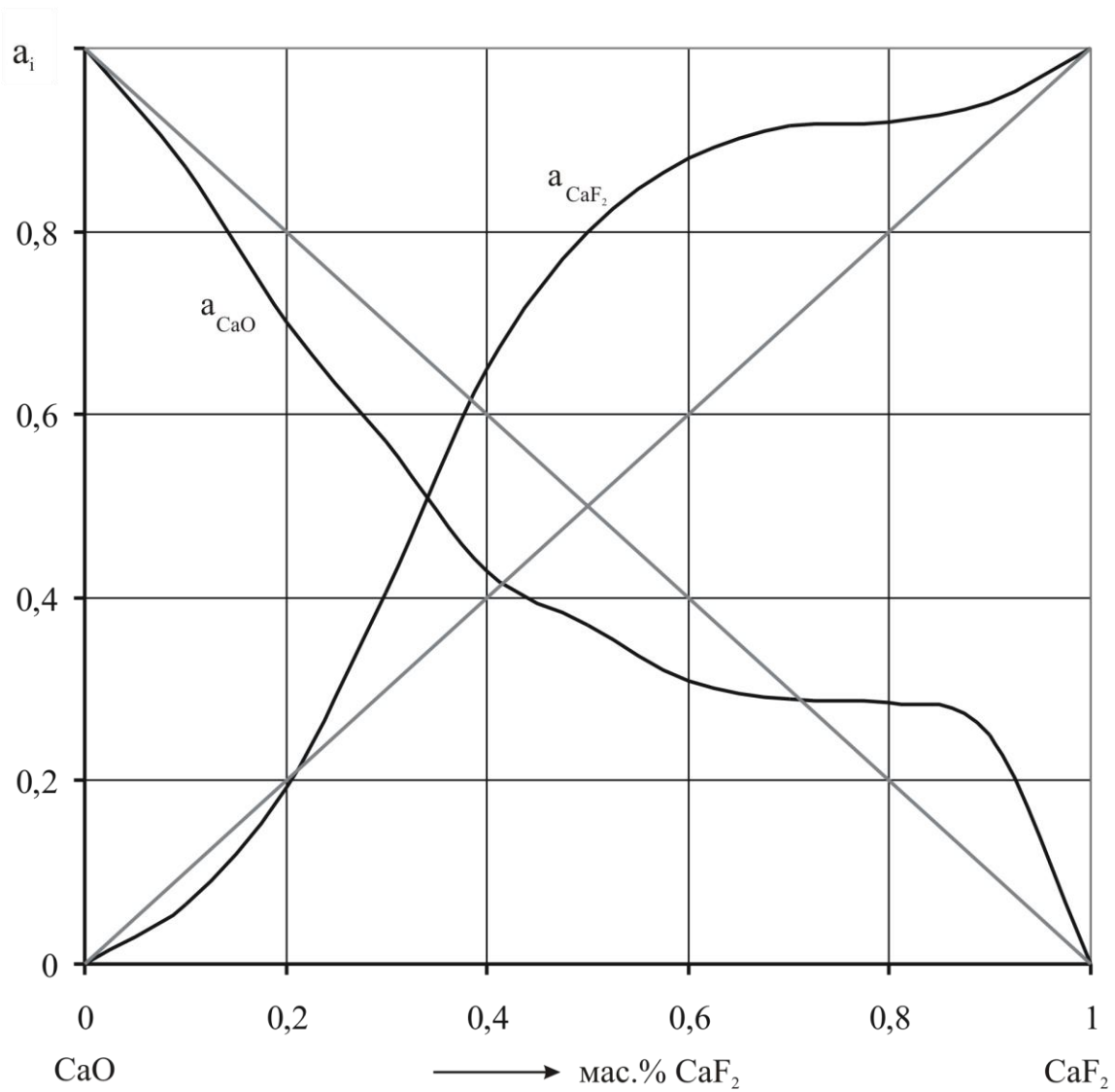
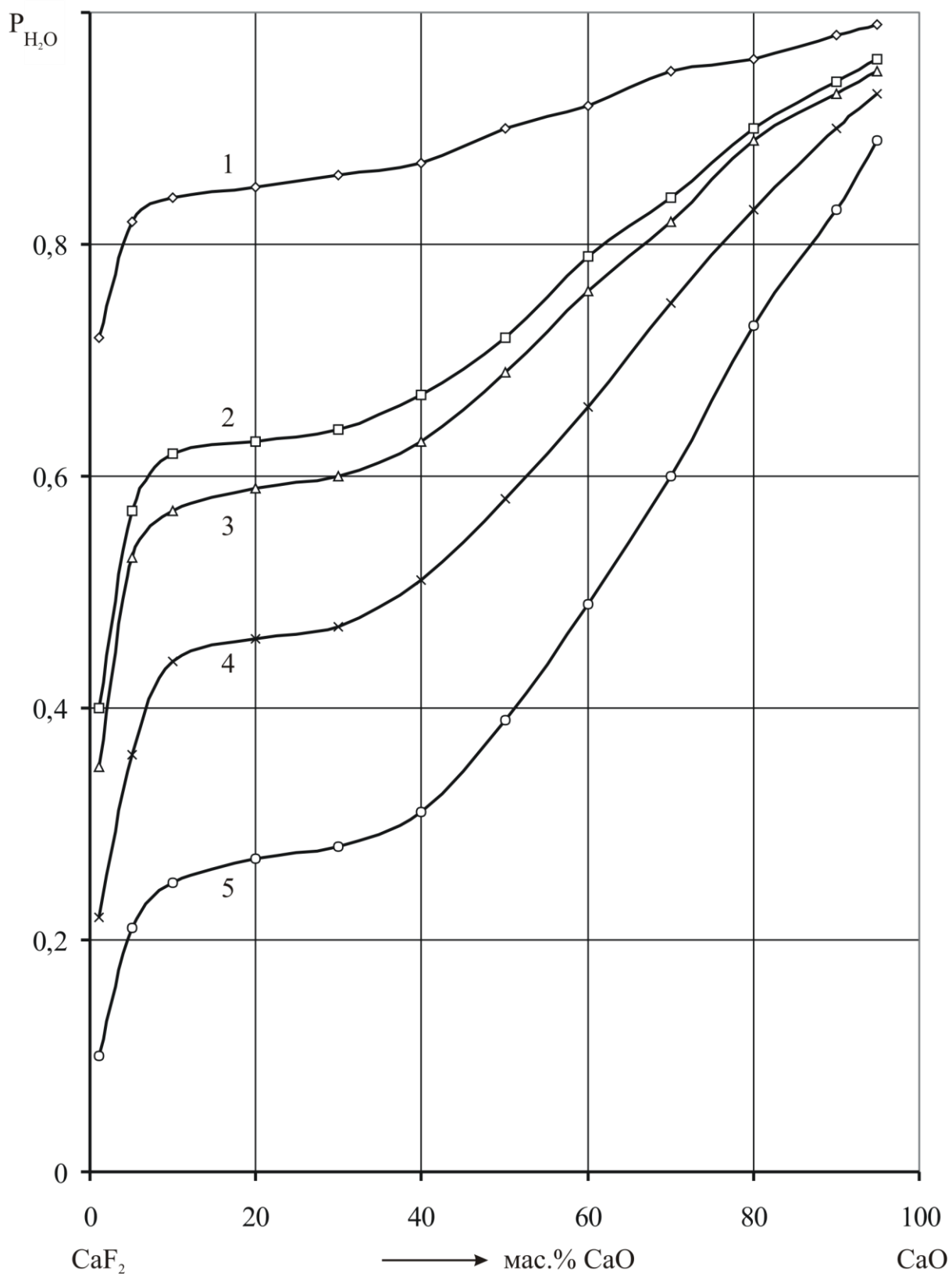


Рис. 1.1 – Активності компонентів у системі $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ за температури 1873 К з урахуванням даних інших авторів [16] та нашими поррахунками



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

Рис. 1.2 – Склад рівноважної газової фази над розплавами $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ за температури, К

1.2 СИСТЕМА $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Рівновага реакції $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{HF}_{(\text{ГАЗ})}$ описується константою виду

$$k = \frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}}{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.4)$$

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

$$x^2 + k \frac{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}} \cdot x - k \frac{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}} = 0 \quad (1.5)$$

Для одержання даних за активностями компонентів у розглянутій системі можна скористатися розрахунковими рівняннями з роботи [16, 26–29]. Наприклад, для кальцію фториду активність запишеться рівнянням (1.6):

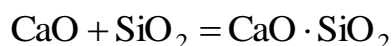
$$\begin{aligned} \lg a_{\text{CaF}_2} = & \lg x_{\text{CaF}_2} + 9,2x_{\text{CaO}}x_{\text{SiO}_2}^2 - 18,4x_{\text{CaO}}x_{\text{SiO}_2}^2 - 0,54(x_{\text{CaO}}^2 + x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{SiO}_2}) + \\ & + 2,62(x_{\text{CaO}}^2x_{\text{CaF}_2} + x_{\text{CaO}}x_{\text{SiO}_2}x_{\text{CaF}_2}) + 1,75(x_{\text{CaO}}x_{\text{SiO}_2} + x_{\text{SiO}_2}^2) - \\ & - 1,56(x_{\text{CaO}}x_{\text{SiO}_2}x_{\text{CaF}_2} + x_{\text{SiO}_2}^2x_{\text{CaF}_2}) \end{aligned} \quad (1.6)$$

Однак використовувати аналогічні рівняння для визначення активностей кальцію і кремнію оксидів не потрібно, оскільки в результаті утворення хімічної сполуки концентрації цих оксидів істотно змінюються. Не надається можливості оцінити й активність самої сполуки.

У зв'язку з викладеними складнощами довелося припустити, що розплав повинен складатися із компонентів, наявність яких забезпечує найменший ізобарний потенціал системи. Тому оцінювалися мольні частки кальцію N_{CaO} і кремнію N_{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:



вихідні і рівноважні концентрації компонентів, що виражені у мольних частках (N_i), запишуться:



у вихідному стані N_{CaO} N_{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'_{XC}

Тоді рівняння для константи рівноваги цієї реакції ошлакування приблизно може бути записано у вигляді:

$$K_{(1.7)} = \frac{N'_{\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2}}{N'_{\text{CaF}_2} \cdot N'_{\text{SiO}_2}} = \frac{N'_{\text{XC}}}{(N_{\text{CaO}} - N'_{\text{XC}}) \cdot (N_{\text{SiO}_2} - N'_{\text{XC}})}. \quad (1.8)$$

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

$$K_{(1.7)} = \frac{N_{\text{CaO}}}{(N_{\text{CaO}} - N'_{\text{XC}}) \cdot (N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{CaO}})}. \quad (1.9)$$

Звідси може бути знайдене значення

$$N'_{\text{XC}} = \frac{N_{\text{CaO}} + K_{(1.7)}N_{\text{CaO}} - K_{(1.7)}N_{\text{CaO}} \cdot N_{\text{SiO}_2}}{K_{(1.7)}(N_{\text{CaO}} - N_{\text{SiO}_2})}. \quad (1.10)$$

За $N_{\text{SiO}_2} < N_{\text{CaO}}$ можна прийняти, що $N'_{\text{XC}} \approx N_{\text{CaO}}$ і переписати рівняння (1.7) у вигляді:

$$K_{(1.7)} = \frac{N_{\text{SiO}_2}}{(N_{\text{CaO}} - N_{\text{SiO}_2})(N_{\text{SiO}_2} - N'_{\text{XC}})}. \quad (1.11)$$

Звідси отримується значення:

$$N'_{\text{XC}} = \frac{N_{\text{SiO}_2} + K_{(1.7)}N_{\text{SiO}_2}^2 - K_{(1.7)}N_{\text{CaO}}N_{\text{SiO}_2}}{K_{(1.7)}(N_{\text{SiO}_2} - N_{\text{CaO}})}. \quad (1.12)$$

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

Як приклад розглянемо оцінку рівноважних концентрацій компонентів у розплаві вихідної сполуки 60 мас. % CaF_2 , 25 мас. % CaO і 15 мас.% SiO_2 :

в вихідному стані	у стані рівноваги	перераховані на $\Sigma N'' = 1$ за рівнянням (1.12)
$N_{\text{CaF}_2} = 0,525$	$N'_{\text{CaF}_2} = 0,525$	$N''_{\text{CaF}_2} = 0,632$
$N_{\text{CaO}} = 0,305$	$N'_{\text{CaO}} = 0,136$	$N''_{\text{CaO}} = 0,164$
$N_{\text{SiO}_2} = 0,170$	$N'_{\text{SiO}_2} = 0,001$	$N''_{\text{SiO}_2} = 0,001$
$N_{\text{XC}} = 0$	$N'_{\text{XC}} = 0,169$	$N''_{\text{XC}} = 0,203$

Такі відкоректовані значення рівноважних концентрацій компонентів у першому наближенні можна прийняти рівними їх активностям, тобто $a_{\text{CaO}} = N''_{\text{CaO}}$ і $a_{\text{SiO}_2} = N''_{\text{SiO}_2}$. Що ж стосується $a_{\text{CaO-SiO}_2}$, то, через відсутність літературних даних з активностей хімічних сполук і неможливості хоча б приблизного їхнього прогнозування, вони приймалися рівними одиниці. Останнє допущення повинно приводити до деякого заниження результатів з P_{HF} , тому що відповідно до рівняння (1.4) за $a_{\text{XC}} < 1$ величина співвідношення $\frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ повинна зростати.

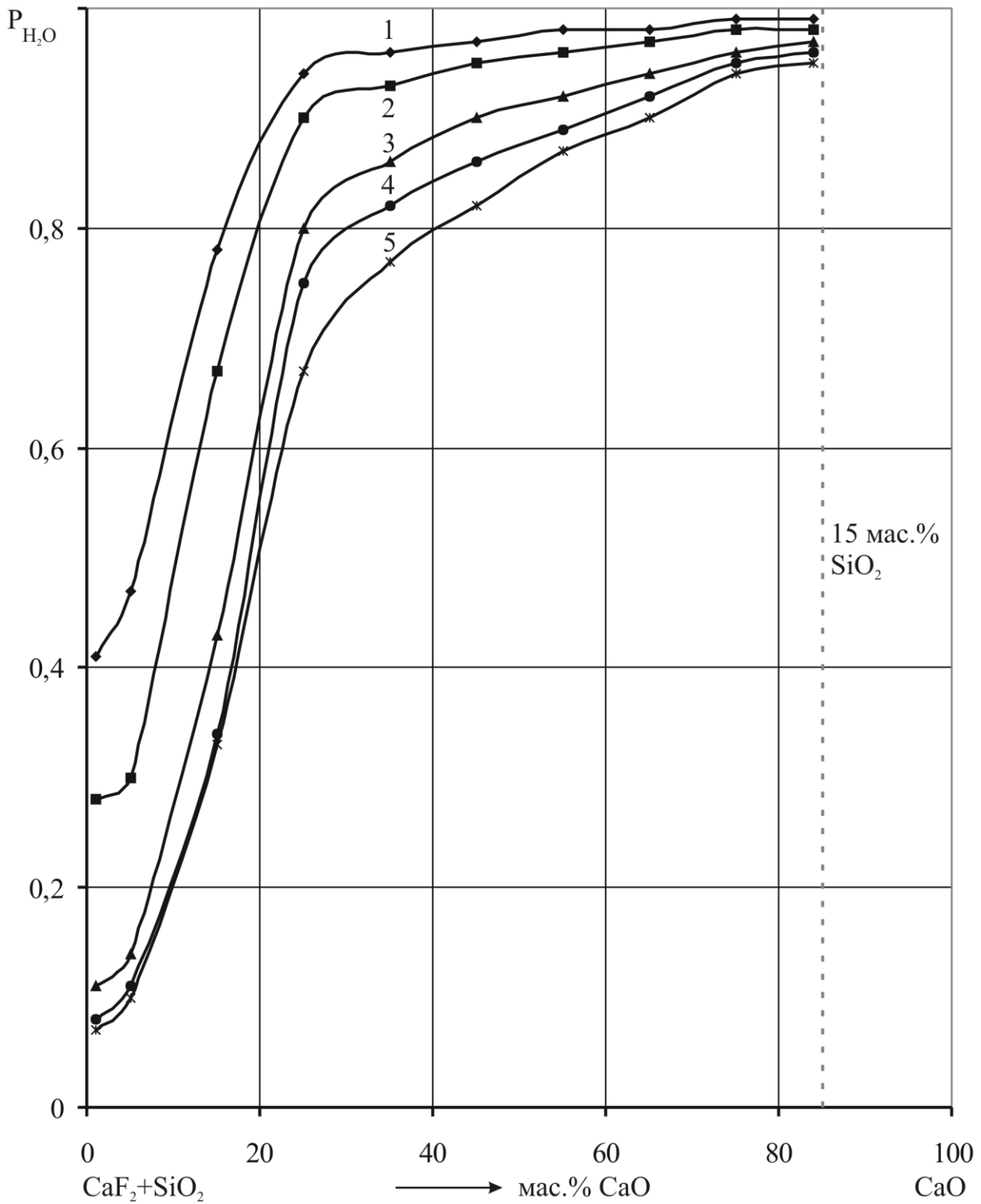
За допомогою рівняння (1.5) була оцінена зміна рівноважного складу газової фази у разі заміни кальцію фториду на його оксид над п'ятьма серіями розплавів з постійним вмістом у них кремнію оксиду 15...35 мас. %. Результати розрахунків надано в табл. 1.2 – 1.3 і на рис. 1.3 – 1.4 для крайніх випадків. Розгляд показує, що в кожній серії розплавів підвищення температури призводить до збагачення газової фази фтороводнем. Найбільш різке зниження P_{HF} за різних вмістів кремнію оксиду відбувається в різних концентраційних межах зміни вмісту кальцію оксиду. Взаємне розташування кривих на рис. 1.4, що отримано за температури 1873 К, наочно ілюструє це. Представлені графіки за обраного вмісту кремнію оксиду дають змогу оцінити найбільш доцільне співвідношення між концентраціями кальцію фториду і оксиду, що забезпечувало б мінімальний вміст фтороводню в рівноважній газовій фазі.

Таблиця 1.2 – Зміна 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 CaO з постійним вмістом SiO_2 15 мас. %

Склад розплаву, мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (атм) за температур, К				
CaF_2	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

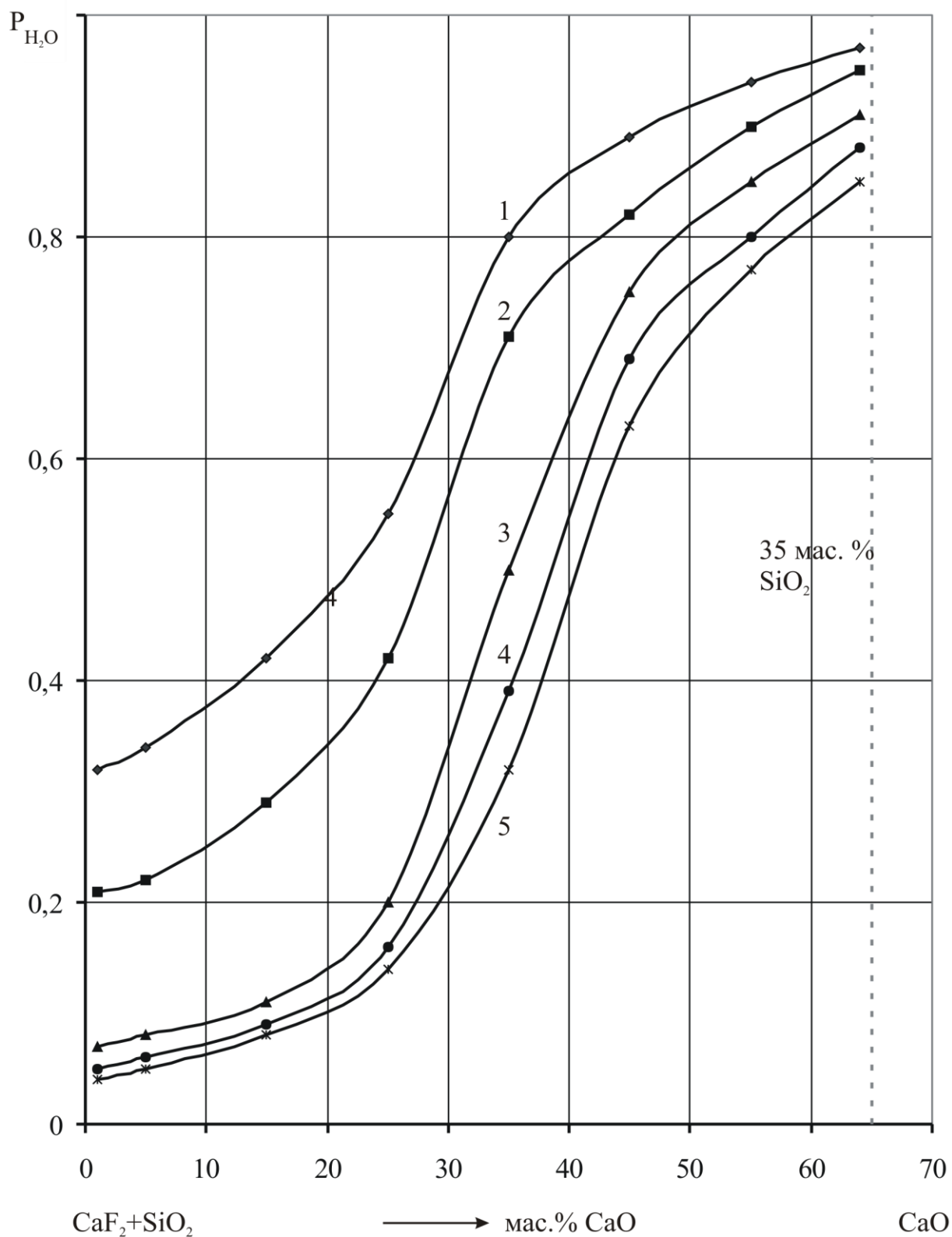
Таблиця 1.3 – Зміна рівноважного складу газової фази ($\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$) над розплавами $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ в міру збільшення концентрації CaO з постійним вмістом SiO_2 35 мас. %

Склад розплаву, мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (атм) за температур, К				
CaF_2	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



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

Рис. 1.3 – Склад рівноважної газової фази над розплавами CaF₂ – CaO – 15 мас.% SiO₂ за температур, К



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

Рис. 1.4 – Склад рівноважної газової фази над розплавами $CaF_2 - CaO - 35$ мас. % SiO_2 за температур, К

Слід відзначити, що в даних оціночних розрахунках нами не враховувався фазовий стан розплавів. Якщо звернутися до розгляду діаграми стану потрійної системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ [16, 26–29], то можна переконатися, що навіть за температури 1873 К для деяких сполук можлива гетерогенність або внаслідок наявності твердих фаз (CaO , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), або внаслідок розшаровування розплаву і рідкої фази. Такий складний фазовий стан системи може сильно впливати на активність кальцію фториду.

1.3 СИСТЕМА $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Рівновага реакції $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{HF}_{(\text{ГАЗ})}$ описується константою виду:

$$k = \frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.13)$$

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, можемо записати:

$$x^2 + k \frac{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} \cdot x - k \frac{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}} = 0 \quad (1.14)$$

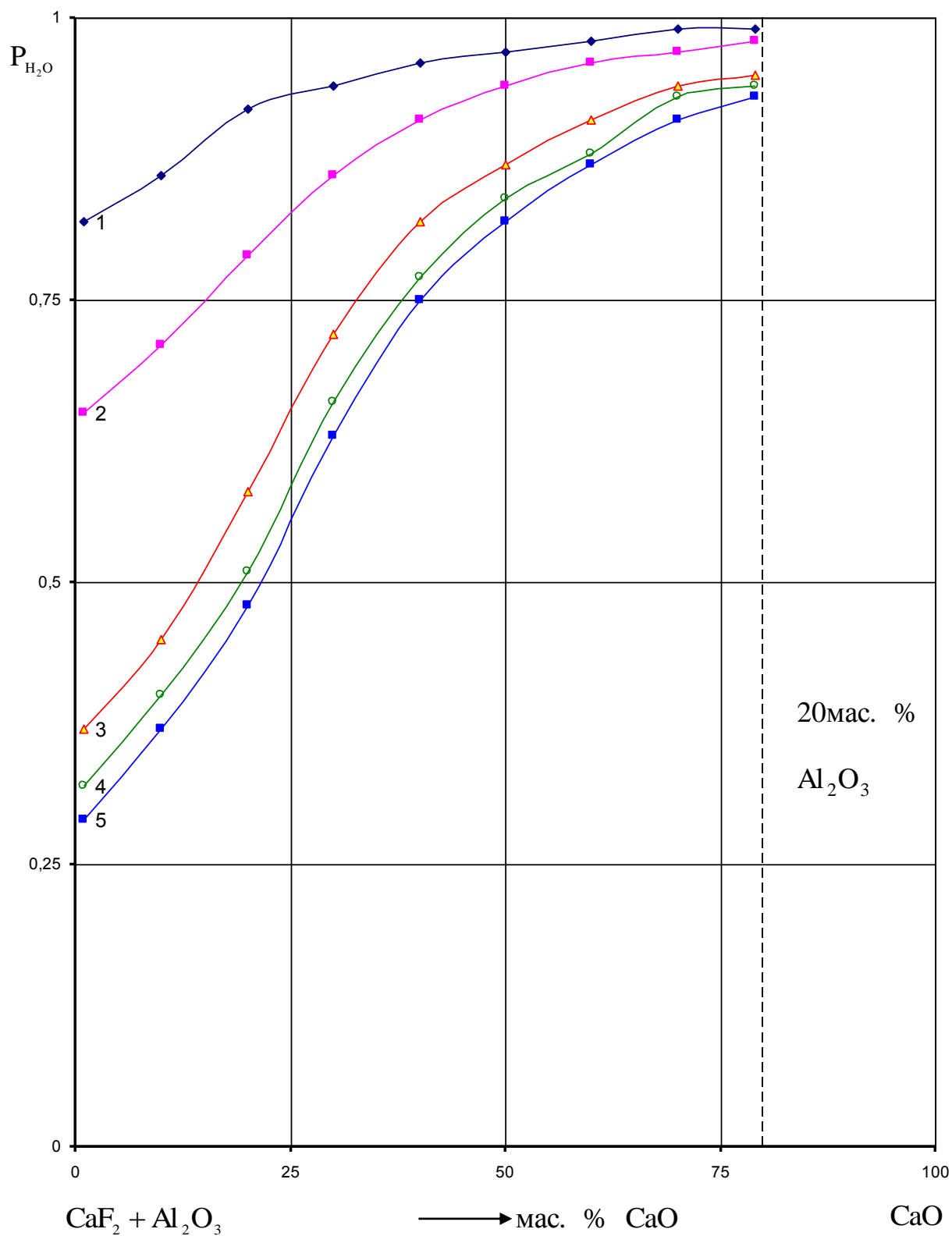
З використанням прийомів і допущень, розглянутих у попередній системі, була оцінена зміна рівноважного складу газової фази, у разі заміни фториду кальцію на його оксид, над двома серіями розплавів з постійним вмістом у них оксиду алюмінію від 20 до 40 мас. %. Результати розрахунків наведено в табл. 1.4, 1.5 і на рис. 1.5, 1.6 [30–33]. Як і в попередній системі, збільшення концентрації окислу, що шлакує, і підвищення температури приводить до зростання $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Відмінною рисою є значно менші парціальні тиски фтористого водню над сполуками з малими концентраціями кальцію оксиду. Зміна вмісту алюмінію оксиду в розплаві менше впливає на зміну сполуки газової фази, ніж зміна вмісту кремнію оксиду. У цілому, у разі використання як шлакуючого окислу Al_2O_3 реакція гідролізу перебігає в меншому ступені.

Таблиця 1.4 – Зміна 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 CaO за постійного вмісту Al_2O_3 рівному 20 мас. %

Склад розплаву, мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (атм) за температур, К				
CaF_2	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

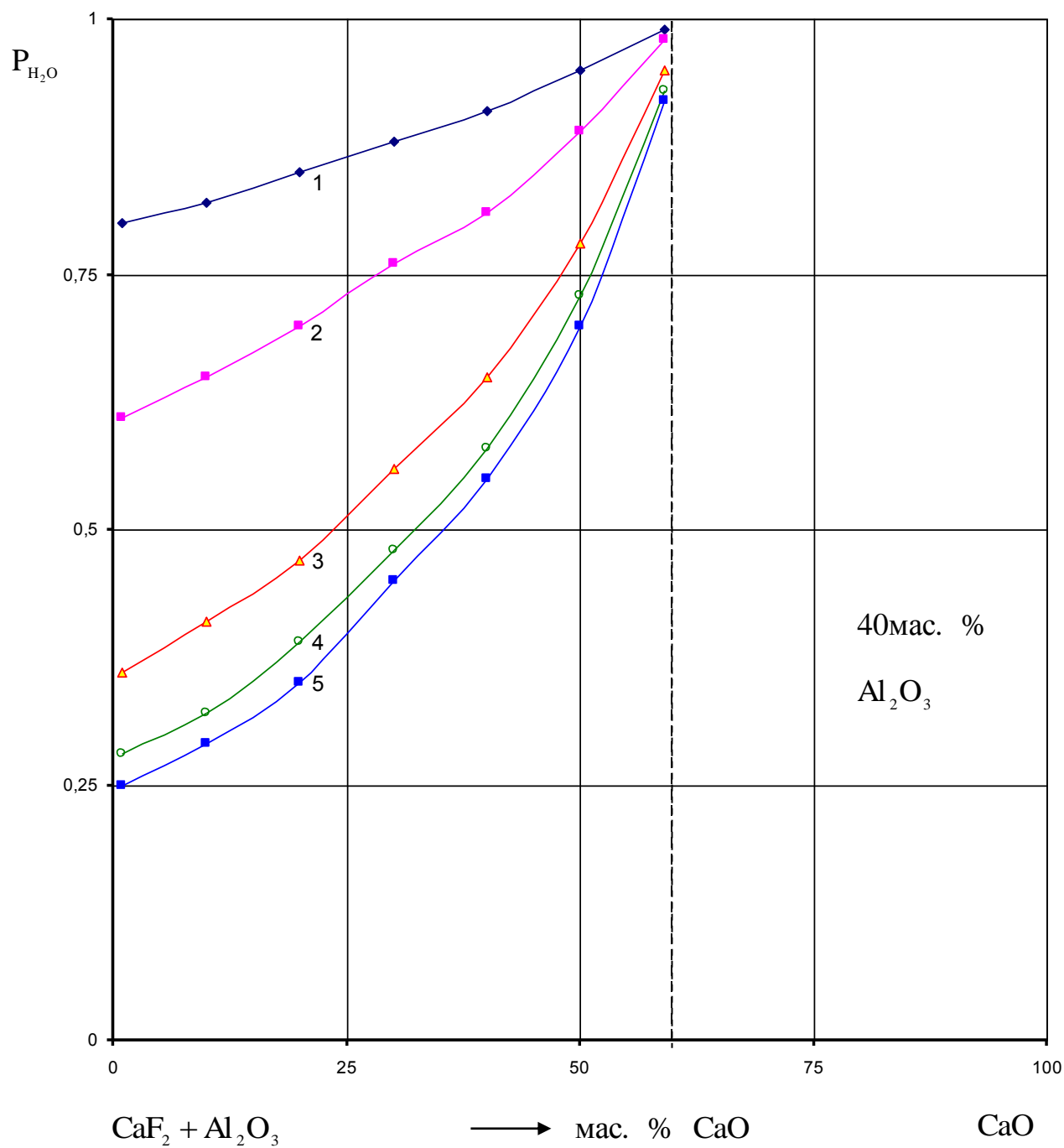
Таблиця 1.5 – Зміна рівноважного складу газової фази ($\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$) над розплавами $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ в міру збільшення концентрації CaO за постійного вмісту Al_2O_3 рівному 40 мас. %

Склад розплаву, мас. %		$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (атм) за температур				
CaF_2	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 К; 2 – 1773 К; 3 – 1873 К; 4 – 1973 К; 5 – 2073 К.

Рис. 1.5 – Склад рівноважної газової фази над розплавами CaF₂ – CaO – 20 мас. % Al₂O₃ за температур, К

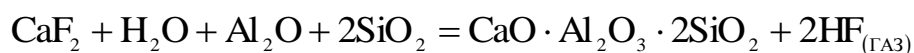


1 – 1673 К; 2 – 1773 К; 3 – 1873 К; 4 – 1973 К; 5 – 2073 К.

Рис. 1.6 – Склад рівноважної газової фази над розплавами $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - 40$ мас. % Al_2O_3 за температур, К

1.4 СИСТЕМА $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Рівновага реакції



описується константою виду:

$$k = \frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2}}{a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{SiO}_2}} \cdot \frac{P_{\text{HF}}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.15)$$

Як ми вже відзначали раніше, вона значно перевищує за величиною константи рівноваги реакцій пірогідролізу в присутності або SiO_2 , або Al_2O_3 , узятих окремо. Для якісної оцінки рівноважного складу газової фази над розплавами розглянутої системи було обрано співвідношення компонентів $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:2$. Це найбільш сприятливе з погляду витрати взаємодіючих окислів на утворення хімічної сполуки. Саме в цьому випадку можна було б очікувати найбільш повного перебігу пірогідролізу й максимально високого парціального тиску HF. Було розглянуто ряд сполук із заміною кальцію фториду на його оксид за 1873 К. Схема розрахунку була аналогічної попереднім випадкам, значення вмісту H_2O в газовій фазі виявилися такими:

CaF_2	Склад розплаву (мас. %)				$P_{\text{H}_2\text{O}}$ (атм)
	CaO	Al_2O_3	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	

Величини P_{HF} для розглянутої системи виявилися значно меншим, чим це було знайдено для попередніх систем. Зв'язано таку гадану невідповідність із тим, що вираження для константи рівноваги містить тут значно меншу величину $N_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot N_{\text{SiO}_2}^2$, а не N_{SiO_2} або $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Відсутність даних за активності компонентів розплаву в цій системі може вносити особливо значну погрішність

у визначення рівноважної сполуки газу. Можна затверджувати, що реакція пірогідролізу за спільного впливу SiO_2 й Al_2O_3 буде перебігати в найменшому ступені. Причому вже за 20 мас. % CaO парціальний тиск H_2O наближається до 1 атмосфери [30–38].

1.5 РІВНЯННЯ РОЗЧИННОСТІ ВОДНЮ В РОЗПЛАВАХ, ЩО МІСТЯТЬ КРЕМНІЮ І АЛЮМІНІЮ ОКСИДИ

Стосовно доповнення до іонної теорії системи [39–41], яка має місце в розплавах $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, вихідні дані можна записати в такий спосіб

$$\begin{array}{l}
 k = 3 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{катиони} \\ \text{і} \\ \text{іонні доли} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{Ca}^{2+} \\ 1 \\ x_1 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Si}^{4+} \\ 2 \\ x_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{H}^+ \\ 3 \\ x_3 \end{array} \\
 \\
 l = 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{аніони} \\ \text{і} \\ \text{іонні доли} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{F}^- \\ 1 \\ y_1 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{O}^{2-} \\ 2 \\ y_2 \end{array} \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_1 + 4x_2 + x_3} \quad (1.16)
 \end{array}$$

де $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ й $y_1 + y_2 = 1$.

Під час запису умови рівноваги (1.10) можливі допущення за рахунок малої величини x_3 : $x_1 + x_2 \approx 1$, у добутках іонних часток $x_3 \approx 0$, як і раніше, можна прийняти $Q_i^{\text{in}} \approx 0$. У кінцевому вигляді розрахункове рівняння для іонної частки розчиненого водню (x_3), за умови знехтування членами з добутками катіонних ($x_i x_m$) або аніонних часток ($y_i y_m$), буде мати такий вигляд:

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx + dx_1 y_1 + ex_1^2 + fy_2^2}{2 - x}, \quad (1.17)$$

де коефіцієнти a, b, c, d, e, f мають ще більш складний вигляд, ніж коефіцієнти для системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$. Можливості знаходження їх

розрахунковим шляхом тут ще менше. Рівноважні значення P_{H_2O} над цією системою можуть бути взяті з табл. 1.2, 1.3 або рис. 1.4, 1.5.

Якщо мати на увазі знаходження коефіцієнтів рівняння (1.17) за експериментальними значеннями розчинності водню, то в спрощеному варіанті його доцільно переписати з меншим числом невідомих:

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1}{2 - x_1}. \quad (1.18)$$

У цьому випадку коефіцієнти a , b , c будуть коректувати внесену похибку.

Вихідні дані для іонної системи, що має місце в розплавах $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$, будуть такими:

$$\begin{array}{l}
 k = 3 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{катіони} \\ i \\ \text{іонні доли} \end{array} \right. \begin{array}{l} Ca^{2+} \\ 1 \\ x_1 \end{array} \quad \begin{array}{l} Al^{3+} \\ 2 \\ x_2 \end{array} \quad \begin{array}{l} H^+ \\ 3 \\ x_3 \end{array} \\
 \\
 l = 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{аніони} \\ i \\ \text{іонні доли} \end{array} \right. \begin{array}{l} F^- \\ 1 \\ y_1 \end{array} \quad \begin{array}{l} O^{2-} \\ 2 \\ y_2 \end{array} \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_1 + 3x_2 + x_3}
 \end{array} \quad (1.19)$$

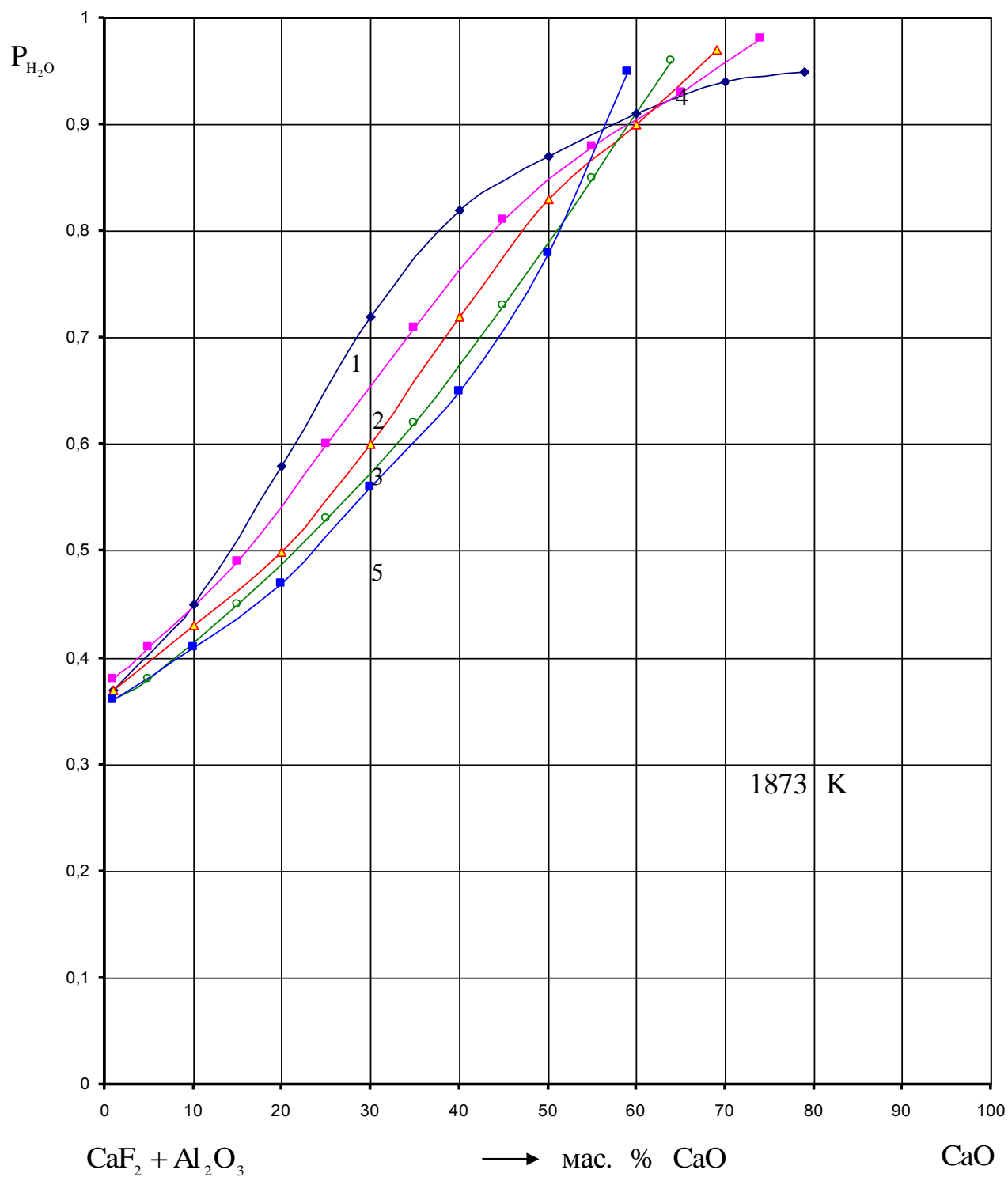
Структура її аналогічна структурі системи (1.16) аналогічні й всі можливі допущення. Відмінність зовнішнього вигляду розрахункових рівнянь обумовлено лише відмінністю значень ζ :

$$\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1 + dx_1y_2 + ex_1^2 + fy_2^2}{3 - x_1} \quad (1.20)$$

або

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1}{3 - x_1} \quad (1.21)$$

Рівноважні значення P_{H_2O} над цією системою можуть бути взяті з табл. 1.4, 1.5 або рис. 1.5 – 1.7.



1 – 20; 2 – 25; 3 – 30; 4 – 35; 5 – 40.

Рис. 1.7 – Склад рівноважної газової фази за 1873 К над розплавами $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ з вмістом мас. % Al_2O_3

Вихідні дані для іонної системи, що має місце в розплавах $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, будуть такими:

$$\begin{array}{l}
 k = 4 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{катиони} \\ \text{і} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{Ca}^{2+} \\ 1 \\ \text{Al}^{3+} \\ 2 \\ \text{Si}^{4+} \\ 3 \\ \text{H}^+ \\ 3 \end{array} \\
 \\
 l = 2 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{аніони} \\ \text{і} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{F}^- \\ 1 \\ \text{O}^{2-} \\ 2 \\ \text{іонні доли} \\ y_1 \\ y_2 \end{array} \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_1 + 3x_2 + 4x_3 + x_4}
 \end{array} \quad (1.22)$$

У цьому випадку рівняння, яке записане навіть без обліку членів, що мають добутки катіонних або аніонних часток, повинні містити понад десять коефіцієнтів визначених за експериментальним даними. Тому доцільніше буде використати спрощений варіант його, що включає коригувальні коефіцієнти:

$$-\lg x_4 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1 + dx_2}{4 - 2x_1 - x_2}. \quad (1.23)$$

Оцінні розрахунки рівноважного складу газової фази над розплавами даної системи показали, що за співвідношення кількостей оксидів кремнію й алюмінію рівному 2:1 і за концентрацій CaO не менше 20 мас. % парціальний тиск фтористого водню практично близький до нуля. Прийняття $P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ атм. дасть змогу значно полегшити розрахунки розчинності водню за рівнянням (1.23).

Слід відзначити, що в практичних розрахунках, приймаючи $P=1$ атм. аналогічно можна істотно спростити й використання рівнянь (1.17) і (1.21). Це можливо робити для тих складів, над якими за оптимальних температурних умов забезпечуються мінімальні парціальні тиски P_{HF} . В процесі експериментального вивчення розчинності води, у таких розплавах створюючи тиск пари рівним одній атмосфері, можна одержувати умови досить близькі до рівноважного з погляду перебігу реакції пірогідролізу. Припускаючи наявність тісного взаємозв'язку останніх з реакцією поглинання води розплавом можна розраховувати, що й ця взаємодія буде дуже близькою до рівноваги.

1.6 СКЛАДАННЯ ЗАГАЛЬНОГО РІВНЯННЯ РОЗЧИННОСТІ ВОДНЮ В ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ

Флюси ЕШП у загальному випадку є багатокомпонентним і обмеження обліку їхнього складу сполуками CaF_2 , CaO , Al_2O_3 і SiO_2 було б неправильним. У той же час можна передбачати, що рівняння розчинності водню, скажемо, у восьми або дев'ятох компонентному розплаві, навіть у разі запису його через коригувальні коефіцієнти (тобто максимальними спрощенням), повинне бути дуже складним. Для цього буде необхідно нагромадження величезного експериментального матеріалу для знаходження значень коефіцієнтів.

Зіставлення рівнянь (1.11), (1.18), (1.21) і (1.23) 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 розглянутих іонних систем прийнятий порядок нумерації не дає змогу використати експериментальний матеріал за найпростішими системами для одержання рівняння застосовного до систем більш складних. У той же час для багатокомпонентних оксидних розплавів таке загальне рівняння існує [7–9].

Якщо спробувати представити усе раніше розглянуті фторидно-оксидні розплави як окремі випадки загальної системи, то буде потрібно ввести трохи незвичайну, на перший погляд, нумерацію катіонів, а саме – першим вважати катіон H^+ . Але тільки в цьому випадку незалежно від складності системи рівняння для розрахунку розчинності водню буде розписуватися завжди однаково, відносно x_1 .

Для того щоб чітко представити вид загального рівняння, перепишемо заново вихідні дані за раніше розглянутими системами, не повторюючи незмінні дані за аніонів, і відповідні їм розрахункові формули з коригувальними коефіцієнтами.

У системі $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$ замість (1.11) і (1.12) будемо мати

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{катиони} \\ i \\ \text{іонні долі} \end{array} \right. \begin{array}{ccc} \text{H}^+ & \text{Ca}^{2+} & \\ 1 & 2 & \\ x_1 & x_2 & \end{array} \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_2} \quad (1.24)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_0 + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2}{2x_2} \quad (1.25)$$

У цьому рівнянні, якби мова йшла тільки про дану бінарну систему, варто було б ввести спрощення, зв'язане з $x_2 \approx 1$

У системі $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ замість (1.19) і (1.21) будемо мати:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{катиони} \\ i \\ \text{іонні долі} \end{array} \right. \begin{array}{cccc} \text{H}^+ & \text{Ca}^{2+} & \text{Al}^{3+} & \\ 1 & 2 & 3 & \\ x_1 & x_2 & x_3 & \end{array} \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_2 + 3x_3} \quad (1.26)$$

$$(-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_0 + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_3 x_3}{2x_2 + 3x_3}). \quad (1.27)$$

Можливе спрощення, пов'язане з $x_2 + x_3 \approx 1$ тут не робиться.

У системі $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ замість (1.22) і (1.23)

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{катиони} \\ i \\ \text{іонні долі} \end{array} \right. \begin{array}{ccccc} \text{H}^+ & \text{Ca}^{2+} & \text{Al}^{3+} & \text{Si}^{4+} & \\ 1 & 2 & 3 & 4 & \\ x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & \end{array} \quad \xi = \frac{1 + y_2}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4} \quad (1.28)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_0 + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4}. \quad (1.29)$$

Систему $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ зараз варто вже вважати як окремий випадок попередньої більш складної системи. При цьому замість (1.16) і (1.18) одержимо, виправлені (1.28) і (1.29) для випадку $x_3 = 0$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{катиони} \\ i \\ \text{іонні долі} \end{array} \right. \begin{array}{ccc} \text{H}^+ & \text{Ca}^{2+} & \text{Si}^{4+} \\ 1 & 2 & 4 \\ x_1 & x_2 & x_4 \end{array} \quad (1.30)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_0 + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_4 x_4}{2x_2 + 4x_4}. \quad (1.31)$$

На підставі зіставлення рівнянь (1.25), (1.27), (1.29) для фторидно-оксидної системи $\text{CaF}_2 - \text{CaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, що включає основні можливі компоненти флюсів, можемо записати такі вихідні дані й таке загальне рівняння з коригувальними коефіцієнтами:

{	катіони	H^+	Ca^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Mn^{2+}	Cr^{3+}		
	і	1	2	3	3	5	6	7	8	9		
{	іонні долі	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9		
	аніони	F^-	O^{2-}									
{	і	1	2	$\xi = \frac{1 + y_2}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4 + 2x_5 + 2x_6 + 3x_7 + 2x_8 + 3x_9}$								
	іонні долі	y_1	y_2									

$$(1.32)$$

$$-\lg = -\frac{1}{2} \lg P_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_0 + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_5 x_5 + a_6 x_6 + a_7 x_7 + a_8 x_8 + a_9 x_9}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4 + 2x_5 + 2x_6 + 3x_7 + 2x_8 + 3x_9} \quad (1.33)$$

За необхідністю, у принципі, можна врахувати вплив ще яких-небудь компонентів на розчинність водню. Для цього досить у вихідні дані (1.32) вписати відповідні катіони під номером 10, 11 і т.д. Чи дозволять всі зроблені допущення оцінити їхній вплив, чи знадобиться це на практиці – питання інше.

Наявність десяти коефіцієнтів, які підлягають, попередньому визначенню на основі експериментальних досліджень робить рівняння (1.33) громіздким, а одержання чисельних значень коефіцієнтів при іонних частках являє собою складне завдання.

Значне полегшення під час розрахунків за допомогою рівняння (1.33) може бути досягнуте в умовах одержання експериментальних даних з рівноважними $P_{\text{H}_2\text{O}}$, що наближаються до 1 атм, тобто в процесі дослідження флюсів оптимальних складів [42].

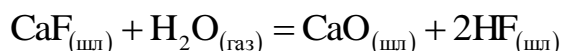
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

1. Показано, що рівновага реакцій пірогідролізу в значній мірі може зміщатися вправо внаслідок шлакуючої дії кремнію й алюмінію оксидів, 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 фторидно-алюмосилікатних системах.

2. 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 та температурні межі, за яких вміст HF у газовому середовищі мінімальний. У цьому випадку, задаючи $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм, можна мати умови, які практично не відрізняються від рівноважних.

2. Виявлено, що з погляду створення умов несприятливих для перебігу реакції пірогідролізу доцільніше мати в якості шлакуючого компонента не кремнію оксид, а алюмінію оксид або обоє ці оксиди одночасно. У всіх випадках підвищення температури й збільшення концентрації окислів, що шлакують, підсилює перебіг пірогідролізу. Підвищеними виявляються P_{HF} в газовій фазі й за вмістів кальцію оксиду менших 20...30 мас. %.

3. Здійснено доповнення до іонної теорії розчинів з довільним числом катіонів і аніонів до фторидно-оксидних розплавів. Запропоновано процес поглинання водню описувати реакцією



і у зв'язку із цим розглядати фторидно-оксидні розплави як іонні системи, що містять поряд з аніонами F^- в O^{2-} і катіонами металів, іон H^+ . При цьому однозначного вибору між схемами $\text{H}^+ + \text{F}^- = \text{HF}$ і $\text{H}^+ + \text{O}^{2-} = \text{OH}$ не робиться.

4. 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 H^+ від P_{H_2O} у рівноважній газовій фазі над розплавами й від складу розплаву. Значення P_{H_2O} можуть бути взяті із представлених у роботі графіків. Коригувальні коефіцієнти рівнянь повинні визначатися за експериментальним даними про розчинність води в розплавах.

2 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОНИКНОСТІ ВОДНЮ У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ

2.1 МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ НАВОДНЕНОСТІ МЕТАЛЕВОГО РОЗЧИНУ

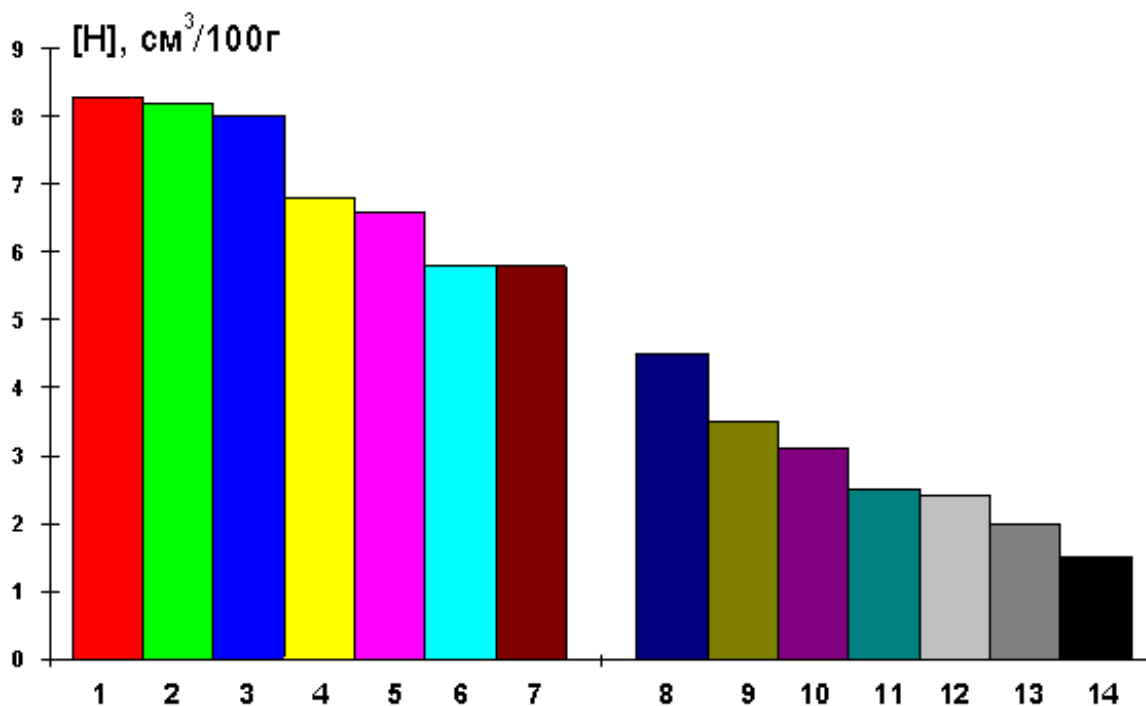
Ефективність різних способів захисту плавильного простору установок ЕШП від вологи повітря досить докладно вивчена в роботах [43, 44]. Практична цінність отриманих при цьому результатів особливо примітна тим, що варіації газової фази в цьому дослідженні розглянуто в комбінації з недегазованими й дегазованими витратними електродами, що переплавляються, а також з недегазованими й дегазованими флюсами із твердим і рідким стартом. Досліди проводили як у лабораторних, так і промислових умовах. Для переплаву використовували електроди зі сталі аустенітного класу марки Х18Н9 з вихідним вмістом водню $9,5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Поряд із цим переплавляли також електроди, що містять $0,5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. Це досягалося попередньою їхньою обробкою у вакуумній печі за $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Дослідження проводили із застосуванням флюсу АНФ-6, який для окремих плавок також попередньо дегазували в рідкому й твердому станах. Випробувано варіанти відкритих, закритих і вакуумних плавок ЕШП.

Газова фаза в кристалізаторі формувалася зі звичайного і осушеного повітря, осушеного кисню, очищеного аргону й різної глибини вакууму. Для сушіння повітря, що перебуває у відкритому кристалізаторі, на останньому розміщали спеціальна насадка з гетером, яка виготовлена у вигляді порожнього циліндра, заповненого титановою губкою, що нагрівається до $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Газова атмосфера в установці ЕШП могла бути як проточної, так і непротічної (застійної). Під час застосування проточної атмосфери з осушеного повітря останній осушувався в звичайний спосіб. У ряді випадків до флюсового розплаву для інтенсифікації його дегазації додавали до $10,0 \text{ мас. \% CaCl}_2$. Розрідження в кристалізаторі змінювали в межах $10 \dots 600 \text{ мм рт. ст.}$,

підтримуючи його постійним протягом плавки. Зниження тиску в плавильному просторі приводило до спінювання шлаків, збільшення висоти жужільної ванни й зниження стійкості електричного режиму печі. Відзначено, що за залишкового тиску в кристалізаторі менш 10 мм рт. ст. проводити процес переплаву не представляється можливим. В окремій групі дослідів попередньо встановлено, що застосування прожареного в струмі аргону флюсу замість непрожареного забезпечило зниження середнього вмісту водню в злитку всього на $1,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ (від $9,5$ до $8,5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$). Значно більший ефект досягається внаслідок використання спочатку розплавленого, а потім дегазованого флюсу. У цьому випадку зниження вмісту водню досягав $3,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$.

Узагальнені результати робіт [43, 44] по вивченню впливу природи газової фази на вміст водню в злитку ЕШП наведено на рис. 2.1.

Усі досліджені варіанти плавок (загальним числом 14) на цьому рисунку розділені на 2 групи: варіанти 1...7, проведені з переплавом недегазованих електродів ($[\text{H}] = 9,5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$), і варіанти 8 – 14, проведені з переплавом дегазованих електродів ($[\text{H}] = 0,5 \text{ см}^3/100 \text{ г}$). Порівняння даних для зазначених груп плавок показує, що під час використання недегазованих електродів усі розглянуті маніпуляції з газовою фазою виявляються мало ефективними. Навіть використання аргону або вакууму (див. варіанти 6 і 7 на рис. 2.1) не дозволяють знизити значення $[\text{H}]$ у переплавленій сталі суттєво нижче $6,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$. У загальному ж, досліджені в [43,44] різні способи захисту плавильного простору від водяної пари можливо віднести до практично доцільних лише за умови переплаву дегазованого металу в атмосфері осушених газів (див. варіанти 9 – 14 на рис. 2.1). Найбільше ж ефективними з розглянутої групи дослідних плавок є варіант 14 (див. рис. 2.1), що забезпечує одержання сталі зі вмістом водню менш $2,0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, що й виключає її протифлокеную термообробку.



1 – недегазований електрод, повітря; 2 – недегазований електрод, гетер; 3 – недегазований електрод, аргон (без кришки); 4 – недегазований електрод, рідкий старт, повітря; 5 – недегазований електрод, застійна атмосфера; 6 – недегазований електрод, аргон, добавки CaCl₂; 7 – недегазований електрод, вакуум; 8 – дегазований електрод, повітря; 9 – дегазований електрод, гетер, повітря; 10 – дегазований електрод, аргон (без кришки); 11 – дегазований електрод, осушений кисень; 12 – дегазований електрод, осушене повітря; 13 – дегазований електрод, застійна атмосфера; 14 – дегазований електрод, аргон.

Рис. 2.1 – Вплив способів захисту плавильного простору на вміст водню в злитку за даними [43, 44]

Отже, результати досліджень [43, 44] у сукупності з даними робіт [45–49] свідчать про те, що проникність водню через фторидно-оксидні розплави, які використовуються в процесі ЕШП, виявляється досить високою. Ця обставина обумовила необхідність проведення робіт як за кількісного її оцінювання для флюсів різних марок, так і пошуки нових флюсових композицій для електрошлакової технології зі зниженої проникністю водню.

Аналіз всієї сукупності наявних відомостей у області, яка розглядається, дає змогу визначити, що воднева проникливість флюсових розплавів, які використовуються на цей час, виявляється порівняно високою, внаслідок чого відкритий процес ЕШП не забезпечує необхідного захисту металу, який переплавляється, від водню. Тому необхідність пошуку й розроблення нових типів флюсів, що володіють зниженою водневою проникливістю в процесі плавлення, залишається одним з актуальних завдань надалі вдосконалюванні ЕШП. Для вибору напрямку експериментальних пошуків у рішенні цього завдання необхідні, насамперед, відомості з водневої проникності вже широко застосовуваних на практиці стандартних електрошлакових флюсів. Однак, дотепер у цій області проведені лише одиничні дослідження [45–57]. У зв'язку із цим, проведене спочатку систематичне дослідження водневої проникності низки найбільш широко застосовуваних у промисловості стандартних флюсів ЕШП, а потім, з урахуванням отриманих результатів, почата спроба пошуку нових флюсових композицій, що забезпечують ефективний захист від водню сталей, що переплавляють.

Наводненість переплавляемого металу, оцінювалася нами [57, 58] за результатами дослідних плавок ЕШП кількома кількісними характеристиками. Перша з них – наводненість переплавляемого металу $\Delta[H]$ – являє собою різницю між вихідним вмістом водню в переплавляемому електроді $[H]_{\text{вих}}$ та значенням концентрації його в готовому злитку $[H]_{\text{кін}}$:

$$\Delta[H] = [H]_{\text{кін}} - [H]_{\text{вих}} . \quad (2.1)$$

Із залученням закономірностей, узагальнених у монографії [58], можливо показати, що величина $\Delta[H]$ при цьому виявляється пропорційною водневій проникності шлакового розплаву. Параметр $\Delta[H]$, що визначається за допомогою рівняння (2.1) для різних флюсів (за ідентичних технологічних параметрів плавок), дає змогу безпосередньо судити про вплив флюсу на наводненість переплавляемого металу. Однак, дослідні значення $\Delta[H]$ можуть мати різні знаки, що ускладнює їх кількісне зіставлення. Для одержання

безрозмірних величин, що характеризують відносну наводненість металу (за заданих умов проведення плавок) доцільно використовувати й інше співвідношення:

$$Q_H = ([H]_{\text{вих}} + \Delta[H]) / [H]_{\text{вих}}, \quad (2.2)$$

де Q_H – показник наводненості переплавляемого металу.

Розраховані за формулою (2.2) значення Q_H завжди виявляються позитивними. На випадок, коли вміст водню в процесі переплаву зростає, 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 наводненості металу Q_H^0 визначається за співвідношенням

$$Q_H^0 = Q_H \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ / P_{\text{H}_2\text{O}})^{1/2}, \quad (2.3)$$

де Q_H – показник наводненості переплавленого металу;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парціальний тиск парів води в процесі плавлення;

$P_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ – парціальний тиск парів води за прийнятих нами стандартних умовах: 50 % вологість за температури 25 °С ($1,58 \cdot 10^3$ Па).

Описаним способом для обраних умов проведення експерименту визначені значення $\Delta[H]$, Q_H та Q_H^0 як для стандартних флюсів, так і для дослідних. Вологість цехової атмосфери під час проведення дослідних плавок визначалася за допомогою лабораторного психрометра. Різні значення фактичних $P_{\text{H}_2\text{O}}$, в основному, були обумовлені добовими й сезонними коливаннями вологості атмосферного повітря.

2.2 РОЗРОБКА МЕТОДУ КІЛЬКІСНОЇ ОЦІНКИ ПРОНИКНОСТІ ВОДНЮ У РОЗПЛАВАХ

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

Так виявилось, що в процесі плавки нижній кінець електрода, що переплавляється, зі сталі марки 08X18H10T значно дегазується з поверхні за рахунок його загального розігріву (на 1,5 – 2,5 см³/100 г) і істотно збагачується воднем в осьових зонах (на 1,0 – 1,5 см³/100 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. 2.2).

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

$$[H]_{\text{вих}} = S_1/S_0 \cdot [H]_3 + S_2/S_0 \cdot ([H]_2 + [H]_4 + [H]_6 + [H]_8) + S_3/4S_0 \cdot ([H]_1 + [H]_5 + [H]_7 + [H]_9) \quad (2.4)$$

У цьому рівнянні величини S_1/S_0 , S_2/S_0 , S_3/S_0 являють собою відносні площі відповідних зон електрода та можуть бути легко обчислені за прийнятими значеннями R_1 , R_2 і R_0 (див. рис. 2.2). У наших дослідах було обрано таке їхнє співвідношення: $R_1 = 9$ мм, $R_2 = 17$ мм, $R_0 = 25$ мм. Це визначало відносні площі усереднених зон в 13, 33 й 64 % відповідно. Слід зазначити, що в процесі переплаву електродів великого діаметру число подібних зон може бути більшим, однак принципова структура рівняння (2.4)

залишається при цьому незмінною. Величини $[H]$ у формулі (2.4) відповідають концентраціям водню в пробах металу відповідних номерів (див. рис. 2.1). Проби металу мали діаметр 5 мм і довжину також 5 мм.

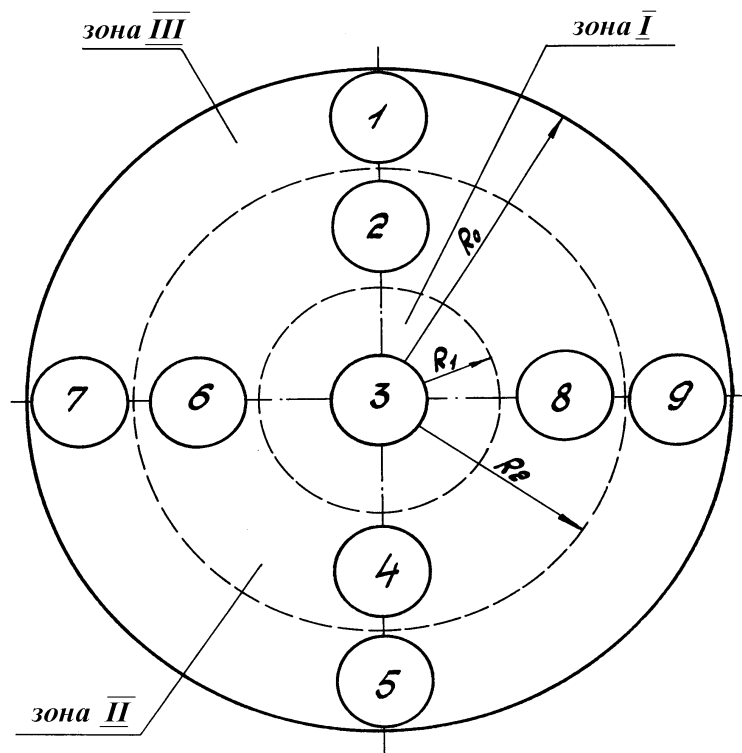
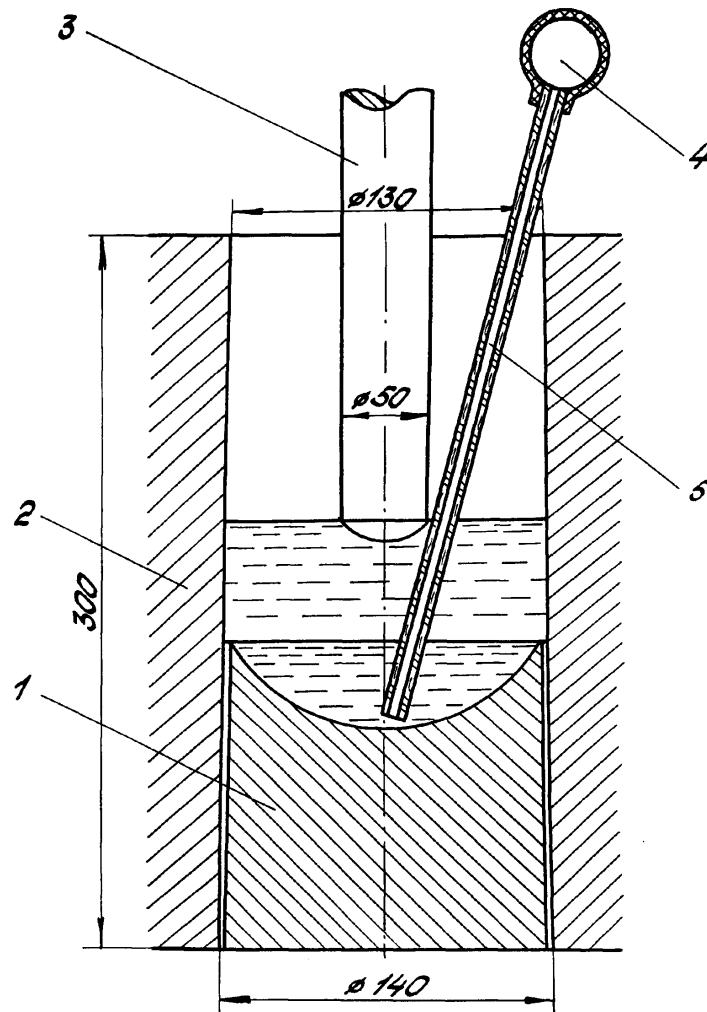


Рис. 2.2 – Схема відбору та нумерації проб металу з темплету електрода, що переплавляється.

У дослідженні [59] виявлено також, що в рідкій металевій ванні в процесі переплаву виникає значний і непостійний у часі градієнт концентрації водню. Значення $[H]_ж$ у металі поблизу верхньої межі його (що контактує із флюсом) і в нижній частині металеві 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 ± 25 °С, перед злитком – 1530 ± 15 °С. Напевно, що зазначені властивості металеві ванни в процесі ЕШП необхідно враховувати і під час відбору проб рідкого металу для аналізу їх на водень. Із цього виходить, що вміст водню в нижній зоні металеві ванни залишається протягом плавки відносно стабільним. Моменти відбору цих проб згідно рис 2.3 відповідали 10, 50 та 90 % наплавлення злитка (за масою). Оброблення й аналіз одержаних у

такий спосіб "олівцевих" проб металу описані нами раніше [54]. Зіставлення значень $[H]_ж$ для проб рідкого металу й значень $[H]_{кін}$ для проб, вирізаних з відповідних їм по фазах плавки частин готового злитка показало, що розбіжності між ними не перевищують погрішності застосованого методу газового аналізу ($\pm 0,2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$).



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

Рис. 2.3 – Схема відбору проб рідкого металу в процесі дослідних плавок ЕШП.

У зв'язку із цим у розрахунках кількісних характеристик водневої проникності $\Delta[H]$, Q_H та Q_H^0 за рівняннями (2.1), (2.2) і (2.3) приймалося, що $[H]_{кін} = [H]_ж$.

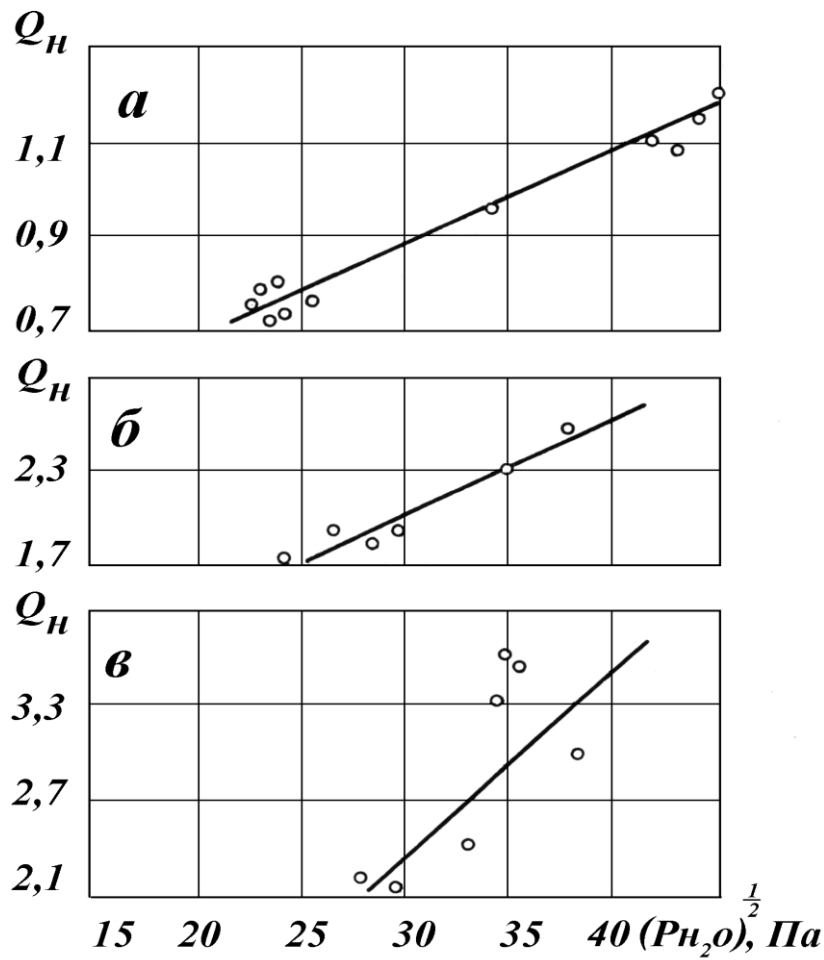
Для одержання значення середньої для плавки величини $[H]_ж$ усереднювали відповідні результати аналізу всіх зразків (зазвичай 4...6), що виточують із кожного прутка загартованої рідкої проби. Потім для кожної окремої плавки розраховували величини $\Delta[H]$, Q_H і Q_H^0 . Надалі під час проведення аналізу результатів дослідних плавок розглядалися, в основному, значення Q_H^0 , які являли собою середні значення для декількох плавок, проведених за будь-яким одним варіантом в запланованій серії дослідів.

2.3 ВИВЧЕННЯ ПРОНИКНОСТІ ВОДНЮ У СТАНДАРТНИХ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ ШЛАКАХ

Відомо [43, 51, 60–70], що рівень наводненості переплавляемого металу ЕШП пов'язаний з парціальним тиском парів води в контактуючій із флюсовим розплавом газовій фазі. Із зростанням значень P_{H_2O} росте і вміст водню в металі.

З метою перевірки цього висновку в наших умовах були проведені електрошлакові плавки під трьома стандартними флюсами для двох марок сталей: 08X18H10T та 40XH. Умови проведення плавок аналогічні описаним у повідомленні [66, 67]. Результати плавок наведено на рис. 2.4.

Як витікає з даних рис. 2.3, для переплавлення сталі марки 08X18H10T під флюсом АНФ-6 характерна наявність певного значення P_{H_2O} , при переході скрізь 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 роботах [63, 67, 71]. Під час ЕШП сталі марки 40XH під флюсами АНФ-6 й АНФ-32 цього не спостерігається. Для цих випадків за будь-яких значень P_{H_2O} вміст водню в рідкометалічній ванні перевищує його кількість у вихідному електроді. Останнє, однак, можливо пояснити порівняно низьким вмістом $[H]$ у вихідних електродах ($1,8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$).



а – сталь марки 08X18N10T під флюсом АНФ-6; б – сталь марки 40ХН під флюсом АНФ-6; в – сталь марки 40ХН під флюсом АНФ-32.

Рис. 2.4 – Вплив вологості атмосфери (P_{H_2O} , Па) на показник наводненості переплавляємого металу (Q_H) для різних варіантів плавок

Залучаючи основні фізико-хімічні закономірності, які пов'язані з водневою проникністю шлакових розплавів [58, 72], можна ствердити, що розчинність (а, отже, і масопередача) водню у фторидно-оксидних флюсах у процесі ЕШП пропорційна величині $(P_{H_2O})^{0.5}$. Зазначену обставину підтверджує висновок попередніх робіт [43, 50, 55, 56] про ефективність зниження парціального тиску водяних парів у газовій фазі для забезпечення знижених значень $[H]$ у переплавляємому металі.

Таким чином, обговорювану залежність Q_H від P_{H_2O} в спільному випадку двох різних плавок (1 і 2) можливо представити співвідношенням

$$\frac{(Q_H)_1}{(Q_H)_2} = \sqrt{\frac{(P_{H_2O})_1}{(P_{H_2O})_2}}.$$

Запропоноване рівняння за результатами будь-якого одного досліду з відомою вологістю цехової атмосфери дозволяє розрахувати величину P_{H_2O} для необхідного водневого режиму плавлення (наприклад, для випадку $Q_H = 1$ або для варіантів плавки із частковою дегазацією металу, що переплавляється, тобто для випадків з $Q_H < 1$).

Для систематичних досліджень порівняльної водневої проникності стандартних флюсів ЕШП, дотепер не проведених іншими дослідниками, нами були обрані 8 флюсів найпоширеніших марок: АНФ-6, АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-28, АНФ-29, АН-291 і УД-5. У дослідах використовували гранульовані флюси АНФ-6 і АНФ-29 виробництва НФЗ, а також флюси, які наплавлені із шихтових компонентів безпосередньо перед плавленням в графітовому тиглі-ковші. Решта умов проведення дослідів і відбору проб металу описані раніше [65, 66]. Результати проведених плавки цієї серії дослідів зведено в табл. 2.1.

Дані наводеності сталі марки 08Х18Н10Т під час переплавлення її під різними флюсами отримані за вологості повітря із $P_{H_2O} = (11 - 16) \cdot 133,3$ Па наведені в табл. 2.1. У цих умовах додаткове наводення переплавляемого металу відбувається під усіма випробуваними флюсами. Особливо високий рівень наводення досягається в плавках під флюсом АНФ-7, а найменший – під флюсом АНФ-14.

Для оцінки впливу складу флюсу на проникність водню у системі флюс-метал обрано його характеристику – основність [74]. Це важлива металургійна характеристика, що має великий вплив на процеси гідратації флюсу та на окисно-відновні процеси на гетерогенній границі розділу фаз метал-шлаки.

Таблиця 2.1 – Результати дослідних плавок з визначення приведенного показника наводеності металу (Q_H^o) під час переплавлення сталі марки 08X18H10T під стандартними флюсами

Варі- анти плавок	Марки флюсів	В'язкість флюсів за 1700 °С $\eta \cdot 10^2$, Па·с	Основність флюсів, В	Показник наводеності металу Q_H^o
1	АНФ-14	0,3	0,41	0,95
2	АН-291	4,5	2,07	1,05
3	АНФ-13	1,0	0,95	1,13
4	АНФ-6	2,2	0,50	1,19
5	АНФ-28	0,9	1,20	1,26
6	АНФ-29	1,2	1,51	1,37
7	УД-5	3,2	1,66	1,58
8	АНФ-7	0,4	–	1,58

На рис. 2.5.а наведено залежність впливу основності флюсу (В), що розраховані за формулою

$$B = ((CaO) + (MgO)) / ((SiO_2) + 0,5(Al_2O_3)), \quad (2.5)$$

на наведений показник наводеності Q_H^o . Із графіка рис. 2.5.а витікає, що зазначена залежність носить явно виражений екстремальний характер з максимумом за значень величини В, близьких до 1,5 – 1,7.

У зв'язку із цим вирішувалося завдання порівняльного аналізу рівнянь для розрахунку основності від B_1 до B_9 [74] і оцінки впливу різних компонентів флюсу та їх співвідношень на проникність водню (вміст у мас.%):

$$B_1 = [(CaO) + (MgO) + (CaF_2)] / [(SiO_2) + 0,5(Al_2O_3)];$$

$$B_2 = [0,018(CaO) + 0,015(MgO) + 0,06(CaF_2)] / [0,017(SiO_2) + 0,005(Al_2O_3)];$$

$$B_3 = (CaO) + (MgO) + (BaO) + (Na_2O) + (K_2O) + (CaF_2) + 0,5(MnO) + (FeO) / [(SiO_2) + 0,5(Al_2O_3) + (TiO_2) + (ZrO_2)];$$

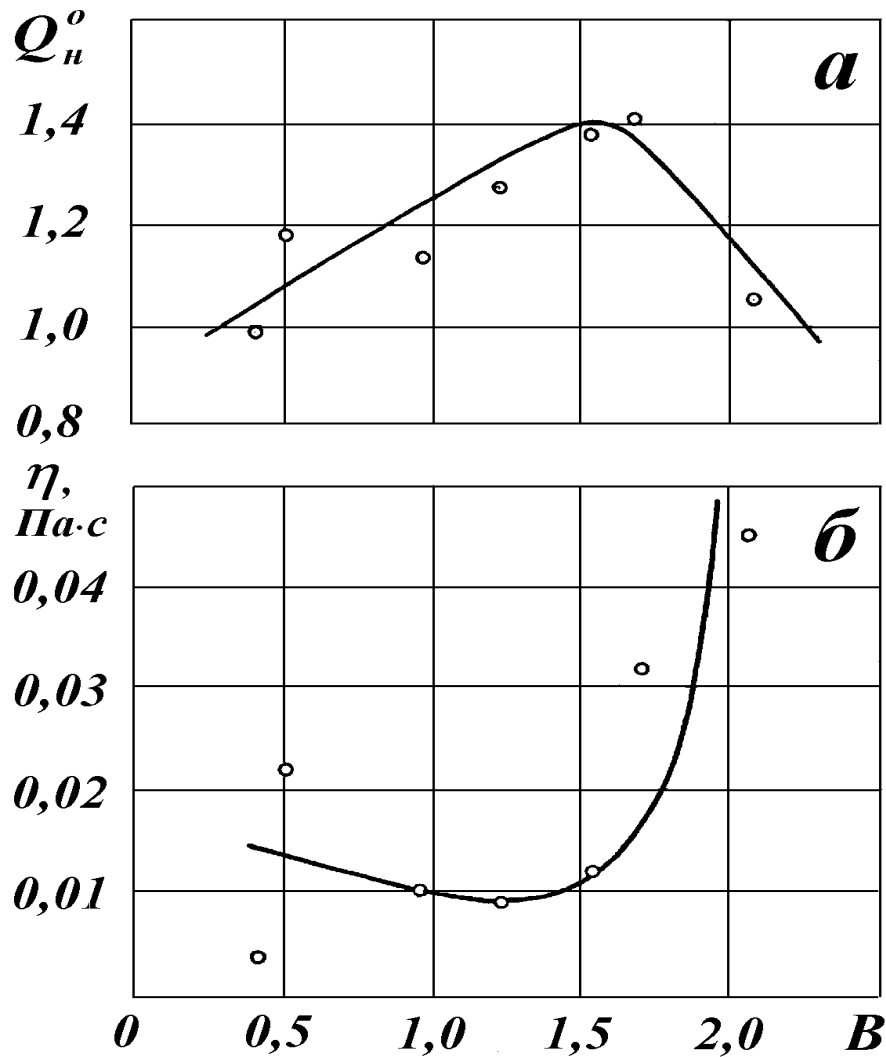


Рис. 2.5 – Залежність приведенного показника наводненості (Q_H^o) сталі марки 08X18H10T (а) і в'язкості (η) стандартних флюсів (б) від основності (B)

$$B_4 = (\text{CaO}) + (\text{MgO}) + (\text{MnO}) + (\text{K}_2\text{O}) + (\text{Na}_2\text{O}) / [(\text{SiO}_2) + (\text{TiO}_2) + (\text{ZrO}_2) + (\text{Al}_2\text{O}_3)];$$

$$B_5 = [0,108(\text{CaO}) + 0,068(\text{MnO}) + 0,07(\text{MgO})] / [(0,105(\text{SiO}_2) + 0,000196(\text{Al}_2\text{O}_3))];$$

$$B_6 = [(0,0179(\text{CaO}) + 0,025(\text{MgO}) + 0,0141(\text{MnO})) / [1,0 + (0,0141(\text{MnO}) / 0,0167 \cdot (\text{SiO}_2))];$$

$$B_7 = [(\text{CaO}) + (\text{MgO}) + (\text{MnO}) + (\text{FeO}) + (\text{Na}_2\text{O}) + (\text{K}_2\text{O})] / [(\text{SiO}_2) + 0,79(\text{TiO}_2)];$$

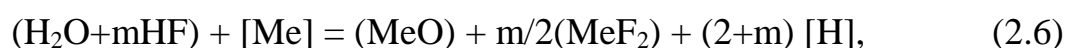
$$B_8 = [(\text{CaO}) + 0,5(\text{MgO}) + 0,37(\text{MnO}) + 0,26(\text{FeO})] / 0,0167(\text{SiO}_2);$$

$$B_9 = [0,018(\text{CaO}) + 0,015(\text{MgO}) + 0,006(\text{CaF}_2) + 0,014(\text{Na}_2\text{O}) + (\text{K}_2\text{O}) + 0,007 \cdot (\text{MnO}) + (\text{FeO})] / [0,017(\text{SiO}_2) + 0,005(\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{TiO}_2) + (\text{ZrO}_2)].$$

З отриманих результатів видно, що величина Q_H^o виявляє виражену екстремальну (з мінімумом) залежність від B і виявляється практично нечутливою до основностей, що розраховані за формулами від B_1 до B_9 . У зв'язку із зазначеною обставиною встановлено, що найбільш інформативним є зв'язок Q_H^o з основністю флюсів. Отже, основність флюсу поряд з концентраційними умовами дозволить регулювати реакції взаємодії між флюсом і металом на міжфазній границі в зоні плавлення витратного електрода. При цьому рівень наводеності металу визначається швидкістю розвитку окисно-відновних реакцій на міжфазних границях флюс-металева ванна [75–78]. Розчинені у флюсах воденьвмісні гази H_2O і HF виступають як окисники для легко окиснювальних елементів сталей.

Проведені дослідження показали, що величина Q_H^o виявляється нечутливою до параметрів $B_1 - B_9$. У зв'язку із зазначеною обставиною встановлено, що найбільш інформативним виявляється зв'язок Q_H^o з основністю флюсів, що виявлений із співвідношення (2.5), який враховує в шлаках концентрації лише основних оксидних компонентів.

У дослідженнях [58, 75–77] показано, що рівень наводеності металу в процесах ЕШП визначається швидкістю перебігу на міжфазних границях флюс – металева ванна окисно-відновних реакцій типу



у яких розчинені у флюсах воденьвмісні гази H_2O і HF виступають як окисники для легкоокиснювальних елементів переплавляємих сталей.

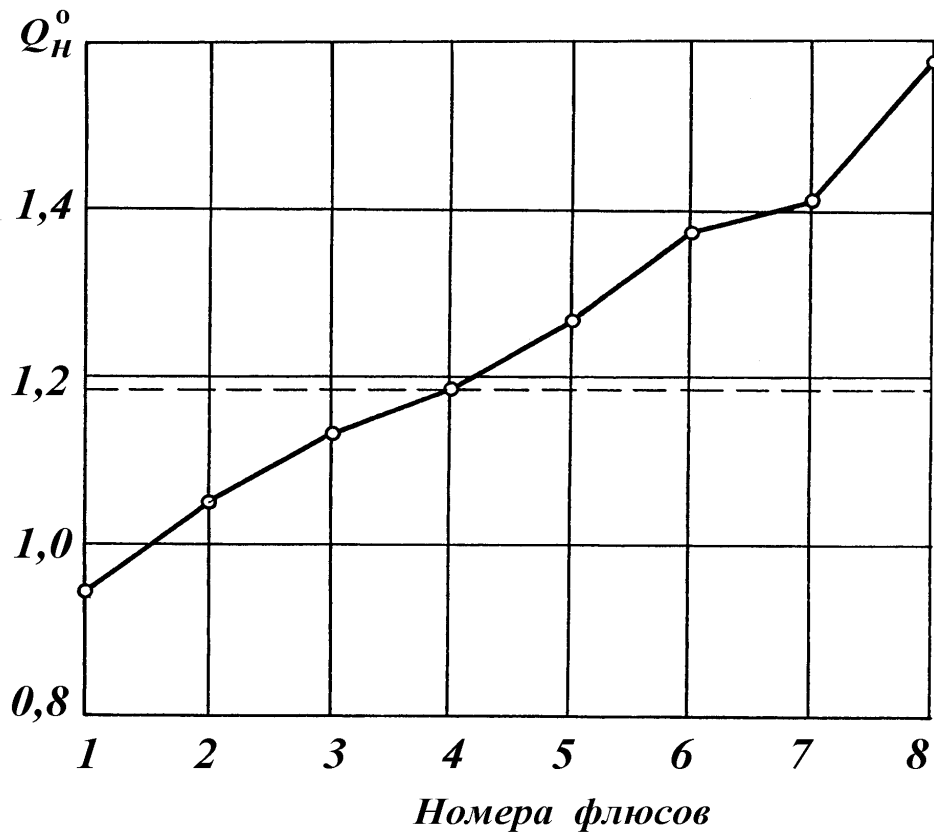
У роботах [58, 75–77] встановлено, що окисно-відновний потенціал фторидно-оксидних флюсів визначається тільки їхніми оксидними компонентами. Фториди в цьому випадку виявляються інертними компонентами.

Для з'ясування природи залежності (див. криву рис. 2.5.а) наведеного показника наводеності переплавляемого металу Q_H^o , від основності застосовуваних флюсів B , яку розраховано за рівнянням (2.5), нами з

урахуванням робіт [58, 59, 65] досліджено температурні залежності динамічної в'язкості (η) ряду стандартних електрошлакових флюсів [78–86]. За допомогою отриманих при цьому даних для найбільш типової для процесу ЕШП температури шлакової ванни (1700 °С) отримана залежність η від V для досліджених флюсів (див. рис. 2.5.б). Із графіка рис. 2.5.б випливає, що мінімальну в'язкість за температури 1700 °С мають флюси з основністю, близькою до 1,2. У разі зростання V вище 1,5 в'язкість флюсових розплавів наростає досить швидко. Зіставляючи залежності рис. 2.5.а і рис. 2.5.б, можливо прийти до висновку, що величина Q_H^0 не виявляє принципового зв'язку з в'язкістю флюсів. Цей результат додатково підтверджує висновок попередніх робіт [59, 64, 71, 72, 87] про те, що в умовах ЕШП стадією, що лімітує кінетику процесу наводнення сталі є швидкість окисно-відновної реакції типу (2.8), що перебігає на міжфазній границі флюс-метал за участю розчинених у флюсовому розплаві воденьвмісних газів (H_2O та HF) і легко окиснювальних компонентів металеві рідкої фази.

На рис. 2.6 зведено експериментальні дані з наводненості сталі 08X18H10T (у величинах Q_H^0) переплавляємої під різними стандартними флюсами. На графіку рис. 2.6 досліджено вісім флюсів, які розташовані в послідовному ряді в міру зростання величин Q_H^0 , що відповідають їм. Значення $Q_H^0 = 1,19$ для флюсу АНФ-6 на зазначеному графіку наведено пунктирною горизонталлю, що дає змогу легко співвідносити водневу проникність цього флюсу з усіма іншими.

Зведена залежність (рис. 2.6) показує, що кращими для розглянутого завдання газозахисними властивостями в порівнянні з АНФ-6 мають флюси марок АНФ-14, АН-291 і АНФ-13. Відносна воднева проникненість флюсів марок АНФ-28, АНФ-29, УД-5 і АНФ-7 виявляється значно вищою. За розглянутим показником з дослідженого ряду кращим флюсом виявився флюс марки АНФ-14, а гіршим – марки АНФ-7.



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. 2.6 – Приведений показник наводненості (Q_n^0) для сталі марки 08X18H10T, що переплавляється під різними стандартними флюсами

2.4 ВИВЧЕННЯ ВОДНЕВОЇ ПРОНИКНОСТІ РОЗПЛАВІВ ДОСЛІДНИХ ШЛАКІВ НА ОСНОВІ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ І ОКСИДНИХ СИСТЕМ

Усього в даному розділі роботи було проведено 47 плавок. Основна увага була приділена дослідженню наводненості сталей при ЕШП під флюсовими розплавами двох систем: $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ і $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ з добавками до них LiF , CaCl_2 , Li_2O .

Були випробувані 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 рядом обставин [59].

Насамперед, слід зазначити, що досліджені в попередньому розділі роботи три стандартних флюси (марок АНФ-13, АНФ-14 і АН-291), які мають знижену водневу проникність (у порівнянні з такою для АНФ-6) не могли бути прийняті нами як основа для подальших розробок. Флюси АНФ-13 і АНФ-14 мають підвищену електропровідність, що несприятливо позначається на енергоємності процесу електрошлакового переплавлення сталей. Крім того, процеси ЕШП на вказаних флюсах не забезпечують необхідної якості одержуваних злитків і виливків. Переплавлення сталей з використанням флюсу марки АН-291 зв'язане, як показали дослідні плавки, з можливістю додаткового насичення металу вуглецем (особливо в нижній частині злитків низько вуглецевих сталей – аж до порушення їх марочного складу). У зв'язку із цим нами ставилося завдання розроблення нових флюсів на основі широко застосовуваних у металургії шлакових компонентів: CaF_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 і SiO_2 . Для зниження ж їх водневої проникності та зменшення флокеночутливості переплавляємих конструкційних сталей досліджувалася ефективність введення в них оптимальних добавок фторидів, хлоридів й оксидів деяких (порівняно розповсюджених) гідридуотворюючих елементів (Ca , Li і Ce). Методика проведення дослідних плавлень залишалася колишньою [65, 66]. Результати розглянутої серії досліджень з урахуванням в'язкості [78–86] і складу досліджених при цьому флюсів зведено в табл. 2.2.

Табл. 2.2 містить відомості з визначення величин Q_{H}° для переплаву сталі 08X18H10T із застосуванням флюсів системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. Як добавки до цих флюсів на основі цієї системи застосовані CaCl_2 (15 мас.%) і LiF (від 5 до 15 мас.%). Еталонним флюсом у розглянутій групі дослідів обрано флюс з рівним вмістом (по 33,3 мас.%) всіх трьох компонентів системи (див. варіант 1 табл. 2.2). Для нього величина $Q_{\text{H}}^{\circ} = 1,05$. Найкращим флюсом з дослідженого набору виявляється флюс варіанта 7, що забезпечує в плавках ЕШП істотну дегазацію переплавляемого металу ($Q_{\text{H}}^{\circ} = 0,93$). На основі розглянутих даних рекомендовано для практичного використання флюси системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{LiF}$ зі вмістом CaCl_2 в 15 мас. %, з вмістом LiF в 10 мас. % і з

основністю в межах 0,3 – 0,4. Максимальних значень величина Q_H^0 досягає в інтервалі В від 0,6 до 0,8. З точки зору технологічних якостей флюс 50CaO – 35SiO₂ – 10CaCl₂ – 5LiF з проникністю водню $Q_H^0 = 1,01$ має найбільші перспективи. Запропоновані для промислового освоєння флюси мають сприятливий комплекс основних технологічних і специфічних для процесів ЕШП властивостей.

Таблиця 2.2 – Результати плавок з визначення приведенного показника наводеності металу (Q_H^0) під час переплаву сталі марки 08X18H10T під дослідними флюсами на основі системи CaF₂– CaO – SiO₂

Варі- анти плавки	Хімічні склади флюсів, мас.%					В'язкість флюсів за 1700 °С $\eta \cdot 10^2$, Па·с	Основність флюсів, В	Наведений показник наводенено- сті металу Q_H^0
	CaF ₂	CaO	SiO ₂	CaCl ₂	LiF			
1	33	33	33	–	–	1,5	1,0	1,05
2	40	20	15	10	15	0,6	1,14	1,20
3	15	35	25	15	10	–	1,4	1,24
4	35	25	25	–	15	0,6	1,0	1,18
5	40	25	25	–	10	0,5	1,0	1,13
6	45	25	25	–	5	0,7	1,2	1,14
7	40	10	25	15	10	0,8	0,4	0,93
8	–	50	35	10	5	0,75	–	1,01

Результати аналогічних досліджень із використанням флюсів на основі системи CaO – Al₂O₃ – SiO₂ з добавками LiF в 5,0, 10,0 і 15,0 мас. %. За показником Q_H^0 оптимальна концентрація літію фториду в цих флюсах дорівнює 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 на проблеми водню в ЕШП) вони не представляють.

Результати досліджень (табл. 2.3) із використанням флюсів на основі системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ стандартного АНФ-29 і дослідного БР-2 показали, що проникність водню для останнього значно нижче. Крім вказаного БР-2 має сприятливий набір технологічних властивостей.

Таблиця 2.3 – Результати плавок з визначення приведенного показника наводненості металу (Q_H°) під час переплаву сталі марки 08X18H10T під дослідними флюсами на основі системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Марки флюсів	Вміст основних компонентів, мас %					Наведений показник наводненості металу Q_H°
	CaF_2	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	
АНФ-29	42,8	27,3	0,8	16,8	6,5	1,37
БР-2	33,3	33,3	–	33,3	–	1.02

Результати вимірювання величини Q_H° для трьох флюсів, що не ввійшли в жодну з розглянутих вище систем. Два з них забезпечують істотну дегазацію переплавленого металу ($Q_H^\circ = 0,94$). Характерною рисою флюсів варіантів: 50 $\text{CaF}_2 - 50 \text{CeF}_3$ та 30 $\text{CaF}_2 - 20 \text{CaCl}_2 - 40 \text{CeF}_3 - 10 \text{LiCl}$ є те, що в їхніх сполуках повністю відсутні оксидні складові. Для переплаву сталі марки 08X18H10T під дослідними флюсами всіх обраних систем побудовані залежності відповідних їм величин Q_H° (рис. 2.7.а) і η (рис. 2.7.б) від основності флюсу, що виражається співвідношенням V_1 . Спільний аналіз залежностей рис. 2.7.а і рис. 2.7.б показує, що воднева проникність дослідних флюсів (як і стандартних – див. рис. 2.4) не пов'язана з їхньою в'язкістю. Останню обставину можливо розглядати як додаткове підтвердження висновків повідомлення про механізм міжфазного розподілу водню в процесах ЕШП.

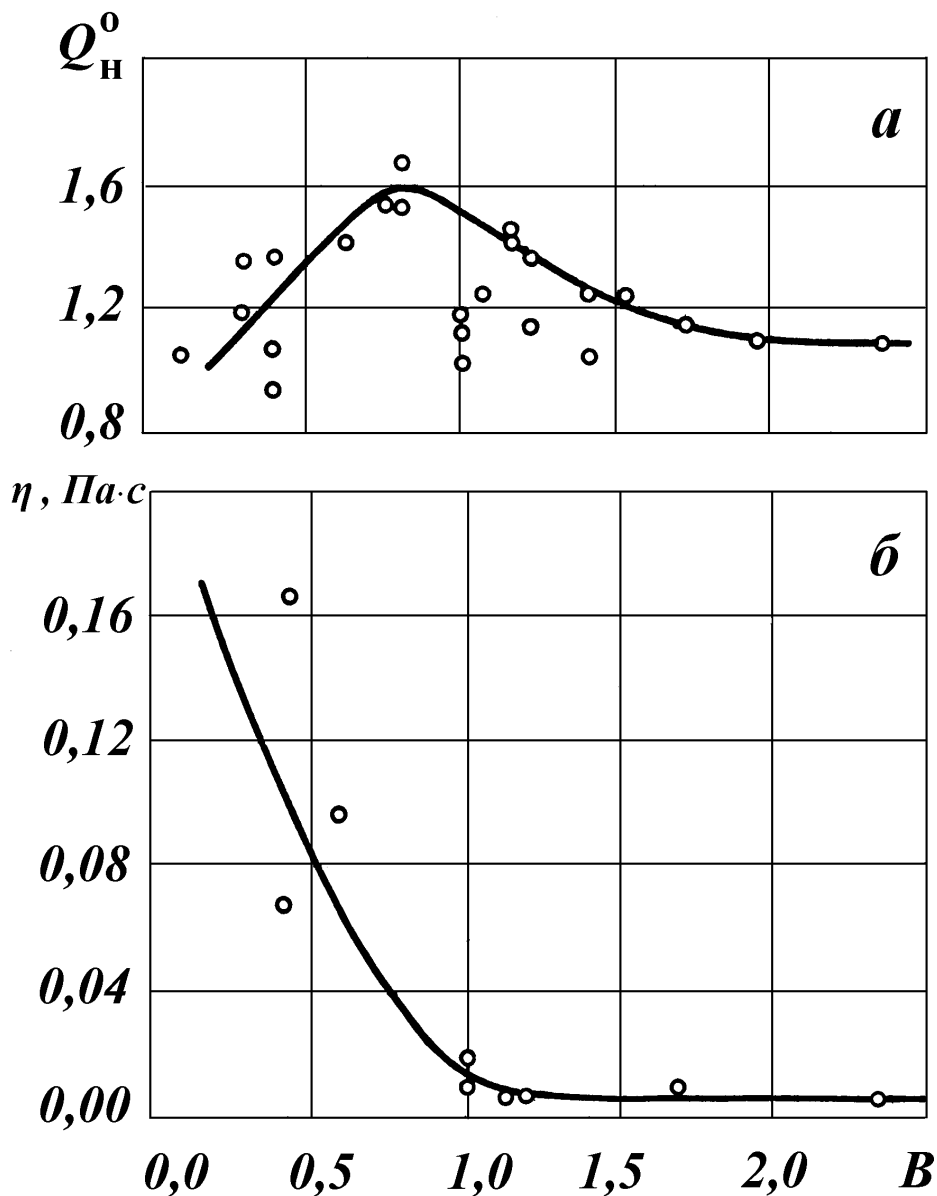


Рис. 2.7 – Залежність приведенного показника наводненості (Q_H^0) для сталі марки 08X18N10T (а) і в'язкості (η) дослідних флюсів (б) від їх основності (В)

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

1. Розроблено методику експериментального вивчення й кількісної оцінки водневозахисних властивостей флюсових розплавів у відкритих процесах ЕШП за допомогою безрозмірного параметра Q_H (показника наводнення переплавляемого металу). Показано, що величина Q_H , в основному, (для

заданих умов переплаву) залежить від конкретного сполучення обраної складу флюсу й марки переплавляємої сталі. Установлено, що величина Q_H пропорційна значенню $\sqrt{P_{H_2O}}$, у якому P_{H_2O} – вологість цехової атмосфери. З урахуванням зазначеної залежності уведений параметр Q_H° (наведений показник наводеності переплавляемого металу), що відповідає умовам проведення плавок за стандартних умов (за температури атмосферного повітря 25 °С і його відносної вологості 50 %).

2. Після переплавлення сталі марки 08X18H10T визначено величини Q_H° для 8 найпоширеніших флюсів на основі системи $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Виявлено, що з дослідженого ряду флюсів кращі водневозахисні властивості (мінімальне значення Q_H°) має флюс АНФ-14, а гірші – флюс АНФ-7. Виявлено, що в загальні для даної марки сталі величина Q_H° залежно від основності флюсів змінюється за екстремальним законом (з максимумом Q_H° за значень основності в межах (1,5–1,7)).

3. Стосовно переплаву сталі 08X18H10T експериментально досліджено водневозахисні властивості деяких дослідних флюсів, які було обрано головним чином на основі систем $CaO - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - SiO_2$, $CaO - Al_2O_3 - Al_2O_3$ з різними добавками РЗЕ.

4. Знайдено оригінальні флюсові склади, що забезпечують зниження значення Q_H° порівняно із кращими стандартними флюсами, які і рекомендуються для промислового освоєння.

5. 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.

3 РОЗРОБКА МЕТОДІВ ПІДВИЩЕННЯ ВОЛОГОСТІЙКОСТІ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ ФЛЮСІВ

3.1 ПРИНЦИПОВІ МОЖЛИВОСТІ МЕТОДУ

Особливості гідратації й дегідратації ряду модельних сплавів системи $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ досліджені в роботах [88–95]. Показано, що вологопоглинальна здатність флюсів обумовлена тільки гідратацією кристалічних оксидних фаз, що містяться в них. Особливо велике поглинання води з повітря для флюсів, що містять кальцію оксид. Виявлено також за допомогою методів ДТА й ДТГА, що вода поглинена флюсами зв'язана в різних формах. Найбільш інтенсивному видаленню води із флюсів відповідають різні форми її поглинання в процесі гідратації й температурні інтервали. Природа різних форм води, що зв'язується флюсами, спеціально не уточнювались й не досліджувались. Вони стверджують, що мінімальні температури прожарювання флюсів залежно від їхнього складу лежать у межах 973...1273 °С.

Вивчення стану води у флюсах дає змогу відкоригувати їхні склади, структуру й щільність гранул, температури прожарювання перед уживанням.

Як об'єкти дослідження були використані флюси марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-7, АНФ-25, АНФ-29, «Бисра» і АН-291 виробництва Нікопольського заводу феросплавів. Це флюси сухої грануляції, отримані дробленням струменя фторидно-оксидного розплаву стисненим повітрям.

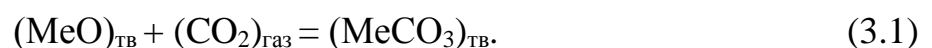
Відомі флюси, які одержувані сплавом шихтових компонентів в електричних печах з наступною грануляцією розплаву інертними або активними газами, при зберіганні поглинають вологу повітря, у результаті чого вміст у них води може досягати 0,2...0,5 мас. % [96]. При затвердінні флюсу в процесі відбувається утворення різних кристалічних оксидних фаз, по більшій частині 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 у

разі відкритого зберігання на повітрі. Із цією метою нами розроблені принципові основи двох можливих варіантів рішення поставленого завдання.

Один із запропонованих нами методів підвищення вологостійкості флюсів пов'язаний з додатковою карбонізацією флюсових гранул [42, 97, 98]. 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 вуглекислим газом за температур 573...1373 К і парціальним тиском вуглецю (IV) оксиду в газовій фазі 0,005066...1,01325 МПа.

Принциповий аналіз запропонованого способу показує, що він дає змогу вести оброблення флюсів вуглекислим газом одночасно з їхньою грануляцією й наступним охолодженням. Можливо так само оброблення флюсів вуглекислим газом у суміші з інертними газами за різних тисків. Робоча атмосфера під час проведення процесу може бути проточною, непротічною або циркуляційною. Зниження вологопоглинальної здатності флюсів, отриманих зазначеним шляхом, пов'язане з поверхневою карбонізацією кристалічних фаз оксидів флюсів за схемою:

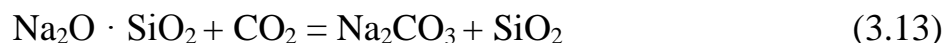
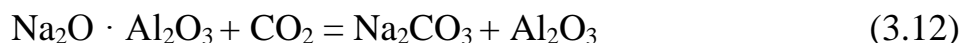
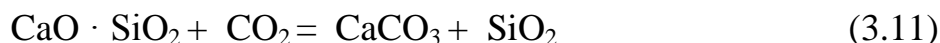
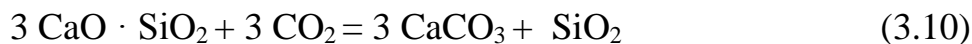
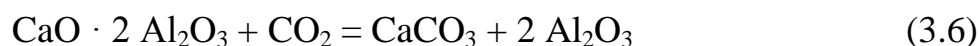
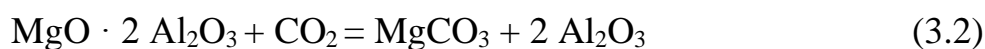


Карбонатні плівки при цьому не утворюють кристалогідратів (не гідратуються на повітрі) і запобігають взаємодії включених до складу оксидів з вологою повітря.

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 одержуються як в процесі дроблення твердих розплавів або спіків, так і шляхом грануляції розплавів. Результати випробувань цього методу, наведені нижче, дозволяють укласти, що запропонований спосіб має достатню ефективність і може бути здійснений на практиці порівняно простими технічними засобами.

3.2 ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕАКЦІЙ КАРБОНІЗАЦІЇ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ

Для вибору оптимальних умов підвищення вологостійкості фторидно-оксидних флюсів виявилось необхідним проведення термодинамічного аналізу реакцій карбонізації деяких алюмінатів і силікатів, що входять до складу ряду промислових флюсів композицій. Для такого роду аналізу необхідно було мати у своєму розпорядженні значення стандартних змін Гібса ΔG_T^0 в обраному інтервалі температур (573...1273 К) для таких взаємодій:



Значення ΔG_T^0 обчислювалися за допомогою рівнянь типу

$$\Delta G_T^0 = A + BT, \quad (3.16)$$

де А і В – коефіцієнти, які визначені із залученням різних літературних даних [80–84].

Обчислені значення коефіцієнтів А и В для процесу карбонізації за реакціями (3.2) – (3.15) представлено в табл. 3.1, а значення стандартних змін Гібса ΔG_T^0 в табл. 3.2.

Таблиця 3.1 – Значення коефіцієнтів А и В рівняння (3.16) для реакцій (3.2) ÷ (3.15)

Номер реакції	Значення коефіцієнтів	
	А, кДж / кмоль	В, кДж / кмоль · град
(3.2)	– 1033989,50	– 14,81
(3.3)	– 116207,52	311,29
(3.4)	429848,59	679,96
(3.5)	237564,71	– 1110,39
(3.6)	– 1779924,60	377,83
(3.7)	– 520118,00	533,16
(3.8)	– 1896077,60	1790,78
(3.9)	– 263174,64	– 42,06
(3.10)	– 242487,50	210,66
(3.11)	– 73081,11	596,60
(3.12)	– 101649,72	74,82
(3.13)	– 74009,62	163,30
(3.14)	– 107018,43	302,85
(3.15)	782498,30	24,12

З урахуванням даних табл. 3.2 і нижченаведеного рівняння були знайдені значення K_p для різних температур

$$\lg K_p = \Delta G_T^0 / 2,3RT. \quad (3.17)$$

Отримані дані констант рівноваги (див. табл. 3.3) дозволили зі співвідношення визначити значення P_{CO_2} для розглянутого інтервалу температур (573...1273 К):

Таблиця 3.2 – Значення ΔG_T^0 для реакцій (3.2) – (3.15) при різних температурах

Номер реакції	Значення $-\Delta G_T^0$ (кДж/кмоль) для різних температур, К							
	573	673	773	873	973	1073	1173	1273
(3.2)	1042473	1042954	1045434	1046915	1048396	1049876	1051360	1052837
(3.3)	- 62161	- 93290	- 124419	- 155548	- 186677	- 217806	- 248935	- 280064
(3.4)	- 819465	- 887461	- 955456	- 1023452	- 1091448	-1159444	- 1229440	- 1295435
(3.5)	398689	509728	620767	731807	842846	953885	1064924	1175963
(3.6)	1563427	1525644	1487610	1450077	1410077	1374511	1336728	1298945
(3.7)	214619	161303	107987	54671	1355	- 51961	- 105276	- 158592
(3.8)	869962	690885	511807	332729	153652	- 25426	- 204504	- 383582
(3.9)	287277	291484	295691	299897	304103	308310	312516	316722
(3.10)	121777	100710	79644	58578	35511	16445	- 4622	- 25688
(3.11)	- 268769	-328428	- 388088	- 447748	- 507407	- 567067	- 626727	- 686386
(3.12)	58777	51295	48313	36333	28849	21367	13884	6402
(3.13)	- 19652	- 35892	- 52222	- 68552	- 84883	- 101213	- 117543	-133873
(3.14)	- 66512	- 96797	- 127081	- 157366	- 187651	- 217935	- 248220	- 278504
(3.15)	- 796316	- 798728	- 801109	- 803551	- 805962	- 808962	- 808374	-813197

Таблиця 3.3 – Значення констант рівноваги (K_p) для реакцій (3.2) – (3.15) при різних температурах

Номер реакції	Значення – K_p для різних температур, К							
	573	673	773	873	973	1073	1173	1273
(3.2)	$2 \cdot 10^{96}$	$9 \cdot 10^{81}$	$4 \cdot 10^{71}$	$3 \cdot 10^{63}$	$2 \cdot 10^{57}$	$1 \cdot 10^{52}$	$6 \cdot 10^{47}$	$1 \cdot 10^{44}$
(3.3)	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$
(3.4)	$2 \cdot 10^{-71}$	$1 \cdot 10^{-65}$	$4 \cdot 10^{-61}$	$6 \cdot 10^{-58}$	$3 \cdot 10^{-55}$	$4 \cdot 10^{-52}$	$2 \cdot 10^{-50}$	$7 \cdot 10^{-49}$
(3.5)	$2 \cdot 10^{39}$	$4 \cdot 10^{42}$	$9 \cdot 10^{44}$	$6 \cdot 10^{46}$	$2 \cdot 10^{48}$	$3 \cdot 10^{49}$	$3 \cdot 10^{50}$	$2 \cdot 10^{51}$
(3.6)	$3 \cdot 10^{143}$	$2 \cdot 10^{119}$	$3 \cdot 10^{101}$	$5 \cdot 10^{87}$	$6 \cdot 10^{76}$	$6 \cdot 10^{67}$	$3 \cdot 10^{60}$	$3 \cdot 10^{54}$
(3.7)	$3 \cdot 10^{22}$	$3 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^4$	3	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
(3.8)	$2 \cdot 10^{91}$	$4 \cdot 10^{65}$	$4 \cdot 10^{46}$	$8 \cdot 10^{31}$	$2 \cdot 10^{20}$	$6 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{-4}$
(3.9)	$2 \cdot 10^{29}$	$4 \cdot 10^{25}$	$9 \cdot 10^{22}$	$9 \cdot 10^{20}$	$2 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$
(3.10)	$1 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{10}$	$6 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^2$	86
(3.11)	$3 \cdot 10^{-24}$	$3 \cdot 10^{-25}$	$6 \cdot 10^{-26}$	$2 \cdot 10^{-26}$	$6 \cdot 10^{-27}$	$3 \cdot 10^{-27}$	$1 \cdot 10^{-27}$	$7 \cdot 10^{-28}$
(3.12)	$2 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	41	18
(3.13)	$2 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
(3.14)	$9 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-11}$
(3.15)	$3 \cdot 10^{-72}$	$1 \cdot 10^{-61}$	$6 \cdot 10^{-53}$	$8 \cdot 10^{-48}$	$5 \cdot 10^{-43}$	$5 \cdot 10^{-39}$	$8 \cdot 10^{-36}$	$4 \cdot 10^{-33}$

$$K_P = 1/ P^n_{CO_2}, \quad (3.18)$$

де n – показник ступеня.

Розраховані значення рівноважних P_{CO_2} наведено в табл. 3.4. На рис. 3.1 показана залежність $\lg P_{CO_2}$ від температури перебігу процесу.

Таблиця 3.4 – Рівноважні значення P_{CO_2} за різних температур для реакцій карбонізації (3.2) ÷ (3.15)

Номер реакції	Значення P_{CO_2} (МПа) за різних температур, К							
	573	673	773	873	973	1073	1173	1273
(3.2)	$6 \cdot 10^{-97}$	$1 \cdot 10^{-82}$	$3 \cdot 10^{-72}$	$3 \cdot 10^{-64}$	$6 \cdot 10^{-58}$	$9 \cdot 10^{-53}$	$2 \cdot 10^{-48}$	$1 \cdot 10^{-44}$
(3.3)	69	421	1313	4546	10345	20214	35210	56195
(3.4)	$5,0 \cdot 10^{-17}$	$1,7 \cdot 10^{-17}$	$1,4 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$4,5 \cdot 10^{-13}$	$1,3 \cdot 10^{-13}$	$4,7 \cdot 10^{-12}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$
(3.5)	$8,0 \cdot 10^{-14}$	$7,0 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$8,5 \cdot 10^{-17}$	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$8,4 \cdot 10^{-16}$
(3.6)	$3 \cdot 10^{-144}$	$4 \cdot 10^{-120}$	$3 \cdot 10^{-102}$	$2 \cdot 10^{-88}$	$2 \cdot 10^{-77}$	$2 \cdot 10^{-68}$	$3 \cdot 10^{-61}$	$5 \cdot 10^{-55}$
(3.7)	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,7	3,7	14,9
(3.8)	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,13	0,6	2,1
(3.9)	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
(3.10)	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-1}$	0,1	0,2
(3.11)	$3,0 \cdot 10^{23}$	$3,0 \cdot 10^{24}$	$1,7 \cdot 10^{25}$	$6,2 \cdot 10^{25}$	$2,0 \cdot 10^{26}$	$4,0 \cdot 10^{26}$	$8,0 \cdot 10^{26}$	$1,5 \cdot 10^{27}$
(3.12)	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
(3.13)	6	62	342	1279	3645	8541	17286	31461
(3.14)	$1,2 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^9$	$4,1 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{10}$
(3.15)	$4,0 \cdot 10^{71}$	$1,0 \cdot 10^{61}$	$1,6 \cdot 10^{52}$	$1,2 \cdot 10^{47}$	$1,8 \cdot 10^{42}$	$2,2 \cdot 10^{38}$	$1,3 \cdot 10^{35}$	$2,3 \cdot 10^{32}$

Аналіз отриманих термодинамічних даних дозволив укласти, що проведення процесу карбонізації ($P_{CO_2} = 0,101325$ МПа) у дослідженому інтервалі температур можливо не для всіх розглянутих реакцій, а лише для (3.2), (3.5), (3.6) і (3.9). Реакції карбонізації за схемами (3.3), (3.4), (3.11), (3.13), (3.14), і (3.15) у зазначених умовах не перебігають.

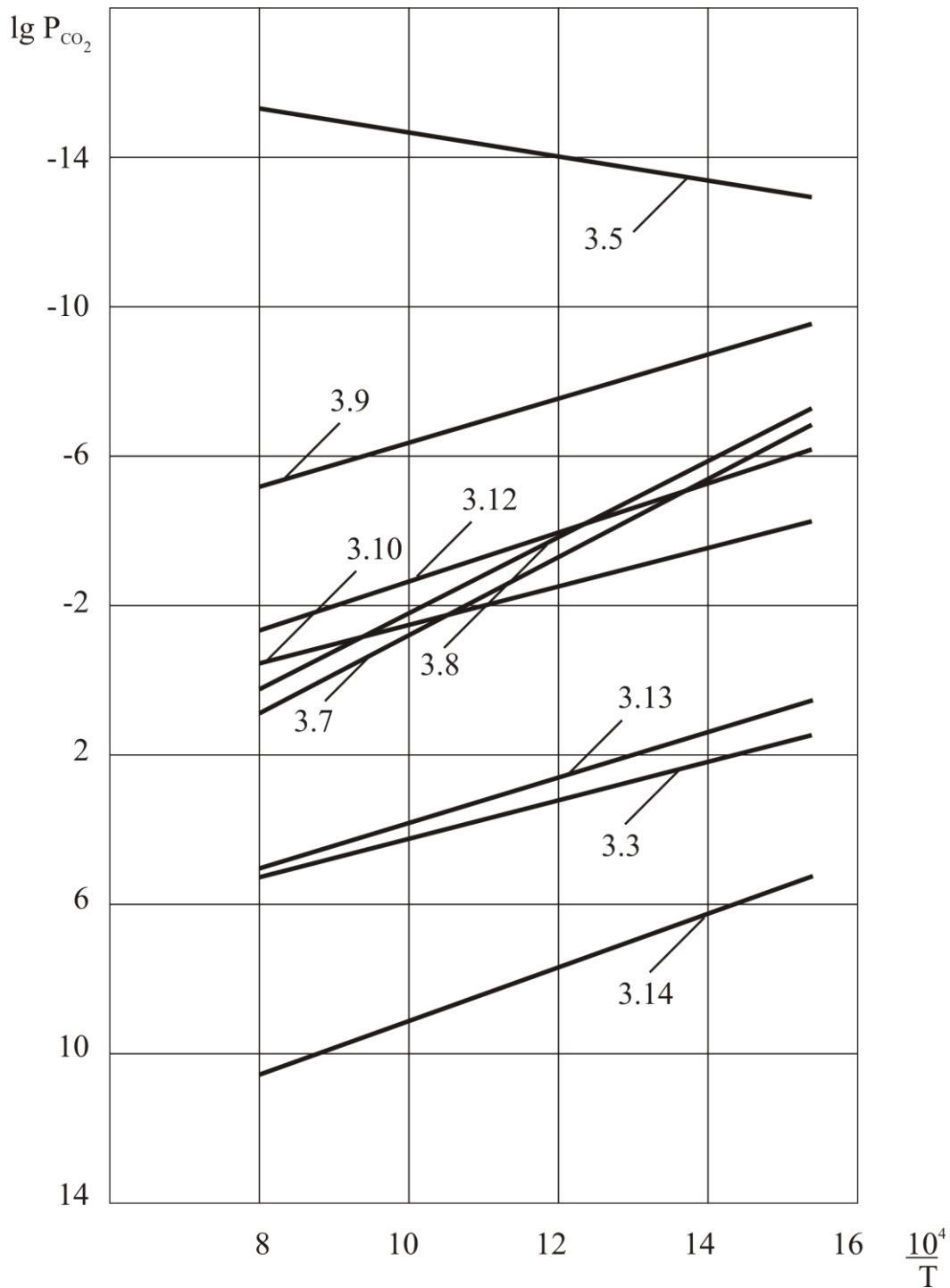


Рис. 3.1 – Залежність $\lg P_{\text{CO}_2}$ від температури проведення процесу карбонізації деяких алюмініатів і сілікатів

Реакція (3.7) за $P_{\text{CO}_2} = 0,101325 \text{ МПа}$ йде тільки в інтервалі температур 573...973 К, реакція (3.12) – в інтервалі 573...1273 К. Отримані результати дозволяють укласти, що деякі із зазначених реакцій доцільно проводити за підвищених тисків, перебіг інших можливо навіть за $P_{\text{CO}_2} = 0,101325 \text{ МПа}$. Очевидно, що й карбонізацію флюсів з метою зниження їх волого поглинальної

здатності можливо проводити як за підвищених тисків, так і за тиску діоксиду вуглецю менше 0,101325 МПа. У цілому ж оптимальні умови проведення карбонізації багатокomпонентних виробничих флюсів необхідно коректувати з урахуванням різноманіття їх фактичного фазового складу.

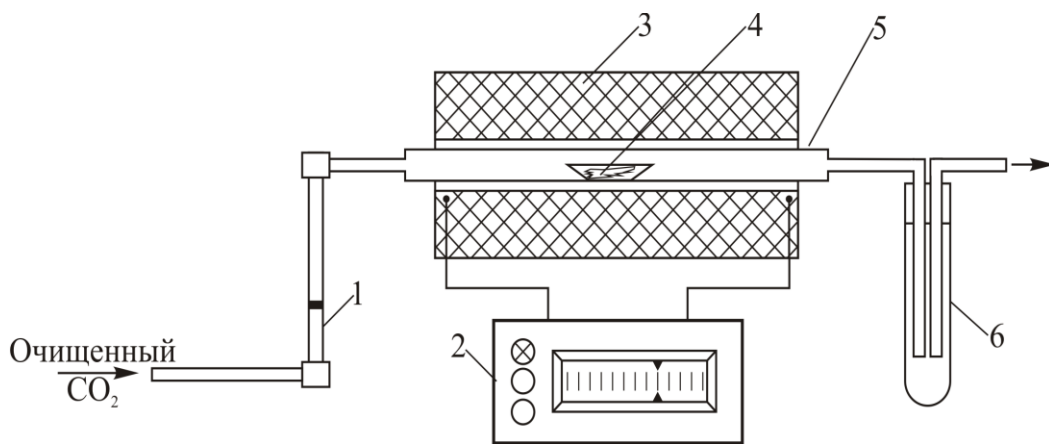
Ці завдання, як, виявилось, можливо, вирішити тільки за допомогою додаткових лабораторних досліджень, використовуючи для цих цілей різні марки флюсів промислового виробництва.

3.3 ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ УСТАНОВОК ДЛЯ ОБРОБКИ ФЛЮСІВ ДІОКСИДОМ ВУГЛЕЦЮ

Для вивчення процесів карбонізації нами були розроблені лабораторні установки, які дозволяли проводити оброблення флюсів діоксидом вуглецю як за $P_{CO_2} = 0,101325$ МПа, так і за підвищених тисків [96].

Схема установки для одержання флюсів, карбонізованих за $P_{CO_2} = 0,101325$ МПа, наведена на рис. 3.2. Використовуваний у процесі карбонізації вуглекислий газ попередньо осушувався, проходячи через посудини із силікагелем. Власне процес карбонізації проводився у кварцовій трубці діаметром 0,03 м. Щодо ізометричної зони печі трубка встановлювалася таким чином, щоб можливо було виводити з робочої зони для охолодження човник без розгерметизації установки. Порядок операцій був таким. У ретельно промиту вуглекислим газом реакційну трубку, нагріту до заданої температури, через 180 с вводився човник зі зразком флюсу. Витрата газу при цьому становила 2 л/хв ($333,6 \cdot 10^{-8}$ м³/с). По закінченні витримки зразок виводився з гарячої зони печі, охолоджувався до кімнатної температури й витягався з установки. Негайно ж (для фіксування вихідної ваги зразка) проводилося його зважування з точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г.

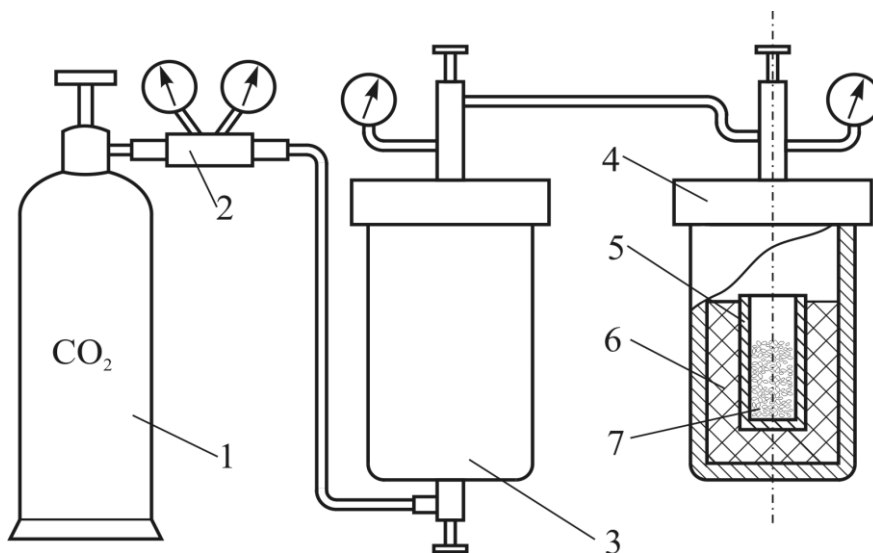
Надалі за прийнятою програмою здійснювався систематичний контроль ваги зразка в процесі його гідратації на відкритому повітрі.



1 – ротаметр; 2 – регулятор температури; 3 – піч; 4 – корундовий човник із флюсом; 5 – кварцова реакційна трубка; 6 – розчин лугу для поглинання HF.

Рис. 3.2 – Схема установки для проведення карбонізації при $P_{CO_2} = 0,101325$ МПа

Крім того, у роботі була почата й спроба вивчити процес карбонізації флюсів за підвищених тисків діоксиду вуглецю, оскільки підвищення тиску в системі повинне сприяти карбонізації більшого числа складних оксидних фаз.



1 – балон з вуглекислою; 2 – редуктор; 3 – сталевий автоклав із силікагелем; 4 – сталевий робочий автоклав; 5 – корундовий тигель; 6 – засипання з оксиду алюмінію; 7 – флюс.

Рис. 3.3 – Схема установки для проведення карбонізації за підвищених тисків P_{CO_2}

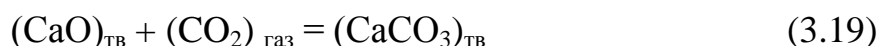
У цьому варіанті методики наважка флюсу масою 20 г спочатку дегазувалася протягом 180 с у потоці осушеного вуглекислого газу за $P_{CO_2} = 0,101325$ МПа й 1123 К. Потім човник з наважкою прямо з печі скидався в автоклав (рис. 3.3).

Витримка флюсу в автоклаві тривала 360 с. За цей час зазвичай температура флюсу знижувалася від 1123 К до кімнатної температури. Після повного охолодження флюс витягався з автоклава й залишався на повітрі для звичайної гідратації. Контроль за гідратуємістю отриманих у такий спосіб проб здійснювався за допомогою газового аналізу.

3.4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВОЛОГОПОГЛИНАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ КАРБОНІЗОВАНИХ ФЛЮСІВ

Раніше було показано [88–95], що поглинання води з повітря особливо велике для флюсів, що містять у значних кількостях кальцію оксид. Тому перш ніж приступитися до вивчення впливу процесу карбонізації флюсів на їх вологопоглинальну здатність, нами була проведена серія дослідів по зниженню 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 мм і 0,8...1,5 мм) витримувались на повітрі за кімнатної температури й відносній вологості 60...70 % протягом десяти діб, після чого аналізувалися на вміст в них водневмістних газів за допомогою аналітичної установки. Вихідний вміст водневмістних газів в обох фракціях було приблизно однаковим. Потім частина проби кальцію оксиду (фракції 0,4...0,8 мм і 0,8...1,5 мм) дегазувалася в потоці осушеного аргону марки «А» протягом 180 с за температури 873 К, після чого прохолоджувалася в тій же атмосфері до кімнатної температури. Друга частина проб кальцію оксиду (фракція 0,4...0,8 мм і 0,8...1,5 мм) дегазувалася, а потім карбонізувались у потоці осушеного вуглецю (IV) оксиду в тому же температурному режимі з тією же витримкою й наступним охолодженням. Потім отримані проби витримувались на повітрі (за кімнатної температури та вологості 60...70 %) протягом десяти діб. Після

закінчення зазначеного строку витримки вміст водневмістних газів у пробах, оброблених як в осушеному аргоні, так і в CO₂, досягало постійних значень. Виявилося, що гідратованність оксиду кальцію, дегазованого в аргоні, у разі витримання у вологому повітрі досягає вихідного рівня (див. табл. 3.5). В оброблених вуглекислим газом пробах кальцію оксиду цей показник значно знижений (див. табл. 3.5), що дало змогу зробити висновок про те, що оброблення кальцію оксиду вуглекислим газом підвищує його вологостійкість. Очевидно, відзначене є наслідком протікання взаємодії



Внаслідок утворення зовнішньої карбонатної плівки, інертної до вологи повітря, знижується вологопоглинальна здатність препарату. Треба, так само відзначити, що більше дисперсна фракція кальцію оксиду більшою мірою піддалася карбонізації, і вологопоглинальна здатність її зменшилася більшою мірою.

Таблиця 3.5 – Межі гідратації (Q_{гідр}) і зниження вологопоглинальної здатності (f) залежно від виду обробки й фракційного складу оксиду кальцію

Розмір фракції, мм	Газова фаза	Q _{гідр} , см ³ /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 ₂	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 алюмінат кальцію сполуки 3CaO·Al₂O₃. Для одержання зазначеної сполуки була обрана суміш із трьох еквівалентів кальцію карбонату й одного еквівалента діалюмінія триоксиду. Отриману суміш за температури 1653 К у потоці осушеного аргону обпалювали в печі Таммана. Випал здійснювався в чотири прийоми із

тривалістю витримки за кожного випалу по 1800 с і з ретельними проміжними перетиранням спіку. Остаточне охолодження спіку вели повільно до 1273 К при цьому спад температури становило 3,5 К/хв, потім піч виключали, і зразки піддавали подальшому охолодженню до повного остигання. Отриманий 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 діоксиді за температурі 873 К протягом 180 с і потім охолоджена в тій же атмосфері. Карбонізовану частину проби витримували потім протягом 10 діб на повітрі. Отримані по двох варіантах проби $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ були проаналізовані на вміст у них водневмістних газів. Результати наведені в табл. 3.6. На підставі отриманих результатів можна укласти, що таке оброблення даного алюмінату кальцію CO_2 сприяла значному зниженню його вологопоглинальної здатності, оскільки $Q_{\text{гдр}}$ карбонізованої проби нижче, ніж у тієї частини проби, що не піддалася додатковому обробленню. Додаткові відомості про особливості гідратації досліджених зразків $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ отримані в процесі вивчення термокінетичних кривих дегазації їх у потоці осушеного аргону.

Відмінною особливістю методики вивчення термокінетичних характеристик є спостереження за процесом під час безперервного нагрівання дослідного зразка від кімнатної температури до 1273...1373 К (1000...1100 °С) з постійною швидкістю 0,33 К/с (20 °С/хв).

Отримані термокінетичні криві відображають як процеси дегідратації флюсів (видалення адсорбційної вологи, вологи зв'язаної в кристалогідрати й гідрооксиди води), так і процеси дегазації флюсів (виділення із флюсів, розчинених у них в процесі виплавлення водневмістних газів). Водневмістні гази під час нагрівання досліджених флюсів виділялися нерівномірно, що відображає розходження форм існування зв'язаного водню. Згідно даних дійсної роботи з ІК-спектрам, основною водневмістною сполукою у флюсах є вода. Різним пікам термокінетичним кривим відповідають різні форми зв'язаної у флюсах молекулярної води. У загальному випадку число піків на кривих не

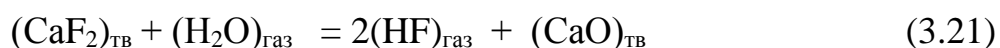
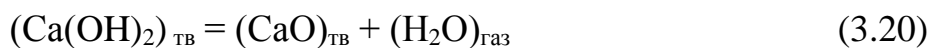
завжди дорівнює числу різних форм зв'язаної води, тому що кристалогідрати й деякі гідрооксиди за безперервного нагрівання розкладаються в кілька стадій.

Отримані криві дегазації для карбонізованого й некарбонізованого алюмінату кальцію наведені на рис. 3.4. Криві рис 3.4. свідчать, що оброблення діоксидом вуглецю приблизно рівною мірою знижує вміст всіх форм пов'язаної з дослідженим алюмінатом кальцію води.

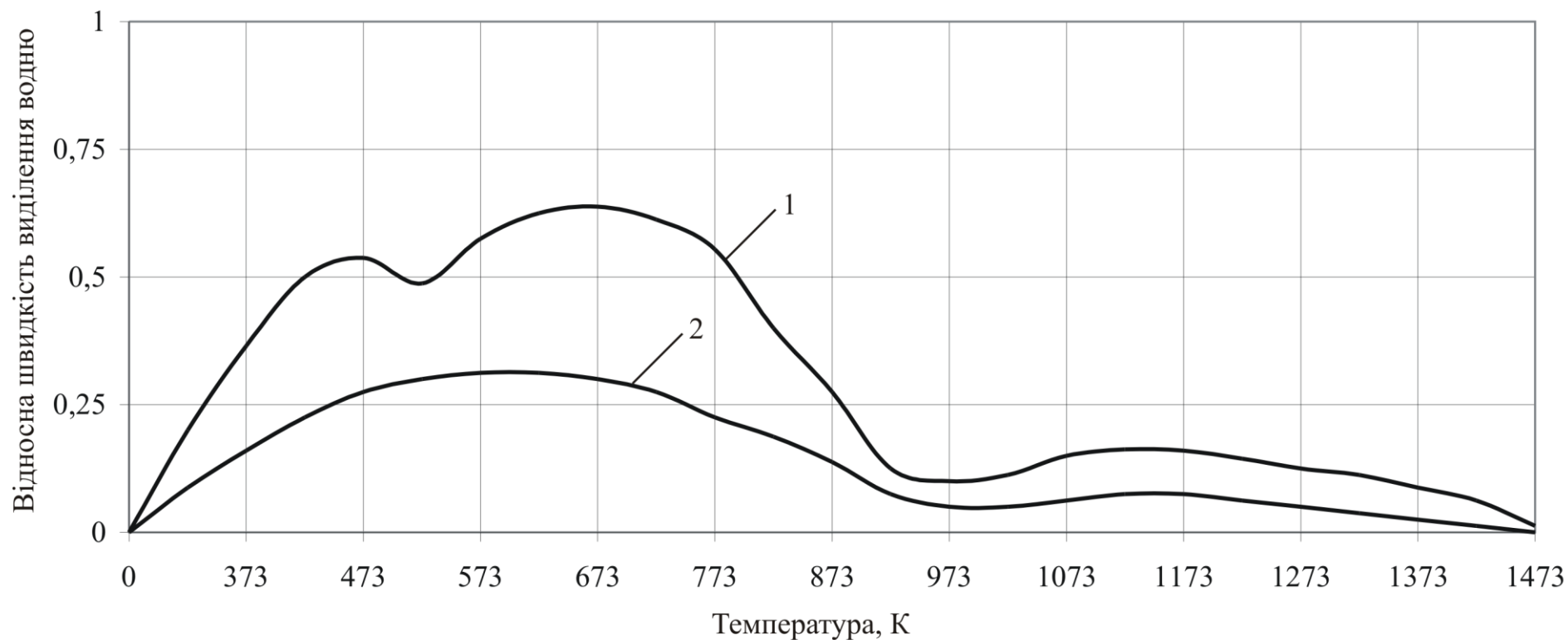
Таблиця 3.6 – Межі попередньої гідратації ($Q_{\text{гидр}}$) і зниження вологопоглинальної здатності (f) залежно від обробки

Розмір фракції, мм	Газова фаза	$Q_{\text{гидр}}$, см ³ /100 г			Середні	f, %
		Дані паралельних дослідів				
0,4...0,8	Ar	360,3	355,6	361,9	359,3	–
	CO ₂	76,9	78,5	80,0	78,5	78,2

Позитивні результати по зниженню вологопоглинальної здатності оксиду й алюмінату кальцію шляхом їхньої карбонізації дозволили припустити, що карбонізація оксидно-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 наведений у табл. 3.7. Даний флюс містить у своєму складі близько 20 % кальцію оксиду. Причому, видалення води із флюсу в процесі термічної дегазації відбувається відповідно за реакціями:



У разі безперервного видалення фтористого водню реакція (3.21) буде протікати вправо до завершення, і видалення води буде супроводжуватися зменшенням вмісту фториду кальцію й збільшенням вмісту оксиду кальцію у флюсі. Було встановлено, що попередня дегазація й наступна гідратація на повітрі приводять до збільшення вологопоглинальної здатності флюсу АНФ-7 на 20 %.



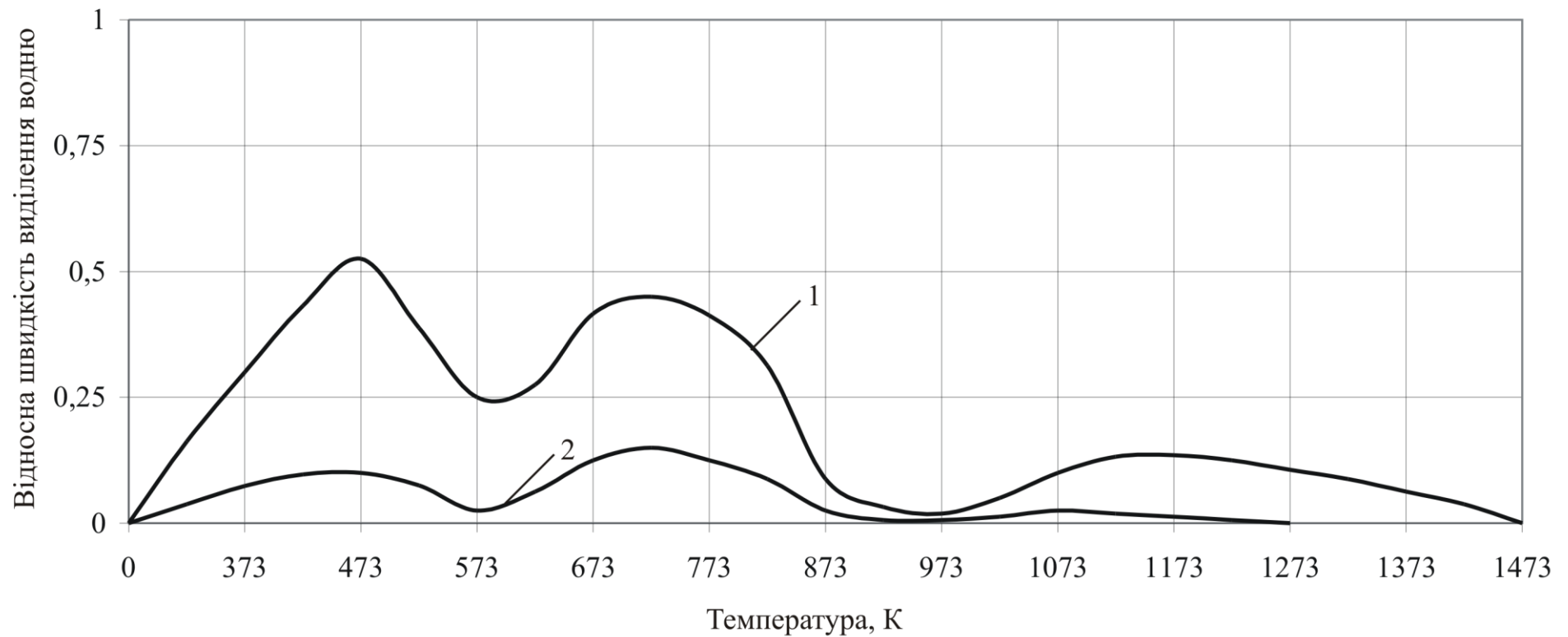
1 – вихідного, якого гідратація відбувається на повітрі; 2 – карбонізованного, якого гідратація відбувається на повітрі.
 Рис. 3.4 – Термокінетичні криві дегазації у току аргону алюмінату кальцію складу $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ при нагріві з постійною швидкістю 0,33 К/с (20 °С/хв.)

Таблиця 3.7 – Марки та вміст основних компонентів флюсів

Марки флюсів	Вміст основних компонентів, мас. %				
	CaF ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
АНФ-1	≥ 90,0	≤ 5,0	–	≤ 3,0	≤ 2,5
АНФ-6	Основа	≤ 8,0	–	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 – 0	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 ₂	10 LiF	25
БР-4	–	50	10 CaCl ₂	5 LiF	35

Тому виявити вплив високотемпературної обробки флюсу в діоксиді вуглецю на його вологопоглинальну здатність виявилася можливим тільки методом порівняння проб однакової дисперсності, оброблених в осушеному аргоні й осушеному діоксиді вуглецю. Дегазація в аргоні й карбонізація в діоксиді вуглецю проводилася за атмосферного тиску; в аргоні – за температури 1123 К (протягом 180 с із наступним охолодженням), у CO₂ – протягом 60 с за температури 1123 К і потім 120 с за температури 873 К з наступним охолодженням. Дегазація за температури 1123 К забезпечувала повне видалення водневмістних газів із флюсу, а витримка за 873 К у атмосфері діоксиду вуглецю – карбонізацію. Результати цих досліджень наведені в табл. 3.8.

На підставі даних наведених у табл. 3.8 і термокінетичних кривих, наведених на рис. 3.5, можна укласти, що високотемпературна обробка флюсу АНФ-7 в описаний спосіб сприяє зниженню вологопоглинальної здатності (f) його більш, ніж на 90 %. До подальшого зниження вологопоглинальної



1 – попередньо дегазованого у аргоні, а потім гідратація відбувається на повітрі; 2 – попередньо карбонізованого, а потім відбувається на повітрі.

Рис. 3.5 – Термокінетичні криві дегазації у току аргону флюсу АНФ-7 в процесі нагрівання з постійною швидкістю 0,33 К/с (20 °С/хв.)

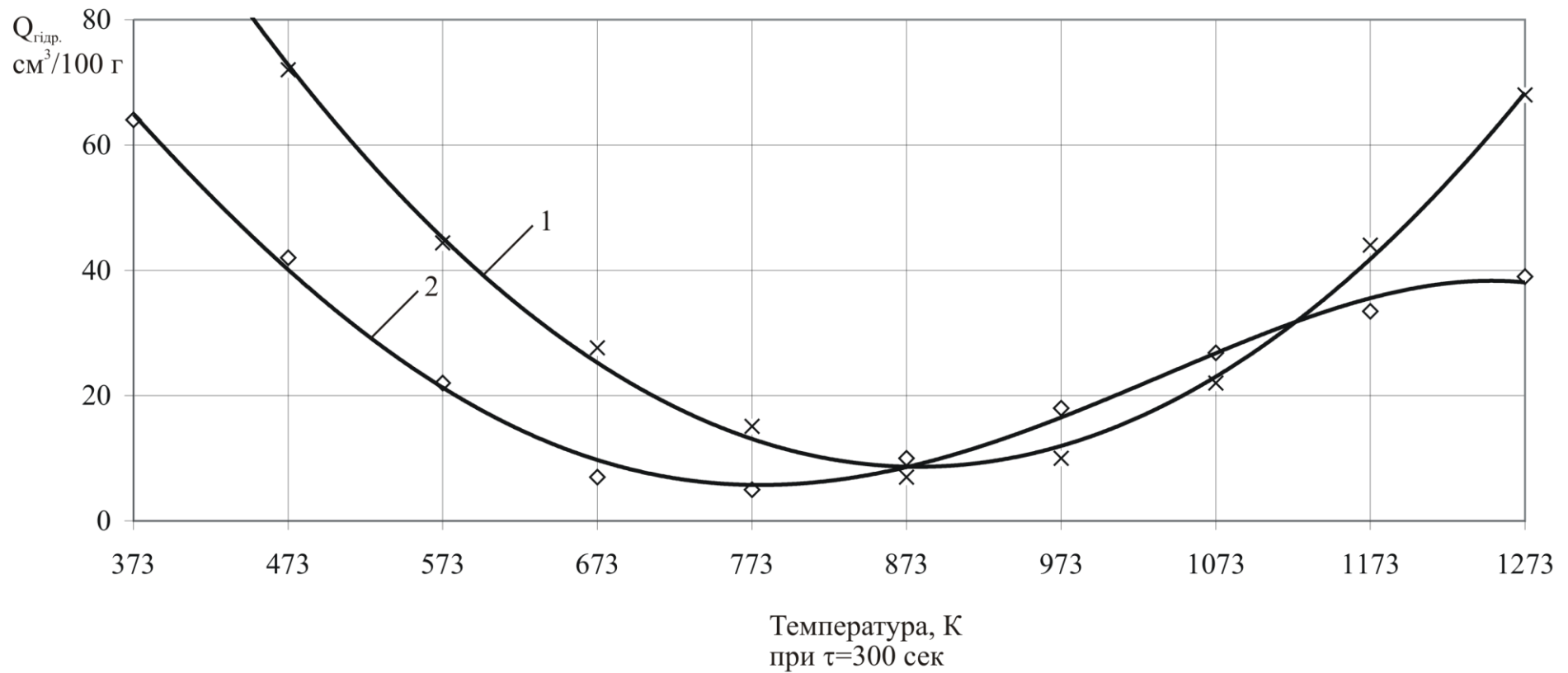
здатності в зазначеному флюсі (до 95 %) приводять багаторазове перетирання проби (в агатовій ступці) з наступною карбонізацією.

Таблиця 3.8 – Межі гідратації флюсу АНФ-7 ($Q_{\text{гдр}}$) і зниження вологопоглинальної здатності (f) залежно від виду його обробки

Газова фаза	$Q_{\text{гдр}}, \text{см}^3/100 \text{ г}$				$f, \%$
	Дані паралельних дослідів			Середні	
Ar	1442,8	1400,0	1384,0	1408,9	–
CO ₂	140,2	138,2	138,0	138,8	90,2

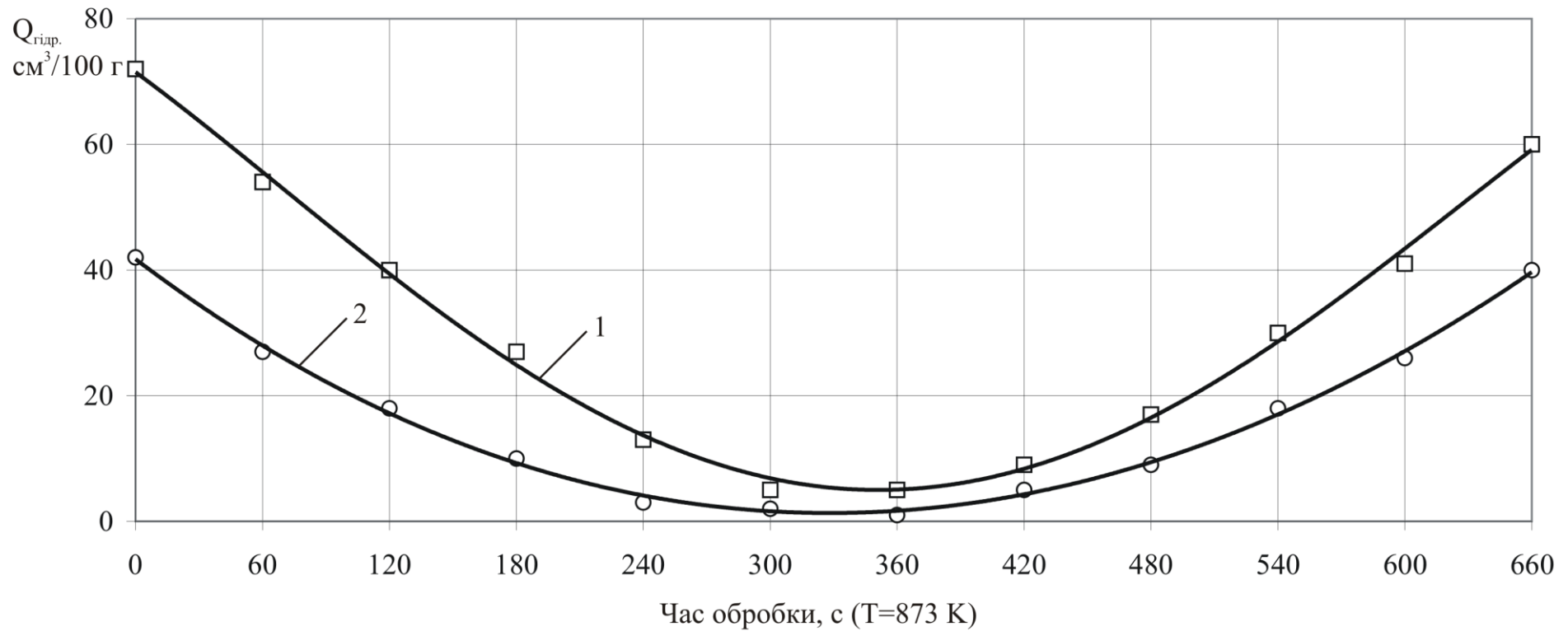
Було також досліджено вплив високотемпературного оброблення в діоксиді вуглецю на вологопоглинальну здатність флюсів АНФ-6 і АН-291. З метою визначення оптимальних умов проведення обробки карбонізацію вели за температур 473...1273 К й різних тимчасових витримках. На рис. 3.6 і 3.7 наведені залежності вологопоглинальної здатності флюсів АНФ-6 і АН-291 від температур і часу їхнього оброблення в осушеному CO₂. 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 витримки в струмі CO₂.

Отримані прожарюванням у діоксиді вуглецю за 873 К і за такої же температури прожарювання в аргоні проби флюсів витримувались на повітрі. Описані здатності гідратації флюсів АНФ-6 і АН-291 на повітрі ілюструються ходом кривих 1 (попередня дегазація й охолодження в осушеному діоксиді вуглецю) і 2 (попередня дегазація й охолодження в осушеному діоксиді вуглецю) рис. 3.8 відповідно. З наведених на даному рисунку кривих слідує, що обробка флюсів зазначеним способом значно знижує їх вологопоглинальну здатність (для досліджених флюсів 1,5...2,0 рази). Карбонізація за підвищеного тиску вуглекислого газу істотно змінює межі попередньої гідратації флюсів.



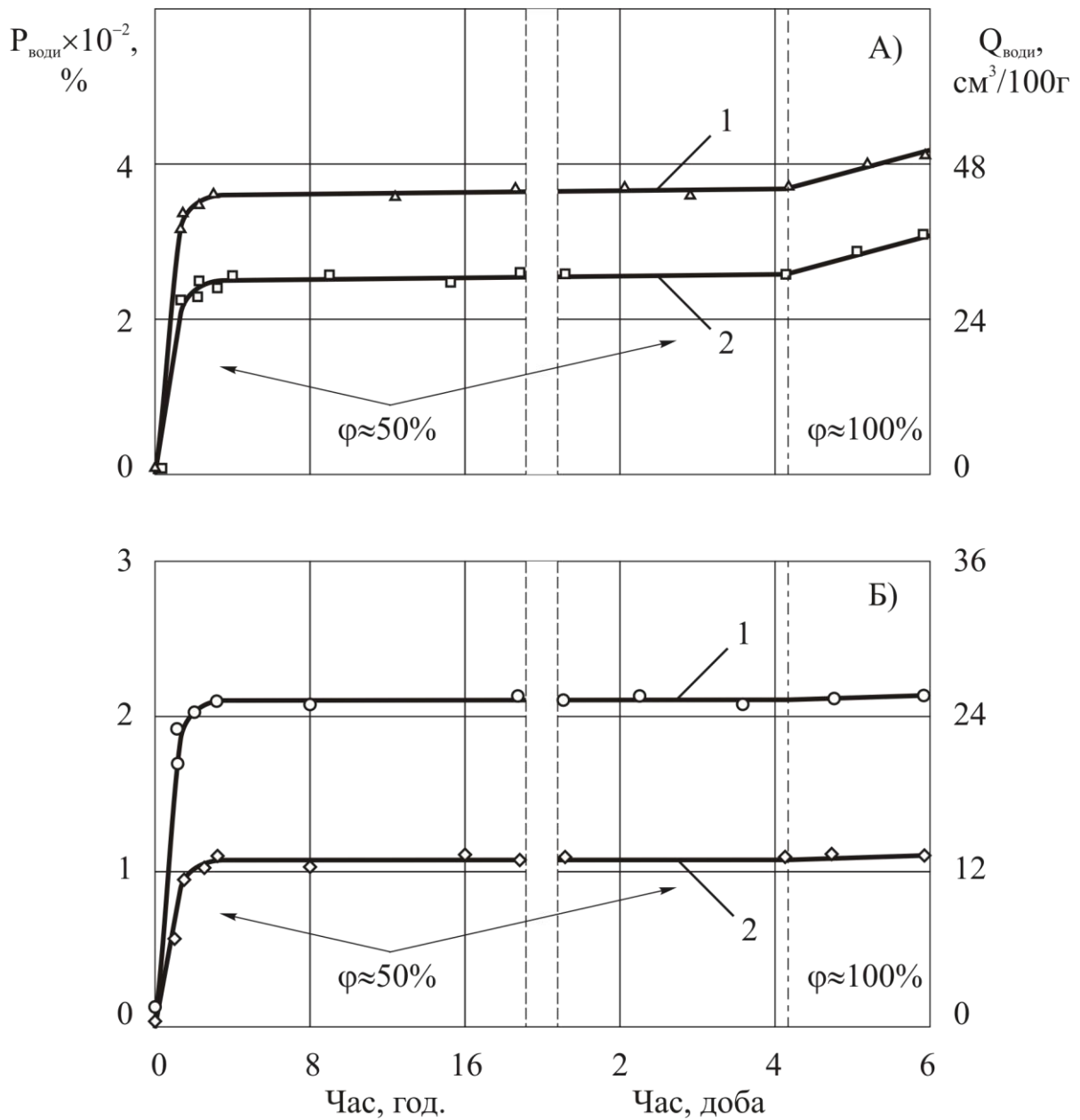
1 – флюс АНФ-6; 2 – флюс АН-291.

Рис. 3.6 – Залежність межі попередньої гідратації ($Q_{\text{гидр}}$) флюсів від температури їх карбонізації



1 – флюс АНФ-6; 2 – флюс АН-291.

Рис. 3.7 – Залежність межі попередньої гідратації ($Q_{\text{гідр}}$) 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 діоксиді вуглецю; а – флюс АНФ-6; б – флюс АН-291.

Рис. 3.8 – Кінетичні криві гідратації на повітрі попередньо дегазованих за 1073 К флюсів

Таблиця 3.9 – Межі попередньої гідратації ($Q_{\text{гидр}}$) і зниження вологопоглинальної здатності (f) флюсів залежно від виду їхньої обробки

Марка флюсу	Газова фаза	Тиск, Па	$Q_{\text{гидр}}$, см ³ /100 г				f, %
			Для паралельних дослідів		Середнє		
БР-1	Ar	101325	24,7	26,0	24,9	25,2	–
	CO ₂	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	–
АНФ-29	Ar	101325	29,5	26,4	–	27,9	–
	CO ₂	101325	19,7	21,6	–	20,7	25,8
		1013250	9,9	8,7	8,9	9,3	66,6
		2026500	34,9	28,8	36,2	33,3	–
АН-291	Ar	101325	20,0	22,1	–	22,1	–
	CO ₂	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-2	Ar	101325	30,2	31,1	28,7	30,0	–
	CO ₂	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 ₂	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 ₂	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

У табл. 3.9 наведені результати досліджень впливу карбонізації на вологопоглинальну здатність деяких флюсів, проведеної за підвищених тисків.

Так для флюсу АН-291 карбонізація за 101325 Па CO_2 знижує вологопоглинальну здатність на 35,5 %, а за 1013250 Па CO_2 – 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 однозначним є результати по флюсах АНФ-29 і БР-1, хоча перехід від $P_{\text{CO}_2} = 101325$ 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 2026500 Па, то для їхнього осмислення й пояснення необхідне залучення методів фізико-хімічного аналізу для уточнення фазового складу зразків карбонізованих флюсів. У цілому як показали результати аналізів, карбонізацію флюсів, як за підвищених тисків, так і за тиску діоксиду вуглецю 101325 Па варто визнати ефективним шляхом зниження їх вологопоглинальної здатності.

3.5 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 у своїй сполуці до 30 % оксидів кальцію й магнію. Виплавка флюсів вироблялася в трифазних печах СКБ-6063 потужністю 2,5 МВт. 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 спеціальною труби-збірника, що являє собою сталеву трубу, що закінчується у верхній частині сталеву лійкою, яка сприяє кращому влученню гранул усередину. У нижній частині труби-збірника уварена газопідвідна трубка із серією дрібних

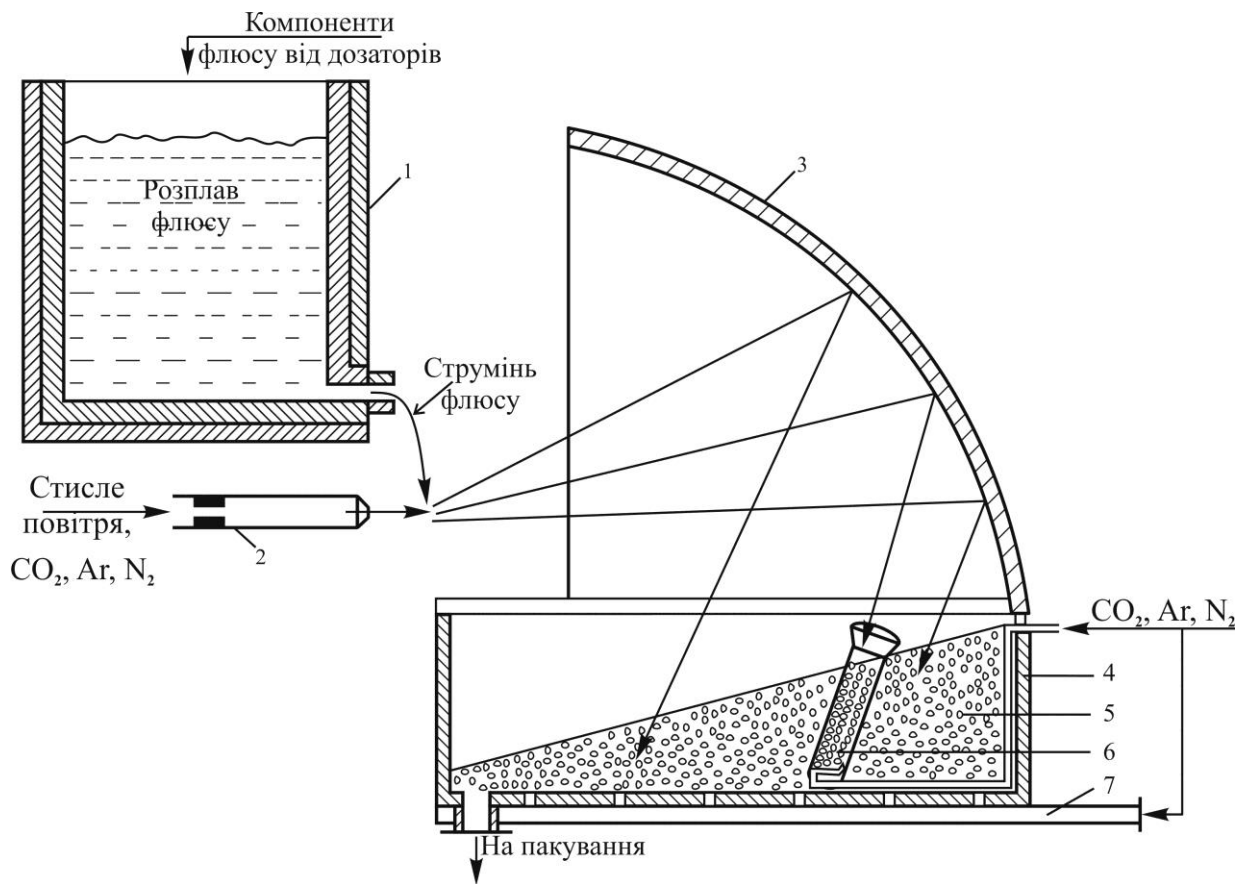
отворів, звернених до днища щоб уникнути їхнього забивання. Схема розташування труби-збірника в системі технологічного встаткування зображена на рис. 3.9. Подача діоксиду вуглецю в трубу-збірник починалася перед випуском флюсу з метою попереднього вимивання повітря й тривала протягом декількох годин до повного охолодження всієї маси гранул.

Для можливості зіставлення даних про вміст водню в гідратованих пробах після проведення карбонізації з вмістом водню гідратованих, але попередньо не карбонізованих частин флюсу тієї ж плавки й 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 проводився за допомогою спеціального механічного пробоотбірника, що забезпечує одержання заслованих не гідратованих проб у вигляді пластинок. Проби заслованих флюсів до аналізу зберігалися в спеціальному герметичному ексікаторі. Проби гранульованих флюсів (для забезпечення протікання процесу гідратації) зберігалися на повітрі протягом двох тижнів. У табл. 3.10 наведена шихтовка плавки. Температура струменя рідкого флюсу в момент його випуску становила 1853...1823 К.

Таблиця 3.10 – Склад шихти промислових флюсів АНФ-29 і АНФ-25

Марка флюсу	Склад шихти флюсів (кг)				
	Флюоритовий концентрат	Глинозем	Негашене вапно	Магnezит каустичний	Кварцовий пісок
АНФ-25	2100	400	170	400	70
АНФ-29	1400	400	700	80	320

Результати аналізу проб, узятих у різних плавках, на вміст водню й зниження вологопоглинальної здатності (f) гранульованих флюсів після їхньої гідратації представлені в табл. 3.10. Як видно з даних зазначеної таблиці, гранульовані флюси піддавалися гідратації, у результаті чого вміст водню в них збільшилося в порівнянні з вихідним вмістом.



1 – трифазна піч; 2 – форсунка; 3 – екран; 4 – кошик-збірник; 5 – шар гранульованого флюсу; 6 – труба-збірник; 7 – подача газів у днище кошика-збірника.

Рис. 3.9 – Схема розташування труби-збірника в системі технологічного устаткування

Перш ніж приступити до обговорення інших даних табл. 3.11, варто взяти до уваги й результатів аналізу частини тих проб гранульованого, але не карбонізованого в цехових умовах флюсу (відібраних з кошика-приймача), які потім піддавалися карбонізації в лабораторних умовах за 873 К і атмосферного тиску CO₂. Їхньому аналізу передувала також витримка на повітрі. Отримані дані наведені в табл. 3.12. Причина відсутності позитивного результату карбонізації в цехових умовах по флюсі АНФ-29 і незначного ефекту по флюсі АНФ-25, з урахуванням даних про істотне зниження вологопоглинальної здатності цих же флюсів після їхньої карбонізації в лабораторних умовах, які

представлені в табл. 3.12, може бути пояснена, насамперед, низкою температурою гранул, які омиваються діоксидом вуглецю в трубі-збірнику.

Таблиця 3.11 – Вміст водню (Н) і зниження вологопоглинальної здатності (f) флюсів залежно від умов їх одержання

Марка флюсу	Умови одержання	Значення (Н), см ³ /100 г			
		Дані паралельних дослідів		Середні	Δ f, %
АНФ-25	Заскловані	27,3	27,1	27,2	–
	Не карбонізовані	53,8	54,6	54,2	–
	Карбонізація в трубі-збірнику	45,4	45,2	45,3	16,4
	Грануляція-карбонізація сумішшю повітря і СО 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 СО ₂	56,2	55,1	55,7	–

Відповідно до вимірів, проведеними у цьому збірнику за допомогою хромель-алюмелевих термопар на різних рівнях, максимальна температура там 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 почата спроба сполучити процес карбонізації із сухою

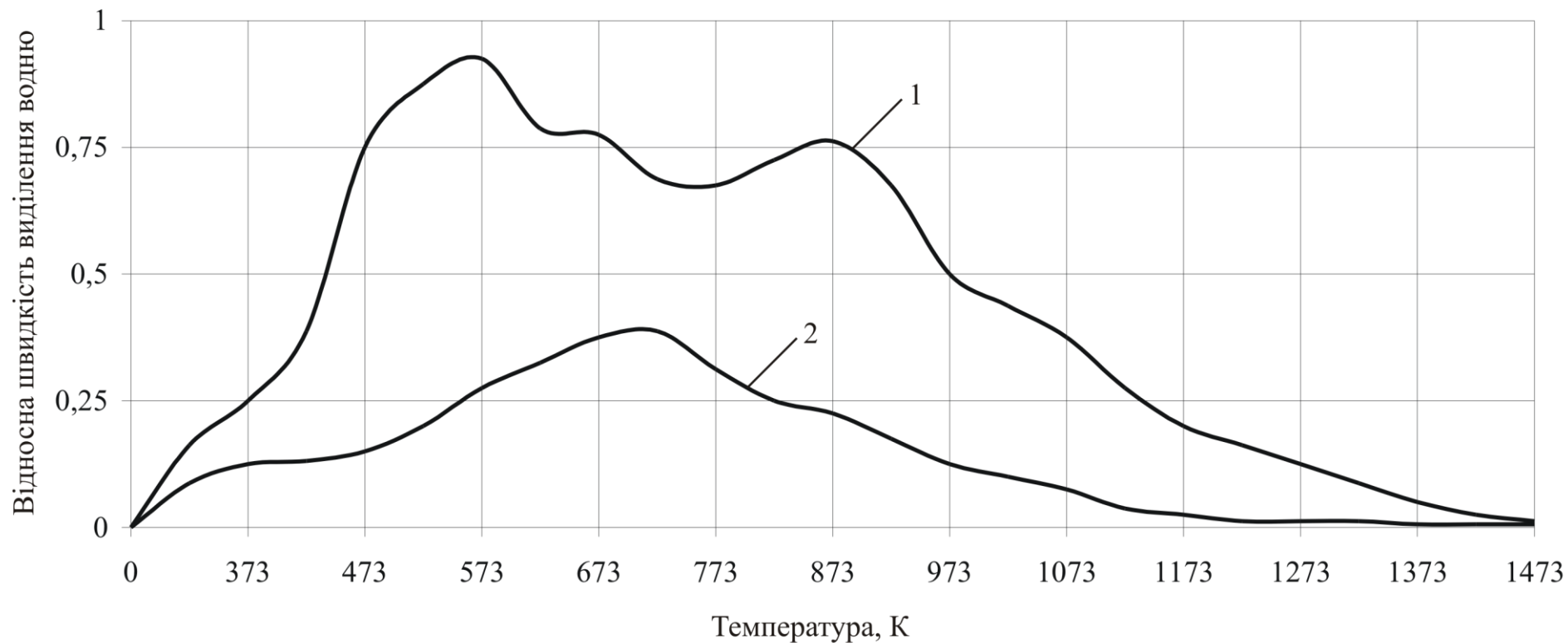
грануляцією. Для досліджень були використані флюси АНФ-6 і АНФ-25. Виявилося, що процес карбонізації зазначених флюсів у трубі збірнику протікав, мабуть, більш інтенсивно, про що свідчать дані табл. 3.10.

Таблиця 3.12 – Вміст водню (H) і зниження вологопоглинальної здатності (f) флюсів залежно від виду їхньої обробки в лабораторних умовах

Марка флюсу	Газова фаза	Значення (H), см ³ /100 г			
		Дані паралельних дослідів		Середні	Δ f, %
АНФ-25	Ar	58,0	57,6	57,8	–
	CO ₂	32,1	30,6	31,3	45,9
АНФ-6	Ar	55,1	55,2	55,2	–
	CO ₂	36,8	36,2	36,5	34,2
АНФ-29	Ar	35,1	33,4	34,3	–
	CO ₂	7,5	7,9	7,7	77,6

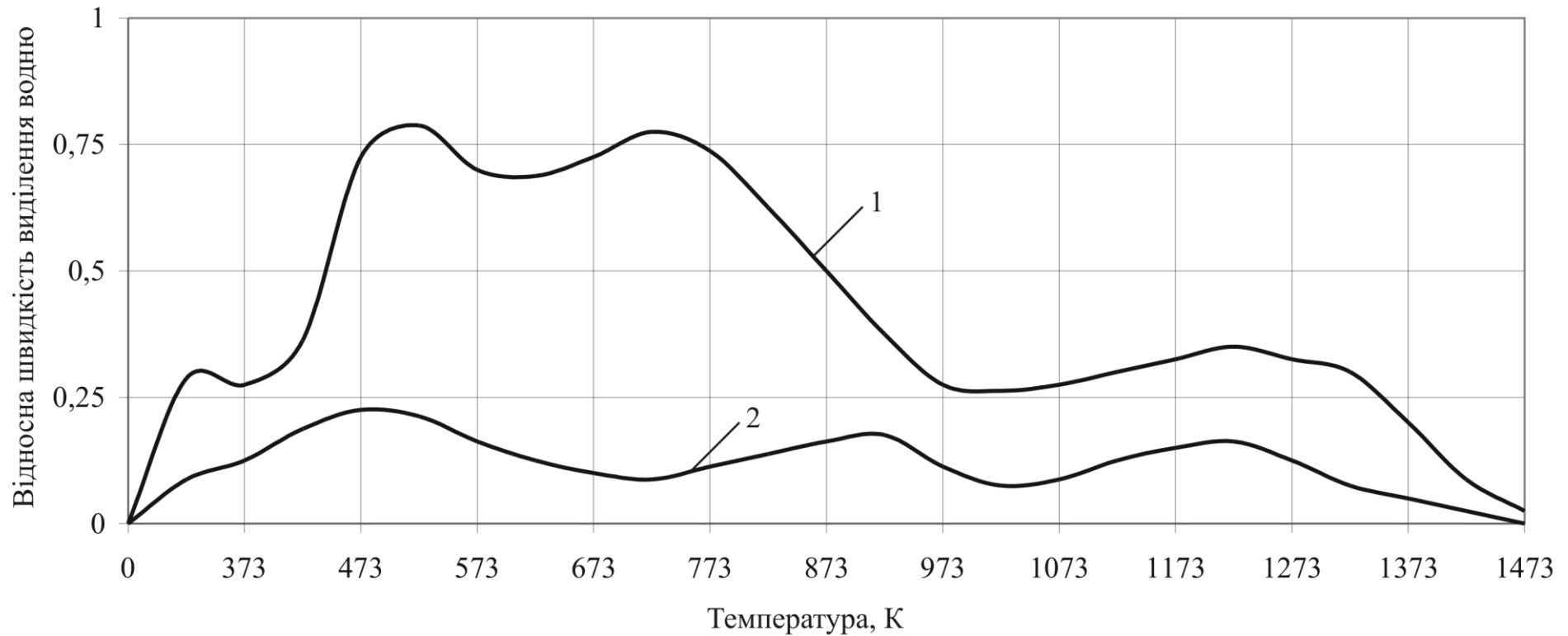
Гранульовані сумішшю повітря й вуглекислого газу флюси карбонізації практично не піддалися, тому що їх вологопоглинальна здатність залишилася колишньою. Вологопоглинальна здатність флюсу АНФ-6 у результаті карбонізації (процес здійснювався в трубі-збірнику) була знижена на 24 %. Певну роль зіграла температура в трубі-збірнику, тому що за нашими вимірами вона залишалася протягом $36 \cdot 10^2$ с у межах 873...573 К. На рис. 3.11 і 3.12 наведено термодинамічні криві дегазації флюсів АНФ-6 і АНФ-25 у потоці аргону з постійною швидкістю (0,33 К/с).

Невдалу спробу сполучити процеси карбонізації й грануляції можна, мабуть, пояснити двома факторами: дуже високою температурою розплаву й недостатньою кількістю вуглекислого газу, що містилась у суміші. У цілому ж експериментально підтверджена ефективність методу стосовно до виробництва флюсів АНФ-6 і АНФ-25.



1 – попередньо дегазованого у аргоні, а потім гідратація відбувається на повітрі; 2 – попередньо карбонізованого, а потім відбувається на повітрі.

Рис. 3.11 – Термокінетичні криві дегазації у току аргону флюсу АНФ-6 в процесі нагрівання з постійною швидкістю 0,33 К/с (20 °С/хв.)



1 – попередньо дегазованого у аргоні, а потім гідратація відбувається на повітрі; 2 – попередньо карбонізованого, а потім відбувається на повітрі.

Рис. 3.12 – Термокінетичні криві дегазації у току аргону флюсу АНФ-25 в процесі нагрівання з постійною швидкістю 0,33 К/с (20 °С/хв.)

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ

1. Розроблено метод одержання вологостійких флюсів шляхом їх додаткового оброблення у осушеному вуглецю (IV) оксиду за температур 573...1273 К.

2. Розглянуто термодинамічні параметри процесів зниження гідратуємості оксидних фаз за допомогою карбонізації флюсів.

3. Експериментально показано, що високотемпературна обробка флюсів у вуглецю (IV) оксиду тривалістю 180...540 с сприяє значному підвищенню їхньої вологостійкості (на 10...90 %). Найбільш ефективно застосування карбонізації проявляється в процесі оброблення флюсу марки АНФ-7, а також в процесі оброблення дослідних БР-2, БР-3 і БР-4.

4. Проведено промислове випробування методу карбонізації флюсів за атмосферного тиску. Досягнуто зниження вологопоглинальної здатності флюсу АНФ-6 на 24 % і флюсу АНФ-25 – на 16 %.

5. Карбонізація флюсових розплавів за підвищених тисків (до 2 МПа) істотно змінює межі попередньої гідратації флюсів. Так карбонізація розплавів за 1 МПа 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 % в залежності від вмісту оксидів.

ВИСНОВКИ

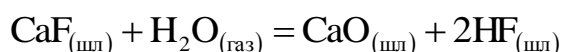
1. Проаналізовано сучасний стан досліджень впливу хімічного складу флюсу на режим водню у металевому розплаві по ходу електрошлакового переплаву.

2. Показано, що рівновага реакцій пірогідролізу в значній мірі може зміщатися праворуч внаслідок шлакуючої дії кремнію й алюмінію оксидів, 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 фторидно-алюмосилікатних системах.

3. Проведено розрахунки складу рівноважної газової фази над деякими фторидно-оксидними розплавами. Для інтервалу температур 1673...2073 К побудовані залежності $P_{\text{H}_2\text{O}}$ від концентрації кальцію оксиду. З їхньою допомогою оцінюються концентраційні та температурні межі, за яких вміст HF у газовому середовищі мінімальний. У цьому випадку, задаючи $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ атм}$, можна мати умови які практично не відрізняються від рівноважних.

4. Виявлено, що з погляду створення умов несприятливих для перебігу реакції пірогідролізу доцільніше мати в якості шлакуючого компонента не кремнію оксид, а алюмінію оксид або обоє ці оксиди водночас. У всіх випадках підвищення температури й збільшення концентрації окислів, що шлакують, підсилює перебіг пірогідролізу. Підвищеними виявляються P_{HF} в газовій фазі й за вмісту оксиду кальцію менше 20 – 30 мас. %.

5. Здійснено доповнення до іонної теорії розчинів з довільним числом катіонів і аніонів до фторидно-оксидних розплавів. Запропоновано процес поглинання водню описувати реакцією



і у зв'язку із цим розглядати фторидно-оксидні розплави як іонні системи, що містять поряд з аніонами F^- в O^{2-} і катіонами металів, іон H^+ . При цьому однозначного вибору між схемами $H^+ + F^- = HF$ і $H^+ + O^{2-} = OH$ не робиться.

6. Отримано рівняння для розрахунку розчинності водню в розплавах $CaF_2 - CaO$, $CaF_2 - CaO - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ і $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Вони виражають залежність іонної частки іонів H^+ від P_{H_2O} у рівноважній газовій фазі над розплавами й від складу розплаву. Значення P_{H_2O} можуть бути взяті із представлених у роботі графіків. Коригувальні коефіцієнти рівнянь повинні визначатися за експериментальним даними про розчинність води в розплавах.

7. Розроблено методику експериментального вивчення й кількісної оцінки водневозахисних властивостей флюсових розплавів у відкритих процесах ЕШП за допомогою безрозмірного параметра Q_H (показника наводення переплавляемого металу). Показано, що величина Q_H , переважно, (для заданих умов переплаву) залежить від конкретного сполучення обраного складу флюсу й марки переплавляємої сталі. Установлено, що величина Q_H пропорційна значенню $\sqrt{P_{H_2O}}$, у якому P_{H_2O} – вологість цехової атмосфери. З урахуванням зазначеної залежності уведений параметр Q_H° (наведений показник наводеності переплавляемого металу), що відповідає умовам проведення плавок у стандартних умовах (за температури атмосферного повітря $25^\circ C$ і його відносної вологості 50 %).

8. В процесі переплавлення сталі марки 08X18H10T визначено величини Q_H° для 8 найпоширеніших флюсів на основі системи $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Виявлено, що з дослідженого ряду флюсів кращими водневозахисними властивостями (мінімальне значення Q_H°) володіє флюс АНФ-14, а гіршими – флюс АНФ-7. Виявлено, що в загальному для даної марки сталі величина Q_H° залежно від основності флюсів змінюється за екстремальним законом (з максимумом Q_H° за основності в межах 1,5...1,7). Стосовно до ЕШП сталі

08X18H10T досліджено водневозахисні властивості деяких дослідних флюсів, обраних переважно на основі систем $\text{CaO} - \text{SiO}_2$, $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ і $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Знайдено оригінальні флюсові композиції, що забезпечують зниження значення Q_n° порівняно із кращими стандартними флюсами. Останні рекомендовані для промислового освоєння.

9. Розроблено метод одержання вологостійких флюсів шляхом їх додаткового оброблення у осушеному вуглецю (IV) оксиду за температур 573...1273 К.

10. Розглянуто термодинамічні параметри процесів зниження гідратуємості оксидних фаз за допомогою карбонізації флюсів.

11. Експериментально показано, що високотемпературне оброблення флюсів у вуглецю (IV) оксиду тривалістю 180...540 с сприяє значному підвищенню їхньої вологостійкості (на 10...90 %). Найбільш ефективно застосування карбонізації проявляється в процесі оброблення флюсу марки АНФ-7.

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 %.

13. Карбонізація флюсових розплавів за підвищених тисків (до 2 МПа) істотно змінює межі попередньої гідратації флюсів. Так карбонізація розплавів за 1 МПа CO_2 знижує вологопоглинальну здатність флюсу АН-291 на 59,7 %, флюсу АНФ-29 – на 66,7 % і флюсу БР-1 – на 48,4 %.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Ватолин Н.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов/ Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. – М.: Наука, 1980. – 189 с.
2. Г.И. Жмойдин Серопоглоотительная 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 40 лет ЭШП: есть ли перспектива//Сталь, № 11, 1998. – 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/ Медовар Л.Б., Саенко В.Я., Помарин Ю.М., Ус В.И./Проблемы специальной электрометаллургии. – 2001. № 4. – С. 18 – 29.
8. Патон Б.Е. О месте электрошлаковой технологии в производстве сверхвысокоазотистых стали/Б.Е. Патон, Б.И. Медовар, В.Я. Саенко и др., 1990, № 3. – С. 4 – 13.
9. Медовар Б.И. К вопросу об электрошлаковой выплавке крупнотоннажных заготовок из високолеггированных сталей и заготовок/Медовар Б.И., Медовар Л.Б., Цыкуленко А.К. и др. /Проблемы специальной электрометаллургии. – 1999. № 2. – С. 26 – 30.

10. Медовар Б.И. Получение заготовок коррозионно-стойкого биметалла методом электрошлаковой наплавки на плавки./ Медовар Б.И., Саенко В.Я., Медовар Л.Б./Пробл. спец. электрометаллургии. – 2000. № 2. – С. 3 – 11.
11. Медовар Б.И. Электрошлаковая утилизация объектов военной техники/Б.И. Медовар, Л.Б. Медовар, В.Я. Саенко и др./Пробл. спец. электрометалл. – 2000. № 1. – С. 8 – 12.
12. Медовар Л.Б. Исследование влияния параметров двухконтурной схемы ЭШП на размеры и форму металлической ванны/Медовар Л.Б., Цыкуленко А.К., Чернец А.В. и др./Проблемы специальной электрометаллургии. – 2000. № 4. – С. 3 – 7.
13. Новохатский И.А. Исследование наводороженности флюсов ЭШП на различных стадиях их производства / И.А.Новохатский, В.Я.Кожухарь, О.Н.Романов и др. // Одесса, Одес. политехн. ин-т, 1983. – 24с. – Деп. в УкрНИИТИ 05.01.83, № 4 Ук–Д83.
14. Глушкин Л.Я. Исследование наводороженности электрошлаковых флюсов в процессе их изготовления / Глушкин Л.Я., Кожухарь В.Я., Мизецкий В.Л. и др. // Вопросы судостроения. Серия Metallovedenie и Metallurgiya. – Л., 1983. Вып. 36. – С. 3–9.
15. 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.
16. Срывалин И.Т. К термодинамике расслаивающихся окисных и фторидных систем. Система $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ / И.Т. Срывалин, Б.П. Бурылев, В.Г. Корпачев // Изв. вузов, Черная металлургия. – 1970. – № 10. – С. 5–9.
17. Корпачев В.Г. Расчет равновесного состава водородосодержащей газовой фазы $\text{H}_2\text{O+HF}$ над фторидно-оксидными расплавами / В.Г. Корпачев, Т.Г. Кравченко, В.Л. Мизецкий и др. // Вопросы судостроения. Сер. Metallurgiya. – Л., 1979. – Вып. 28. – С. 35 – 38.

18. 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.

19. 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. унив-т. – Одесса, 1996. – 24 с. – Деп. в ГНТБ Украины 12.08.96, №1734 Ук96.

20. 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.

21. Истомин С.А. Фазовый состав оксифторидных шлаков / С.А. Истомин, Б.М. Лепнинских, И.В. Дроздов и др. // Институт металлургии УНЦ АН СССР. – Свердловск, 1979. – 22 с. – Деп. в ВИНТИ СССР 05.04.1979, №1690-79 Деп.

22. Новохатский И.А. Содержание водорода во флюсах ЭШП на различных стадиях их производства/Новохатский И.А., Бережко Б.И., Кожухарь В.Я. и др. // Изв. вузов, Черная металлургия. – 1989. – № 5. – С. 48–54.

23. Крестовников А.Н. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. – М.: Металлургиздат. – 1963. – 452 с.

24. В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. – 426 с.

25. Термохимические свойства неорганических веществ. Справочник.– М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.

26. Кожухарь В.Я. Взаимодействие водяного пара и водородо-содержащих газов со шлаками / В.Я. Кожухарь, В.В. Брем, А.С. Абеленцева // Тр. Одес. политехн. университета. – Одесса, 2007. – Вып. 2(28). – С. 220 – 223.

27. 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.

28. Брем В.В. Розчинення воденьвмістних газів у флюсових розплавах/ В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко // Вісник Нац. ун.-ту «Львівська політехніка». Збірник наукових праць. «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – Львів: «Львівська політехніка», 2009. – № 667. – С. 43–49.

29. Брем В.В., Кожухар В.Я., Дмитренко І.В., Каверін Ю.Ф. Насичення розплавлених флюсів парами води й воднем / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, Ю.Ф. Каверін // Матеріали Міжнародної (V Всеукраїнської) науково-технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій. Харків. – 2010. – С. 172–174.

30. Брем В.В. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Спутатов. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с.

31. Брем В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Астропрінт, 2008. – 124 с.

32. Брем В.В. Активность химических соединений в флюсовых расплавах/European Applied Sciences: Europäische Fachhochschule. – Германия. 2013. – № 7-2. – PP. 86–91. www.seanewdim.com

33. 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.

34. Брем В.В. Анализ равновесия фторидно-оксидных расплавов с парами воды / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, И.В. Дмитренко, С.П. Буга // Научно-

технический журнал: Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: ДВНЗ "УДХТУ". – 2012. – № 1. – С. 124–128.

35. Брем В.В. Состав газовой фазы над фторидно-оксидными расплавами / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, И.В. Дмитренко, С.П. Буга // Научно-технический журнал: Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ: ДВНЗ "УДХТУ". – 2012. – № 2. – С. 148–152.

36. Брем В.В. Вивчення розчинності ($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) 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.

37. 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.

38. 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.seanewdim.com

39. 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.

40. Брем В.В. Вплив кремнію (IV) й алюмінію (III) оксидів на розчинність водню в фторидно-оксидних розплавах / В.В. Брем, С.П. Буга, И.В. Дмитренко

// Science and Education a New Dimension: Pedagogy and Psychology. – Венгрия. – 2013. – № 11. – PP. 49–56. www.seanewdim.com.

41. 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.

42. Брем В.В. Властивості фторидно-оксидних флюсів: [монографія]/ В.В. Брем. – Одеса: Екологія, 2010. – 328 с. : іл.

43. 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.

44. 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.

45. Антоненко В.И. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков / В.И. Антоненко, И.Ю. Пашкеев, В.Ф. Подзерко. – Киев: Наукова думка, 1969. – 411с.

46. 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.

47. 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.

48. Новохатский И.А. К методике определения растворимости воды в шлаках / И.А. Новохатский, В.И. Антоненко // Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1966. – Т.2, №5. – С. 933–938.

49. Ершов Г.С. Взаимодействие фаз при выплавке легированных сталей / Г.С. Ершов, В.А. Черняков. – М.: Metallurgy, 1973. – 263 с.
50. 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 электрометаллургии. – Киев, 1979. – Вып.40. – С. 23–29.
51. 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.
52. 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.
53. 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.
54. 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.
55. Романов О.Н. Флокеночувствительность конструкционных легированных сталей различных способов производства / О.Н. Романов, И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь и др. // Изв. вузов, Черная металлургия. – 1992. – № 5. – С.19–23.
56. 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.
57. Бэгшоу Г. Поведение водорода в процессе ЭШП // Электрошлаковый переплав: Тез. докл. III Международного симпозиума по технологии электрошлакового переплава. – Киев, 1973. – С. 202–220.

58. 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.

59. Новохатский И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: [монография] / И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем. – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с.

60. Ребров Л.В. Изучение массопереноса водорода из газовой фазы в металл при электрошлаковом переплаве / Л.В. Ребров, В.Г. Билько, Б.И. Разинкин и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – Киев, 1979. – № 11. – С. 8–13.

61. Латаш Ю.В. Электрошлаковый переплав: [монография] / Латаш Ю.В., Медовар Б.И. – М.:Металлургия, 1970. – 239 с.

62. Медовар Б.И. О газопроницаемости сварочных шлаков при электрошлаковом процессе / Б.И. Медовар, Ю.В. Латаш // Автоматическая сварка. – 1959. – № 3. – С. 45–50.

63. 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 19.08.96, № 1736 Ук-96.

64. 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 УкрНИИНТИ 30.08.82, № 3785 Ук-Д82.

65. Брем В.В., Кожухарь В.Я., Дмитренко І.В. Методика визначення проникності водню у флюсових розплавах / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, І.В. Дмитренко І.В // Труды Одес. политехн. ун-та, – 2009. – Вып. 1(31). – С. 148 – 152.

66. 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.

67. 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.

68. Брем В.В. Оцінка воднезахисних властивостей розплавів флюсів/В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.Л. Савіч, Ю.М. Єпутатов//IV Українська науково-технічна конф. з технології неорганічних речовин. "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин 14–16 жовтня 2008р". – Дніпродзержинськ, 2008. С. 15 – 16.

69. Брем В.В. Проникуваність водню у розплаві системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, Ю.М. Єпутатов // Матеріали Міжнародної (V Всеукраїнської) науково-технічної конференції «Сучасні проблеми nano-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій. Харків. – 2010. – С. 167–169.

70. Брем В.В. Проникуваність водню у розплавах різних систем / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.Я. Міцкевич // Матеріали Міжнародної (V Всеукраїнської) науково-технічної конференції «Сучасні проблеми nano-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій. Харків. – 2010. – С. 177–179.

71. Брем В.В. Проникуваність 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.

72. Дмитренко І.В. Проникуваність водню у фторидно-оксидних розплавах Science and Education a New Dimension: Pedagogy and Psychology. – Венгрія. –2013. – № 8. – РР. 55–61. www.seanewdim.com.

73. Новохатский И.А. Газы в окисных расплавах: [монография] // М.: Металлургия, 1975. – 216 с.

74. Потапов Н.Н. Основы выбора флюсов при сварке сталей: [монография] // М.: Машиностроение, 1979. – 168 с.
75. 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.
76. Новохатский И.А. О механизме межфазного распределения водорода в процессах ЭШП / И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов // Изв. вузов, Черная металлургия. – 1994. – № 5. – С. 23–28.
77. Саенко В.Я. К вопросу о влиянии окислов и фторидов РЗМ в составе флюсов ЭШП на основе 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.
78. Евсеев П.П. Вязкость и поверхностное натяжение шлаков на основе фтористого кальция/Евсеев П.П., Филиппов А.Ф. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1965. – № 3. – С. 70 –73.
79. Степанов В.В. Вязкость флюсов, применяемых для электрошлакового переплава и подогрева / Степанов В.В., Лапаев Б.Е., Штенгельмейер С.В. // Автоматическая сварка. – 1965. – № 11. – С. 28 – 30.
80. Вяткин Г.П. Электропроводность, вязкость и поверхностные свойства фтористых шлаков / Вяткин Г.П., Мищенко В.Я., Герасимов В.К. // Сб. науч. тр./ Челябинский политехнический институт. – Челябинск, 1973. – Вып. 118. – С. 91– 95.
81. Белов Б.Ф. Исследование температурных зависимостей вязкости флюсов электрошлакового переплава / Б.Ф. Белов, В.Л. Мизецкий, И.А. Новохатский и др. // Вопросы судостроения. Сер. Металлургия. – Л., 1975. – Вып. 20. – С. 20–25.
82. Мизецкий В.Л. О вязкости промышленных флюсов ЭШП / В.Л. Мизецкий, И.А. Новохатский, В.П. Онищук и др. // Вопросы судостроения. Сер. Металлургия. – Л., 1980. – Вып. 30. – С. 10 – 13.

83. Романов О.Н. Динамическая вязкость расплавов флюсов ЭШП / О.Н. Романов, В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский и др. // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1996. – № 5. – С. 19–23.
84. Брем В.В. Вязкость фторидно-оксидных расплавов / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, И.В. Дмитренко, С.В. Христонько, Ю.М. Епутатов // IV Українська науково-технічна конф. з технології неор. речов. "Сучасні проблеми технології неорган. речовин" – 2008. – Дніпродзержинськ. – С. 13–14.
85. Брем В.В. В'язкість фторидно-оксидних розплавів / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, Ю.Ф. Каверін // Матеріали Міжнародної (V Всеукраїнської) науково-технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсо-зберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій. Харків. – 2010. – С. 169–171.
86. Брем В.В. Вплив добавок на в'язкість фторидно-оксидних розплавів / 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. 85–94.
87. Брем В.В. Проники́сть водню у фторидно-оксидних розплавах: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2010. – 108 с. – іл.
88. 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.
89. Белов Б.Ф. Исследование особенностей дегазации и гидратации фторидно-окисных флюсов, применяемых при электрошлаковом переплаве / Б.Ф.Белов, Л.Я.Глускин, Т.Г.Кравченко и др. // Вопросы судостроения. Сер. Металлургия. – Л., 1977. – Вып. 21. – С. 33–42.
90. Новохатский И.А. Исследование дегазации фторидно-оксидных флюсов электрошлакового переплава / И.А. Новохатский, Т.Г. Кравченко, Б.Ф. Белов и др. // Изв. АН СССР, Металлы. – 1977. – № 4. – С. 40–46.

91. Макатун В.Н., Щегров Л.Н. Состояние воды в неорганических кристаллогидратах и особенности реакций их дегидратации / В.Н. Макатун, Л.Н. Щегров // Успехи химии. – 1972. – Т.41, № 11. – С. 1937–1959.

91. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: [монография] // – М.: Мир, 1966. – 411с.

92. Юхневич Г.В. Успехи в применении ИК-спектроскопии для характеристики ОН-связи // Успехи химии. – 1963. – Т. 32, № 11. – С. 40–46.

93. Кожухарь В.Я. Исследование особенностей выделения водорода из промышленных гранулированных флюсов ЭШП методом термической десорбции / В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский. О.Н. Романов и др. // – Одесса, Одес. политехн. ин-т, 1982. – 15 с. – Деп. в УкрНИИНТИ 30.08.82, № 33784 Ук-Д82.

94. Никитин Б.М., Литвинова Т.И., Райченко Т.Ф. 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.

95. Яковлев Н.Ф. К вопросу о гидратации фторидно-оксидных флюсов / Н.Ф. Яковлев, Б.М. Никитин, В.А. Романенко и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. – Киев, 1975. – С.49–51.

96. Хольцгрубер В. Водород при электрошлаковом переплаве / В. Хольцгрубер, А. Шнейдхофер, Х. Егер // Специальная металлургия. – Киев, 1972. – Ч. 2. – С. 22–132.

97. Брем В.В. Технологія одержання флюсів підвищеної вологостійкості / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.Л. Савич // Матеріали Міжнародної (V Всеукраїнської) науково-технічної конференції «Сучасні проблеми nano-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій. Харків. – 2010. – С. 182–184.

98. Брем В.В. Разработка технологии получения флюсов повышенной влагостойкости / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, 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.

99. Брем В.В. Разработка технологии получения флюсов повышенной влагостойкости / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко, С.П. Буга // Вісник Нац. техн. унів-ту «ХПІ». Збірник наукових праць. «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2012. – №48. – С. 102–122.

100. Брем В.В. Повышение влагостойкости фторидно-оксидных флюсов / European Applied Sciences: Europäische Fachhochschule. – Германия. 2013. – № 6-2. – PP. 100–105. www.seanewdim.com

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
1 РОЗРАХУНОК РІВНОВАЖНОГО СКЛАДУ ГАЗОВОЇ ФАЗИ.....	7
1.1 СИСТЕМА $\text{CaF}_2 - \text{CaO}$	7
1.2 СИСТЕМА $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$	11
1.3 СИСТЕМА $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$	17
1.4 СИСТЕМА $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	21
1.5 РІВНЯННЯ РОЗЧИННОСТІ ВОДНЮ В РОЗПЛАВАХ, ЩО МІСТЯТЬ КРЕМНІЮ І АЛЮМІНІЮ ОКСИДИ	22
1.6 СКЛАДАННЯ ЗАГАЛЬНОГО РІВНЯННЯ РОЗЧИННОСТІ ВОДНЮ В ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ	26
Висновки до розділу	29
2 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОНИКНОСТІ ВОДНЮ У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ	31
2.1 МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ НАВОДНЕНОСТІ МЕТАЛЕВОГО РОЗЧИНУ	31
2.2 РОЗРОБКА МЕТОДУ КІЛЬКІСНОЇ ОЦІНКИ ПРОНИКНОСТІ ВОДНЮ У РОЗПЛАВАХ.....	36
2.3 ВИВЧЕННЯ ПРОНИКНОСТІ ВОДНЮ У СТАНДАРТНИХ ФТОРИДНО- ОКСИДНИХ ШЛАКАХ.....	39
2.4 ВИВЧЕННЯ ВОДНЕВОЇ ПРОНИКНОСТІ РОЗПЛАВІВ ДОСЛІДНИХ ШЛАКІВ НА ОСНОВІ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ І ОКСИДНИХ СИСТЕМ.....	46
Висновки до розділу	50
3 РОЗРОБКА МЕТОДІВ ПІДВИЩЕННЯ ВОЛОГОСТІЙКОСТІ ФТОРИДНО- ОКСИДНИХ ФЛЮСІВ.....	52
3.1 ПРИНЦИПОВІ МОЖЛИВОСТІ МЕТОДУ	52
3.2 ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕАКЦІЙ КАРБОНІЗАЦІЇ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ.....	54
3.3 ОПИС ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ УСТАНОВОК ДЛЯ ОБРОБКИ ФЛЮСІВ ДІОКСИДОМ ВУГЛЕЦЮ	60

3.4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВОЛОГОПОГЛИНАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ КАРБОНІЗОВАНИХ ФЛЮСІВ.....	62
3.5 РЕЗУЛЬТАТИ ПРОМИСЛОВИХ ВИПРОБУВАНЬ МЕТОДУ	74
Висновки до розділу	81
ВИСНОВКИ	82
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	85

Наукове видання

**БРЕМ Володимир Вікторович
КОЖУХАР Володимир Якович**

**ВИГОТОВЛЕННЯ
ТА ЗАСТОСУВАННЯ
ФЛЮСІВ**

Монографія

Формат 60x84/16. Ум. Друк. Арк. 5,81
Тираж 65 прим. Зам. № 95(16).

Надруковано з готового оригінал-макета
у друкарні видавництва «Астропринт»
65091, м. Одеса, вул. Разумовська, 21
Тел.: (0482) 37-07-95, 37-14-25, 33-07-17? (048) 7-855-855
www.astroprint.ua

Свідотство суб'єкта видавничої справи ДК № 1373 від 28.05.2003 р.