

CHEMISTRY

Алгоритм экспериментального изучения проницаемости водорода для флюсовых расплавов

В. Я. Кожухарь, В. В. Брем, И. В. Дмитренко, Л. В. Иванченко

Одесский национальный политехнический университет, г. Одесса, Украина
Corresponding. E-mail: kozhukhar-vladimir@yandex.ru, kozhukhar-vladimir@ukr.net

Paper received 22.03.18; Revised 28.03.18; Accepted for publication 02.04.18.

<https://doi.org/10.31174/SEND-NT2018-171VI19-04>

Аннотация. Рассмотренная последовательность экспериментального изучения проницаемости водорода для флюсовых расплавов позволяет разрабатывать новые составы фторидно-оксидных флюсов с различным соотношением компонентов. Особенно важно уменьшение в составах опытных флюсов фторида кальция по двум причинам. Первая: дефицит и высокая стоимость при высокотоннажных производствах. Вторая, что в процессе изготовления и переплава металлов происходит пиролиз при контакте с влажной атмосферой по схеме: $(\text{CaF}_2)_{\text{тв}} + (\text{H}_2\text{O})_{\text{ж}} = (\text{CaO})_{\text{тв}} + 2(\text{HF})_{\text{газ}} \uparrow$, что изменяет состав флюса и загрязняет окружающую среду.

Ключевые слова: проницаемость водорода, электрошлаковый переплав, флюс, методика, наводороженность металла.

Введение. Объемы производства сталей и сплавов огромные, постоянно расширяется ассортимент, повышаются требования к качеству и физико-механическим характеристикам. Успехи развития государства в значительной мере обусловлены достижениями в технологии металлов и их сплавов [1, 2].

Одним из эффективных направлений получения высококачественных сталей и сплавов является электрошлаковый переплав (ЭШП) с применением фторидно-оксидных флюсов, которые имеют высокие обезвреживающие и влагостойкие свойства. Состав флюсов, процессы взаимодействия между газовой, шлаковой и металлической фазами, условия их контакта с расплавленным металлом, условия кристаллизации металлов и т.п. влияют на структуру, однородность, наводороженность и другие показатели качества. Экспериментальное исследование системы жидкий металл – жидкие флюсы является чрезвычайно сложным. Это обусловлено высокими температурами, возможностями кристаллизации, техникой безопасности и т.п. Указанные и другие обстоятельства объясняют недостаточную исследованность влияния разных факторов. Разработка инструментальной техники для исследований взаимодействия флюсов с расплавленным металлом и методических средств даст возможность разработать технологические принципы повышения качества и физико-механических характеристик переплавленного металла.

Изложенное дает основания утверждать, что исследования направленные на поиски новых составов флюсов, поиски и разработки эффективных технологических приемов повышения качества и служебных характеристик переплавленного металла, являются важными, актуальными, имеют значительное народнохозяйственное значение.

Цель. Составить и описать методические разработки для обеспечения контроля водорода во флюсах в процессе переплава, которые состоят из следующих последовательных стадий:

1. Отбор проб флюса и металла на протяжении переплава и хранение их до проведения анализа на содержание водорода.

2. Определение общего содержания водорода во фторидно-оксидных флюсах и в образцах переплавленного металла.

3. Определение наводороженности и водородопроницаемости переплавленного металла с применением новых составов флюсов. Сравнительный анализ их наводороженности и водородопроницаемости со стандартными флюсами.

Описание последовательности методик. Проблема снижения содержания водорода в шлаковой фазе в процессах электрошлакового переплава сталей и других металлов до сих пор остается нерешенной из-за недостаточного освоения методов газового анализа в этой области. Кроме того, выяснилось, что самые большие трудности во время анализа на содержание водорода связаны с вопросами отбора проб жидких флюсов на протяжении плавки и вопросами хранения этих проб до анализа. Эти особенности работы с фторидно-оксидными и фторидно-хлоридно-оксидными флюсами обусловлены их интенсивной гидратацией во время хранения их на воздухе при обычных температурах.

Поскольку определение содержания водорода в пробах флюсов проводится на протяжении продолжительного времени после их отбора, то гидратация флюсов не только вносит большую неопределенность в результаты определения водорода, но в ряде случаев полностью исключает возможность проведения объективного газового анализа [3]. В связи с высокой гидратацией фторидно-оксидных флюсов, необходимо было разработать специальный пробоотборник, обеспечивающий отбор проб для газового анализа из флюсового расплава в закаленном и стекловидном состоянии. Стеклование проб флюса полностью исключает процессы их гидратации влагой воздуха и надежно фиксирует истинное начальное содержание в них водорода. Стекловидные пробы фторидно-оксидных флюсов должны храниться до анализа в разработанном контейнере с постоянной влажностью в пробирках, чтобы обеспечить надежности результатов содержания в них водорода.

Для обеспечения объективного анализа проб флюса и металла на протяжении переплава разработана новая конструкция механического закалочного пробоотборника. Улучшение технологии пробоотбора и значительное

усовершенствование конструкции пробоотборника в этом случае достигается тем, что металлический (медный) холодильник пробоотборника выполнен из двух параллельно расположенных конических поверхностей (с регулируемым в пределах 0,2...2,0 мм зазором между ними), а в качестве всасывающей системы предложили специальный пружинный поршневой механизм [4, 5]. На рис. 1 представлен общий вид пробоотборника в сборе (слева для засасывания жидкого флюса или металла поршневой механизм, а тело закалочного холодильника справа – на рис. 2).



Рис. 1 – Общий вид пробоотборника в сборе

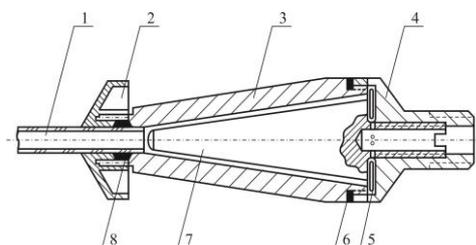


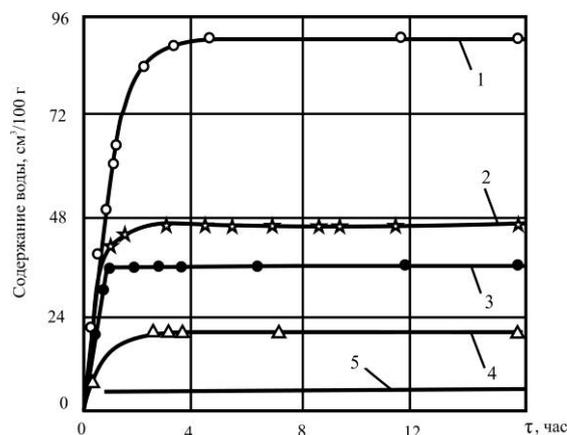
Рис. 2 – Схема закалочного холодильника пробоотборника

Пробозаборная кварцевая (длиной до 1 м, внутренний диаметр 7 мм, внешний – 9 мм) трубка (1) вводится во входную часть корпуса холодильника (3), изготовленного из меди. Соединение кварцевой трубки (1) и корпуса (3) уплотняется набивкой (8) из асбестового шнура с помощью специальной гайки (2), которая выполняет также роль радиационного экрана, защищая корпус холодильника от теплового излучения флюсового расплава. Головка холодильника (4) служит вакуум-плотным присоединением холодильника к всасывающему поршневому механизму (см. рис. 2) и для фиксирования в холодильнике внутреннего подвижного медного конуса (7). Хвостовик внутреннего конуса (7) просверлен так, что он служит вакуум-проходом между всасывающим поршневым механизмом и закалочным коническим зазором холодильника, и вывинчивается на заданное число оборотов для установки зазора. Такое решение позволяет менять толщину закаленной пробы для устранения ее гидратации. Соединение головки (4) и корпуса (3) холодильника уплотняется фторопластовой или паронитовой кольцевой прокладкой (8). Для предотвращения выхода жидкого флюса из холодильника во всасывающий механизм предусмотренная плоская спираль (5) из медного провода. В комплект каждого пробоотборника входит 7...10 холодильников и один всасывающий поршневой механизм.

Проверка эффективности закаливания проб из жидкого флюса с помощью предложенного пробоотборника проведена в лабораторных условиях с использованием промышленных марок флюсов по методике, которая приведена в работе [4, 5]. Подробное исследование фазового состава флюсов разных типов изготовленных Никопольским заводом ферросплавов методом сухой грануляции (распыл струи флюсового расплава сжатым воздухом), показало, что содержимое кристаллических оксидных фаз, которые способны образовывать кристаллогидраты за счет влаги воздуха, составляет значительную часть (10,0...70,0 об. %). Также было показано,

что предварительно дегазированные флюсы в токе осушенного аргона при температуре 800 °С особенно интенсивно гидратируются на воздухе в первые часы их хранения [6 – 8]. Кинетические кривые процесса гидратации некоторых флюсов обычного гранулометрического состава приведены на рис. 3.

Из графиков рис. 3 видим, что за первые 2 часа пребывания на воздухе содержание водорода во флюсах АНФ-1, АНФ-6, АНФ-29 и АН-291 за счет гидратации возросло на 20...45 см³/100г. Для флюса АНФ-1 за первые 4 часа пребывания на воздухе повышение может составлять до 90 см³/100г и не меняется до анализа. В целом, очевидно, что анализ проб гранулированных флюсов на содержание водорода после разных термических операции с ними требует особых условий их хранения до анализа.



1 – АНФ-1; 2 – АНФ-6; 3 – АНФ-29; 4 – АН-291; 5 – застеклованные пробы из пробоотборника.

Рис. 3 – Кинетические кривые гидратации на воздухе (влажность ~ 50 %) предварительно дегазированных флюсов

Для хранения проб отобранного жидкого флюса при проведении в промышленных условиях электрошлакового переплава металла разработан контейнер для их хранения [5]. Общий вид этого контейнера приведен на рис. 4.

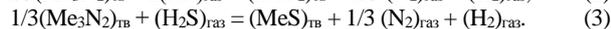
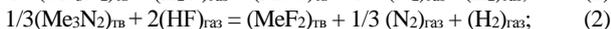
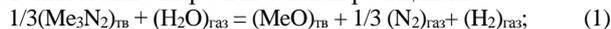


Рис. 4 – Металлический герметичный контейнер для хранения проб флюсов

Специальные исследования показали высокую надежность в работе с контейнером, что позволяет сохранять пробы флюсов до определения в них содержания водорода. Пробы исследовательских образцов, отобранных с помощью механического поршневого пробоотборника, отбирались разной толщины в пределах 0,3...0,6 мм. Фазовый состав полученных проб в зависимости от их толщины контролировался спектрографическим и рентгенографическими методами [6, 7]. Газовый анализ их на содержание водорода показал, что его

уровень для каждой марки флюса был постоянным. Он сохраняет исходные концентрации водорода в пробах на протяжении 6 месяцев.

Нами детально аналитически и на практике апробированы рассмотренные методы определения общего содержания водорода во флюсах и конкретные их недостатки [9]. На их основании рассмотрены требования к разработанному методу, в котором использовали в качестве восстановителя для конвертирования H_2O , HF и H_2S в H_2 , нитриды некоторых металлов, а в качестве газ-носителя – химически чистый азот. Процессы конвертирования можно выразить такими реакциями:



Из относительно широкого круга возможных восстановителей благоприятным комплексом свойств для избранного нами интервала температур анализа (700...1100 °C) обладают такие соединения: нитрид натрия (Na_3N), нитрид магния (Mg_3N_2), нитрид марганца (Mn_4N), нитрид алюминия (AlN) и нитрид хрома (Cr_2N). Для выбора оптимальных условий проведен термодинамический анализ основных химических реакций (1)...(3), на которых основан процесс конвертирования в H_2 всех водородосодержащих газов, выделяющихся из флюсов во время проведения анализа. Термодинамический анализ показал, что в качестве восстановителя можно успешно применять не все избранные нитриды. Нами избран нитрид марганца (Mn_4N).

Принципиальная схема устройства для определения общего содержания водорода во флюсах ЭШП по разработанному нами методу приведена на рис. 4.

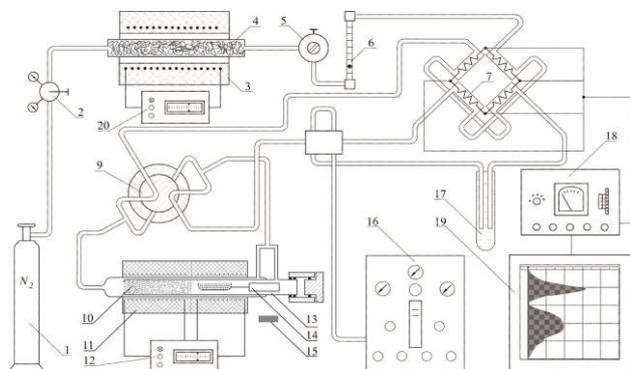
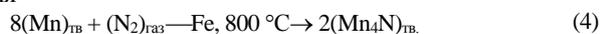


Рис. 5 – Принципиальная схема устройства для определения содержания водорода во флюсах

С целью повышения ресурса конвертирующего восстановителя, состоящего из смеси нитрида марганца Mn_4N с измельченным шамотом в соотношении 1:1, осуществлена его замена на самовосстанавливающуюся засыпку. Эта засыпка состоит из нитрида марганца Mn_4N , измельченного шамота и ферромарганца $Fe_{60}Mn_{40}$. Такой прием обеспечивает надежную работу реакционной трубки на протяжении продолжительного времени, поскольку вследствие присутствия ферромарганца в токе азота происходит восстановление нитрида и его пополнение при рабочей температуре конвертирования



Во время разработки исследовательских флюсов важно знать, чем они лучше или хуже промышленных стандартных флюсов. Для этого нами для изучения проницаемости водорода выбрано две количественные характе-

ристики [10,11]. Первая из них – наводороженность переплавляемого металла $\Delta[H]$ – разница между исходным содержанием водорода в переплавляемом электроде $[H]_{исх}$ и значением концентрации его в готовом слитке $[H]_{кон}$:

$$\Delta[H] = [H]_{кон} - [H]_{исх} \quad (5)$$

С привлечением закономерностей можно показать, что величина $\Delta[H]$ при этом окажется пропорциональной проницаемости водорода через шлаковый расплав. Параметр $\Delta[H]$, определенный с помощью уравнения (5) для разных флюсов (при идентичных технологических параметрах плавок), дает возможность непосредственно судить о влиянии флюса на наводороженность переплавляемого металла. Однако, значения $\Delta[H]$ могут иметь разные знаки, что усложняет их количественное сопоставление. Для получения безразмерных величин, характеризующих относительную наводороженность металла (при заданных условиях проведения плавок), целесообразно использовать такое соотношение

$$Q_H = ([H]_{исх} + \Delta[H]) / [H]_{исх}, \quad (6)$$

где Q_H – показатель наводороженности переплавленного металла.

Рассчитанные по формуле (6) значения Q_H всегда были положительными. В том случае, если содержание водорода в процессе переплава возрастает, то величина $Q_H > 1$, в противном случае – $Q_H < 1$. Для тех редких случаев, когда в процессе ЭШП не происходит изменения величины $\Delta[H]$ переплавленного металла – $Q_H = 1$.

Наводороженность флюсового расплава оценивалась с помощью двух параметров Q_H и Q°_H [6, 7]. Параметр Q_H , рассчитанный по соотношению (6), характеризует относительную наводороженность флюсовой фазы в процессах ЭШП. С целью исключения зависимости Q_H от P_{H_2O} предложен стандартный параметр наводороженности флюсов Q°_H , который рассчитывается по уравнению

$$Q^{\circ}_H = Q_H \cdot (P^{\circ}_{H_2O} / P_{H_2O})^{0,5}, \quad (7)$$

где P_{H_2O} – парциальное давление паров воды в рабочей (цеховой) атмосфере при проведении плавок ЭШП;

$P^{\circ}_{H_2O}$ – парциальное давление паров воды при принятых нами стандартных условиях: 25 °C и 50 % относительной влажности атмосферного воздуха ($1,58 \cdot 10^3$ Па).

Описанным образом для избранных условий экспериментирования можно определить значения $\Delta[H]$, Q_H и Q°_H как для стандартных флюсов, так и для исследовательских [10,11]. Влажность цеховой атмосферы в процессе проведения исследовательских плавок определяли с помощью лабораторного психрометра. Разные значения фактических величин P_{H_2O} , преимущественно были обусловлены суточными и сезонными колебаниями влажности атмосферного воздуха.

Выводы. Рассмотренная последовательность экспериментального изучения проницаемости водорода для флюсовых расплавов позволяет разрабатывать новые составы фторидно-оксидных флюсов с различным соотношением компонентов. Особенно важно уменьшение в составах опытных флюсов фторида кальция по двум причинам. Первая: дефицит и высокая стоимость при высоко тоннажных производствах. Вторая, что в процессе изготовления и переплава металлов происходит пиролиз при контакте с влажной атмосферой по схеме: $(CaF_2)_{тв} + (H_2O)_{ж} = (CaO)_{тв} + 2(HF)_{газ} \uparrow$, что изменяет состав флюса и загрязняет окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медовар Б.И. К вопросу об электрошлаковой выплавке крупнотоннажных заготовок из высоколегированных сталей и заготовок / Б.И. Медовар, Л.Б. Медовар, А.К. Цыкуленко [и др.] // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1999. – № 2. – С. 26-30.
2. Патон Б.Е. 40 лет ЭШП: есть ли перспектива / Б.Е. Патон, Б.И. Медовар, Л.Б. Медовар // Сталь. – 1998. – № 11. – С. 24-27.
3. Кожухарь В.Я. Взаимодействие водяного пара и водородосодержащих газов со шлаками / В.Я. Кожухарь, В.В. Брем, А.С. Абельнцева // Труды Одесского политехн. ун-та. – Одесса, 2007. – № 2(28). – С.220-223.
4. Брем В.В. Підготовка проб рідкого флюсу для газового аналізу після переплаву сталей / В.В. Брем, І.В. Дмитренко, С.П. Буга, І.В. Шаповал // Збірник наукових праць VII МНТК "Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження". – Дніпропетровськ. – 2015 р. – С. 85.
5. Брем В.В. Відбір проб рідкого флюсу для газового аналізу на вміст водню / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Л.В. Іванченко, І.В. Дмитренко, С.П. Буга // Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Sciences, 2015, III(5), Is. 41, С. 57-62.
6. Брем В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Астропринт, 2008. – 124 с.
7. Брем В.В. Проникність водню у фторидно-оксидних розплавах: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2010. – 108 с.
8. Брем В.В. Проникність водню у фторидно-оксидних розплавах різних систем / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко // Вісник Нац. технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – № 10. – С. 94-102.
9. Брем В.В. Визначення вмісту водню у фторидно-оксидних флюсах / В.В. Брем, С.П. Буга // Праці Одеського політехнічного університету. – Одеса, 2013. – № 3(42). – С. 190-195.
10. Брем В.В. Властивості фторидно-оксидних флюсів: [монографія] / В.В. Брем. – Одеса: Екологія, 2010. – 328 с.
11. Кожухарь В.Я. Розроблення теоретичних основ і технології одержання нових складів флюсів: [монографія] / В.Я. Кожухар, В.В. Брем, І.В. Дмитренко, Л.В. Іванченко. – Одеса: Екологія, 2017. – 268 с.

REFERENCES

1. Medovar, B.I. On the issue of electroslag smelting of large-tonnage billets from high-alloy steels and blanks / B.I. Medovar, L.B. Medovar, A.K. Tsykulenko [at all] // Problemyi spetsialnoy elektrometallurgii. – 1999. – № 2. – P. 26-30.
2. Paton B.E. 40 let EShP: est li perspektiva / B.E. Paton, B.I. Medovar, L.B. Medovar // Stal. – 1998. – № 11. – S. 24-27.
3. Kozhuhar, V.Ya. Interaction of water vapor and hydrogen-containing gases with slags / V.Ya. Kozhuhar, V.V. Brem, A.S. Abelentseva // Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi. – Odesa, 2007. – № 2(28). – P.220-223.
4. Brem, V.V. Preparation of samples of liquid flux for gas analysis after steel remelting / V.V. Brem, I.V. Dmitrenko, S.P. Buga, I.V. Shapoval // Zbirnik naukovih prats VII MNTK "Suchasni problemi tehnologiyi neorganschnih rechovin ta resursozberezhennya". – Dnipropetrovsk, 2015 r. – p. 85.
5. Brem, V.V. Sampling of liquid flux for gas analysis of the hydrogen content / V.V. Brem, V.Ya. Kozhuhar, L.V. Ivanchenko, I.V. Dmitrenko, S.P. Buga // Science and Education a New Dimension: Natural and Technical Sciences, 2015, III(5), Is. 41, P. 57-62.
6. Brem, V.V. Solubility of hydrogen in fluoride-oxide melts: [monograph] / V.V. Brem, V.Ya. Kozhuhar. – Odesa: Astroprint, 2008. – 124 p.
7. Brem, V.V. Permeability of hydrogen in fluoride-oxide melts: [monograph] / V.V. Brem, V.Ya. Kozhuhar. – Odesa: Ekologiya, 2010. – 108 p.
8. Brem, V.V. Permeability of hydrogen in fluoride-oxide melts of different systems / V.V. Brem, V.Ya. Kozhuhar, I.V. Dmitrenko // Visnik Nats. tehnicnogo universitetu «HPI». Zbirnik naukovih prats. «Himiya, himichna tehnologiya ta ekologiya» – Harkiv: NTU «HPI», 2010. – № 10. – P. 94-102.
9. Brem, V.V. Determination of hydrogen content in fluoride-oxide fluxes / V.V. Brem, S.P. Buga // Odes'kyi Politechnichniy Universytet. Pratsi. – Odesa, 2013. – № 3(42). – P.190-195.
10. Brem, V.V. Properties of fluoride-oxide fluxes: [monograph] / V.V. Brem. – Odesa: Ekologiya, 2010. – 238 p.
11. Kozhuhar, V.Ya. Development of theoretical bases and technology for obtaining new flux composition: [monograph] / V.Ya. Kozhuhar, V.V. Brem, I.V. Dmitrenko, L.V. Ivanchenko. – Odesa: Ekologiya, 2017. – 268 p.

Algorithm of experimental study of hydrogen permeability for flux melts

V. Ya Kozhukhar, V. V Brem, I. V. Dmitrenko, L. V. Ivanchenko

Abstract. The considered sequence of experimental study of hydrogen permeability for flux melts allows to develop new compositions of fluoride-oxide fluxes with different correlation of components. Reduction in compositions of experience fluxes of calcium fluoride is especially important on two reasons. First: deficit and high cost at highly tonnage productions. Second, that in the process of making and remelt of metals pyrohydrolysis happens at a contact with a moist according to the scheme: $(CaF_2)_s + (H_2O)_l = (CaO)_s + 2(HF)_g \uparrow$, that changes flux composition and contaminates an environment.

Keywords: hydrogen permeability, electro-slag remelt, flux, methodology, hydrogen content of metal.

Алгоритм экспериментального изучения проницаемости водорода для флюсовых расплавов

В. Я. Кожухарь, В. В. Брем, И. В. Дмитренко, Л. В. Иванченко

Аннотация. Рассмотренная последовательность экспериментального изучения проницаемости водорода для флюсовых расплавов позволяет разрабатывать новые составы фторидно-оксидных флюсов с различным соотношением компонентов. Особенно важно уменьшение в составах опытных флюсов фторида кальция по двум причинам. Первая: дефицит и высокая стоимость при высоко тоннажных производствах. Вторая, что в процессе изготовления и переплава металлов происходит пирогидроллиз при контакте с влажной атмосферой по схеме: $(CaF_2)_{тв} + (H_2O)_{ж} = (CaO)_{тв} + 2(HF)_{газ} \uparrow$, что изменяет состав флюса и загрязняет окружающую среду.

Ключевые слова: проницаемость водорода, электрошлаковый переplав, флюс, методика, наводороженность металла.