

Список літератури: 1. Романов О.Н. Динамическая вязкость расплавов флюсов ЭШП / О.Н. Романов, В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, В.Г. Скрябин / Изв. Вузов. Сер.Черная металлургия. – 1996. – № 5. – С. 18 – 23. 2. Новохатский И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: моногрфия / [И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем.] – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с. 3. 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. – 1975. – Вып. 20. – С. 20 – 25. 4. Скрябин В.Г. Вибрационный вискозиметр для оксидных расплавов / В.Г.Скрябин, И.А. Новохатский // Жур. физ. хим. – 1972. – Т. 46. – № 3. – С. 874 – 877.

Надійшла до редколегії 22.03.10

УДК 541.118+542.63+669.187

В.В. БРЕМ, канд. хім. наук, **В.Я. КОЖУХАР**, докт. техн. наук,
І.В. ДМИТРЕНКО, ОНПУ, м. Одеса

ПРОНИКНІСТЬ ВОДНЮ У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВАХ РІЗНИХ СИСТЕМ

Для вибору оптимальних складів фторидно-оксидних флюсів вивчено вплив різних добавок у комбінаціях фторидних, хлоридних і оксидних сполук сильних гідридоутворюючих елементів на проникність водню. За результатами досліджень обрані оптимальні склади фторидно-оксидних флюсів для кожної конкретної марки сталі.

To select the optimal formulations fluoride-oxide fluxes studied the effect of various additives in combinations of fluoride, chloride and oxide compounds of strong hydride forming elements (Li, Ce й Y) on the permeability of hydrogen. According to the research selected the optimum composition of fluoride-oxide fluxes for each grade of steel.

Вступ. Аналіз всієї сукупності наявних у розглянутій області відомостей дозволяє зробити висновок, що проникність водню у флюсових розплавах, які використовуються для переплаву, виявляється порівняно високою. Внаслідок чого відкритий процес переплаву не забезпечує необхідного захисту металу, що переплавляється від водню. Нами проведено спочатку систематичне дослідження проникності водню ряду найбільше широко застосовуваних у промисловості стандартних флюсів ЭШП [1], а потім з урахуванням отриманих результатів розпочата спроба пошуку нових флюсових композицій, що забезпечують ефективний захист від водню сталей, які переплавляються.

Методи оцінки експерименту. Наводененість переплавленого металу оцінювалася за результатами дослідних плавок ЕШП кількома кількісними характеристиками. Перша з них – наводененість переплавляємого металу $\Delta[\text{H}]$ – являє собою різницю між вихідним вмістом водню у витратному електроді $[\text{H}]_{\text{висх}}$ та значенням концентрації його в готовому злитку $[\text{H}]_{\text{кін}}$:

$$\Delta[\text{H}] = [\text{H}]_{\text{кін}} - [\text{H}]_{\text{висх}} . \quad (1)$$

Із залученням закономірностей [1], можливо показати, що величина $\Delta[\text{H}]$ при цьому виявляється пропорційною водневій проникності шлакового розплаву. Параметр $\Delta[\text{H}]$, визначений за допомогою рівняння (1) для різних флюсів дозволяє при ідентичних технологічних параметрах плавок безпосередньо судити про вплив флюсу на наводененість переплавленого металу. Однак, дослідні значення $\Delta[\text{H}]$ можуть мати різні знаки, що утрудняє їхнє кількісне зіставлення. Для одержання безрозмірних величин, що характеризують відносну наводененість металу (при заданих умовах проведення плавок), доцільно використовувати й інше співвідношення:

$$Q_{\text{H}} = ([\text{H}]_{\text{висх}} + \Delta[\text{H}]) / [\text{H}]_{\text{висх}} , \quad (2)$$

де Q_{H} – показник наводененості переплавленого металу.

Розраховані за формулою (2) значення Q_{H} завжди виявляються позитивними. У тому випадку, коли вміст водню в процесі переплаву зростає, величина $Q_{\text{H}} > 1$, у протилежному випадку $Q_{\text{H}} < 1$. Для тих рідких випадків, коли в процесі ЕШП не відбувається зміна величини $[\text{H}]$ металу, $Q_{\text{H}} = 1$.

Для зіставлення результатів дослідних плавок, що проводились в різні пори року та при різній вологості цехової атмосфери, їх можна представити у вигляді наведеного показника наводененості металу Q°_{H} . Він визначається з урахуванням рівняння (3) із співвідношення:

$$Q^{\circ}_{\text{H}} = Q_{\text{H}} \cdot (P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2\text{O}})^{0.5}, \quad (3)$$

у якому Q_{H} – показник наводененості переплавленого металу; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парціальний тиск парів води в процесі плавки; $P^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}}$ – парціальний тиск парів води при прийнятих стандартних умовах: 50 % вологість при 25 °С ($1,58 \cdot 10^3$ Па).

Проведення експерименту і результати обговорення. Для обраних умов експериментування визначені значення $\Delta[H]$, Q_H і Q_H° за рівняннями (1) – (3) як для стандартних флюсів, так і для дослідних. Вологість цехової атмосфери при проведенні цих плавок визначалася за допомогою лабораторного психрометра. Різні значення фактичних P_{H_2O} були обумовлені добовими й сезонними коливаннями вологості атмосферного повітря [2].

Розробка нових складів флюсів проводилася на основі широко застосовуваних у металургії компонентів: CaF_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 і SiO_2 . Для зниження ж їх проникності воднем й зменшення флокочутливості конструкційних сталей, що переплавляються, досліджувалася ефективність введення в них оптимальних добавок фторидів, хлоридів і оксидів деяких гідридуотворюючих елементів (Ca, Li і Ce). Методика проведення дослідних плавок залишалася стандартною. Усього було проведено 30 паралельних плавок. Основна увага була приділена дослідженню наводненості сталі під флюсовими розплавами двох систем: $CaF_2 - CaO - SiO_2$ і $CaO - SiO_2$ з добавками до них LiF , $CaCl_2$, Li_2O . Отримані результати для переплаву сталі 08X18H10T з застосуванням флюсів системи $CaF_2 - CaO - SiO_2$ представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати плавок при переплаві сталі 08X18H10T під флюсами системи $CaF_2 - CaO - SiO_2$

Хімічний склад флюсу, мас %					Середнє значення Q_H°
CaF_2	CaO	SiO_2	$CaCl_2$	LiF	
33,0	33,0	33,0	–	–	1,05
40,0	20,0	15,0	–	15,0	1,40
15,0	35,0	25,0	15,0	15,0	1,24
35,0	25,0	25,0	–	15,0	1,18
40,0	25,0	25,0	–	10,0	1,13
45,0	25,0	25,0	–	5,0	1,14
40,0	10,0	25,0	15,0	10,0	0,93

Добавками 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 обраний флюс з рівним вмістом (по 33,3 мас. %) всіх трьох компонентів системи. Для нього величина $Q_H^\circ = 1,05$. Найкращим флюсом з дослідженого набору виявився флюс складу: 40 % – CaF_2 , 10% – CaO , 25% – SiO_2 , 15 % – $CaCl_2$, 10 % – LiF , який забезпечує в плавках істотну дегазацію металу ($Q_H^\circ = 0,93$).

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

У зв'язку з цим вирішувалося завдання порівняльного аналізу виражень основності від B до B_9 [3] і оцінки впливу різних компонентів флюсу і їхніх співвідношень на проникність водню (вміст у мас. %):

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

$$B_1 = (CaO)+(MgO)+(BaO)+(Na_2O)+(K_2O)+(CaF_2)+0,5(MnO)+(FeO)]/[(SiO_2)+0,5(Al_2O_3)+(TiO_2)+(ZrO_2)];$$

$$B_2 = [(CaO)+(MgO)+(MnO)+(K_2O)+(Na_2O)]/[(SiO_2)+(TiO_2)+(ZrO_2)+(Al_2O_3)];$$

$$B_3 = [0,108(CaO)+0,068(MnO)+0,07(MgO)]/[(0,105(SiO_2)+0,000196(Al_2O_3)];$$

$$B_4 = [(0,0179(CaO)+0,025(MgO)+0,0141(MnO)]/[1,0+(0,0141(MnO)/0,0167 \cdot (SiO_2)];$$

$$B_5 = [(CaO)+(MgO)+(CaF_2)]/[(SiO_2)+0,5(Al_2O_3)];$$

$$B_6 = [(CaO)+(MgO)+(MnO)+(FeO)+(Na_2O)+(K_2O)]/[(SiO_2)+0,79(TiO_2)];$$

$$B_7 = [(CaO)+0,5(MgO)+0,37(MnO)+0,26(FeO)]/0,0167(SiO_2);$$

$$B_8 = [0,018(CaO)+0,015(MgO)+0,06(CaF_2)]/[0,017(SiO_2)+0,005(Al_2O_3)];$$

$$B_9 = [0,018(CaO)+0,015(MgO)+0,006(CaF_2)+0,014(Na_2O)+(K_2O)+0,007 \cdot (MnO)+(FeO)]/[0,017(SiO_2)+0,005(Al_2O_3)+(TiO_2)+(ZrO_2)].$$

Із одержаних результатів видно, що величина Q°_H виявляє виражену екстремальну (з мінімумом) залежність від B і виявляється практично нечутливою до основностей, розрахованих за формулами від B_1 до B_9 . У зв'язку із зазначеною обставиною встановлено, що найбільш інформативним є зв'язок Q°_H з основністю флюсів.

Таким чином, 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 наводненості металу визначається швидкістю розвитку окислювально-відновних реакцій на міжфазних границях флюс-металева вана [4].

Розчинені у флюсах водневмісні гази H_2O й HF виступають як окислювачі стосовно легко окислювальних елементів сталей.

На основі розглянутих даних рекомендовані для практичного використання флюси системи $CaF_2 - CaO - SiO_2 - CaCl_2 - LiF$ зі вмістом $CaCl_2$ в

15 мас. %, LiF в 10 мас. % і з основністю в межах 0,3...0,4. Запропоновані для промислового освоєння флюси мають сприятливий комплекс основних технологічних і специфічних для процесів переплаву властивостей.

Експериментальні дані за особливостями поведження водню сталі 08X18H10T, яка переплавляється під флюсами, обрані основі системи CaO – SiO₂ з добавками до неї сполук: CaCl₂, LiF і Li₂O наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Результати плавки при переплаві сталі 08X18H10T під флюсами системи CaF₂ – CaO

Хімічний склад флюсу, мас %						Середнє значення Q ^o _H
CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Li ₂ O	CaCl ₂	LiF	
31,0	–	45,0	–	15,0	10,0	1,60
20,0	–	25,0	–	40,0	15,0	1,53
45,0	–	35,0	5,0	10,0	5,0	1,25
40,0	–	30,0	10,0	20,0	–	1,16
55,0	–	30,0	15,0	–	–	1,53
50,0	–	35,0	–	10,0	5,0	1,06
15,0	–	50,0	15,0	20,0	–	1,51
10,0	5,0	55,0	15,0	15,0	–	1,37
15,0	–	50,0	–	20,0	15,0	1,36
–	–	48,0	16,0	36,0	–	1,19
10,0	5,0	50,0	20,0	15,0	–	1,06
–	–	50,0	10,0	40,0	–	1,01

Одержані результати показали, що проникність водню визначається їх основністю. Максимальних значень величина Q^o_H досягає в інтервалі В від 0,6 до 0,8. Мінімальне значення проникності водню Q^o_H = 1,01) у розглянутій серії плавки має флюс 50 SiO₂ – 10 Li₂O – 40 CaCl₂. Однак його здатність зменшувати вміст сірки в металі виявилася надзвичайно низкою, що й визначає його технологічну неперспективність. Введення у флюси сполук гідридоутворюючих елементів (поряд з оптимальним співвідношенням в останніх основних компонентів) дало можливість стабільно забезпечувати наводеність металу, що переплавляється, на рівні, значно меншому порівняно з застосуванням для переплаву стандартних флюсів. З іншого боку, з урахуванням, виявленого нами механізму наводеності металу у результаті окислювально-відновних реакцій можна показати [4], що для процесів електрошлакового переплаву (ЕШП) у принципі, неможливо розробити такий флюс, що володів би зниженою проникністю водню при переплаві всіх типів марок сталей. Специфіка зазначеного механізму така, що величина Q^o_H, яку форма-

льно ми розглядаємо як проникність водню обраного флюсу для заданих умов плавки, виявляється залежною одночасно як від складу флюсу, так і від складу металу, що переплавляється. У зв'язку із цим експериментальний пошук нових складів флюсів, що володіють зниженою проникністю водню, необхідно чітко орієнтувати на конкретну марку переплавляємої сталі. У проведенні плавок використали стандартні флюси промислового виробництва, флюси дослідних складів наплавлялися в тиглі-ковші із шихтових компонентів. Для введення до складу флюсів оксиду літію застосовували Li_2CO_3 . Всі плавки проведені у варіанті відкритого ЕШП із рідким стартом.

Результати досліджень із використанням флюсів на основі системи $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ з добавками LiF наведено в табл. 3. За показником Q°_{H} бачимо, що оптимальна концентрація фторида літію в цих флюсах дорівнює 10,0 мас. %. У загальному ж всі флюси зазначеної групи дослідів мають порівняно велику величину Q°_{H} (більше 1,27), а тому практичного інтересу (з погляду проблеми водню в ЕШП) вони не представляють.

Результатами виміру величини Q°_{H} для трьох флюсів, які не ввійшли в жодну з розглянутих вище систем, встановлено, що два з них забезпечують істотну дегазацію переплавленого металу ($Q^{\circ}_{\text{H}} = 0,94$). Характерною рисою флюсів цих варіантів є те, що в їхньому складі відсутні повністю оксидні сполуки. Перший з них складений лише із двох фторидів: по 50 мас. % CaF_2 і CeF_3 , другий – із фторидів кальцію, церію й літію з добавкою 20,0 мас. % CaCl_2 .

Таблиця 3

Результати плавок при переплаві сталі 08X18H10T під флюсами системи
 $\text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Хімічний склад флюсу, мас. %				Середнє значення Q°_{H}
CaF_2	Al_2O_3	SiO_2	LiF	
45,0	25,0	25,0	5,0	1,35
40,0	25,0	25,0	10,0	1,27
40,0	20,0	25,0	15,0	1,45

Загальним компонентом у всіх досліджених флюсах було обрано фторид кальцію. Узагальнюючи залежність параметра Q°_{H} для всіх досліджених флюсів (як стандартних, так і дослідних – стосовно до переплаву сталі (8X18H10T) від вмісту в них CaF_2 виявлено наступну закономірність: введення CaF_2 у флюси всіх систем до вмісту його в 25,0 мас. % супроводжується

ся значним зниженням проникності водню у флюсах (по параметру Q°_H приблизно з 1,4 до 1,15). Подальше підвищення концентрації фториду кальцію у флюсах на їхній параметр Q°_H практично не впливає. Таким чином можна зробити важливий практичний висновок з погляду забезпечення сприятливих воднезахисних властивостей фторидно-оксидних флюсів ЕШП: введення в них фториду кальцію менш 25,9 мас. % недоцільно.

З урахуванням розглянутої обставини вивчено проникність водню цілого ряду шлакових композицій на основі узагальненої системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{LiCl} - \text{CeF}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{Y}_2\text{O}_3$ стосовно марок конструкційних флокеночутливих сталей, що представляють великий практичний інтерес: а саме до марок 40ХН і 15ХЗНМФ. Стандартом для порівняння в цій серії пошукових плавок ми користувались параметром Q°_H , отриманого для переплаву обраних марок сталей під тими стандартними флюсами, які застосовуються в цей час для їх ЕШП у промисловості. У всіх серіях плавок (як зі стандартними, так і дослідними флюсами) умови переплаву для даної марки сталі зберігалися ідентичними.

Результати експерименту для 25 паралельних плавок представлені в табл. 4.

Таблиця 4

Результати плавки при переплаві сталі 08Х18Н10Т під флюсами дослідних систем

	Хімічний склад флюсу, мас %										Середнє значення Q°_H
	CaF_2	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaCl_2	LiCl	CeF_3	Li_2O	Y_2O_3	
40ХН	40,0	10,0	–	–	25,0	15,0	10,0	–	–	–	1,73
	40,0	10,0	–	10,0	15,0	10,0	–	15,0	–	–	2,08
	50,0	–	–	–	–	–	–	50,0	–	–	2,16
	–	48	–	–	36,0	16,0	–	–	–	–	1,74
	35,0	25,0	5,0	20,0	5,0	5,0	5,0	–	–	–	1,96
15ХЗН МФА	30,0	5,0	–	15,0	–	–	–	50,0	–	–	1,45
	50,0	10,0	–	10,0	20,0	10,0	–	–	–	–	1,48
	5,0	40,0	–	35,0	–	–	10,0	–	–	–	1,54
	5,0	40,0	–	5,0	30,0	–	–	10,0	–	10,0	2,05
	15,0	40,0	–	40,0	5,0	–	–	–	–	–	2,07
	55,0	–	–	25,0	–	–	–	–	–	20,0	2,22
	50,0	–	–	–	–	–	–	50,0	–	–	2,36
	15,0	40,0	–	10,0	35,0	–	–	–	–	–	2,63
	35,0	25,0	5,0	20,0	5,0	5,0	5,0	–	–	–	2,85
10,0	35,0	–	5,0	30,0	–	–	20,0	–	–	3,23	

Аналіз результатів дослідження наводеності металу при застосуванні ряду дослідних флюсів (здебільшого вперше застосованих для переплаву) свідчать про те, що більшість випробуваних дослідних флюсів, які містять у своєму складі різні сполуки гідридоутворюючих елементів, забезпечують істотно більш низьку додаткову наводеність конструкційних сталей після переплаву, у порівнянні з таким переплавом на стандартних флюсах.

При цьому найкращі результати отримані для сталей марки 40ХН, переплав якої на всіх досліджених складах флюсів супроводжується значним зниженням водню в металі в порівнянні з контрольними плавками (на стандартних флюсах).

Так, наприклад, дослідний флюс $40 \text{ CaF}_2 - 10 \text{ CaO} - 25 \text{ SiO}_2 - 15 \text{ CaCl}_2 - 10 \text{ LiCl}$ забезпечує для сталі 40ХН $Q^{\circ}_{\text{H}} = 1,73$, у той час як для стандартних флюсів величини цього параметра перебувають у межах 2,72...3,44.

Разом з тим слід зазначити, що для переплаву сталі марки 15Х3НМФ деякі дослідні флюси виявилися з величинами Q°_{H} , які перебувають приблизно в тих же межах (2,07...3,23), що й такі для стандартних флюсів (2,07...3,46).

Ця обставина вказує на те, що природа й тип сполук гідридоутворюючих елементів, їхні різні комбінації й кількісні співвідношення мають потребу в спеціальній оптимізації для кожної конкретної шлакової композиції, складеної на основі її основних компонентів (CaF_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 і SiO_2), у сполученні з конкретною маркою сталі.

Тому подальша (більш детальна) оптимізація складів досліджених нами флюсових систем дозволить розробити нові флюси ЕШП із більш високими, ніж у розроблених до теперішнього часу, воднезахисними властивостями.

Висновок.

При переплаві сталі марки 08Х18Н10Т знайдено, що для даної марки сталі величина Q°_{H} залежно від основності флюсів змінюється за екстремальним законом з максимумом Q°_{H} при основності в межах 1,5...1,7. Стосовно до ЕШП сталі 08Х18Н10Т досліджені воднезахисні властивості деяких дослідних флюсів, обраних головним чином на основі систем $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ і $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$.

Показано, що для забезпечення задовільних воднезахисних властивостей фторидно-оксидних флюсів зниження в них вмісту CaF_2 нижче 25 % недоцільно.

Знайдено два оригінальних флюсових склади, що забезпечують зниження значення Q_{H}° у порівнянні із кращими стандартними флюсами.

Для конструкційних сталей 40ХН, 15ХЗНМФ визначені величини Q_{H}° в умовах переплаву їх із застосуванням як стандартних, так і дослідних флюсів, складених на основі системи $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ із додаванням до них у різних комбінаціях фторидних, хлоридних і оксидних сполук порівняно з розповсюдженими сильними гідридоутворюючими елементами (Li, Се й Y).

Встановлено, що для обраних сталей воднезахисні властивості стандартних флюсів незадовільні (величини Q_{H}° перебувають у межах 1,95...3,46). Знайдено, що оптимальні сполучення основних компонентів флюсу й добавок сполук гідридоутворюючих елементів, що вводять у нього, дозволяє знизити величини Q_{H}° до значень істотно менших 1,5.

З отриманих матеріалів деякі дослідні склади флюсів рекомендовані для практичного використання в процесах електрошлакового переплава досліджених конструкційних сталей.

Список літератури: 1. 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. 2. Брем В.В. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: монографія / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єпутатов. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с. 3. Потанов Н.Н. Основы выбора флюсов при сварке сталей: монография / Н.Н. Потанов. – М.: Машиностроение, 1979. – 168 с. 4. Брем В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах: монографія / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2008. – 124 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10