Список литературы: 1. *Гнесин Г.Г.* Карбидокремниевые материалы / *Г.Г. Гнесин.* – М.: Металлургия, 1977. – 216 с. **2.** *Таиров Ю.М.* Карбид кремния (строение, свойства и область применения) / *Ю.М. Таиров.* – К.: Наук. думка, 1966. – 188 с. **3.** Пат. 78894 Україна, МПК С 01 В31/36. Спосіб одержання карбіду кремнію / *О.В. Попов, П.Г. Сорока.*; заявник та патентовласник ДВНЗ «УДХТУ». – № а 200506587; заявл. 04.07.05; опубл. 25.04.07, Бюл. № 5. **4.** Пат. 88108 Україна, МПК С 01 В31/36. Спосіб одержання карбіду кремнію / *П.Г. Сорока, А.О. Біла та ін.*; заявник та патентовласник ДВНЗ «УДХТУ». – № а 200802934; заявл. 06.03.08; опубл. 10.09.09, Бюл. № 17**.** **5**. *Никитин В.М.* Химия древесины и целлюлозы / *В.М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев.* – М.: Лесная промышленность, 1978. – 368 с. **6**. Пат. 80599 Україна, МПК В 02 С 13/14. Відцентровий млин ударної дії / *П.Г. Сорока, С.О. Опарін, О.В. Кравець*; заявник та патентовласник ТОВ «ТЕХМЕТ». – № а 200508017; заявл. 12.08.2005; опубл. 10.10.2007, Бюл. № 16. **7**. *Синярев Г.Б.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / [*Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, В.Т. Трусов и др.*]. – М.: Наука, 1982. – 261 с.

Поступила в редколлегию 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

ВПЛИВ ДОБАВОК НА В'ЯЗКІСТЬ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВІВ

Для вибору оптимальних складів фторидно-оксидних флюсів вивчено вплив різних добавок на динамічну в’язкість, яка визначає комплекс технологічних властивостей і техніко-економічних показників електрошлакового переплаву. Одержані результати дозволили рекомендувати деякі дослідні флюси для проведення переплаву.

To select the optimal formulations fluoride-oxide fluxes studied the influence of different additives on the dynamic viscosity, which determines the range of technological features and techno-economic indicators electroslag remelting. Results allowed to recommend some research fluxes for melting.

Вступ. При розробці фторидно-оксидних флюсів, які застосовується для переплаву конструкційних сталей, необхідно забезпечити виконання, як мінімум, двох умов: мінімально можливу величину проникності водню $Q°_H$ і оптимальну величину в'язкості флюсу при робочій температурі конкретного процесу. В'язкість флюсу визначає цілий комплекс його технологічних влас-

тивостей, а разом з тим, і цілий комплекс техніко-економічних показників усього процесу електрошлакового переплаву. З урахуванням зазначеної обставини подальша розробка нових флюсових композицій, що володіють зниженою проникністю водню, повинна вестися диференційовано, тобто окремо для флюсів з малою в'язкістю, окремо для флюсів із середньою в'язкістю й окремо для флюсів з високою в'язкістю. У зв'язку із цим представлялося доцільним розширити вивчення в'язкості фторидно-оксидних флюсів і систематизувати отримані в цій області експериментальні дані.

Робіт з вивчення в'язкості флюсових розплавів проведено недостатньо. Результати отриманих до теперішнього часу відомостей [1 – 3] з температурних залежностей динамічної в'язкості (η) рідких флюсів узагальнені на рис. 1.

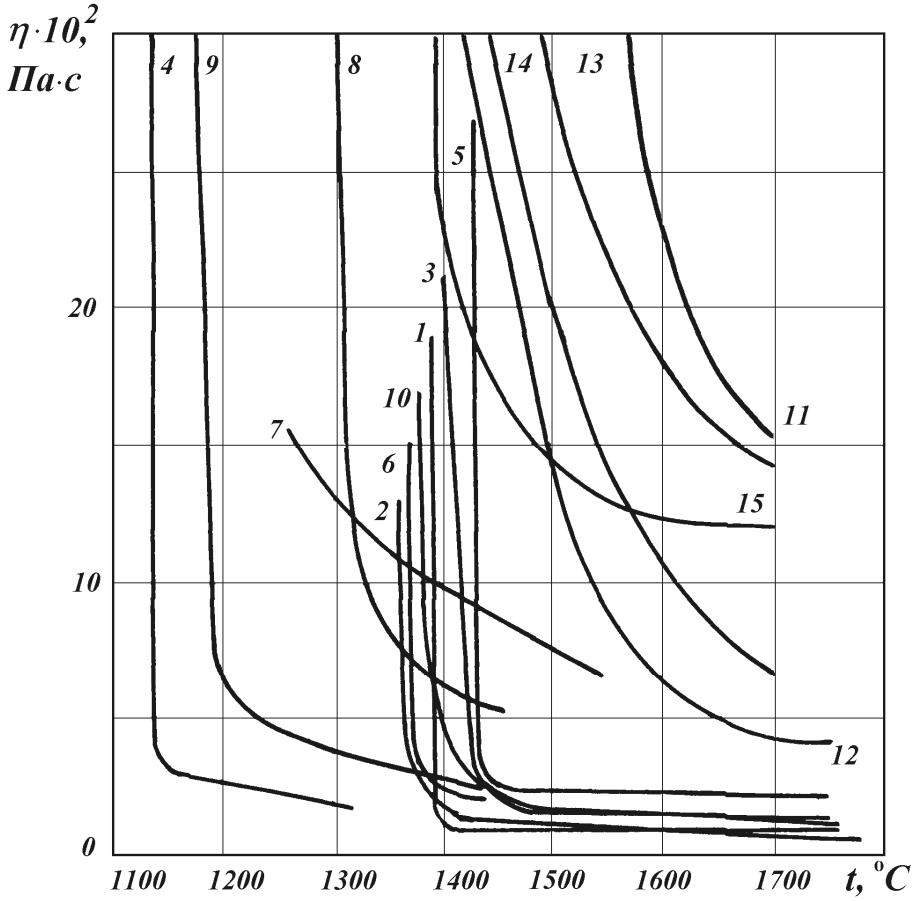

Рис. 1. Температурні залежності динамічної в'язкості (η) розплавів флюсів електрошлакового переплаву. Нумерація й склади – табл. 1.

Склади флюсів, політерми в'язкості яких зображено на рис. 1, представлені в табл. 1. З метою подальшого розширення відомостей про особливості в'язкістної течії флюсів ЕШП у даній роботі вивчені температурні залежності

динамічної в'язкості розплавів флюсів марок АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-25 і УД-5 в інтервалі температур їхнього ліквідусу до 1650...1730 °С.

Обрані флюси наплавляли із шихтових компонентів в електродуговій печі. Хімічний склад досліджених флюсів наведений у табл. 1 та табл. 2.

Таблиця 1

Склади флюсів

№ п/п	Марка флюсу	Вміст компонентів, мас. %				
		CaF_2	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2
1	АНФ-1	94,70	3,72	–	–	–
2	Типа АНФ-1	87,30	2,02	–	2,30	3,70
3	АНФ-3	92,90	3,60	–	1,90	1,30
4	АНФ-5	74,75	–	–	–	–
5	АНФ-6	59,38	4,75	–	34,83	1,04
6	АНФ-7	79,56	19,90	–	–	–
7	АНФ-8	–	–	–	–	–
8	АНФ-9	79,60	–	19,85	–	–
9	АНФ-29	42,10	26,80	0,80	16,50	12,10
10	АНФ-23	60,39	10,49	–	25,32	2,70
11	Типа АНФ-29	44,0	27,0	3,0	14,0	12,0
12	АН-291	12,60	24,30	16,25	45,62	0,90
13	Типа АН-292	–	–	–	–	–
14	АН-295	16,10	29,0	3,12	50,00	1,00
15	БР-1	33,00	33,0	–	–	33,0

Таблиця 2

Склади флюсів

№ п/п	Марка флюсу	Вміст компонентів, мас. %							
		CaF_2	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	S	P
1	АНФ-7	75,9	20,80	–	Al_2O_3	2,0	0,18	0,005	0,020
2	АНФ-13	54,4	16,60	–	–	6,5	0,16	0,005	0,020
3	АНФ-14	68,7	3,23	–	22,0	15,7	0,23	0,005	0,027
4	АНФ-25	39,0	12,50	12,5	12,5	4,5	–	–	–
5	АНФ-28	48,7	27,25	–	16,0	23,0	0,10	0,005	0,025
6	УД-5	–	53,23	4,0	1,6	28,0	0,11	0,005	0,011

Методика експерименту. Виміри в'язкості флюсових розплавів проводили в проточній атмосфері аргону за допомогою вдосконаленого резонансного вібраційного методу, принципові основи якого розроблені раніше. Для зниження погрішності методу до (3...5 % при вимірі малих значень η (менш

0,04 Па·с) віскозиметр був перебудований на амплітудно-амплітудний режим роботи [4]. У дослідах застосовували тиглі з молібдену із внутрішнім діаметром 20 мм і висотою 40 мм. Робочий зонд віскозиметра являв собою молібденову пластинку товщиною 0,2 мм і розмірами 5 × 15 мм, занурену в розплав на глибину 20 мм. Виміри в'язкості проводили спочатку в режимі охолодження, а потім у режимі нагрівання з темпом зміни температури в 3...5 °С/хв. Дані обох серій дослідів добре відтворювалися, при обробці результатів вимірів вони усереднювались.

Результати та їх обговорення. Оскільки в якості первинних даних при роботі з обраним типом віскозиметра визначаються значення $\eta \cdot \rho$ (ρ – щільність розплаву), то для обчислення значень в'язкості флюсу необхідно мати у своєму розпорядженні значення його щільності для всіх досліджуваних температур. Із цією метою виявилося необхідним систематизувати нечисленні, наявні в літературі відомості по щільності досліджених і близьких до досліджених розплавів. Узагальнення й обробка дозволила із задовільною точністю розрахувати значення ρ обраних флюсів для всіх досліджених температур.

Отримані в такий спосіб величини ρ для температур 1200...1700 °С показані в табл. 3. Дослідні дані по температурних залежностях динамічної в'язкості досліджених флюсів зведені у координатах h – t.

Таблиця 3

Щільності дослідних розплавів (ρ) для різних температур

№ п/п	Марка флюсу	Значення ρ, г/см^3 для температур (°С)					
		1200	1300	1400	1500	1600	1700
1	АНФ-7	–	–	2,680	2,580	2,480	2,380
2	АНФ-13	–	–	2,650	2,610	2,570	2,530
3	АНФ-14	–	2,720	2,680	2,640	2,600	2,560
4	АНФ-25	2,715	2,690	2,665	2,640	2,615	2,590
5	АНФ-28	2,870	2,790	2,710	2,630	2,550	2,470
6	УД-5	–	2,955	2,905	2,650	2,800	–

Побудова залежностей рис. 2 у координатах $\ln h$ – 1/Т дозволяє визначити температури ліквідусу ($t_л$) обраних флюсів (по низькотемпературних різких зламах на відповідних графіках) і енергії активації процесів їхньої в’язкої течії (E_η), для температурних інтервалів, у яких спостерігається порівняно інтенсивний спад в'язкості. Зазначеним способом величини $t_л$ з погрішністю ± 1 0…15 °С і °С з погрішністю ± 5…10 % представлені в табл. 4.

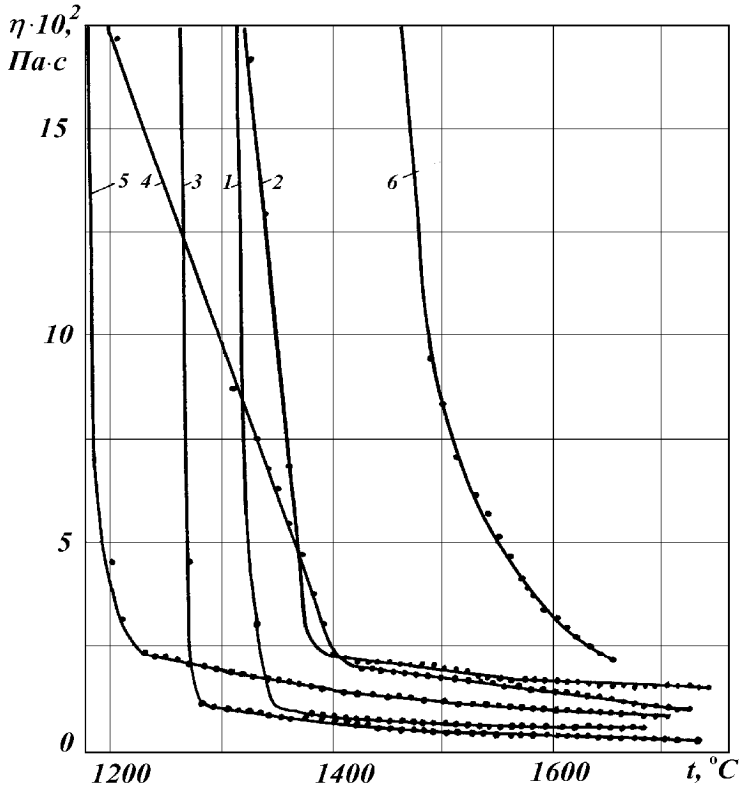

Рис. 2. Політерми в'язкості досліджених розплавів флюсів:
1 – АНФ-7; 2 – АНФ-13; 3 – АНФ-14; 4 – АНФ-25; 5 – АНФ-28; 6 – УД-5

Таблиця 4

Температури ліквідусу ($t_л$) і енергії активації в'язкої течії (Eη) для досліджених групи флюсів

№ п/п	Марка флюсу	$t_л$, °C	Значення Eη, кДж/моль
1	АНФ-7	1340 ± 15	34 ± 3
2	АНФ-13	1340 ± 10	112 ± 10
3	АНФ-14	1270 ± 10	87 ± 6
4	АНФ-25	1420 ± 10	35 ± 4
5	АНФ-28	1240 ± 10	55 ± 3
6	УД-5	1340 ± 15	253 ± 12

Із отриманих результатів (рис. 2) видно, що з досліджених флюсів найбільшу в'язкість при температурах вище 1600 °С має флюс марки УД-5, а найменшу – флюси АНФ-14 і АНФ-7. Цей факт свідчить про визначальний вплив концентрації флюориту (CaF_2) на в'язкість флюсів в інтервалі робочих температур процесу переплаву. В обраній групі флюсів флюс марки УД-5 зовсім не містить у своєму складі флюориту, а вміст останнього у флюсах АНФ-14 і АНФ-7 виявляється найбільш високим (відповідно 68,7 і

75,9 мас. %). Відзначена обставина підтверджується й зіставленням в'язкості досліджених флюсів, що містять флюорит (АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-25 і АНФ-28). З них мінімальну концентрацію CaF_2 (39,0 мас. %) і максимальну в'язкість має флюс марки АНФ-25. З іншого боку, отримані експериментальні дані свідчать про відсутність прямого зв'язку температур ліквідусу досліджених флюсів і енергії активації їхньої в'язкої течії з вмістом у них фториду кальцію (табл. 2 і табл. 4). Значення $t_л$ виявляються порівняно низькими у флюсів АНФ-28 і АНФ-14 (1240 і 1270 °С відповідно) і відносно високими – в АНФ-25 (1420 °С) і АНФ-13 (1380 °С). Величина E_η максимальна для флюсу марки УД-5 (253,0 ± 12,0 кДж/моль).

Значні величини E_η також для флюсів АНФ-13 і АНФ-14 (відповідно 112,0 ± 10,0 і 87,0 ± 6,0 кДж/моль), а енергії активації в'язкої течії розплавів флюсів АНФ-7 і АНФ-25 досить малі (34,0 ± 3,0 і 35,0 ± 4,0 кДж/моль). Загалом, слід зазначити, що динамічна в'язкість всіх досліджених у роботі флюсів в інтервалі 1600...1750 °С, яка представляє інтерес для технології переплаву досить низка (менш 0,03 Па·с) і виявляється приблизно на порядок менше величини в'язкості таких флюсів як АН-29, АН-292 і БР-1 при тих же температурах (рис. 1 і рис. 2).

Аналізуючи дані, які приведені на рис. 1, з результатами, наведеними на рис. 2, можна бачити, що значення в'язкості для застосовуваних в ЕШП флюсових розплавів при робочих температурах процесу змінюються у винятково широких межах.

Так, наприклад, при 1700 °С значення в'язкості (для АНФ-1 і АН-29 відрізняються майже на два порядки величини (від 0,002 Па·с для флюсу марки АНФ-1 до 0,155 Па·с для АН-29). Велика кількість флюсових розплавів навіть в інтервалі 1600...1700 °С виявляються настільки перегрітими й структурно разупорядкованими, що енергія активації їхньої в'язкої течії за абсолютними величинами наближається до нуля, а температурні залежності їхньої в'язкості на відповідних ділянках політерм є практично горизонтальними лініями.

Узагальнюючи відомі літературні і отримані в дійсному дослідженні дані по динамічній в'язкості флюсових розплавів, а також беручи до уваги значення їхньої динамічної в'язкості в області робочих температур процесу ЕШП сталей (1700 °С і більше), можливо підрозділити всі електрошлакові флюси на три основних типи:

І тип – флюси з підвищеною в'язкістю (більше 0,10 Па·с при 1700 °С;

II тип – флюси з нормальною в'язкістю (у межах 0,01...0,10 Па·с при 1700 °С;

III тип – флюси зі зниженою в'язкістю (менш 0,01 Па·с при 1700 °С.

Із числа розглянутих до флюсів першого типу можуть бути віднесені флюси марок БР-1, АН-292 і АН-29. Цим флюсам відповідають не тільки максимальні в'язкості 0,120...0,155 Па·с для 1700 °С, але й найвищі температури ліквідусу (у межах 1400...1550 °С). У число флюсів II типу можуть бути включені флюси наступних марок: АНФ-8, АНФ-9, АНФ-13, АНФ-25, АН-291 і АН-295, УД-5. Температури ліквідусу зазначених флюсів в основному охоплюються областю від 1350 до 1400 °С. До флюсів III типу відповідно до пропонованої класифікації, можливо, віднести флюси марок АНФ-1, АНФ-3, АНФ-5, АНФ-6, АНФ-7, АНФ-14, АНФ-23, АНФ-28, АНФ-29. Температури ліквідусу цих флюсів перебувають у досить широкій області температур: від 1150 до 1450 °С. Наведена класифікація електрошлакових флюсів дозволить обґрунтовано підійти до варіювання їхніх складів при рішенні різних технологічних завдань і до вибору напрямків експериментальних розробок нових флюсів зі зниженої проникністю водню. Запропонована класифікація може бути розвинена шляхом подальшої деталізації її з обліком і інших технологічно важливих властивостей флюсів (наприклад, шляхом введення додаткового розмежування їх по температурах ліквідусу, по електропровідності й т.д.).

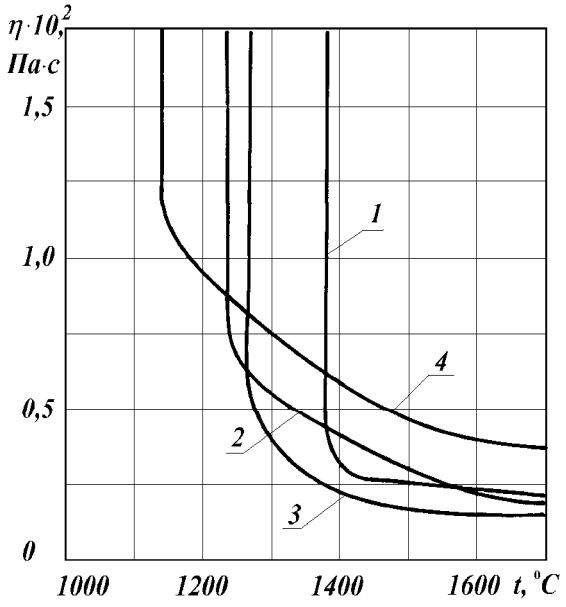

Рис. 3. Політерми в'язкості (η) розплавів на основі флюсу марки АНФ-1 при різних концентраціях LiF:
1 – 0 мас. %; 2 – 5 мас. %; 3 – 10 мас. %; 4 – 15 мас. %

Вплив добавок. З метою пошуку ефективних добавок до розплавів стандартних флюсів вивчено вплив LiF на динамічну в'язкість розплаву на основі флюсів АНФ-1 і АНФ-28. Фторид літію додавали до обраних флюсів для забезпечення його концентрації в розплаві рівної 5, 10 і 15 мас. %.

З рис. 3 видно, що зазначені добавки LiF немонотонно впливають на динамічну в'язкість розплавів. Так для флюсу марки АНФ-1 в області робочих температур процесу пе-

реплаву сталей (вище 1600 °С) добавка фториду літію в 5 мас. % практично не позначається на в'язкості розплаву. Добавка 10 мас. % уже значно знижує в'язкість флюсу, а добавка 15 мас. % її різко підвищує.

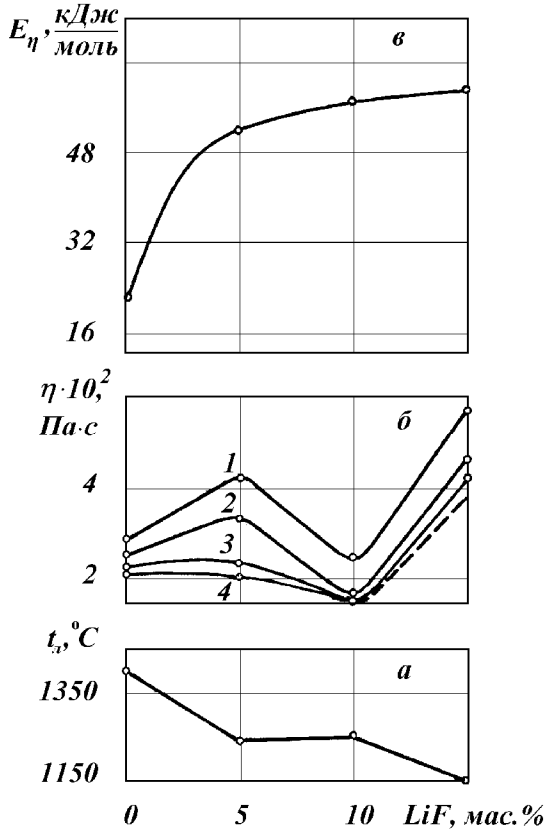

Рис. 4. Вплив добавок LiF до стандартного флюсу АНФ-1 на:
а –температуру ліквідусу; б – в'язкість;
в – енергію активації в'язкої течії розплаву

Дані рис. 4 свідчать про те, що добавки фториду літію більшою мірою знижують температуру ліквідусу флюсу АНФ-1: при 15 мас. % LiF $t_л$ = 1140 °С, тоді як для чистого АНФ-1 $t_л$= 1380 °С.

Із введенням у флюс АНФ-1 фториду літію енергія активації в'язкої течії відповідного розплаву монотонно підвищується.

Вона становить величину 25,0 ± 2,0 кДж/моль для вихідного флюсу й 63,0 ± 5,0 кДж/моль для флюсу з концентрацією LiF 15 мас. %.

Як бачимо із рис. 5 і рис. 6 введення LiF істотно знижує величини $t_л$ і E_η флюсів на основі АНФ-28. За впливом на $t_л$ найбільш ефективною виявляється добавка 10 мас. % LiF (для цього варіанта $t_л$ знижується з 1200 до 1100 °С), а на E_η – добавка 15 мас. % LiF, що знижує її з 54,0 ± 4 до 40,0 ± 3 кДж/моль.

Крім цього вивчено вплив добавок LiF на динамічну в'язкість всіх вищевказаних фторидно-оксидних флюсів, а також добавок до них LiCl, Y_2O_3 CeF_3 і $CaCl_2$.

В загальному ж, аналізуючи дослідні дані, можливо укласти, що інтервал найбільш ефективних добавок до флюсів досліджених марок становить 5...10 мас. %.

Останні знижують динамічну в'язкість розплаву (в області робочих температур ЕПШ) на основі флюсу АНФ-1 приблизно в 2 рази, а на основі флюсу АНФ-28 – приблизно в 1,5 рази.

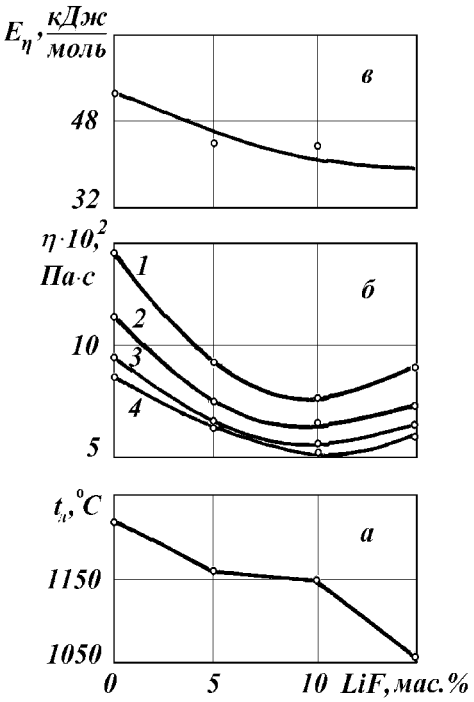

Рис. 5. Вплив добавок LiF до стандартного флюсу АНФ-28 на:
а –температуру ліквідусу;
б – в'язкість;
в – енергію активації в'язкої течії розплаву

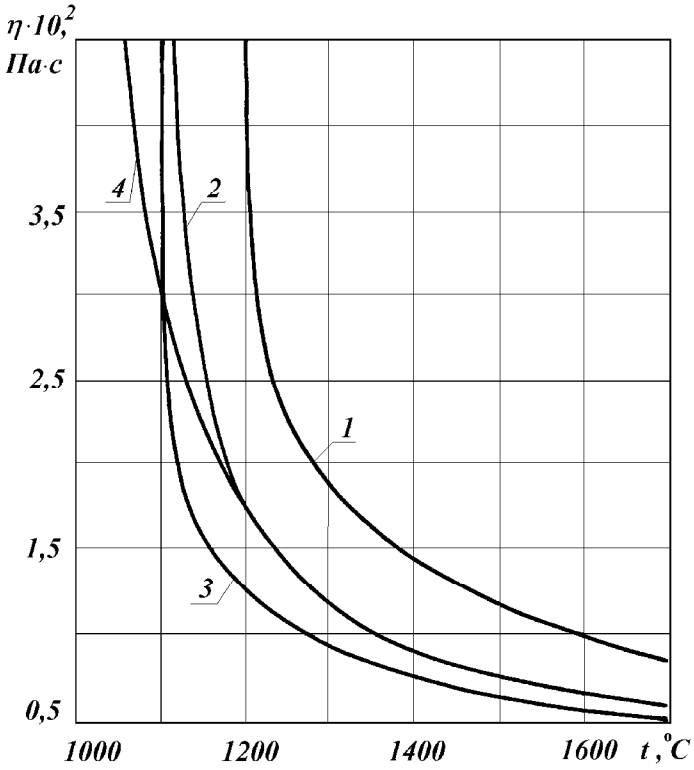

Рис. 6. Політерми в'язкості (η) розплавів на основі флюсу марки АНФ-28 при різних концентраціях LiF:
1 – 0 мас. %; 2 – 5 мас. %; 3 – 10 мас. %;
4 – 15 мас. %

Висновки.

За допомогою вдосконаленого вібраційного резонансного віскозиметра досліджені політерми динамічної в'язкості флюсів ЕШП марок АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-25, АНФ-28 і УД-5 у широкому інтервалі температур.

По отриманим політермам визначені також температури ліквідусу досліджених флюсів і енергії активації їхньої в'язкої течії. Установлено, що на в'язкість досліджених флюсових розплавів основний вплив робить зміст у них фториду кальцію.

Показано, що значення динамічної в'язкості різних флюсів залежно від їхнього складу навіть при 1700 °С змінюється майже на два порядки величини.

Установлено, що добавки LiF, LiCl, Y_2O_3 CeF_3 і $CaCl_2$ в межах від 5 до 10 мас. % істотно знижують температури ліквідусу флюсів АНФ-1 і АНФ-28, а також значно знижують їхню динамічну в'язкість.

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. Новохатскийи 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 гідридоутворуючих 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.