

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОСВАРКИ им. Е.О. ПАТОНА

На правах рукописи

Кожухарь Владимир Яковлевич

**ВОДОРОД В ШЛАКОВЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ
ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ**

Специальности

05.16.07- "Металлургия металлов высокой чистоты и специальных
сплавов"

02.00.04- "Физическая химия"

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Киев-1996 г.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00759933 (-)

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОСВАРКИ им. Е.О. ПАТОНА

На правах рукописи

Кожухарь Владимир Яковлевич

**ВОДОРОД В ШЛАКОВЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ
ПРИ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ**

Специальности

05.16.07- "Металлургия металлов высокой чистоты и специальных сплавов"

02.00.04- "Физическая химия"

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Киев-1996 г.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

АВ 35.538

Диссертация является рукописью

Работа выполнена в Одесском государственном политехническом университете

Научный консультант: доктор химических наук
НОВОХАТСКИЙ И.А.

Официальные оппоненты: доктор технических наук
ЧЕРНЕГА Д.Ф.

доктор технических наук

САЕНКО В.Я.

доктор технических наук

КИСУНЬКО В.З.

Ведущее предприятие УкрНИИ Спецсталь, г. Запорожье

Защита состоится " " 23 10 1996 г. в 10-00 часов на заседании специализированного ученого совета Д 050.02.01 при институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины по адресу: 252650, Киев-5, МСП, ул. Боженко, 11.

Ваши отзывы на автореферат (1 экземпляр, заверенный печатью) просим выслать по указанному выше адресу.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке института.

Автореферат разослан 11.09 1996 г.

Ученый секретарь
специализированного ученого совета,
кандидат технических наук

ВЕРНАДСКИЙ В.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Получение высококачественных сталей и сплавов не всегда достигается в обычных сталеплавильных агрегатах традиционной металлургии. В связи с этим в последнее время интенсивно развивается один из методов дополнительной обработки стали - метод электрошлакового переплава (ЭШП). Однако наряду с многими признанными достоинствами, присущими этому методу, практика его применения в промышленности выявила и такие стороны ЭШП, которые требуют еще дополнительных научных и технологических доработок. Одной из актуальных задач в дальнейшем совершенствовании прогрессивного способа ЭШП является разработка физико-химических основ таких технологических приемов, которые позволили бы ему обеспечить получение готовых сталей как с пониженным содержанием водорода, так и с пониженной склонностью их к образованию закрытых водородных трещин (флокенов).

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Исследование термодинамических и кинетических особенностей и механизма межфазного распределения водорода в процессах электрошлакового переплава легированных сталей, дальнейшее исследование эффективности и механизма влияния добавок гидридообразующих элементов на склонность конструкционных сталей к образованию водородных дефектов.

В соответствии с указанной целью в работе решались следующие задачи:

1. Проведение разработок методического обеспечения и систематическое изучение физико-химических особенностей поведения водорода в системе газ-шлак-металл применительно к процессам электрошлакового переплава легированных сталей.
2. Исследование термодинамики, кинетики и механизмов различных стадий межфазного перехода водорода в системах газ-шлак и газ-шлак-металл применительно к процессу ЭШП.
3. Изучение возможности снижения флокеночувствительности конструкционных легированных сталей переплавляемых способом ЭШП путем дополнительного микролегирования их гидридообразующими элементами.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. - Теоретически обоснован и разработан новый способ определения содержания водорода во фторидно-оксидных шлаках (флюсах).

- Изучена кинетика термической десорбции водорода из фторидно-оксидных промышленных флюсов, выявлен механизм лимитирующего этапа процесса, определены его кинетические параметры.

- Исследованы растворимости HF, H₂O и H₂ во фторидно-оксидных расплавах, формы существования водорода в этих расплавах и равновесные составы газовой фазы для различных флюсов в области

рабочих температур электрошлаковой технологии. Определены равновесные значения коэффициента распределения водорода между шлаком и металлом.

-Определены коэффициенты молекулярной диффузии водорода во фторидно-оксидных расплавах типичных для ЭШП составов в области 1600-1700°C.

-Уточнены формы существования водорода в металлах группы железа.

-Исследованы кинетика и механизм процессов межфазного распределения водорода в системе газ-флюс-металл применительно к технологиям электрошлакового переплава сталей.

С учетом уточненных сведений по формам существования водорода в металлах группы железа изучены условия эффективного снижения флокочувствительности конструкционных сталей путем дополнительного введения в них оптимальных добавок гидридообразующих элементов.

НАУЧНАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ.

-Практически реализован новый оригинальный способ определения содержания водорода во фторидно-оксидных шлаках, который может быть применен как при проведении научно-исследовательских работ, так и для контроля режима водорода при выплавке и переплаве металла в производственных условиях.

-На их основе данных по кинетике термической десорбции водорода из флюсов ЭШП предложены уравнения для практических расчетов продолжительности дегазации флюсов для гранул различных размеров.

-Разработан метод количественной оценки водородопроницаемости шлаковой фазы применительно к электрошлаковым процессам. С помощью этого метода изучена водородопроницаемость расплавов как стандартных, так и опытных фторидно-оксидных шлаков с добавками фторидов, хлоридов и оксидов гидридообразующих элементов.

-Предложены для промышленного освоения новые шлаковые композиции с пониженной водородопроницаемостью.

-Исследована кинетика процесса межфазного распределения водорода в системах ЭШП по ходу плавки. Установлена лимитирующая стадия процесса. Показана принципиальная возможность проведения ЭШП без наводороживания металла.

-На основе относительного распределения водорода в металле разработан новый метод определения флокочувствительности конструкционных легированных сталей.

-С помощью указанного метода определены оптимальные концентрации добавок титана, ванадия, циркония и других гидридообразующих элементов для снижения склонности исследуемых сталей к образованию водородных трещин.

НА ЗАЩИТУ ВНОСИТСЯ:

-Разработка принципиальных основ, термодинамическое обоснование, аппаратурное оформление и особенности нового метода определения содержаний водорода в шлаках на основе фторидно-оксидных систем.

-Комплекс опытных данных по изучению режима водорода в шлаковой и металлической фазах на всех стадиях подготовки и ведения плавки ЭШП. Результаты изучения термической десорбции водорода из фторидно-оксидных шлаков, их научная интерпретация, практические рекомендации по дегазации флюсов.

-Экспериментальные данные систематического исследования водородопроницаемости ряда технологических и модельных фторидно-оксидных расплавов применительно к процессам ЭШП. Результаты научного анализа опытных данных, рекомендации по новым шлаковым композициям с пониженной водородопроницаемостью для промышленного освоения.

-Данные по термодинамике межфазного распределения водорода в системе газ-флюс-металл в исследуемом процессе. Результаты экспериментального изучения кинетики отдельных стадий и механизмов межфазного перехода водорода. Природа лимитирующей стадии суммарного процесса и основанные на ней способы эффективного управления потоком водорода при электрошлаковом переплаве легированных сталей.

-Результаты изучения форм существования водорода в металлах группы железа и сталях.

-Новый способ количественной оценки склонности сталей к образованию водородных трещин с учетом относительного распределения растворенного в металле водорода по различным формам его существования. Эффективность влияния дополнительного микролегирования флокеночувствительных сталей гидридообразующими элементами с целью значительного подавления термодинамического стимула к выделению водорода из готового металла. Рекомендации по практическим приемам введения оптимальных добавок гидридообразующих элементов в переплавляемые стали.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА. Активное участие в формировании и разработке нового научного направления "Водород в электрошлаковых процессах", выполнение основного объема лабораторного эксперимента, непосредственное участие в опытных плавках, полная обработка и научный анализ всего объема экспериментальных и расчетных данных.

АПРОВАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на восьми отчетных научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Одесского политехнического института (г. Одесса, 1981-1988 г.г.); на III

Всесоюзном семинаре "Водород в металлах" (г. Донецк, 1982 г.); на III Всесоюзном совещании "Физико-химические проблемы высокотемпературной водородопроницаемости металлов" (г. Днепропетровск, 1983 г.); на Всесоюзном семинаре "Структура и свойства шлаковых расплавов" (г. Курган, 1984 г.); на VII Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (г. Фрунзе, 1988 г.); на I Международном семинаре "Металл-водород-92" (г. Донецк, 1992 г.); на Першій Міжнародній конференції "Конструкційні та функціональні матеріали" (м. Львів, 1993 р.); на Международной конференции "Водородное материаловедение и химия гидридов металлов" (Казивели, Крым, 1995 г.); на первой Международной конференции "Водородная обработка материалов" (г. Донецк, 1995 г.).

ПУБЛИКАЦИИ. По материалам диссертации опубликовано 45 работ в виде статей в центральной печати и тезисов докладов на международных, всесоюзных и республиканских конференциях, совещаниях и семинарах, а также получено 5 авторских свидетельств СССР на изобретения.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 175 источников. Работа изложена на 353 страницах машинописного текста, включая 49 таблиц и 58 рисунков. В каждой главе приводится обзор литературы, методика эксперимента, объекты и результаты исследования, обсуждение и обобщение опытных и расчетных данных, выводы.

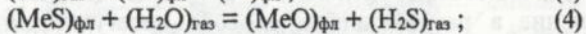
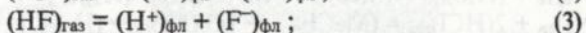
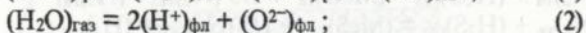
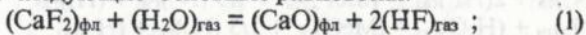
СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В ШЛАКАХ НА ОСНОВЕ ФТОРИДНО-ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

До настоящего времени вопросы, связанные с поведением водорода во фторидно-оксидных шлаковых расплавах в процессе электрошлакового переплава высококачественных сталей, остаются еще недостаточно изученными. Отмеченное в основном являлось следствием больших методических трудностей, возникающих при разработке и освоении методов определения водорода в чрезвычайно агрессивных и летучих фторидно-оксидных шлаках. Несмотря на определенные успехи в этой области, существующие методы определения водорода в указанных шлаках остаются еще в разряде исследовательских методик, а потому они не получили распространения и применения в промышленности. Разработка простого и вместе с тем достаточно точного и надежного способа анализа флюсов для определения содержания в них водорода является важной задачей физико-химического обеспечения электрошлаковой технологии.

Термодинамический анализ взаимодействия водяных паров с модельными фторидно-оксидными расплавами и жидкими флюсами

ЭШП показывает, что в этом случае в системе газ-флюс устанавливаются следующие основные равновесия:

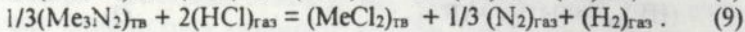
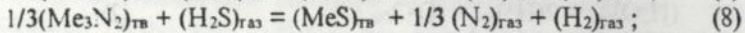
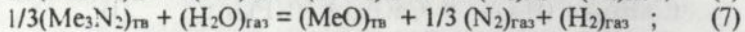
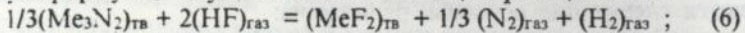


В соответствии с реакциями (1) - (5) необходимо допускать выделение из анализируемых флюсов смеси газов HF, H₂O, H₂S и HCl. При анализе же производственных флюсов, формирующихся и работающих в весьма неравновесных условиях (в условиях наличия в них большого градиента окислительно-восстановительного потенциала), из них наряду с перечисленными газами выделяется также и молекулярный водород - H₂. Поэтому в общем случае соотношение концентраций экстрагируемых из проб водородосодержащих газов оказывается зависимым от состава флюса, его технологической предыстории и температуры его дегазации.

Разработанные ранее способы анализа флюсов электрошлаковых переплавных процессов различаются методическими приемами как в стадии термической экстракции из проб водородосодержащих газов, так и в стадии конвертирования их в единую определяемую форму (H₂). Все они позволяют определять лишь общее содержание водорода в анализируемой пробе, не дифференцируя его по различным формам выделяющихся газов. Из рассмотрения методов определения водорода во фторидно-оксидных расплавах следует также отметить, что всем им присущи две методические недоработки. При нагревании восстановителя выше 650-700°C наблюдается резкое повышение испаряемости активного элемента, что приводит к возникновению значительных погрешностей в анализе из-за геттер-эффекта (адсорбционного поглощения водорода конденсатом элементов, непрерывно образующимся из паров восстановителя на холодном выходном конце реакционной трубки блока конвертирования водородосодержащих газов). Помехи анализу создают и выделения из пробы наряду с водородосодержащими газами азота и оксида углерода. Все это и предопределяют невысокие производительность и точность способов в целом.

В связи с этим разработан новый способ определения общего содержания водорода во фторидно-оксидных флюсах ЭШП (и других металлургических шлаках) с использованием в качестве восстановителя при конвертировании HF, H₂O, H₂S и HCl в H₂ нитридов, с использованием азота в качестве несущего газа и с использованием катарометра для детектирования и регистрации количеств водорода, выделяемых из анализируемой пробы флюса. При этом конверти-

рование экстрагируемых водородосодержащих газов в единую фиксируемую форму H_2 осуществляется с помощью реакций типа:



Применение в разработанном способе нелетучих нитридов в качестве восстановителя предотвращает возникновение в аналитической системе геттер-эффекта и исключает связанные с ним погрешности анализа. Совместное же применение в разработанном способе азота в качестве несущего газа и катарометра для детектирования и регистрации молекулярного водорода исключает также помехи анализу из-за сопутствующего экстрагирования из проб флюсов азота (молекулярная масса 28 у.е.) и оксида углерода (молекулярная масса 28 у.е.).

С помощью термодинамического анализа реакций (6)-(9) для интервала температур 700 - 1100°C с привлечением литературных данных по фазовым состояниям реагентов анализируемых реакций и давления их паров рассмотрены возможности использования в качестве восстановителей нитридов щелочных, щелочно-земельных и ряда переходных металлов. Заключено, что наиболее полно специфике разработанного способа отвечают нитриды натрия, магния, марганца и хрома.

Для увеличения статистической надежности получаемых результатов, увеличения ресурса реакционной трубки и восстановителя, а также ее эксплуатационной надежности в процессе доводки методики разработана комбинированная реакционная трубка, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.

В представленной на рис. 1 комбинированной реакционной трубке собственно реакционная (внутренняя) трубка выполняется из коррозионно- и жаростойкого материала. Достаточно высокой стойкостью обладает в этом устройстве трубка из стали 10X18H10T. Осуществленное в разработанном устройстве разделение потока несущего газа полностью исключает воздействие паров летучих компонентов флюса, восстановителя и конденсированных продуктов конвертирования (оксидов, фторидов, сульфидов и др.) на внешнюю кварцевую трубку. Секционирование нагревательных спиралей позволяет создать различную температуру для зоны дегазации и зоны конвертирования с помощью специально разработанного регулятора температуры, защищенного авторским свидетельством СССР на изобретение (№ 1019406, 1983).

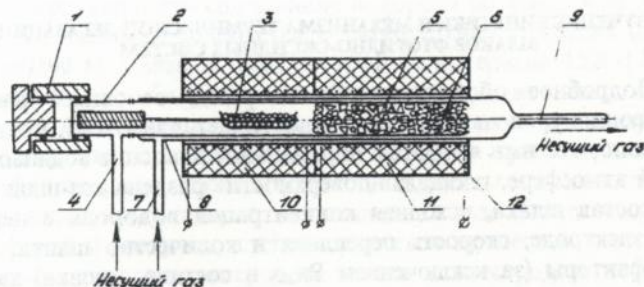
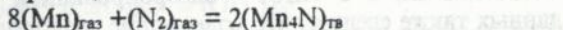


Рис.1. Принципиальная схема комбинированной реакционной трубки:

1-герметизируемая головка для ввода анализируемых проб, 2-внутренняя реакционная трубка, 3-лодочка для анализируемых проб, 4-штуцер для ввода основного потока несущего газа, 5-конвертирующий восстановитель, 6-холодильник для конденсации выносимых паров, 7-штуцер для ввода вспомогательного потока несущего газа, 8-наружная кварцевая трубка, 9-штуцер отвода несущего газа, 10-секция печи сопротивления для обогрева блока дегазации, 11-секция печи сопротивления для обогрева блока конвертирования водородосодержащих газов, 12-секционные нагреватели.

В настоящем устройстве в качестве восстановителя 5 применяют засыпку, состоящую из равных частей толченого кварца с размером фракций 1-3 мм, ферромарганца (20 мас. % Fe и 80 мас.% Mn) того же фракционного состава и нитрида марганца. При рабочих температурах конвертирования водородосодержащих газов 700-1100°C и при применении в качестве несущего газа азота в реакционной части трубки, наряду с реакциями (6)-(9), протекает и реакция, пополняющая количество нитрида марганца в засыпке:



Результатом такого конструктивного и методического решения явилось резкое повышение рабочего ресурса и эксплуатационной надежности реакционной трубки разработанного газоанализатора для анализа флюсов. Оригинальность конструкции описанной комбинированной реакционной трубки защищена авторским свидетельством СССР на изобретение (№ 1057827, 1983).

Разработана конструкция нестандартных узлов и элементов установки для практического использования разработанного способа на основе газового хроматографа типа ЛХМ-8МД. Смонтирована аналитическая установка для определения общего содержания водорода в модельных фторидно-оксидных шлаках и флюсах ЭШП на основе разработанного способа, отработаны оптимальные рабочие режимы

всех ее функциональных блоков. Установка обеспечивает проведение анализа с погрешностью $\pm 5\%$ при навеске флюса в 0,5-1,0 г.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГАЗАЦИИ ШЛАКОВ ФТОРИДНО-ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

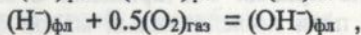
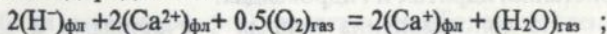
Подробное обобщенное рассмотрение основных факторов, определяющих уровень наводороженности металла ЭШП, приводит к заключению, что ими являются: парциальное давление водяных паров в печной атмосфере, площадь поверхности раздела газ-шлак, химический состав шлака, исходная концентрация водорода в переплавляемом электроде, скорость переплава и количество шлака. Приведенные факторы (за исключением Fn_2O и состава шлака) являются чисто технологическими, рассмотрение которых выходит за рамки исследования. Поведение водорода в электрошлаковых флюсах на стадиях их производства и подготовки к плавке изучено еще крайне недостаточно. Практически полностью отсутствуют данные по содержанию водорода в исходных компонентах, применяемых для наплавки флюсов, а также не исследованы физико-химические основы процессов их предварительной дегазации.

Первоначально были отобраны и проанализированы пробы (в воздушно-сухом состоянии) шихтовых (сырьевых) компонентов, используемых на Никопольском заводе ферросплавов для производства как электрошлаковых, так и электросварочных флюсов. Из полученных данных прежде всего следует, что общее содержание водорода в основных компонентах электрошлаковых флюсов (в флюоритовом концентрате, глиноземе и кварцевом песке) оказывается довольно высоким. Анализ же этих компонентов с предварительным подогревом до $150^\circ C$ (для отделения от них физически адсорбированной влаги) показал, что в CaF_2 и SiO_2 водород в основном представлен растворенными в кристаллах водородосодержащими соединениями, а в Al_2O_3 - адсорбированной влагой. Из опытных данных также следует, что содержание водорода в шихтовых компонентах флюсов весьма велики. Поэтому возможно заключить, что основным источником поступления водорода в наплавляемые флюсы является переход его в расплав из исходного сырья, графитовых подовых блоков и графитовой подовой массы.

Для оценки содержаний водорода (H) во флюсовом расплаве при выпуске его из флюсоплавильной печи отбирали пробы из струи сливаемого для грануляции флюса. Пробы отбирали с помощью специального механического пробоотборника, обеспечивающего получение застеклованных образцов, не гидратируемых на воздухе. Параллельно отбирались пробы и гранулированных флюсов на последней технологической стадии их производства (после полного охлаждения гранул).

Обнаружено, что содержание водорода во флюсовом расплаве в конце его наплавки колеблется в значительных пределах (от 20,0 до 74,0 см³/100 г). Связи с температурой (в интервале 1520-1700°C) эти значения (Н) не обнаруживают. Отмеченное может быть следствием того, что на концентрацию водорода во флюсах на выпуске их из флюсоплавильной печи оказывают наиболее существенное влияние такие факторы, как влажность исходной шихты и влажность воздуха, продолжительность плавки, интенсивность газообмена между печной атмосферой и воздухом, степень развития процессов восстановления флюсового расплава углеродом ванны и электродом печи, степень наводороженности указанных углеродных материалов и др.

Сопоставление значений концентраций водорода в пробах гранулированного флюса АНФ-6 с таковым в исходном флюсовом расплаве приводит к заключению, что т.н. "сухая грануляция" (раздробление струи расплава сжатым воздухом) может сопровождаться как снижением, так и повышением значений (Н) в обрабатываемом флюсе. С учетом этих доводов можно заключить, что акт собственно "сухой грануляции" фторидно-оксидных расплавов сопровождается значительным снижением в них содержания водорода. Дегазирующий эффект грануляции при применении сжатого воздуха может быть объяснен с учетом форм существования водорода в жидких флюсах. Равновесной и, по-видимому, преобладающей формой существования водорода во флюсовых расплавах при выпуске их из закрытых электропечей (с углеродистым подом и электродами) является анионная форма (Н⁻) со степенью окисленности - 1. При контакте таких флюсов с воздухом при их грануляции получают заметное развитие реакции окисления водорода по схемам:



сопровождающиеся частичным удалением Н₂О в газовую фазу и значительным переходом водорода в расплаве из анионной в катионную форму (со степенью окисленности +1). Однако последующая гидратация гранулированного флюса при охлаждении и хранении его на воздухе часто может перекрывать этот дегазирующий эффект. Несомненно, что обнаруженные потенциальные дегазирующие возможности "сухой грануляции" флюсовых расплавов представляют интерес для дальнейшего совершенствования технологии производства флюсов.

Наряду с широким использованием в электрошлаковой технологии гранулированных флюсов применение на ряде предприятий плавленных флюсов собственного производства еще имеет место. В литературе сведений по уровню наводороженности таких флюсов различных марок не имеется. Однако такие данные могут представлять существ-

венный интерес для обоснованного выбора перспективных флюсовых композиций, обладающих высокой влагостойкостью при открытом хранении на воздухе. С этой целью были изготовлены плавненные флюсы 10 различных наиболее часто применяемых марок. Из результатов их анализа следует, что наименьшим уровнем наводороженности обладает флюс АНФ-28 (40,0 см³/100 г), наибольшим - флюс АНФ-7 (1980,0 см³/100 г). Обнаружено далее, что для гранулированных флюсов промышленного производства наблюдается значительное возрастание их наводороженности с уменьшением размера гранул. При этом наводороженность мелких фракций (менее 0,2 мм) превышает такую для крупных (1,6-2,5 мм) в 2-3 раза. В связи с этим оказывается, что сортировка промышленных гранулированных флюсов по уровню наводороженности их различных фракций, а также и партий, может обеспечить более рациональное дифференцированное использование флюсов (с учетом различной склонности обрабатываемого металла к образованию водородных трещин), которое в некоторых случаях может позволить отказаться от их предварительной дегазирующей прокатки.

Методом изотермических дегазирующих выдержек исследованных флюсов обычного гранулометрического состава в проточной осушенной атмосфере азота определены значения степени предельной термической десорбции из них водорода для температурного интервала 100-1200°C. Полученные данные позволяют выбрать температуру дегазирующей прокатки флюса для заданной степени десорбции из него водорода. Экспериментально показано, что растворенные в фазовых составляющих флюсов водородосодержащие газы выделяются из них после выделения из флюсов всех форм воды, связанной в кристаллогидратах и гидроксидах.

Из сопоставления кривых 1 с кривыми 2 зависимостей рис.2 следует, что для всех пяти исследованных марок флюсов выделение растворенных в их фазовых составляющих водородосодержащих газов наблюдается в области температур от 700 до 1100°C. Приведенными данными экспериментально подтверждено, что наибольшей термической активации требуют процессы удаления из фторидно-оксидных флюсов растворенных в них водородосодержащих соединений водорода. Именно эта стадия термической десорбции оказывается лимитирующей при подготовке флюсов к плавке путем прокаливания.

Для выявления механизма десорбции из флюсов растворенных в них газов оказалось необходимым установить, какой из двух возможных этапов гетерогенного процесса дегазации гранул (реакций поверх-

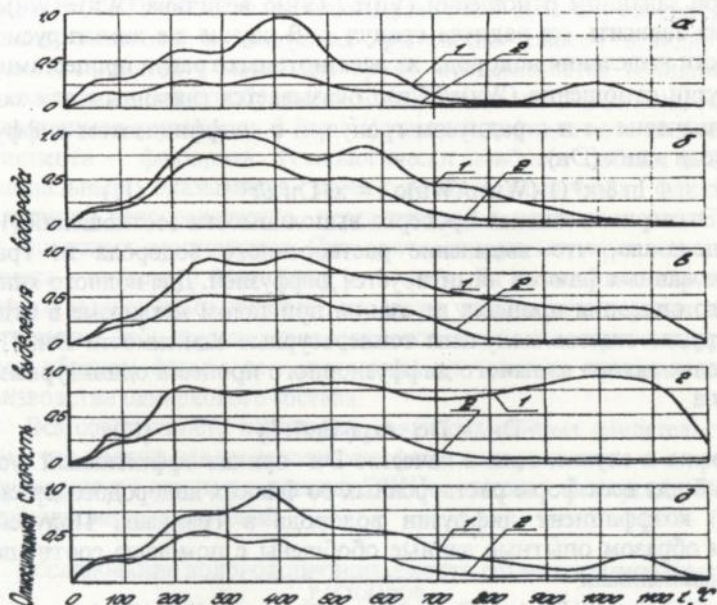
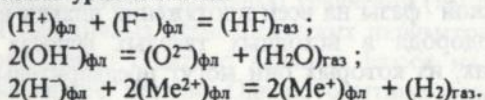


Рис.2 Кинетические кривые термической десорбции водорода в режиме непрерывного нагрева ($20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) из промышленных гранулированных флюсов (1) и флюсов после предварительной полной дегазации и повторной гидратации во влажном воздухе (2): а-(АНФ-1), б-(АНФ-6), в-(АНФ-28), г-(АНФ-29), д-(АН-291).

ностной десорбции или диффузии) является наиболее медленным. Реакции поверхностной десорбции для рассматриваемых газов возможно представить уравнениями:



Для случая лимитируемости этих процессов стадий поверхностной десорбции обобщенное кинетическое уравнение может быть представлено соотношением:

$$(\text{Vн})_{\tau} / (\text{Vн})_0 = ((\text{Wн})_{\tau} / (\text{Wн})_0)^{1/n}, \quad (10)$$

в котором $(\text{Vн})_{\tau} / (\text{Vн})_0$ - удельная (отнесенная к единице поверхности) скорость десорбции водорода для момента времени τ и $\tau=0$; $(\text{Wн})_{\tau} / (\text{Wн})_0$ - текущая и исходная объемные концентрации растворен-

ного в грануле водорода; n - порядок реакции по водороду. Показано, что при заданном отношении $(V_H)\tau / (V_H)_0$ величина $(W_H)\tau / (W_H)_0$ не должна зависеть от радиуса гранул r . В случае же лимитируемости скорости выделения водорода из дегазируемых гранул процессами его диффузии отношение $(W_H)\tau / (W_H)_0$ оказывается связанным для заданного значения τ и с радиусом гранул, и с коэффициентом диффузии водорода в них (D_H) :

$$\ln 8/\pi^2 (1 - (W_H)\tau / (W_H)_0) = \pi^2 D_H \tau / r^2 \quad (11)$$

Экспериментальная проверка выполнимости соотношений (10) и (11) показала, что выделение растворенного водорода из гранул исследованных флюсов лимитируется диффузией. Для полного кинетического описания процесса дегазации при таком механизме в отдельной группе опытов получены температурные зависимости D_H . Представление такого сложного диффузионного процесса одним уравнением типа

$$D_H = D_0 \cdot \exp(-E_D/RT) \quad (12)$$

возможно в случае, если в качестве D_H принят эффективный (усредненный для всех форм растворенных во флюсах водородосодержащих газов) коэффициент диффузии водорода в гранулах. Полученные таким образом опытные данные обобщены с помощью соотношения (12) уравнениями

$$\text{для АНФ-1: } D_H = 8.01 \cdot 10^{-6} \exp(-16800 / RT);$$

$$\text{для АНФ-6: } D_H = 4.58 \cdot 10^{-6} \exp(-15300 / RT);$$

$$\text{для АНФ-28: } D_H = 12.9 \cdot 10^{-6} \exp(-20900 / RT);$$

$$\text{для АНФ-29: } D_H = 7.34 \cdot 10^{-6} \exp(-18800 / RT);$$

$$\text{для АНФ-291: } D_H = 5.00 \cdot 10^{-6} \exp(-15500 / RT).$$

Последние позволяют расчетным путем определять необходимую продолжительность дегазации флюсов при заданных температуре и размере гранул.

Из результатов определения содержаний водорода в металле по ходу опытных плавки с исходными жидкими флюсами, следует и важный вывод настоящего раздела работы: текущие значения $[H]$ для металлической фазы на всем протяжении плавки не связаны с содержанием водорода в исходных твердых флюсах или в сырьевых компонентах, из которых они могут предварительно наплавляться в тигле-ковше.

Полученный результат является, однако, вполне логичным следствием обсужденного выше обстоятельства: величины $[H]$ наплавляемых в тигле-ковше флюсов нечувствительны к уровню наводороженности их или их сырьевых компонентов в исходном состоянии.

Полученные закономерности позволяют более рационально подойти и к вопросу об организации флюсового производства для

вариантов ЭШП с исходным жидким флюсом. В этом случае централизованная выплавка и воздушная грануляция флюсов стандартных составов, принятая в настоящее время, представляется излишним и экономически нецелесообразным дополнительным переделом, сопровождающимся значительной (до 5%) потерей дефицитного шихтового компонента - флюорита. Технологически наиболее гибким и более рациональным оказывается приготовление различных флюсовых композиций непосредственно перед плавкой в тигле-ковше из сырьевых шихтовых компонентов (флюорита, глинозема, кремнезема, известняка, магнезита, доломита и др.). В различных вариантах опытных плавок нами показано, что ни по уровню наводороженности, ни по каким-либо другим технологическим свойствам приготовленные таким образом флюсы не отличаются от таковых промышленного производства одинакового состава.

Вся совокупность полученных опытных данных свидетельствует о том, что уровни наводороженности флюсовых расплавов в открытом тигле-ковше и в открытых плавках ЭШП довольно быстро достигают квазиравновесных значений.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТИ ФТОРИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Необходимость поиска и разработки новых типов флюсов, обладающих пониженной водородопроницаемостью, остается одной из актуальных задач в дальнейшем совершенствовании электрошлаковой технологии. Наводороженность металла, наплавленного под слоем жидкого флюса оценивалась нами по результатам опытных плавок несколькими количественными характеристиками. Первая из них - наводороженность переплавляемого металла $\Delta[H]$ - представляет собой разницу между исходным содержанием водорода в переплавляемом электроде $[H]_{исх}$ и значением концентрации его в готовом слитке $[H]_{кон}$:

$$\Delta[H] = [H]_{кон} - [H]_{исх} \quad (13)$$

Параметр $\Delta[H]$, определенный с помощью уравнения (13) для различных флюсов (при идентичных технологических параметрах плавок), позволяет непосредственно судить о влиянии флюса на наводороженность переплавленного металла. Однако опытные значения $\Delta[H]$ могут иметь различные знаки, что затрудняет их количественное сопоставление. Для получения безразмерных величин, характеризующих относительную наводороженность металла (при заданных условиях проведения плавок) целесообразно использовать и другое соотношение:

$$Q_H = [H]_{исх} + \Delta[H]/[H]_{исх}, \quad (14)$$

где Q_H - показатель наводороженности переплавляемого металла. Рассчитанные по формуле (14) значения Q_H всегда оказываются

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 $[H]$ металла, $Q_H = 1$.

Приведенный показатель наводороженности металла Q°_H определяется из соотношения

$$Q^{\circ}_H = Q_H (P^{\circ}_{H_2O}/P_{H_2O})^{0.5}, \quad (15)$$

в котором P_{H_2O} - парциальное давление паров воды в цеховой атмосфере в процессе плавки, а $P^{\circ}_{H_2O}$ - парциальное давление паров воды при принятых нами стандартных условиях (50 % влажность при 25°C). Описанным способом с помощью уравнений (13)-(15) для выбранных условий экспериментирования определялись значения $\Delta[H]$, Q_H и Q°_H как для стандартных флюсов, так и для опытных.

Установлено, что уровень наводороженности переплавляемого металла связан с парциальным давлением паров воды в контактирующей с флюсовым расплавом газовой фазе. С ростом значений P_{H_2O} растет и содержание водорода в металле. Привлекая основные физико-химические закономерности, связанные с водородопроницаемостью шлаковых расплавов, можно заключить, что растворимость (а, следовательно, и поток) водорода во фторидно-оксидных флюсах в процессе ЭШП пропорциональна величине P_{H_2O} .

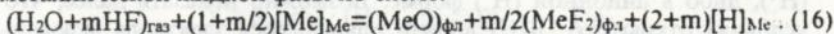
Для систематического исследования сравнительной водородопроницаемости стандартных переплавных флюсов, до сих пор не проводимого другими исследователями, нами были выбраны 8 стандартных флюсов, наиболее распространенных марок: АНФ-6, АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-28, АНФ-29, АН-291 и УД-5. Из полученных данных следует, что сведения по наводороженности для стали 08Х18Н10Т при переплаве ее под различными флюсами относятся к влажности воздуха с $P_{H_2O} = (11-16) \cdot 133.3$ Па. В этих условиях дополнительное наводороживание переплавляемого металла происходит под всеми опробованными флюсами. Особенно высокий уровень наводороженности достигается при ЭШП под флюсом АНФ-7 ($Q_H = 1.58$), а наименьший - под флюсом АНФ-14 ($Q_H = 0.95$).

Влияние химического состава флюсовой фазы на ее водородопроницаемость Q_H обобщенно представлялось в виде зависимости последней от основности шлака B , рассчитываемой из равенства

$$B = ((CaO) + (MgO)) / ((SiO_2) + 0.5(Al_2O_3)),$$

в котором концентрации указанных компонентов выражались в мас.%. Найдено, что такая зависимость для изученных стандартных флюсов носит явно выраженный экстремальный характер с максимумом при значениях величин B , близких к 1.5 - 1.7. Установлено также, что величина Q_H не обнаруживает принципиальной связи с вязкостью флюсов, а лимитирующей стадией кинетики процесса наводоро-

живания стали в условиях ЭШП является скорость окислительно-восстановительной реакции, протекающей на межфазной границе флюс-металл с участием растворенных во флюсовом расплаве водородосодержащих газов (H_2O и HF) и легко окисляющихся компонентов металлической жидкой фазы по схеме:

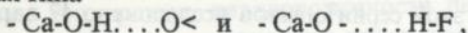


В данном разделе работы предпринята попытка поиска новых флюсовых композиций с пониженной водородопроницаемостью. С этой целью с помощью принятой методики оценивались уровни наводороженности металла, наплавляемого под опытными флюсами. Составы последних выбирались на основе систем $CaO-SiO_2$, $CaF_2-CaO-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, $CaF_2-CaO-Al_2O_3$ с добавлением ряда соединений гидридообразующих элементов со фтором, хлором и кислородом (LiF , $LiCl$, Li_2O , $CaCl_2$ и CeF_3). Исследованы кроме того флюсы системы CaF_2-CeF_3 . В этой серии опытов исследовано 47 вариантов сочетаний различных сталей с опытными флюсами. Обнаружено, что водородопроницаемость нестандартных флюсовых композиций оказывается максимальной приблизительно при той же основности, что и для стандартных флюсов. Также и в этом случае отсутствует заметная корреляция величины Q^n с вязкостью флюсовых расплавов.

Установлено, что большинство опытных флюсов, содержащих в своем составе различные соединения гидридообразующих элементов, обеспечивает существенно более низкое дополнительное наводороживание переплавляемых конструкционных сталей по сравнению с плавками на стандартных флюсах. При этом наилучшие результаты получены для сталей марки 40ХН, переплав которой на всех исследованных опытных флюсах сопровождается значительным снижением водорода в металле по сравнению с контрольными плавками (на стандартных флюсах). Вместе с тем следует отметить, что для переплава стали марки 15ХЗНМФА некоторые опытные флюсы оказались с величинами Q^n , находящимися приблизительно в тех же пределах, что и таковые для стандартных флюсов. Это обстоятельство указывает на то, что природа и тип соединений гидрообразующих элементов, их различные комбинации и количественные соотношения нуждаются в дальнейшей специальной оптимизации для каждой конкретной шлаковой композиции, составленной на основе ее основных компонентов (CaF_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 и SiO_2), в сочетании с конкретной маркой стали. Однако и на данной стадии исследования некоторые из опытных флюсов для ряда конкретных сталей могут быть рекомендованы для промышленного опробования и освоения.

Для объяснения механизма водородопроницаемости флюсов при введении в них соединений гидридообразующих элементов необходимо учитывать формы существования водорода в реальных (произ-

водственных) фторидно-оксидных шлаковых расплавах. В зависимости от величины окислительно-восстановительного потенциала системы (величины эквивалентного Po_2), в которой находится флюсовый расплав, водород в последнем может находиться либо в катионной (H^+), либо в анионной (H^-) форме. Возможно показать далее, что в условиях открытого ЭШП вблизи плавящегося электрода флюсовый расплав в существенной степени дестехиометризуется (в нем появляется некоторый дефицит кислорода и фтора за счет восстанавливающего воздействия на него легкоокисляющихся компонентов переплавляемого металла, например, таких как Ti, Si, Al, V и др.). В соответствии с этим во флюсовом расплаве вблизи плавящегося электрода в кинетических (неравновесных) условиях водород может в соизмеримых количествах одновременно находиться в обеих указанных формах, т.е. как в комплексах типа



так и комплексах типа

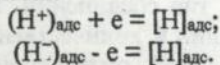


и других, подобных им. Поэтому распределение растворенного во флюсовом расплаве водорода по формам его существования возможно количественно охарактеризовать специальным коэффициентом (α_{H^+}):

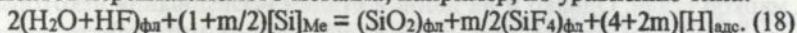
$$\alpha_{\text{H}^+} = (\text{H}^+) / ((\text{H}^+) + (\text{H}^-)) = (\text{H}^+) / (\text{H}_{\text{общ}}), \quad (17)$$

который по физическому смыслу представляет собой кинетически текущее значение доли водорода, находящегося в катионной форме в данном микрообъеме флюса. В соответствии со структурой определяющего уравнения (17) и физическим смыслом вводимый коэффициент α_{H^+} может быть назван относительной долей катионного водорода во флюсе.

С учетом разделения водорода флюсового расплава по двум формам реакции на границе флюс-металл, связанные с процессами межфазного перехода водорода, могут быть представлены следующими результирующими схемами:



Реакции восстановления водорода по схеме (16) практически реализуются в ЭШП путем окисления легкоокисляющихся компонентов переплавляемого металла, например, по уравнению типа:



Общую скорость перехода водорода из флюсового расплава в переплавляемый металл (V_{H}) возможно выразить кинетическим уравнением:

$$V = K (\text{H}^+)^q [\text{Si}]^r, \quad (19)$$

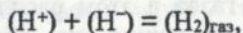
в котором K - константа скорости реакции (18), (H^+) и $[Si]$ - концентрации водорода (в катионной форме) во флюсе и кремния в металле соответственно, а q и g - порядки реакции (18) соответственно по водороду и кремнию. С учетом выражения (17) равенство (19) возможно представить в виде

$$V \cong K [\alpha_{H^+} \cdot (H)_{\text{общ}}]^q \cdot [Si]^g, \quad (20)$$

где $(H)_{\text{общ}}$ - общее содержание водорода во флюсе.

Анализируя итоговое соотношение (20), выражающее скорость перехода водорода из флюса в металлы в процессах ЭШП, возможно заключить, что для заданных параметров технологии величины K , $[Si]$, q и g остаются практически постоянными. Вводя же в состав применяемого при переплаве стали флюса соединения гидридообразующих элементов, возможно в некоторой степени (в ту или иную сторону) влиять на величину $(H)_{\text{общ}}$, но в гораздо большей степени - на величину α_{H^+} . При этом всегда α_{H^+} будет уменьшаться.

Наряду с рассмотренным основным эффектом влияния добавок соединений гидридообразующих элементов на водородозащитные свойства флюсов следует иметь в виду и дополнительный эффект их дегазации в процессе



получающий развитие в дестихиометризованных зонах шлакового расплава. Указанный процесс может протекать с заметными скоростями как на межфазной границе между флюсом и металлом, так и в прилегающих к границе зонах флюса.

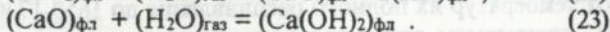
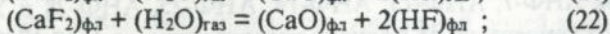
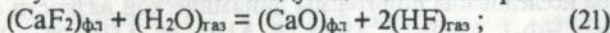
С помощью усовершенствованного вибрационного резонансного вискозиметра исследованы поллитермы динамической вязкости флюсов ЭШП марок АНФ-7, АНФ-13, АНФ-14, АНФ-25, АНФ-28 и УД-5 в интервале от температур их полного расплавления до 1650-1730°C. По полученным поллитермам определены также температуры ликвидуса исследованных флюсов и энергии активации их вязкого течения. Зависимости вязкости флюсов от химического состава при 1700°C немонотонны. Максимальная вязкость у стандартных флюсов наблюдается при основности 1,2-1,3. Опытные флюсы оказываются маловязкими при значениях $B \geq 1,2$. Приведенные величины основности являются дополнительным подтверждением вывода о том, что водородопроницаемость флюсовых расплавов оказывается не связанной с их вязкостью. Как отмечено выше, максимальным значениям Q° отвечают основности в пределах 1,5-1,7 (как для стандартных, так и для опытных составов).

ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ МЕЖФАЗНОГО
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ИССЛЕДОВАННЫХ СИСТЕМАХ

В соответствии с термодинамикой химических равновесий при введении в систему (газ)-(фторидно-оксидный расплав) водяных паров равновесная газовая фаза оказывается состоящей из HF и H₂O. Поскольку в этих газах водород находится в окисленном состоянии, то механизмы растворения HF и H₂O во фторидно-оксидных расплавах должны быть принципиально схожими с таковыми для оксидных расплавов. Для проверки этого предположения нами проведена отдельная группа опытов. В качестве объекта исследования был выбран расплав флюса АНФ-1, состоящий в основном из фторида кальция (94,7 мас.%) и оксида кальция (3,7 мас.%). Расплав такого флюса может быть отнесен к типу бинарных фторидно-оксидных с общим катионом.

Из экспериментальных данных следует, что содержание водорода в расплаве флюса АНФ-1, выдержанного в атмосфере водяных паров при температуре 1400-1550°C, больше, чем в оксидном расплаве приблизительно в 30 раз. Тепловой эффект процесса растворения рассматриваемой смеси газов в этом расплаве составляет $46,0 \pm 6,0$ кДж/моль. Определенный таким же образом тепловой эффект растворения воды для оксидного расплава системы CaO-Al₂O₃-SiO₂ оказался равным $71,0 \pm 12,0$ кДж/моль.

Термодинамический анализ процессов взаимодействия водяных паров со фторидно-оксидными расплавами показывает, что в системе газ-флюс устанавливаются следующие основные равновесия:

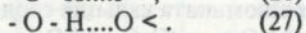
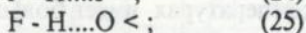


В соответствии с уравнениями реакции (21-23) равновесная с расплавом газовая фаза состоит из HF и H₂O, соотношение между которыми зависит от состава расплава и температуры. Подробные термодинамические расчеты этого равновесия показали, что доля фтористого водорода в газовой фазе ($P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{HF}} = 0,1$ МПа) возрастает с повышением концентрации фторида кальция в ионном расплаве и ростом температуры (см. табл. 1 и рис. 3). Из анализа равновесий (21)-(23) далее следует, что при дегазации рассматриваемых флюсов из них должна выделяться смесь газов (HF+H₂O) переменного состава. Относительное содержание фтористого водорода в десорбируемых газах оказывается тем выше, чем выше температура дегазации.

Рассмотрение равновесий (21)-(23) приводит к заключению, что при взаимодействии водяных паров со фторидно-оксидными расплавами растворяющийся в них водород присутствует в двух формах: (HF)_{фл} и (OH)_{фл}. Указанным группам соответствует про-

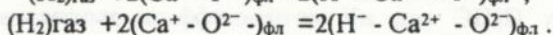
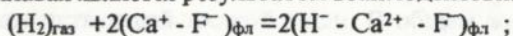
тонная (окисленная) форма существования водорода в ионных расплавах. Анализом выражений констант равновесия взаимодействий (21) - (23) установлено, что относительная доля формы $(\text{HF})_{\text{фл}}$ возрастает с повышением концентрации фторидов в рассматриваемом типе расплавов.

Можно допускать, что формирование $(\text{HF})_{\text{фл}}$ и $(\text{OH})_{\text{фл}}$ в изученных расплавах сопровождается образованием у протона дополнительной водородной связи. С учетом этого во фторидно-оксидных расплавах образуются группировки типов:



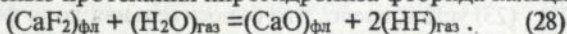
Известно, что наиболее прочные водородные связи протон образует с анионом фтора. С этой точки зрения группировки типов (24) и (26) оказываются наиболее прочными по сравнению с группировками (25) и (27). Логично заключить, что именно они являются преобладающими в исследованных расплавах, содержащих 94,7 мас.% CaF_2 (флюс марки АНФ-1) и 59,4 мас.% CaF_2 (флюс марки АНФ-6). В отдельной серии опытов исследовали особенности растворения молекулярного водорода в расплавах флюсов АНФ-1 и АНФ-6 (59,4 мас.% CaF_2 ; 4,8 мас.% CaO ; 34,8 мас.% Al_2O_3 и 1,0 мас.% SiO_2). Интервалы исследованных температур для указанных расплавов соответственно составили 1400-1600°C и 1450-1650°C. Величины растворимости водорода во фторидно-оксидных расплавах и в оксидном шлаке в контакте с графитом - практически одного порядка величины (только для оксидного расплава она примерно в 2-3 раза выше). Теплоты растворения водорода ΔH_{H_2} во всех трех рассматриваемых расплавах положительны и практически одинаковы (138-142 кДж/моль). Растворимость водорода в расплаве флюса АНФ-6 примерно в 1,5 раза ниже, чем в расплаве флюса АНФ-1.

Растворение водорода в выбранных расплавах в восстановительных условиях можно объяснить образованием в них гидридных связей. Указанные связи образуются между атомами водорода и катионами пониженной зарядности, возникающими в ионных расплавах в восстановительных условиях. В соответствии с таким механизмом растворение водорода во фторидных и фторидно-оксидных расплавах является результатом взаимодействия типа:



Термодинамический анализ реакций взаимодействия паров воды с флюсовыми расплавами показывает, что в подавляющем боль-

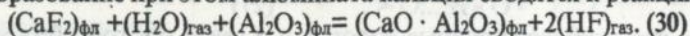
шинстве случаев состав равновесной газовой фазы при этом определяется степенью протекания пирогидролитиза фторида кальция



Равновесие реакции (28), соответствующей взаимодействию флюса АНФ-1 с газовой фазой, контролируется константой

$$K(28) = a_{\text{CaO}} / a_{\text{CaF}_2} \cdot (P_{\text{HF}}^2 / P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (29)$$

Присутствие в системе такого шлакующего оксида как Al_2O_3 должно влиять на это равновесие, поскольку стандартное изменение энергии Гиббса в реакции образования химического соединения $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ при всех рассмотренных температурах имеет большие отрицательные значения. Суммарное взаимодействие фторида кальция с парами воды и образование при этом алюмината кальция сводятся к реакции



Равновесие реакции (30), соответствующей взаимодействию остальных рассматриваемых флюсов с газовой фазой, определяется константой

$$K(30) = a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} / a_{\text{CaF}_2} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot (P_{\text{HF}}^2 / P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (31)$$

Термодинамические параметры реакций (28,31) представлены в табл.1.

Результаты расчетов равновесной газовой фазы над флюсами типа АНФ-29, АН-291 и "Бисра" при различных температурах с помощью выражений (29) и (31) также представлены на сводном рис.3.

Таблица 1

Стандартные изменения энергий Гиббса и константы равновесия основных реакций пирогидролитиза

Параметр	Температура, °C				
	1400	1500	1600	1700	1800
$\Delta G_T^0(28)$, кДж/моль	+67,16	+39,20	+36,98	+26,16	+7,56
$K(28)$	0,008	0,070	0,093	0,203	0,645
$\Delta G_T^0(30)$, кДж/моль	+22,04	+0,103	-24,09	-33,37	-38,30
$K(30)$	0,205	0,993	4,698	7,648	9,228

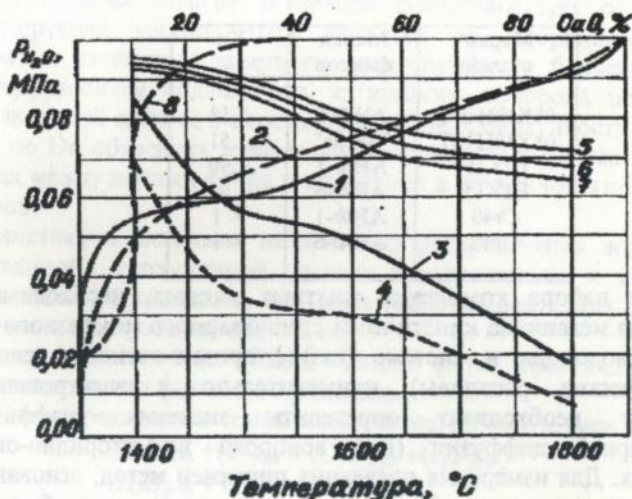


Рис.3. Изменение состава равновесной газовой фазы ($H_2O + mHF$) в зависимости от состава расплавов системы $CaF_2 - CaO$ при $1600^\circ C$ (1, 2), температуры для флюсов АНФ-1 (3, 4), АНФ-291 (5), АНФ-29 (6), "Бисра" (7) и состава расплавов системы $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ при $Al_2O_3 : SiO_2 = 1:2$ (8): — и --- расчет равновесной газовой фазы соответственно по активностям и мольным долям.

Коэффициент межфазного распределения водорода (K_H) для рассматриваемой системы, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей, может быть найден из соотношения

$$K_H = (H)/[H],$$

в котором (H) и $[H]$ - концентрации водорода в неметаллической и металлической фазах соответственно. Для получения данных по K_H таким методом для равновесных систем типа шлак-металл нами проведены специальные опыты. Коэффициент межфазного распределения водорода определен и другим независимым методом с помощью соотношения

$$K = (C^{\circ}_{H_2})/[C^{\circ}_{H_2}],$$

в котором $(C^{\circ}_{H_2})$ - стандартная растворимость водорода в ионном расплаве, равновесным (по эквивалентному P_{O_2}) с металлической фазой выбранного состава; а $[C^{\circ}_{H_2}]$ - стандартная растворимость водорода в соответствующей жидкой стали. В общем же полученные значения равновесных коэффициентов K_H для ЭСП при $1600^\circ C$ приведены в сводке:

Марки сталей	Марки флюсов	Кн
08X18H10T	АНФ-6	2,13
08X18H10T	"Бисра"	1,51
ШХ15	АНФ-1	1,90
ШХ15	АНФ-6	1,05
Ст40	АНФ-1	< 1
Ст40	АНФ-6	< 1

Для набора комплекса опытных данных, необходимых для выявления механизма кинетически стационарного межфазного распределения водорода в системе (газ)-(фторидно-оксидные расплавы)-(металлические расплавы) применительно к электрошлаковому переплаву необходимо определить значения коэффициентов молекулярной диффузии (D_n) водорода во фторидно-оксидных расплавах. Для измерения последних применен метод, основанный на десорбции газа из мембраны с одной непроницаемой границей. Математическое решение этого варианта диффузии предполагает, что поверхностная десорбция газа происходит достаточно быстро, а лимитирующим этапом является диффузия, описываемая уравнением

$$D_n = 4\delta^2/\pi^2\tau \ln 8/\pi^2 \cdot (1 - (W_n)_\tau / (W_n)_0),$$

где $(W_n)_0$ - исходное содержание водорода в расплаве флюса; $(W_n)_\tau$ - выделившееся за время τ количество водорода; δ - толщина жидкого флюсового расплава в рабочем тигле. Для принятых нами условий проведения опытов величина δ находилась в пределах 1,3-1,6 мм, что обеспечивало подавление конвективных помех в исследуемом расплаве. Для измерения D_n была разработана отдельная экспериментальная установка.

Таблица 2

Составы исследованных фторидно-оксидных расплавов и значения коэффициентов диффузии водорода в них при различных температурах

Марка флюса	Содержание основных компонентов, мас. %					Значения $D_n \cdot 10^4$ (см ² /с) для температур (°С)		
	CaF ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1600	1650	1700
Опытные	33,3	33,3	-	-	33,3	1,0	0,9	1,1
АНФ-6	64,4	7,5	-	25,1	2,2	1,2	1,2	1,2
АНФ-29	48,1	17,5	7,8	15,1	9,7	1,2	1,0	1,2

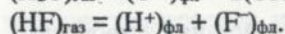
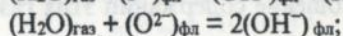
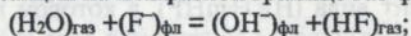
Из приведенных данных табл. 2 видно, что коэффициент молекулярной диффузии катионов водорода в расплавах флюсов для всех температур опытов приблизительно одинаков и равен в среднем $1,1 \cdot 10^{-4}$ см²/с (т.е.

$E_D \cong 0$). Нулевая энергия активации свидетельствует о том, что диффундируемая частица (H^+) движется во фторидно-оксидных расплавах в отсутствии заметного энергетического барьера. Кроме того диффузионная подвижность катионного водорода не обнаруживает заметной связи ее и с составом флюсов. Совокупность опытных данных по D_H объяснена эстафетным механизмом переноса катионов водорода между ионами фтора и кислорода в изученном типе ионных расплавов.

Кинетику и механизм межфазного распределения водорода в исследованной гетерогенной системе применительно к процессам ЭШП возможно представить как совокупность следующих основных последовательно протекающих стадий:

1. Массопередача воды из объема газовой фазы кристаллизатора к верхней поверхности флюсового расплава.

2. Химические реакции на межфазной границе газ-флюс типа

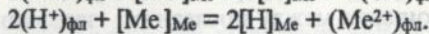
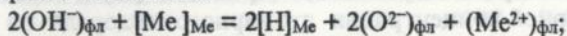


3. Молекулярная диффузия водородосодержащих ионов (OH^- и H^+) через диффузионный слой во флюсовом расплаве (вблизи границы газ-флюс).

4. Массопередача ионов H^+ и OH^- (или, что тоже самое, частиц растворенных во флюсе H_2O и HF) через слой флюсового расплава к нижней его поверхности.

5. Молекулярная диффузия водородосодержащих ионов OH^- и H^+ (или, что тоже самое, частиц растворенных во флюсе H_2O и HF) во флюсе через диффузионный слой вблизи его границы с металлом.

6. Окислительно-восстановительные химические реакции на межфазной границе флюс-металл типа



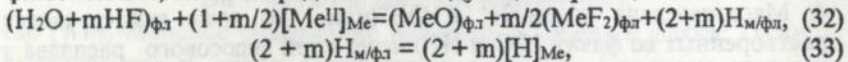
7. Диффузионный отвод продуктов двух последних реакции вглубь металлической и флюсовой фаз соответственно.

Для описания механизма межфазного распределения водорода в системах ЭШП принципиально важным оказывается выявление лимитирующей стадии из приведенного их ряда. При лимитируемости рассматриваемого процесса 1-й стадией параметр Q_H должен быть пропорциональным R_{H_2O} и не должен зависеть от составов флюса и металла. Все эти условия находятся в противоречии с опытными данными. При лимитируемости процесса второй стадией зависимость Q_H от R_{H_2O} была бы более сложной, чем корень квадратный из R_{H_2O} . Стадии 3-5 связаны с диффузией водорода во флюсовом расплаве. В случае лимитируемости анализируемого процесса одной из них,

величина Q_n была бы нечувствительной к природе переплавляемого металла. Последнее же с опытными данными не согласуется. Лимитируемость процесса стадией 7 еще более маловероятна, поскольку скорости диффузии в жидких металлах намного превосходят таковые в шлаковых расплавах. В результате возможно заключить, что уровень наводороженности переплавляемого металла в основном определяется скоростью протекания химических реакций взаимодействия растворенных во флюсе водородосодержащих окислительных газов (HF и H_2O) с относительно легко окисляющимися компонентами металлической ванны (стадия 6).

Выше показано, что в расплавах фторидно-оксидных флюсов, контактирующих с парами H_2O , растворяются одновременно H_2O и HF . Соотношение их концентраций в жидком флюсе определяется как составом флюса, так и его температурой. Поэтому в общем случае растворенные во флюсе H_2O и HF могут быть представлены как обобщенный реагент вида $(\text{H}_2\text{O} + m\text{HF})$, в котором m - коэффициент, характеризующий соотношение содержаний этих газов в конкретном расплаве.

Тогда процессы взаимодействия растворенных в жидком флюсе водородосодержащих газов с наиболее активным окисляющимся компонентом (Me^{II}) металлической ванны (на межфазной границе флюс-металл) можно представить следующими реакциями:



в которых $\text{H}_{\text{м/фл}}$ - атомарный водород, образующийся на границе фаз металл-флюс.

Возможно предполагать далее, что в этом комплексе реакций лимитирующим этапом является реакция (32), скорость протекания которой лимитируется собственно химическим актом. С другой стороны, скорость протекания реакции (32) определяет уровень стационарной концентрации атомарного водорода на рассматриваемой границе. Соотношение между последним, задающим термодинамический стимул растворения водорода в металлической ванне плавки, и уровнем исходной наводороженности переплавляемого металла определяет в конечном итоге уровень текущей наводороженности переплавляемого металла в процессах ЭШП. При этом металл может как дополнительно наводороживаться за счет преимущественного развития этапа (33), так и частично дегазироваться за счет преимущественного протекания в обратном направлении.

Таким образом, решающее влияние на механизм процессов межфазного распределения водорода в электрошлаковых переплавных процессах оказывает реакция (33). Из полученных нами опытных данных следует, что при принятой технологии ЭШП (с применением

фторидно-оксидных флюсов) реакция (33), лимитирующая скорость гетерогенного процесса межфазного распределения водорода, протекает обратимо. Подавление этой реакции или ее торможение (в соответствии с предложенным механизмом) допускают принципиальную возможность не только исключения дополнительного наводороживания металла при ЭШП, но и возможность его значительной дегазации (по водороду) в ходе плавки.

СНИЖЕНИЕ ФЛОКЕНОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СТАЛЕЙ ДОБАВКАМИ ГИДРИДОБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

С использованием аналитической установки, разработанной для анализа фторидно-оксидных систем, отработана методика определения содержаний водорода в сталях. С помощью изотермических выдержек при ступенчатом подъеме температуры дегазации образца установлено, что полная дегазация сталей при экстракции из них водорода достигается только при температурах, определяемых соотношением:

$$t_p \geq t_m + (10-100)^\circ\text{C},$$

в котором t_p - рабочая температура изотермической тепловой экстракции водорода из стали, а t_m - температура, отвечающая максимуму последнего (по ходу подъема температуры) пика выделения водорода в режиме непрерывного подъема температуры анализируемого образца (рис.4.).

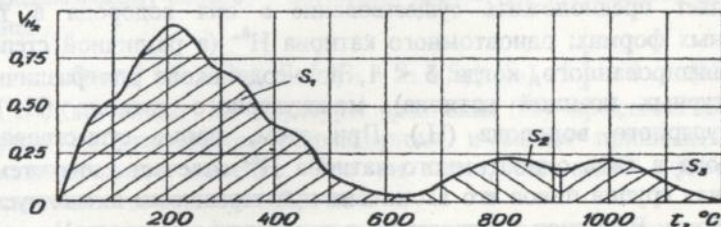


Рис.4. Относительная скорость выделения водорода из

испытуемого образца от текущей температуры дегазации:

S_1 - область выделения формы $\text{H}^{\delta+}$; S_2 - область выделения H_2^* ; S_3 - область выделения формы H_2 .

Для достижения полного диффузионного выхода экстрагируемого из металла водорода за отрезок времени, не превышающий 10 мин использовали уравнение десорбции водорода из цилиндрических образцов:

$$Dn = r^2/5,8 \ln 0,905 (1 - (Vn)\tau/(Vn)_0), \quad (34)$$

где Dn - коэффициент диффузии водорода для данного металла и температуры анализа, $(Vn)\tau/(Vn)_0$ - степень дегазации образца для

момента времени t . Располагая всеми значениями уравнения (34), возможно вычислить оптимальный радиус анализируемых проб. Работа при оптимально выбранной температуре и радиусе анализируемых проб обеспечивает относительную погрешность метода в $\pm 3\%$.

Для уточнения форм существования водорода в металлах группы железа опыты по дегазации образцов (\varnothing 7 мм и длиной 70 мм) проводили в режиме непрерывного подъема температуры со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ от комнатной до 1200°C в атмосфере нейтрального несущего газа (аргона), а для непрерывной регистрации выделившегося водорода применяли катарометр в блоке с самописцем. Для металлов группы железа характерно наличие на термокинетических кривых двух обособленных групп пиков: низкотемпературных форм выделения водорода (в области $100\dots 650^\circ\text{C}$) и высокотемпературных форм выделения водорода (в области $650\dots 1100^\circ\text{C}$). Относительное распределение водорода по ним зависит от природы металла, технологической предыстории и времени выдержки его после насыщения водородом. Показано, что не наблюдается появления дополнительных пиков на термокинетических кривых при полиморфных превращениях в железе.

Совокупность полученного экспериментального материала по термической десорбции водорода из железа, кобальта и никеля позволяет предположить существование в них водорода в трех основных формах: одноатомного катиона $\text{H}^{\delta+}$ (в различной степени протонизированного, когда $\delta < 1$, но неодинакова для различных структурных позиций катиона), молекулярного катиона (H_2^+) и молекулярного водорода (H_2). При этом, форме существования водорода в виде одноатомного катиона $\text{H}^{\delta+}$ отвечает низкотемпературная группа пиков его выделения при термически активируемой десорбции. Величина δ определяется в основном размером полости, занимаемой частично протонизированным атомом водорода в междузлиях или дефектах кристаллической решетки металла, и оказывается максимальной для минимального объема полости. Наименьшими в металлах с ОЦК решеткой являются октаэдрические пустоты (в α -Fe их радиус составляет 0,19 Å), в ГЦК решетках - тетраэдрические (для γ -Fe их радиус составляет 0,29 Å). Минимальные значения зарядности катиона $\text{H}^{\delta+}$, по-видимому, может принимать при размещении водорода в вакансиях, дислокациях и границах зерен.

В соответствии с развиваемыми представлениями (и термодинамическими данными по энергиям образования молекулярного иона H_2^+ и молекулы H_2) формам существования водорода в металлах группы железа в виде H_2^+ и H_2 соответствует высокотемпературная

группа из двух пиков на кривых термокинетики его выделения. Первый из указанных пиков (в порядке возрастания температуры) отвечает процессу диссоциации и выделения из металла формы H_2^+ , второй - формы H_2 . Наиболее благоприятными вариантами для размещения H_2 могут явиться бивакансии, дислокации и границы зерен, для размещения H_2 - поливакансии (микропоры) и макропоры.

Разработан принципиально новый метод определения флокеночувствительности сталей, основанный на экспериментальном газоаналитическом определении относительных содержаний водорода, находящихся в испытуемом металле в различных формах существования. В разработанном методе используются пробы металла \varnothing 7 мм и длиной 70 мм, предварительно насыщаемые в H_2 ($P_{H_2} = 1,013 \cdot 10^5$ Па) в течении 2 часов при $1100^\circ C$ и затем закаливаемые в воде. Непосредственно после закалки образец помещают в реакционную кварцевую трубку специального газоанализатора, с помощью которого в режиме непрерывного подъема температуры (от комнатной до $1200^\circ C$) со скоростью $20^\circ C/мин$ автоматически (и также непрерывно) фиксируется текущая скорость выделения из анализируемого металла молекулярного водорода. Полученные таким образом на диаграмме самописца термокинетические кривые дегазации образца имеют типичный вид, представленный на рис.4. Окончательным рабочим уравнением для определения флокеночувствительности металла по предлагаемому способу с помощью параметра F_n является соотношение:

$$F_n = \left[\frac{(S_2 + S_3) \cdot S_1}{(S_1 + S_2 + S_3) \cdot S_3} - 1 \right] \cdot 100. \quad (35)$$

Как видно из структуры уравнения (35), предложенный параметр F_n оказывается безразмерным и может принимать любое положительное значение. Чем он выше, тем выше флокеночувствительность испытуемой стали.

Исследована флокеночувствительность конструкционных сталей двух марок (36X2H2MФА и 38XH3MФА), первоначально выплавленных в варианте ОДВ по обычной технологии в открытых 10-т дуговых электропечах, а затем подвергнутых дополнительным переплавам по вариантам ВДП (вакуумно-дугового переплава), ЭЛП (электронно-лучевого переплава, только для марки 36X2H2MФА) и ЭШП (электрошлакового переплава). Показано, что величина F_n легированных конструкционных сталей зависит от способа их выплавки и возрастает в ряду ОДВ \rightarrow ВДП \rightarrow ЭЛП \rightarrow ЭШП. Выявлено, что значительное повышение флокеночувствительности сталей переплавных процессов является в основном следствием двух причин: снижением в них концентрации кристаллизационных пор и микропор и уменьшением в них содержания неметаллических включений.

Применительно к деформированной стали марки 38ХЗНМФА показано, что флокеночувствительность металла, выплавленного методом ЭШП, в значительной мере зависит от марки примененного флюса. Обнаружено, что химический состав использованного флюса оказывает влияние на флокеночувствительность сталей (38ХНЗМФА, 15ХЗМФА, 15ХЗНМФА и 40ХН) и в литом состоянии. Указанное влияние, однако, специфично для каждой марки стали. Найдено далее, что в большинстве случаев флокеночувствительность сталей ЭШП в литом состоянии превышает таковую для деформированных сталей тех же марок мартеновской и электродуговой выплавки. Обнаруженные эффекты обусловлены в основном влиянием марки флюса на природу, концентрацию и дисперсность неметаллических включений в металле, определяющих условия рассредоточения в них молекулярного водорода. Для некоторых из исследованных сталей выявлены флюсы, обеспечивающие их электрошлаковый переплав с пониженной флокеночувствительностью по сравнению со стандартной технологией. Последние рекомендованы для промышленного освоения.

В отдельной серии опытов рассмотрено влияние различных добавок титана, дополнительно вводимого в сталь ЭШП марки 15Х2НМА на уровне микродобавок (до 0,12 мас.%), на ее флокеночувствительность в кованом состоянии (при степени деформации в 50%). Эффект от микролегирования металла титаном оказывается весьма значительным и немонотонным (рис.5). Минимальной величина F_n в рассмотренной серии образцов зафиксирована при содержании титана 0,09 мас.%. С дальнейшим повышением содержания гидридообразующего элемента флокеночувствительность металла возрастает. Экстремальный ход концентрационной зависимости F_n объяснен на основе представлений о внутренней адсорбции двух элементов (водорода и гидридообразующего металла) в зонах межкристаллитных сочленений и других структурных дефектов поликристаллов. В зависимости от содержания гидридообразующего элемента в металле реализуется как кооперативная (левая ветвь кривой рис. 5), так и конкурентная (правая ветвь кривой рис.5) внутренняя адсорбция. Концентрационная граница этих областей в процессах совместной внутренней адсорбции водорода и гидридообразующего элемента обнаруживается в подобных опытных данных как точка на кривой, которой отвечает минимальное значение F_n . Резкое возрастание флокеночувствительностей сталей при добавках гидридообразующего элемента должно учитываться при выборе технологически оптимальных пределов микролегирования гидридообразующими элементами выплаваемого металла.

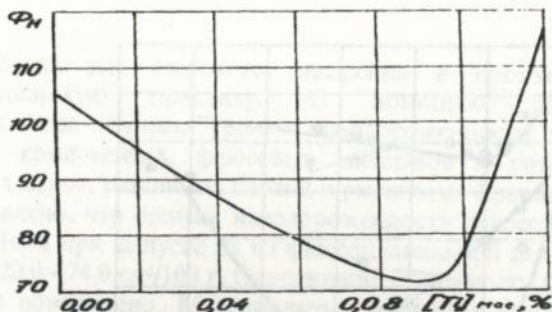


Рис.5. Флокочувствительность стали 15X2НМА в кованом состоянии от содержания в ней остаточного титана.

Изучено влияние различных добавок титана, циркония и ванадия на флокочувствительность кованой стали марки 15X2НМА. Из полученных результатов следует, что эффективность выбранных добавок при равных концентрациях довольно резко снижается в ряду $Ti \rightarrow Zr \rightarrow V$.

В производственных условиях исследовано влияние степени восстановительной дестехиометризации флюсов АНФ-6 и АНФ-32 (задаваемой введением в них равномерно по ходу плавки различных количеств алюминия и церия) на флокочувствительность переплавляемой стали марки 15X3НМФА в литом состоянии. Установлено, что присадка к флюсам восстановителей в количестве 0,08-0,16 мас.% позволяет снизить флокочувствительность стали в 2-3 раза по сравнению с процессами ЭШП на обычных флюсах. Обнаружено также, что при равных степенях дестехиометризации специфичность указанного эффекта зависит от состава флюса. На рис.6. представлены результаты опытных плавок с введением в исходные шлаковые расплавы (на основе флюсов АНФ-6 и АНФ-32) фторида CeF_3 и церия по ходу ЭШП.

Установлено, что флокочувствительность переплавляемых конструкционных сталей определяется остаточным содержанием в последних церия. Однако эта зависимость имеет явно выраженные минимумы, положение которых связано как с составом переплавляемого металла, так и с составом используемого флюса. Аналогичным образом могут быть выбраны технологически оптимальные добавки и для других гидридообразующих элементов при конкретно заданной марке стали и способе ее выплавки. В общем случае, по-видимому, оптимальный интервал

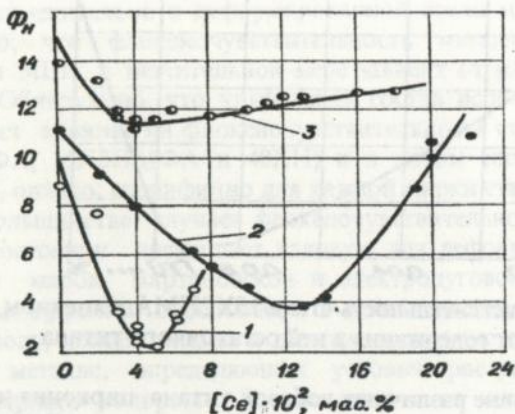


Рис.6. Флокоустойчивость сталей:

марок 15ХЗМФА (1,2) и 40ХН (3) в литом состоянии в зависимости от остаточного содержания в них церия после ЭШП с применением флюсов следующих составов: 1-50 мас.% АНФ-6+50 мас.% CeF₃; 2- 50 мас.% АНФ-32+50 мас.% CeF₃; 3- 50мас.% +50 мас.% CeF₃.

концентраций рассматриваемых добавок должен выбираться в окрестностях экстремальных точек на кривых концентрационных зависимостей флокоустойчивости стали. Следует при этом особо отметить, что указанный технологический прием может оказаться успешным не только в технологии ЭШП, но и в обычных технологиях производства стали.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый способ определения водорода во фторидно-оксидных флюсах ЭШП (и других металлургических шлаках) с использованием нитридов в качестве восстановителя при конвертировании HF, H₂O, H₂S и HCl в H₂ с использованием азота в качестве несущего газа и с использованием катарометра для детектирования и регистрации количеств водорода, выделяемых из анализируемой пробы флюса.
2. С помощью термодинамического анализа реакций конвертирования водородосодержащих газов рассмотрены возможности использования в них в качестве восстановителей нитридов щелочных, щелочно-земельных и ряда переходных металлов. Заключено, что наиболее полно специфике разработанного способа отвечают нитриды натрия, магния, марганца и хрома. Установка обеспечивает проведение анализа с погрешностью ±5% при навеске флюса в 0.5-1.0 г. и

рекомендована для широкого внедрения в промышленность и исследовательскую практику. С помощью разработанного газоанализатора изучены уровни наводороженности (Н) исходных сырьевых компонентов, флюсовых расплавов и готовых флюсов различных марок, различных партий и различных фракций.

3. Установлено, что степень наводороженности флюсовых расплавов марки АНФ-6 при выпуске их из флюсоплавильной печи находится в пределах 20,0 - 74,0 см³/100 г. Однотипной зависимости (Н) от размера гранул не обнаружено. Максимальные величины наводороженности некоторых фракций превышают минимальные уровни (Н) в других гранулах приблизительно в 2-3 раза. Для наиболее флюсочувствительных марок сталей рекомендовано использование наименее наводороженных партий промышленных гранулированных флюсов, а также тех их фракций, содержание водорода в которых оказывается минимальным. Последнее позволяет исключить предварительную термическую дегазацию флюсов.

4. Изучение кинетики термической десорбции водорода из гранул различных размеров (в режиме непрерывного подъема температуры со скоростью 20°С /мин) показало, что относительное распределение водорода по различным формам его существования (кристаллогидраты, гидроксиды и растворенный) для данной марки флюса примерно одинаково во всех фракциях. Показано, что растворенные в фазовых составляющих флюсов водородосодержащие газы выделяются из них в области температур выше 650-700°С (после выделения из флюсов всех форм воды, связанной в кристаллогидратах и гидроксидах). Установлено, что лимитирующим этапом многостадийного процесса термической дегазации фторидно-оксидных флюсов оказывается десорбция растворенных водородосодержащих газов из кристаллических и стекловидных фаз гранул. С помощью кинетических кривых дегазации в изотермическом режиме в интервале 900-1200°С для флюсов пяти различных марок определены эффективные коэффициенты диффузии в них водорода. Рекомендована методика расчета времени термической дегазации гранулированных флюсов заданного фракционного состава при принятой температуре.

5. Экспериментально обнаружено, что уровень наводороженности наплавленного в открытом тигле-ковше флюсового расплава нечувствителен к содержанию водорода в исходном флюсе и в примененных для этого сырьевых компонентах. Установлено, что текущие концентрации водорода в металле и во флюсе в процессе переплава в открытой установке ЭШП не связаны с исходными содержаниями водорода в гранулированных флюсах и сырьевых компонентах. Установлено, что при переплаве сталей с исходными жидкими флюсами централизованная выплавка и воздушная грануляция флюсов

регламентированных составов представляется излишним и экономически нецелесообразным дополнительным переделом, сопровождающихся значительной потерей дефицитного шихтового компонента - флюорита. Рекомендовано для вариантов ЭШП с жидким стартом флюсы предварительно наплавлять в тигле-ковше из шихтовых компонентов.

6. Разработана методика экспериментального изучения и количественной оценки водородозащитных свойств флюсовых расплавов в открытых процессах ЭШП с помощью безразмерного параметра Q_H (показателя наводороженности переплавляемого металла). Установлено, что величина Q_H пропорциональна значению $(P_{H_2O})^{0.5}$, в котором P_{H_2O} влажность цеховой атмосферы. С учетом указанной зависимости введен параметр Q°_H (приведенный показатель наводороженности переплавляемого металла), соответствующий условиям проведения плавов в стандартных условиях. Последний не обнаруживает заметной связи с динамической вязкостью исследованных расплавов.

7. Обнаружено, что из исследованного ряда флюсов на основе системы $CaF_2-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ лучшими водородозащитными свойствами (минимальное значение Q°_H) обладает флюс АНФ-14, а худшими - флюс АНФ-7. Найдено далее, что в общем для данной марки стали величина Q°_H в зависимости от химического состава флюсов изменяется по экстремальному закону (с максимумом Q°_H при основности в пределах 1,5-1,7). Исследованы также водородозащитные свойства некоторых опытных флюсов, выбранных главным образом на основе систем $CaO-SiO_2$ и $CaF_2-CaO-SiO_2$. Найдено два оригинальных флюсовых состава, обеспечивающих понижение значения Q°_H по сравнению с лучшими стандартными флюсами. Последние рекомендованы для промышленного освоения.

8. Для конструкционных сталей определены величины Q°_H в условиях переплава их с применением как стандартных, так и опытных флюсов, составленных на основе системы $CaF_2-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ с добавлением к ним в различных комбинациях фторидных, хлоридных и оксидных соединений ряда гидридообразующих элементов (Li, Ca, Ce и Y). Установлено, что для выбранных сталей водородозащитные свойства стандартных флюсов неудовлетворительны (величины Q°_H находятся в пределах 1,95-3,46). Оптимальное же сочетание основных компонентов в опытных флюсах и вводимых в них добавок соединений гидридообразующих элементов позволяет снизить величины Q°_H до значений существенно меньших 1,5. По полученным результатам некоторые опытные флюсовые композиции рекомендованы для практического использования в процессах ЭШП исследованных конструкционных сталей.

9. Вся совокупность полученного экспериментального материала по изучению водородозащитных свойств флюсовых расплавов объяснена на основе разработанного механизма влияния вводимых во флюсы добавок соединений гидридообразующих элементов на параметр Q_{11} плавки. Показано, что дополнительная дестехиметризация флюсовой ванны в процессе ЭШП с помощью графита обеспечивает значительное повышение водородозащитных свойств флюса. Последнее подтверждает так же принципиальную обоснованность основных положений, на основе которых разработан указанный выше механизм влияния состава флюса на параметр Q_{11} .

10. Экспериментально изучена растворимость водорода во фторидно-оксидных расплавах в равновесиях с атмосферами $(HF + H_2O)_{газ}$ и $(H_2)_{газ}$ в интервале температур 1400-1700°C. Найдено, что растворимость водорода в обоих случаях и воды в большой степени возрастает с повышением в расплавах фторида кальция. Обе рассмотренные растворимости повышаются и с ростом температуры. На основе опытных данных разработаны механизмы растворения водяных паров и водорода в ионных жидкостях исследованного типа. Заключено, что растворяющийся в окислительных условиях водород содержится во фторидно-оксидных расплавах в форме катиона (H^+) , находящегося в группировках $(HF)_{фл}$ и $(OH^-)_{фл}$. В восстановительных условиях формой существования водорода оказывается анион (H^-) . Термодинамические расчеты по определению равновесных составов водородосодержащей газовой фазы $(HF+H_2O)$ над фторидно-оксидными расплавами показывают, что как с повышением концентрации фторидов в них, так и с повышением температуры относительная доля фтористого водорода в газовой смеси возрастает. С помощью двух независимых методов по экспериментальным данным найдены равновесные значения коэффициентов межфазного распределения водорода в системе (фторидно-оксидный расплав) - (жидкая сталь).

11. С помощью специально разработанной экспериментальной установки определены коэффициенты молекулярной диффузии (D_H) катионной формы водорода во фторидно-оксидных расплавах. Установлено, что опытные значения D_H (в среднем $1,1 \cdot 10^{-4}$ см²/с) оказываются (в пределах погрешности примененного метода) независимыми от температуры, состава расплава и их динамической вязкости. Совокупность экспериментальных данных по D_H объяснена эстафетным механизмом переноса катионов водорода между анионами фтора и кислорода в выбранном типе ионных расплавов. Рассмотрены особенности кинетики и механизма отдельных стадий процесса межфазного перехода водорода в системах ЭШП. Заключено, что лимитирующей стадией кинетики процесса является окислительно-восстановительная реакция, протекающая на межфазной границе

флюс-металл с участием растворенных во флюсовом расплаве водородосодержащих газов (H_2O и HF) и легко окисляющихся компонентов металлической фазы. Установлено, что лимитирующая межфазная реакция протекает обратимо и допускает принципиальную возможность проведения ЭШП сталей как с дополнительным наводороживанием металла, так и со значительным удалением из него водорода.

12. Установлено, что для металлов группы железа характерно наличие на термокинетических кривых двух обособленных групп пиков: низкотемпературных форм выделения водорода (в области $100...650^\circ C$) и высокотемпературных форм выделения водорода (в области $650...1100^\circ C$); относительное распределение водорода по ним зависит от природы металла и его технологической предыстории. Вся совокупность полученного экспериментального материала позволяет предположить для металлов группы железа существование в них водорода в трех основных формах: одноатомного катиона H^{3+} (в различной степени протонизированного, когда $\delta < 1$, но не одинакова для различных структурных позиций катиона), молекулярного катиона H_2^+ и молекулярного водорода H_2 . С учетом форм существования водорода в железе разработана оригинальная методика (по параметру F_n) количественной оценки флокочувствительности сталей. Экспериментально показано, что величина F_n конструкционных легированных сталей зависит от способа их выплавки и возрастает в ряду: обычная дуговая выплавка (ОДВ) \rightarrow вакуумный дуговой переплав (ВДП) \rightarrow электронно-лучевой переплав (ЭЛП) \rightarrow электрошлаковый переплав (ЭШП). Установлено, что влияние состава флюса на флокочувствительность готового металла ЭШП специфично для каждой конкретной марки стали. Для некоторых из исследованных сталей выявлены флюсы, обеспечивающие электрошлаковый переплав с их пониженной флокочувствительностью по сравнению со стандартной технологией. Последние рекомендованы для промышленного освоения.

13. Исследована концентрационная зависимость влияния микродобавок титана (до 0,12 мас. %) на флокочувствительность конструкционной стали. Показано, что эффективность подавления процессов флокенообразования в конструкционной стали для изученных добавок гидридообразующих металлов уменьшается в ряду $Ti \rightarrow Zr \rightarrow V$. Введение в сталь различных комбинаций добавок из указанных металлов сопровождается общим эффектом, близким к аддитивному суммированию их концентрационных вкладов. Во всех случаях введение в сталь оптимальных добавок гидридообразующих элементов сопровождается снижением в них доли одноатомных (протонизированных H^{3+}) форм существования водорода и повышением

относительной доли необратимо связанных двухатомных форм его существования (H_2^+ и H_2).

14. В производственных условиях исследовано влияние степени восстановительной дестехиометризации флюсов АНФ-6 и АНФ-32 (задаваемой введением в них различных количеств алюминия или церия) на флокеночувствительность переплавляемой легированной стали в литом состоянии. Установлено, что присадками к флюсам восстановителей в количестве 0,08...0,16 мас. % позволяет снизить флокеночувствительность стали в 2...3 раза по сравнению с процессами ЭШП их на обычных флюсах. Обнаружено также, что при равных степенях дестехиометризации флюсовых расплавов специфичность указанного эффекта зависит от состава последних. Результатами опытных плавов с введением в исходные шлаковые расплавы (на основе флюсов АНФ-6 и АНФ-32) фторида CeF_3 и церия по ходу ЭШП подтверждено, что флокеночувствительность переплавляемых конструкционных сталей (15ХЗМФА и 40ХН) определяется остаточным содержанием в последних церия. Однако эта зависимость имеет явно выраженные минимумы, положение которых связано как с составом переплавляемого металла, так и с составом используемого флюса. Предложена методика определения оптимальной добавки гидридообразующего элемента выбранной природы при различных условиях плавки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОТРАЖЕНО В ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Методы определения содержаний водорода во флюсах ЭШП/ И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов и др.// Изв. вузов. Черная металлургия. - 1987. - N 7. - С.67-71.
2. Содержание водорода во флюсах ЭШП на различных стадиях их производства/ И.А. Новохатский, Б.И. Бережко, В.Я. Кожухарь и др.// Изв. вузов, Черная металлургия. - 1989. - N 5. - С. 48-54.
3. Водородопроницаемость стандартных флюсов ЭШП/ О.Н. Романов, И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь и др.// Изв. вузов, Черная металлургия. - 1989. - N 7. - С. 47-51.
4. Исследования кинетики термической десорбции водорода из металлов группы железа/ И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов и др. Изв. вузов, Черная металлургия. - 1991. - N 3. - С. 19-23.
5. Флокеночувствительность конструкционных легированных сталей различных способов производства/ О.Н. Романов, И.А. Новохатский, Н.Г. Быковский, С.Л. Савич, В.Я. Кожухарь В.Я.// Изв. вузов. Черная металлургия. - 1992. - N 5. - С.19-23.

6. Романов О.Н., Новохатский И.А., Кожухарь В.Я. - Водород в процессах электрошлакового переплава с жидким стартом// Изв. вузов. Черная металлургия. - 1992. - N 9. - С.11-17.
7. Влияние состава флюса на флокеночувствительность сталей ЭШП /И.А. Новохатский, О.Н. Романов, С.Л. Савич, В.Я. Кожухарь//Изв. вузов. Черная металлургия. - 1993. - N 5. - С.14-19.
8. Новохатский И.А., Кожухарь В.Я., Романов О.Н. - О механизме межфазного распределения водорода// Изв. вузов. Черная металлургия. - 1994. - N 5. - С. 23-28.
9. Кожухарь В.Я., Новохатский И.А. - Определение коэффициентов диффузии водорода во фторидно-оксидных расплавах//Жур. физ. химии. - 1996. Т. 70, N 6. - С. 2121-2125.
10. Динамическая вязкость расплавов флюсов ЭШП/ О.Н. Романов, В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский и др.// Изв. вузов. Черная металлургия. - 1996. - N5. - С. 18-23.
11. 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.
12. Влияние церия на флокеночувствительность конструкционной стали марки 30Х2НВА/ Л.Я. Глушкин, В.Я. Кожухарь, В.Л. Мизецкий и др.// Вопросы судостроения. Сер. Металлургия. - Л, 1982. Вып. 34. - С. 23-27.
13. Исследование наводороженности электрошлаковых флюсов в процессе их изготовления/ Л.Я. Глушкин, В.Я. Кожухарь, В.Л. Мизецкий и др.//Вопросы судостроения. Сер. Металловедение-Металлургия. - Л, 1983. Вып. 36. С. 3-9.
14. Исследование термической десорбции водорода из электросварочных и электрошлаковых флюсов/ Л.Я. Глушкин, В.Я. Кожухарь, В.Л. Мизецкий и др.// Вопросы судостроения. Сер. Металловедение-Металлургия. - Л, 1983. Вып. 36. С. 12-16.
15. 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, В.Л. Мизецкий, В.Я. Кожухарь и др. // Проблемы специальной электрометаллургии. - Киев, 1984. - Вып. 20. - С. 60-67.
16. А.с. 747725 СССР. Способ определения содержаний водорода в шлаках и флюсах/ И.А. Новохатский, Л.Я. Глушкин, В.Я. Кожухарь и др.// Бюл. - 1982. N28.
17. А.с. 1057827 СССР. Устройство для определения содержания водородорода в шлаках и флюсах/ И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов и др.// Бюл. - 1983. - N 44.

18. А.с. 1019406 СССР. Регулятор температуры/ В.И. Коржов, В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский и др.// Бюл. - 1983. - N 19.
19. А.с. 1084766 СССР. Устройство для программного регулирования/ В.И. Коржов, В.Я. Кожухарь, И.Я. Кожухарь// Бюл. - 1984. - N 13.
20. А.с. 1372230 СССР. Способ определения флокеночувствительности конструкционных сталей/ И.А. Новохатский, Б.И. Бережко, О.Н. Романов, В.Я. Кожухарь и др.// Бюл. - 1988. - N 5.
21. О лимитирующей стадии кинетики распределения водорода в процессе ЭШП/О.Н. Романов, В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский и др.// Структура и свойства шлаковых расплавов: Сб. докл. Всесоюзн. семинара. - Курган, 1984. часть II. - С.39-43.
22. Особенности термической десорбции водорода из гранулированных флюсов ЭШП/ В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, О.Н. Романов и др.// Структура и свойства шлаковых расплавов: Сб. докл. Всесоюзн. семинара. - Курган, 1984. часть II. - С.44-48.
23. Новохатский И.А., Кожухарь В.Я. - О формах существования водорода в металлах группы железа//Тр. ученых Одес. политехн. университета. - Одесса, 1995. - С. 157-161.
24. В.Я. Кожухарь, Новохатский И.А., Брем В.В. - Гидридообразующие элементы и флокеночувствительность конструкционной стали// Тр. ученых Одес. политехн. университета, 1996, N1. - С. 81-83.
25. Новохатский И.А., Кожухарь В.Я., Брем В.В. - Влияние церия на склонность конструкционных сталей к образованию водородных трещин// Тр. ученых Одес. политехн. университета, 1996, N1. - С. 80-81.
26. К механизму влияния добавок гидридообразующих элементов на флокеночувствительность конструкционных сталей/ Б.Ф. Белов, В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский и др.; - Одесса, Одес. политехн. ин-т, 1982. - 18 с. Деп в УкрНИИТИ 30.08.82, N3783 Ук-Д82.
27. 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 УкрНИИТИ 30.08.82, N33784 Ук-Д82.
28. Изучение поведения водорода в процессе ЭШП/ В.Я. Кожухарь, И.А.Новохатский, О.Н. Романов и др.; - Одесса, Одес. политехн. ин-т, 1982. -21 с. Деп в УкрНИИТИ 30.08.82, N3785 Ук-Д82.
29. О температурной зависимости динамической вязкости флюсов электрошлакового переплава/ И.А.Новохатский, В.Г. Скрыбин, О.Н. Романов, В.Я. Кожухарь и др.; - Одесса, Одес. политехн. ин-т, 1982. -14 с. Деп в УкрНИИТИ 07.12.82, N3963 Ук-Д82.
30. Кинетика и механизм термической десорбции группы железа/ В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, О.Н. Романов и др.; - Одесса, Одес.

политехн. ин-т, 1982. -12 с. Деп в УкрНИИНТИ 30.08.82, N3965 Ук-Д82.

31. Определение коэффициента диффузии водорода во фторидно-оксидных расплавах металлургических флюсов/ В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, О.Н. Романов и др.; - Одесса, Одес. политехн. ин-т, 1982. -12 с. Деп в УкрНИИНТИ 30.08.82, N3966 Ук-Д82.

32. Исследование наводороженности флюсов ЭШП на различных стадиях их производства/ И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов др.; - Одесса, Одес. политехн. ин-т, 1983. - 24 с. Деп в УкрНИИНТИ 05.01.83, N 4 Ук-Д83.

33. Отбор проб для газового анализа из жидких флюсов/ И.А. Новохатский. О.Н. Романов, Б.Ф. Белов, Л.Я. Глушкин, Т.Г. Кравченко, С.Л. Савич. В.Я. Кожухарь и др.; Одеск. политехн. ин-т. - Одесса, 1986. - 30 с. - Деп. в УкрНИИНТИ 16.04.86, N 1083 Ук-86.

34. Влияние способов производства сталей на их флокеночувствительность/О.Н. Романов, В.Я. Кожухарь, Б.Ф. Белов и др.; Одеск. политехн. ин-т. - Одесса, 1986. - 18 с. - Деп. в УкрНИИНТИ 16.04.86, N 1087 Ук-86.

35. Определение содержаний водорода во флюсах и шлаках/ В.Я. Кожухарь. О.Н. Романов, И.А. Новохатский и др.; Одеск. политехн. ин-т. - Одесса, 1986. - 21 с. - Деп. в УкрНИИНТИ 16.09.86, N 2751 Ук-86.

36. 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 20.05.96, N 1734 Ук 96.

37. 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. унив-т. - Одесса, 1996. - 57 с. - Деп. в ГНТБ Украины 20.05.96, N 1736 Ук 96.

38. Исследование возможностей снижения флокеночувствительности сталей в процессах их электрошлакового переплава/ В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, О.Н Романов и др.; Одес. политехн. унив-т. - Одесса, 1996. - 47 с. - Деп. в ГНТБ Украины 20.05.96, N 1735 Ук 96.

39. Исследование термокинетики выделения водорода из металлов группы железа/В.Я. Кожухарь, Б.Ф. Белов, И.А. Новохатский и др.// Водород в металлах.: Тез.докл. III Всесоюзного семинара. - Донецк, 1982. - С.190.

40. Исследование влияния содержаний хрома, никеля и гидрообразующих элементов на флокеночувствительность конструкционных сталей/В.Я. Кожухарь, Б.Ф. Белов, И.А. Новохатский и др.//

Водород в металлах.: Тез.докл. III Всесоюзного семинара. - Донецк, 1982. - С.191.

41. Особенности выделения водорода из конструкционной стали марки 36Х2Н2МФА различных способов выплавки/ О.Н. Романов, И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь и др.// Физико-химические проблемы высокотемпературной водородопроницаемости металлов.: Тез.докл. III Всесоюзного совещания. - Днепропетровск, 1983. - С.27-28.

42. Влияние титана на термокинетику выделения водорода из металлов группы железа/ В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, О.Н. Романов и др. // Физико-химические проблемы высокотемпературной водородопроницаемости металлов.: Тез.докл. III Всесоюзного совещания. - Днепропетровск, 1983. - С.27-28.

43. Зависимость температуры кристаллизации стекловидных сплавов системы Fe-B от их состава/Ю.Ф.Каверин, И.А.Новохатский, В.Я. Кожухарь и др.// Физико-химический анализ: Тез. докл.VII Всесоюз. совещания. - Фрунзе, 1988. - С. 365.

44. Кожухарь В.Я., Новохатский И.А., Романов О.Н. - Флокочувствительность конструкционных сталей ЭШП, переплавленных под различными флюсами//МЕТАЛЛ-ВОДОРОД-92: Сб. информ. материалов 1-го Международного семинара. - Донецк, 1992, часть I. - С.104-105.

45. Влияние способов производства сталей на их флокочувствительность/В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, О.Н. Романов, Н.Г. Быковский //МЕТАЛЛ-ВОДОРОД-92: Сб.информ. материалов 1-го Международного семинара. - Донецк, 1992, часть I. - С.106-107.

46. Кожухарь В.Я., Новохатский И.О. - Кінетика міжфазного розподілу водню в процесах ЕШП// Конструкційні та функціональні матеріали:Тез. допов. Першої міжнародної конференції. - Львів, 1993. С.276-277.

47. Tendency of formation hydrogenic cracks in constructional steels as a result of hydrid generating elements influence/ I.A. Novokhatsky, V.Y. Kozhukhar, S.L. Savich, O.N. Romanov, V.V. Brem// International Conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides". - Katsiveli, Crimea, Ukraine. - 1995. - S. 134.

48. Влияние гидридообразующих элементов на склонность конструкционных сталей к образованию водородных трещин/ И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, С.Л. Савич и др.// Международная конференция "Водородное материаловедение и химия гидридов металлов". - Кацавели, Крым, Украина. - 1995. - С. 135.

49. Влияние гидридообразующих элементов на флокочувствительность конструкционных сталей/ В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, В.В. Брем и др.// Водородная обработка материалов: Тез. докл. Первой международной конференции. - Донецк, 1995, часть II. - С. 71.

50. Формы существования водорода в металлах группы железа/ И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, В.В. Брем и др.// Водородная обработка материалов: Тез. докл. Первой международной конференции. - Донецк, 1995, часть II. - С. 71.

АНОТАЦІЯ

Кожухар В.Я. Водень в шлакових та металевих розплавах в процесах електрошлакового переплаву.

Дисертація в формі рукопису на здобуття наукової ступені доктора технічних наук за спеціальностями : 05.16.07 - металургія металів високої чистоти та спеціальних сплавів, 02.00.04 - фізична хімія, Інститут електрозварки ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, 1996.

Теоретично обґрунтовано та розроблено новий спосіб визначення вмісту водню в фторидно-оксидних шлаках (флюсах). Вивчено кінетику термічної десорбції водню з гранульованих фторидно-оксидних промислових флюсів, з'ясовано механізм лімітуючого етапу процесу, визначено його кінетичні параметри. Розроблено метод кількісної оцінки проникності водню і з допомогою цього методу вивчена проникність водню в розплавах стандартних фторидно-оксидних шлаків та в розплавах дослідних шлаків, на їх порівняльній характеристиці вибрані оптимальні склади. Досліджена розчинність ($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$) та молекулярного водню в фторидно-оксидних розплавах, форми існування водню в цих розплавах та рівноважні склади газової фази. Визначені рівноважні значення коефіцієнтів розподілу водню між шлаком та металом. Визначені коефіцієнти молекулярної дифузії водню в фторидно-оксидних розплавах типових для ЕШП складів в зоні 1600-1700°C. Досліджені кінетика та механізм процесів міжфазного розподілу водню в системі газ-флюс-метал для технологій електрошлакового переплаву сталей. З урахуванням уточнених відомостей про форми існування водню в металах групи заліза вивчені умови ефективного зниження флокочутливості конструкційних сталей шляхом додаткового введення в них оптимальних домішок гідридотворюючих елементів.

Ключеві слова: водень, флюс, електрошлаковий переплав, десорбція, дифузія, розчинність, проникність, леговані конструкційні сталі, вміст, дослідні, форми існування, коефіцієнти розподілу водню, флокочутливість.

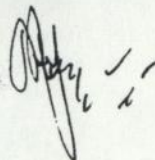
SUMMARY

Kozhukhar V.Y Slag and metallic smeltigs-included hydrogen at the processes of electroslag remelting.

This is a manuscript of Thesis represented for seeking the scientific degree of Doctor of Technical sciencemajoring in specialization 05.16.07-reagent-grade metals and special alloys metallurgy, 02.00.04-physical chemistry, Institute of electrical slagging named after E.O. Paton NAS Ukraine, Kiev, 1996.

It have been theoretically sought and developed a new method of finding the content of fluoride-oxide slags (fluxes) in hydrogenium. The provided study consider the kynetics of hydrogen thermic desorption from granulated fluoride-oxide fluxes, a mechanism of process' limiting step was revealed, the kynetic parameteres being found. We developed a method of quantitative estimation of hydrogenic permiability by the means of which a study of standard fluoride-oxide slags and smelting hydrogenic permiability was porvided, and the optimal coposition were chosen departing from their comparative characteristics. Also we studied the solibility (HF+H₂O) of molecular hydrogen at these smelts, formes of its representation and gaseous phase balanced compositions. It was determined balanced values of hydrogene distribution between slag and metal coefficient. We found the coefficients of hydrogene molecular diffusion at fluoride-oxide smeltings which composition is typical for electroslagging at the area 1600-1700°C. We explored the kynetics and mechanism of interphases hydrogene distribution processes at the systeme gas-flux-metal where applicable to the technology of steels electroslag remelting. With the account of redetermined data as to the kinds of hydrogene at metals of ferrum groupe occurence we explored the conditions of efficient reduction of constructional steels sensibility to flockenization by the mean of optimal additions in hydrides forming elements supplementary introduced.

KEYWORDS: hydrogene, fluxes, electroslagging, desorption, diffusion, hydrogenic permeability, solubility, alloyed constructional steels, composition, experimentals, kinds of existence, coefficient of distribution, systems.



438601

AB 35.538