

ХІМІЯ

ХІМТЕХНОЛОГІЯ

УДК 541.118+541.036+542.63+669.187-404

В.В. Брем, канд. техн. наук, доц.,
В.Я. Кожухар, д-р техн. наук, проф.,
І.В. Дмитренко, магістр,
Одес. нац. політехн. ун-т

МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ПРОНИКНОСТІ ВОДНЮ У ФЛЮСОВИХ РОЗПЛАВАХ

В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко. **Методика визначення проникності водню у флюсових розплавах.** За результатами проведених експериментальних плавок визначено кількісні характеристики проникності водню через флюсовий розплав. З їх допомогою для заданих умов проведення плавок можна розрахувати оптимальний склад флюсу при переплавці конкретної сталі.

В.В. Брем, В.Я. Кожухар, І.В. Дмитренко. **Методика определения проницаемости водорода в флюсовых расплавах.** За результатами проведених експериментальних плавок определены количественные характеристики проницаемости водорода через флюсовый расплав. С их помощью для заданных условий проведения плавок можно рассчитать оптимальный состав флюса при переплаве конкретной стали.

V.V. Brem, V.Ya. Kozhukhar, I.V. Dmitrenko. **A method of determining hydrogen permeability in flux melts.** As a result of the conducted experimental meltings the quantitative characteristics of hydrogen permeability through flux melts are considered. With their help it is possible to calculate the optimum composition of flux for the given terms in remelting a concrete steel.

Аналіз всієї сукупності наявних відомостей у області електрошлакового переплаву (ЕШП) що розглядається, дозволяє визначити водневу проникливість флюсових розплавів, які використовуються на цей час. Вона виявляється порівняно високою, внаслідок чого відкритий процес електрошлакового переплаву не забезпечує необхідного захисту металу, який переплавляється, від водню. Тому необхідність пошуку й розробки нових типів флюсів, що володіють зниженою водневою проникливістю в процесі плавки, залишається однією з актуальних завдань надалі вдосконалюванні ЕШП. Для вибору напрямку експериментальних пошуків у рішенні цього завдання необхідні насамперед відомості по водневій проникності вже широко застосовуваних на практиці стандартних електрошлакових флюсів. Однак, дотепер у цій області проведені лише одиничні дослідження [1, 2]. У зв'язку з цим необхідно розробити методику визначення проникності водню через розплав флюсу, яка несли би достовірну інформацію впливу складу флюсу на наводненість переплавленого металу. За допомогою певних методичних прийомів можна спочатку провести систематичне дослідження водневої проникності ряду найбільш широко застосовуваних у промисловості стандартних флюсів ЕШП, а потім з урахуванням отриманих

результатів почати спробу пошуку нових флюсових композицій, які забезпечують ефективний захист від водню сталей, що переплавляють.

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

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

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

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

де Q_n — показник наводненості переплавлюваного металу.

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

Відомо, що рівень наводненості переплавлюваного металу ЕШП пов'язаний з парціальним тиском парів води в контактуючій із флюсовим розплавом газовій фазі [1...3]. З зростанням значень $P_{\text{H}_2\text{O}}$ росте і вміст водню в переплавленому металі. Для перевірки даного виводу були проведені електрошлакові плавки під трьома стандартними флюсами для двох марок сталей — 08X18H10T і 40XH. Умови проведення плавки аналогічні описаним у повідомленні [1]. Результати плавки представлені на рис. 1.

Як впливає з рисунка, для ЕШП сталі марки 08X18H10T під флюсом АНФ-6 характерна наявність певного значення $P_{\text{H}_2\text{O}}$, при переході через яке відбувається або наводнення, або дегазація переплавленого металу в порівнянні з його вихідним вмістом у витратному електроді. Для зазначеного випадку такої точки відповідає значення вологості атмосфери $P_{\text{H}_2\text{O}} \cong 1333$ Па. Аналогічна закономірність була відзначена [1, 2]. При ЕШП сталі 40XH під флюсами АНФ-6 й АНФ-32 цього не спостерігається. Для цих випадків при будь-яких значеннях $P_{\text{H}_2\text{O}}$ вміст водню в рідко металічній ванні перевищує його кількість у вихідному електроді. Останнє, однак, можливо пояснити порівняно низьким вмістом $[\text{H}]$ у вихідних електродах ($1,8 \text{ см}^3/100 \text{ г}$).

Залучаючи основні фізико-хімічні закономірності, пов'язані з водневою проникністю шлакових розплавів [3], можна ствердити, що розчинність (а, отже, і масопередача) водню у фторидно-оксидних флюсах у процесі ЕШП пропорційна величині $(P_{\text{H}_2\text{O}})^{0,5}$. Зазначена обставина підтверджує висновок попередніх робіт [1...3] про ефективність зниження парціального тиску водяних парів у газовій фазі

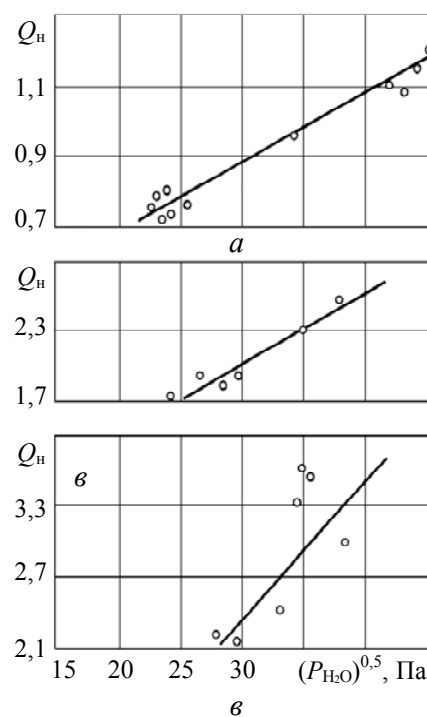


Рис. 1. Вплив вологості атмосфери ($P_{\text{H}_2\text{O}}$, Па) на показник наводненості переплавлюваного металу (Q_n) для різних варіантів плавки: а — сталь 08X18H10T під флюсом АНФ-6; б — сталь 40XH під флюсом АНФ-6; в — сталь 40XH під флюсом АНФ-32

для забезпечення знижених значень $[H]$ у переплавляемому металі.

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

$$(Q_n)_1/(Q_n)_2 = [(P_{H_2O})_1/(P_{H_2O})_2]. \quad (3)$$

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

Для зіставлення результатів дослідних плавок, що проводились в різні пори року та при різній вологості цехової атмосфери, можна представити у вигляді наведеного показника наводеності металу Q°_n . Він визначається із урахуванням рівняння (3) зі співвідношення

$$Q^{\circ}_n = Q_n (P^{\circ}_{H_2O}/P_{H_2O})^{0.5}, \quad (4)$$

у якому Q_n — показник наводеності переплавленого металу; P_{H_2O} — парціальний тиск парів води в процесі плавки; $P^{\circ}_{H_2O}$ — парціальний тиск парів води при прийнятих стандартних умовах: 50 % вологість при 25 °C ($1,58 \cdot 10^3$ Па).

Описаним способом для обраних умов експериментування визначені значення $\Delta[H]$, Q_n і Q°_n як для стандартних флюсів, так і для дослідних. Вологість цехової атмосфери при проведенні дослідних плавок визначалася за допомогою лабораторного психрометра. Різні значення фактичних P_{H_2O} в основному були обумовлені добовими й сезонними коливаннями вологості атмосферного повітря.

При проведенні цього дослідження особливе значення надавали надійності визначення величин $[H]_{\text{вих}}$ та $[H]_{\text{кін}}$, що характеризує рівні наводеності металу до і після переплаву. З цією метою попередньо були проведені спеціальні методичні розробки, що дозволили вибрати такі стандартні прийоми відбору проб твердого й рідкого металу на аналіз, які забезпечували найбільшу відтворюваність результатів по $[H]$ для всіх варіантів дослідних плавок.

Так виявилось, що в процесі плавки нижній кінець електрода, що переплавляється зі сталі марки 08X18H10T, значно дегазується з поверхні за рахунок його загального розігріву (на $1,5 \dots 2,5$ см³/100 г) і істотно збагачується воднем в осевих зонах (на $1,0 \dots 1,5$ см³/100 г). Тому після закінчення кожної дослідної плавки нижній кінець електрода гартували у воді для фіксації розподілу в ньому водню, а потім обробляли на проби. З нього (на рівні площини, що відповідає верхньої поверхні флюсового розплаву в процесі плавки) вирізався спочатку темплет товщиною 10 мм, з якого потім вирізалися проби на аналіз згідно схеми (рис. 2).

Оскільки весь перетин електрода розбивався при цьому на три зони, то усереднену величину вихідної концентрації водню в переплавленому електроді розраховували зі співвідношення

$$[H]_{\text{вих}} = S_1/S_0 \cdot [H]_3 + S_2/S_0 \cdot ([H]_2 + [H]_4 + [H]_6 + [H]_8) + S_3/4S_0 \cdot ([H]_1 + [H]_5 + [H]_7 + [H]_9). \quad (5)$$

У цьому рівнянні величини S_1/S_0 , S_2/S_0 , S_3/S_0 являють собою відносні площі відповідних зон електрода й можуть бути легко обчислені за прийнятим значенням R_1 , R_2 й R_0 (див. рисунок 2). У досліді було обрано наступне їхнє співвідношення: $R_1 = 9$ мм, $R_2 = 17$ мм, $R_0 = 25$ мм. Це означало відносні площі усереднених зон в 13, 33 й 64 %, відповідно. Слід зазначити, що при переплаву електродів великого діаметра кількість подібних зон може бути більшою, однак принципова структура рівняння (5) залишається при цьому незмінною. Величини $[H]$ у формулі

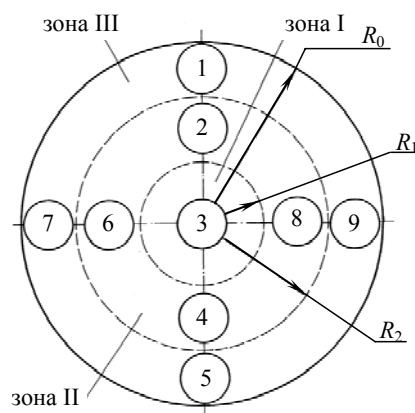


Рис. 2. Схема відбору й нумерації проб металу з темплету витратного електрода

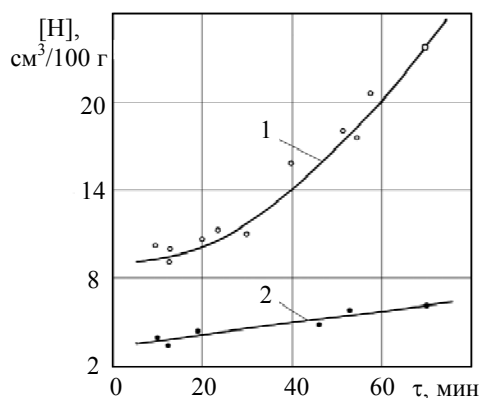


Рис. 3. Поточні значення концентрації водню в металевій ванні $[H]_{ж}$ по ходу ЕШП: 1 — біля верхньої поверхні (безпосередньо під шаром флюсу); 2 — у нижній поверхні ванни (безпосередньо біля фронту кристалізації злитка)

металевої ванни залишається протягом плавки відносно стабільним. А оскільки це значення $[H]_{ж}$ відповідає рівню наводненості металу перед його кристалізацією, то для контролю режиму водню в металевому розплаві по ходу плавки вибрали таку методику відбору проб рідкої сталі, що дозволяє відбирати необхідні порції розплаву безпосередньо перед фронтом зростаючого злитка. Практична реалізація обраного методичного прийому стосовно до умов дослідів представлена на рис. 4.

Моменти відбору цих проб відповідали 10, 50 й 90 мас. % наплавлення злитка. Оброблення й аналіз одержуваних у такий спосіб “олівцевих” проб металу описані раніше [1]. Зіставлення значень $[H]_{ж}$ для проб, вирізаних з відповідних їм по фазах плавки частин готового злитка показало, що розбіжності між ними не перевищують погрішності застосованого методу газового аналізу ($\pm 0,2 \text{ см}^3/100 \text{ г}$). У зв'язку з цим у розрахунках кількісних характеристик проникності водню $\Delta[H]$, Q_n й Q_n° за рівняннями (1), (2) і (3) приймалося, що $[H]_{кін} = [H]_{ж}$.

Для одержання значення середньої для плавки величини $[H]_{ж}$ усереднювали відповідні результати аналізу всіх зразків (звичайно 4...6), що виточують із кожного прутка загартованої рідкої проби. Потім для кожної окремої плавки розраховували величини $\Delta[H]$, Q_n і Q_n° . Надалі при аналізі результатів дослідних плавок розглядалися, в основному, значення Q_n° , які являли собою середні значення для декількох плавок, проведених по якому-небудь одному варіантові в запланованій серії дослідів.

Для оцінки впливу складу флюсу на проникність водню у системі флюс-метал обрано в якості його характеристики — основність. Це важлива металургійна характеристика, що має великий вплив на процеси гідратації флюсу й на окислювально-відновні процеси на гетерогенній границі розділу фаз метал-шлаки. У зв'язку із цим вирішувалося завдання порівняльного аналізу [4] виражень основності ($B_1...B_9$) і оцінки впли-

(5) відповідають концентраціям водню в пробах металу відповідних номерів. Проби металу мали діаметр 5 мм та довжину також 5 мм.

У ванні рідкого металу в процесі переплаву виникає значний і непостійний у часі градієнт концентрації водню [1]. Для ілюстрації цієї закономірності наведені дані зі значеннями концентрації водню $[H]_{ж}$ у металі поблизу верхньої границі його, контактуючої із флюсом, і в нижній частині металевої ванни — поблизу фронту кристалізації злитка (рис. 3).

З рисунку видно, що вміст водню в металі під флюсом перевищує концентрації його перед злитком в 3...5 разів. Температура металу в зазначених зонах також сильно відрізняються: під флюсом вона становить $1750 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$, перед злитком — $1530 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$. Напевно зазначені властивості металевої ванни в процесі ЕШП необхідно враховувати й при відборі проб рідкого металу для аналізу їх на водень. З рисунка 3 випливає, що вміст водню в нижній зоні металеві ванни залишається протягом плавки відносно стабільним.

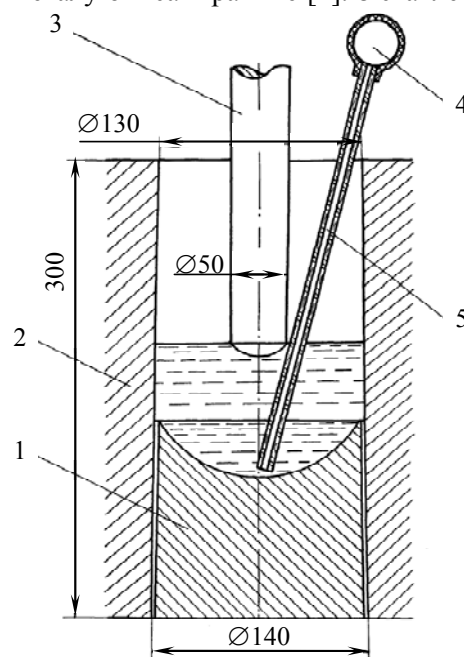


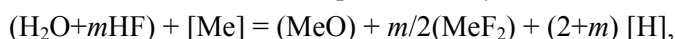
Рис. 4. Схема відбору проб рідкого металу по ходу дослідних плавок ЕШП: 1 — злиток металу; 2 — кристалізатор; 3 — витратний електрод; 4 — гумова груша; 5 — кварцова трубка

ву різних компонентів флюсу і їхніх співвідношень на проникність водню [4]:

$$B_1 = ((\text{CaO}) + (\text{MgO}) + (\text{CaF}_2)) / ((\text{SiO}_2) + 0.5(\text{Al}_2\text{O}_3)),$$

$$B_9 = (0,018(\text{CaO}) + 0,015(\text{MgO}) + 0,06(\text{CaF}_2)) / (0,017(\text{SiO}_2) + 0,005(\text{Al}_2\text{O}_3)).$$

Із одержаних результатів видно, що величина Q_n° виявляє виражену екстремальну (з мінімумом) залежність від B_1 і виявляється практично нечутливою до основностей, розрахованих за формулами від B_2 до B_9 . У зв'язку із зазначеною обставиною укладено, що найбільш інформативною виявляється зв'язок Q_n° з основністю флюсів, виявленою зі співвідношення, що враховує в шлаках концентрації лише основних оксидних компонентів. Таким чином, основність флюсу поряд з концентраційними умовами дозволить регулювати реакції взаємодії між флюсом і металом на міжфазній границі в зоні плавлення витратного електрода. При цьому рівень наводненості металу в процесах ЕШП визначається швидкістю розвитку на міжфазних границях флюс-металева ванна окислювально-відновних реакцій типу



у яких розчинені у флюсах водневмістні гази H_2O й HF виступають як окислювачі стосовно легко окислювальних елементів переплавлених сталей.

Для обраних умов проведення дослідних і промислових плавок ЕШП вибрані кількісні характеристики проникності водню через розплав флюсу, а саме: $\Delta[\text{H}]$, Q_n , Q_n° і B_i , що дозволяють проводити оптимальний вибір складу флюсів при переплаві конкретної марки сталі.

Література

1. Новохатский, И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей / И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем. — Одесса: Астропринт, 1997. — 212 с.
2. Брем, В.В. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Спутатов. — Одеса: Екологія, 2005. — 108 с.
3. Брем, В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. — Одеса: Екологія, 2005. — 108 с.
4. Потапов, Н.Н. Основы выбора флюсов при сварке сталей / Н.Н. Потапов. — М.: Машиностроение, 1979. — 168 с.

Надійшла до редакції 16 березня 2009 р.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн. ун-та Ерайзер Л.М.