

CHEMISTRY

Брем В.В., Буга С.П., Дмитренко І.В.
Вплив кремнію (IV) й алюмінію (III) оксидів на розчинність водню
в фторидно-оксидних розплавах

*Брем Володимир Вікторович, кандидат хімічних наук, доцент, декан хіміко-технологічного факультету,
 Буга Світлана Петрівна, старший викладач,
 Дмитренко Інна Вікторівна, асистент,
 Одеський національний політехнічний університет, м. Одеса, Україна*

Анотація. Одним з найбільш істотних факторів, які визначають міцність сталей, є вміст у них розчиненого водню. При будь-якому методі одержання сталі, вона однозначно залежить від газонасичення шлакового покриву, тобто в остаточному підсумку від складу газової фази над системою шлак – метал. Крім цього необхідно відшукати залежність між складом фторидно-оксидного флюсу й складом газової фази. Цим визначається розчинність водню в розплаві, а також скласти відповідні діаграми. Кінцевим результатом повинне бути одержання рівнянь, які дозволяють б розраховувати розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах заданого складу. Концентрація розчиненого водню на відмінну від окисних розплавів повинна залежати вже не тільки від складу розплаву, але й від співвідношення рівноважних значень P_{H_2O} і P_{HF} . Для фторидно-оксидного флюсу кожного заданого складу відповідає цілком певна величина співвідношення $P_{H_2O} : P_{HF}$. Це означає, що для використання рівняння, яке поєднує концентрацію розчиненого водню й концентрації компонентів флюсу необхідно ще мати дані про рівноважну склад газової фази над ним. Тобто потрібне термодинамічне дослідження процесу пірогідролізу фторидів. Проведено загальний термодинамічний аналіз можливих взаємодій найбільш типових і перспективно ймовірних компонентів флюсів ЕШП із парами води в інтервалі температур від 1400 до 1800 °С. Це дозволило виявити термодинамічні більше ймовірні реакції. Такими виявилися реакція пірогідролізу фтористого кальцію й найбільше що сильно впливають на її рівновагу реакції ошлакування оксиду кальцію оксидами кремнію і алюмінію. Залежності рівноважних складу газової фази ($H_2O + HF$) від концентрації оксиду кальцію були побудовані для двох серій складів з постійними вмістами SiO_2 й Al_2O_3 . На підставі розгляду цих діаграм визначені склади флюсів [1], що забезпечують найменші рівноважні концентрації фтористого водню в газовій фазі над розплавом. У припущенні того, що зсув рівноваги реакції розчинення водню вправо буде меншим при менших рівноважних значеннях P_{HF} , визначені склади флюсів віднесені до оптимального з погляду заповнення їх наводеності. Запропоновано процес поглинання водню описувати реакцією $CaF_{(ун)} + H_2O_{(газ)} = CaO_{(ун)} + 2HF_{(ун)}$ і у зв'язку із цим розглядати фторидно-оксидні розплави як іонні системи, що містять поряд з аніонами F^- в O^{2-} і катіонами металів, іон H^+ . При цьому однозначного вибору між схемами $H^+ + F^- = HF$ й $H^+ + O^{2-} = OH^-$ не робиться. Для знаходження вмісту розчиненого водню в фторидно-оксидних розплавах можна застосувати теорія іонних розчинів з довільним числом катіонів і аніонів у її уточненій варіанті [1]. Гідроксильну форму існування водню в таких шлаках можна представити як систему із трьома типами аніонів: F^- , O^{2-} і OH^- на відмінну від окисних розплавів де існує система із двома типами аніонів: O^{2-} і OH^- . Отримано рівняння для розрахунку розчинності водню в розплавах $CaF_2 - CaO - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ і $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Вони виражають залежність іонної частки іонів H^+ від P_{H_2O} у рівноважній газовій фазі над розплавами й від складу розплаву. Значення P_{H_2O} можуть бути взяті із представлених у роботі графіків [1]. Коригувальні коефіцієнти рівнянь повинні визначатися за експериментальним даними про розчинність води в розплавах.

Ключові слова: водень, флюс, розплав, розчинність, газова фаза, склад.

Вступ. Одним з найбільш істотних факторів, які визначають міцність сталей, є вміст у них розчиненого водню. При будь-якому методі одержання сталі, вона однозначно залежить від газонасичення шлакового покриву, тобто в остаточному підсумку, від складу газової фази над системою шлак – метал. Тому пошуки шляхів зменшення схильності до флокеноутворення завжди зводилися до вибору раціонального режиму водню, у стадії сталеплавильного перепау, насамперед стосовно шлаків. Вивчення взаємодії оксидних розплавів з газовою фазою, що має місце в традиційних процесах сталеваріння, має вже порівняно багаторічну історію й значні позитивні результати. Що ж стосується вивчення взаємодії з газовою фазою фторидно-оксидних розплавів, те його можна вважати такими, що знаходяться лише в початковій стадії.

Метою дійсної роботи була видача вихідних фізико-хімічних даних для вибору раціонального режиму водню стосовно фторидно-оксидних розплавів електрошлакового перепау. Завдання зводилося до відшукування залежностей між складом флюсу й складом газової фази, що визначають розчинність водню, і складанню відповідних діаграм. Кінцевим результатом повинне бути одержання рівнянь, які дозволяють б розраховувати розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах заданого складу.

Проведення розрахунків та результати обговорення. На перших етапах роботи для вирішення поставлених питань треба було провести загальний термодинамічний аналіз можливих взаємодій найбільш типових і перспективно ймовірних компонентів флюсів ЕШП із парами води в інтервалі температур від

1400 до 1800 °С. Це дозволило виявити термодинамічні більше ймовірні реакції, щодо яких можливо проводити кількісні розрахунки. Такими виявилися реакції пірогідролізу фтористого кальцію й найбільше що сильно впливають на її рівновагу реакції ошлакування оксиду кальцію оксидами кремнію і алюмінію. Залежності рівноважних складу газової фази ($\text{H}_2\text{O} + \text{HF}$) від концентрації оксиду кальцію були побудовані для двох серій складів з постійними вмістами SiO_2 й Al_2O_3 . На підставі розгляду цих діаграм визначені склади флюсів, що забезпечують найменші рівноважні концентрації фтористого водню в газовій фазі над розплавом. У припущенні того, що зсув рівноваги реакції розчинення водню вправо буде меншим при менших рівноважних значеннях P_{HF} , визначені склади флюсів віднесені до оптимального з погляду запобігання їх наводеності. Однак це допущення має потребу в експериментальній перевірці.

Для одержання розрахункових рівнянь по розчинності водню виявилось можливим скористатися теорією іонних розчинів, що має уже практичне застосування стосовно оксидних розплавів. При цьому на підставі зіставлення змін енергії Гібса для різних реакцій представилося недоцільним виходити з повної аналогії між оксидними й фторидно-оксидними іонними системами.

Пропонуючи схему взаємодії пари води із фторидами кальцію й задаючи трохи незвичайну форму розчиненого водню, у вигляді HF , ми ґрунтувалися на тому, що при розрахунку рівноваги в складній системі можна розглядати кожен з можливих у ній реакцій. Термодинамічний метод дослідження не вимагає уточнення форми існування водню в розплаві. Він дозволяє, зокрема, звести розрахунок відносної концентрації іонів H^+ з наступним перерахуванням на розчинність HF або H_2O . Помітимо при цьому, що складання схеми взаємодії й проведення розрахунку щодо реакції взаємодії H_2 з розплавом представляється надзвичайно складним. Оскільки взаємодія молекулярного водню із флюсом не може бути виражено звичайним рівнянням, а вимагає обліку дестехіометризації розплаву, що обумовлена протіканням окислювально-відновних процесів у ньому за рахунок наявності сильно відновних умов.

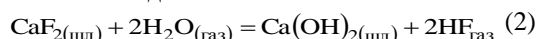
Істотна відмінність поведінки фторидно-оксидного флюсу від поведінки оксидних шлаків повинне бути пов'язане з відмінністю складу газової фази над кожним з них. Концентрація розчиненого водню в першій з них повинна залежати вже не тільки від складу розплаву, але й від співвідношення рівноважних значень $P_{\text{H}_2\text{O}}$ і P_{HF} . Якщо при насиченні будь-яких оксидних розплавів парами води створюються умови, при яких $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ атм і розрахункове значення в результаті цього спрощується [1, 2], то фторидно-оксидному флюсу кожного заданого складу відповідає цілком певна величина співвідношення $P_{\text{H}_2\text{O}} : P_{\text{HF}}$. Це означає, що для використання рівняння, яке поєднує концентрацію розчиненого водню й концентрації компонентів флюсу необхідно ще мати дані про рівноважну склад газової фази над ним. Тоб-

то потрібне термодинамічне дослідження процесу пірогідролізу фторидів.

Для знаходження вмісту розчиненого водню в оксидних розплавах успішно застосовується теорія іонних розчинів з довільним числом катіонів і аніонів у її уточненій варіанті [1]. В умовах окисної атмосфери передбачається гідроксильна форма існування водню в шлаках і тому оксидний розплав розглядається як система із двома типами аніонів: O^{2-} і OH^- . Взаємодія оксидного розплаву з парами води прийняте [3] описувати рівнянням



За аналогією, фторидно-оксидний розплав з розчиненим у ньому воднем варто було б представити як систему із трьома типами аніонів: F^- , O^{2-} і OH^- . Тоді запис взаємодії розплаву з парами води повинна була б мати вигляд

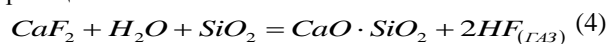


Однак зіставлення термодинамічних характеристик продуктів цієї реакції показує, що якщо фтористий водень стійкий і при температурах вище 2500 К, то гідроксид кальцію вже при температурах порядку 600 К втрачає воду й перестає існувати як хімічна сполука. Стосовно оксидних розплавів реакція (1) є єдиною мислимою, у випадку ж фторидно-оксидних систем реакції (2) з повною підставою можна протиставити, наприклад, реакцію



Ідея подібного трактування взаємодії зв'язана з тим, зокрема, що при експериментальному вивченню розчинності води у флюсах ЕШП водень, який виділяється із проб при 800 – 900 °С майже повністю зв'язаний у формі HF . Причому з підвищенням температури частка фтористого водню наближається до 100 %. Іншим аргументом може бути експериментально встановлений факт збігу форми виділення водню зі зразків шлаків з формами його розчинення: зі шлаків витриманих в атмосфері H_2O виділяється вода, а зі шлаків витриманих в атмосфері чистого H_2 виділяється водень [2].

У випадку взаємодії фторидно-оксидних систем з парами води повинні приводити в першу чергу не до розчинення її, а до протікання процесу пірогідролізу, які посилюються наявністю компонентів, що шлакують. Про що свідчать більш негативні ΔG_T^0 значення реакцій



На міжфазній границі, очевидно, і відбувається розчинення HF , що там створюється.

Це тим більше ймовірно, що при температурах вище 1600 °С термодинамічна стійкість фтористого водню стає більшою чим в H_2O .

З цієї точки зору, наприклад, найпростіша фторидно-оксидна система $\text{CaF} - \text{CaO}$, виходячи з рівняння реакції (3), може бути представлена як система, що містить два види катіонів (Ca^{2+} і H^+) і два види

аніонів (F^- і O^{2-}). Тут необхідно вказати, що подібна схема не затверджує однозначно якусь нову форму існування водню в розплаві, як це може здатися на перший погляд. Розглянута система іонів може взаємодіяти як за схемою $H^+ + F^- = HF$, так і за схемою $H^+ + O^{2-} = OH^-$. При цьому принципова можливість реакції (2) не заперечується й заміна її взаємодії (3) зв'язується лише з більшою термодинамічною ймовірністю останньої. Із точки зору умов термодинамічної рівноваги в складних системах вибір тієї або іншої часткової реакції для визначення хімічного потенціалу даного компонента ніякої ролі не грає.

В основі методики розрахунку термодинамічних властивостей компонентів складних іонних розчинах лежать принципи, що викладені в роботі [1].

Стосовно до іонної системи, яка має місце в розплавах $CaF_2 - CaO - SiO_2$ вихідні дані можна записати в такий спосіб

$$k = 3 \begin{cases} \text{катіони} & Ca^{2+} & Si^{4+} & H^+ \\ i & 1 & 2 & 3 \\ \text{іонні долі} & x_1 & x_2 & x_3 \end{cases}$$

$$l = 2 \begin{cases} \text{аніони} & F^- & O^{2-} \\ i & 1 & 2 \\ \text{іонні долі} & y_1 & y_2 \end{cases} \quad \xi = \frac{1+y_2}{2x_1+4x_2+x_3}$$

де $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ й $y_1 + y_2 = 1$. (7)

При записі умови рівноваги можливі допущення за рахунок малої величини x_3 : $x_1 + x_2 \approx 1$, у добутках іонних часток $x_3 \approx 0$. У кінцевому вигляді розрахункове рівняння для іонної частки розчиненого водню (x_3), за умови зневаги членами з добутками катіонних або аніонних часток, тут буде мати вигляд

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a+by_2+cx+dx_1y_1+ex_1^2+fy_2^2}{2-x} \quad (8)$$

де коефіцієнти a, b, c, d, e, f мають ще більш складний вигляд. Рівноважні значення P_{H_2O} над цією системою можуть бути взяті з табл. 3.2 – 3.6 [1].

Якщо мати на увазі знаходження коефіцієнтів рівняння (8) за експериментальним значенням розчинності водню, то в спрощеному варіанті його доцільно переписати з меншим числом невідомих

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a+by_2+cx_1}{2-x_1} \quad (9)$$

У цьому випадку коефіцієнти a, b, c будуть коректувати внесену погрішність.

Вихідні дані для іонної системи, що має місце в розплавах $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$, будуть наступними:

$$k = 3 \begin{cases} \text{катіони} & Ca^{2+} & Al^{3+} & H^+ \\ i & 1 & 2 & 3 \\ \text{іонні долі} & x_1 & x_2 & x_3 \end{cases}$$

$$l = 2 \begin{cases} \text{аніони} & F^- & O^{2-} \\ i & 1 & 2 \\ \text{іонні долі} & y_1 & y_2 \end{cases} \quad \xi = \frac{1+y_2}{2x_1+3x_2+x_3}$$

Структура її аналогічна структурі системи (7) аналогічні й всі можливі допущення. Відмінність зовні-

шнього вигляду розрахункових рівнянь обумовлено лише відмінністю значень ζ .

$$\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a+by_2+cx_1+dx_1y_2+ex_1^2+fy_2^2}{3-x_1} \quad (11)$$

або

$$-\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a+by_2+cx_1}{3-x_1} \quad (12)$$

Рівноважні значення P_{H_2O} над цією системою можуть бути взяті з табл. 3.7 – 3.11 [1].

Вихідні дані для іонної системи, що має місце в розплавах $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, будуть наступними:

$$k = 4 \begin{cases} \text{катіони} & Ca^{2+} & Al^{3+} & Si^{4+} & H^+ \\ i & 1 & 2 & 3 & 3 \\ \text{іонні долі} & x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \end{cases}$$

$$l = 2 \begin{cases} \text{аніони} & F^- & O^{2-} \\ i & 1 & 2 \\ \text{іонні долі} & y_1 & y_2 \end{cases} \quad \xi = \frac{1+y_2}{2x_1+3x_2+4x_3+x_4}$$

У цьому випадку рівняння, яке записане навіть без обліку членів, що мають добутки катіонних або аніонних часток, повинні містити понад десять коефіцієнтів визначених за експериментальним даними. Тому доцільніше буде використати спрощений варіант його, що включає коригувальні коефіцієнти

$$-\lg x_4 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a+by_2+cx_1+dx_2}{4-2x_1-x_2} \quad (14)$$

Оцінні розрахунки рівноважного складу газової фази над розплавами даної системи показали, що при співвідношенні кількостей оксидів кремнію й алюмінію рівному 2:1 і при концентраціях CaO не менше 20 мас. % парціальний тиск фтористого водню практично близький до нуля. Прийняття $P_{H_2O} \approx 1$ атм. дозволить значно полегшити розрахунки розчинності водню по рівнянню (14).

Слід відзначити, що в практичних розрахунках, приймаючи $P = 1$ атм. аналогічно можна істотно спростити й використання рівнянь (9) і (12). Це можливо робити для тих складів, над якими при оптимальних температурних умовах забезпечуються мінімальні парціальні тиски P_{HF} . При експериментальному вивченні розчинності води, у таких розплавах створюючи тиск пари рівними одній атмосфері, можна одержувати умови досить близькі до рівноважного з погляду протікання реакції пірогідролізу (4) – (6). Припускаючи наявність тісного взаємозв'язку останніх з реакцією поглинання води розплавом (3) можна розраховувати, що й ця взаємодія буде дуже близькою до рівноваги.

Флюси ЕШП у загальному випадку є багатокомпонентним і обмеження обліку їхнього складу сполуками CaF_2 , CaO , Al_2O_3 і SiO_2 було б неправильним. У той же час можна передбачати, що рівняння розчинності водню, скажемо, у восьми або дев'ятох компонентному розплаві, навіть при записі його через коригувальні коефіцієнти (тобто максимальними спрощенням), повинне бути дуже складним. Для цього буде необхідно нагромадження величезного експе-

риментального матеріалу для знаходження значень коефіцієнтів.

Зіставлення рівнянь (9), (12) і (14) показує, що вони мають однаковий вигляд залежності $\lg x_{H^+}$ від $\lg P_{H_2O}$ і $\lg y_2$, однак, для кожної з розглянутих іонних систем прийнятий порядок нумерації не дозволяє використати експериментальний матеріал по найпростіших системах для одержання рівняння застосовного до систем більше складним. У той же час для багатоконпонентних оксидних розплавів таке загальне рівняння існує [2].

Якщо спробувати представити усе раніше розглянуті фторидно-оксидні розплави як окремі випадки загальної системи, то буде потрібно ввести трохи незвичайну, на перший погляд, нумерацію катіонів, а саме – першим вважати катіон H^+ . Але тільки в цьому випадку незалежно від складності системи рівняння для розрахунку розчинності водню буде розписуватися завжди однаково, відносно x_1 .

Для того щоб чітко представити вид загального рівняння, перепишемо заново вихідні дані по раніше розглянутих системах, не повторюючи незмінні дані по аніонах, і відповідні їм розрахункові формули з коригувальними коефіцієнтами.

У системі $CaF_2 - CaO$ будемо мати:

$$\begin{cases} \text{катіони} & H^+ & Ca^{2+} & \xi = \frac{1+y_2}{2x_2} \\ i & 1 & 2 & \\ \text{іонні долі} & x_1 & x_2 & \end{cases} \quad (15)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_o + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2}{2x_2} \quad (16)$$

У цьому рівнянні, якби мова йшла тільки про дану бінарну систему, варто було б ввести спрощення, зв'язане з $x_2 \approx 1$.

У системі $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ замість (10) і (12) будемо мати:

$$\begin{cases} \text{катіони} & H^+ & Ca^{2+} & Al^{3+} & Si^{4+} & Mg^{2+} & Fe^{2+} & Fe^{3+} & Mn^{2+} & Cr^{3+} \\ i & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 \\ \text{іонні долі} & x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 & x_6 & x_7 & x_8 & x_9 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{катіони} & F^- & O^{2-} \\ i & 1 & 2 \\ \text{іонні долі} & y_1 & y_2 \end{cases} \quad \xi = \frac{1+y_2}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4 + 2x_5 + 2x_6 + 3x_7 + 2x_8 + 3x_9}$$

$$-\lg = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_o + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4 + a_5 x_5 + a_6 x_6 + a_7 x_7 + a_8 x_8 + a_9 x_9}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4 + 2x_5 + 2x_6 + 3x_7 + 2x_8 + 3x_9} \quad (24)$$

При необхідності, у принципі, можна врахувати вплив ще яких-небудь компонентів на розчинність водню. Для цього досить у вихідні дані (24) вписати відповідні катіони під номером 10, 11 і т.д. чи дозволять всі зроблені допущення оцінити їхній вплив, чи знадобиться це на практиці – питання інше.

Наявність десяти коефіцієнтів, які підлягають, попередньому визначенню на основі експериментальних

$$\begin{cases} \text{катіони} & H^+ & Ca^{2+} & Al^{3+} & \xi = \frac{1+y_2}{2x_2 + 3x_3} \\ i & 1 & 2 & 3 & \\ \text{іонні долі} & x_1 & x_2 & x_3 & \end{cases} \quad (17)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_o + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_3 x_3}{2x_2 + 3x_3} \quad (18)$$

Можливе спрощення, пов'язане з $x_2 + x_3 \approx 1$ тут не робиться.

У системі $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ замість (13) і (14):

$$\begin{cases} \text{катіони} & H^+ & Ca^{2+} & Al^{3+} & Si^{4+} & \xi = \frac{1+y_2}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4} \\ i & 1 & 2 & 3 & 4 & \\ \text{іонні долі} & x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & \end{cases} \quad (19)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_o + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_4 x_4}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4} \quad (20)$$

Систему $CaF_2 - CaO - SiO_2$ зараз варто вже вважати як окремий випадок попередньої більш складної системи. При цьому замість (7) і (9) одержимо, виправлені (19) і (20) для випадку $x_3 = 0$

$$\begin{cases} \text{катіони} & H^+ & Ca^{2+} & Si^{4+} \\ i & 1 & 2 & 4 \\ \text{іонні долі} & x_1 & x_2 & x_4 \end{cases} \quad (21)$$

$$-\lg x_1 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + a_o + \frac{a_1 y_2 + a_2 x_2 + a_4 x_4}{2x_2 + 4x_4} \quad (22)$$

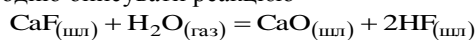
На підставі зіставлення рівнянь (16), (18), (20) для фторидно-оксидної системи $CaF_2 - CaF - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - FeO - Fe_2O_3 - MnO - Cr_2O_3$, що включає основні можливі компоненти флюсів, можемо записати наступні вихідні дані й наступне загальне рівняння з коригувальними коефіцієнтами:

$$(23)$$

досліджень робить рівняння (24) громіздким, а одержання чисельних значень коефіцієнтів при іонних частках являє собою складне завдання.

Значне полегшення при розрахунках за допомогою рівняння (24) може бути досягнуте в умовах одержання експериментальних даних з рівноважними P_{H_2O} наближаються до 1 атм, тобто при дослідженні флюсів оптимальних складів.

Висновки. Здійснено додаток іонної теорії розчинів з довільним числом катіонів і аніонів до фторидно-оксидних розплавів. Запропоновано процес поглинання водню описувати реакцією



і у зв'язку із цим розглядати оксидно-фторидні розплави як іонні системи, що містять поряд з аніонами F^- в O^{2-} і катіонами металів, іон H^+ . При цьому однозначного вибору між схемами $H^+ + F^- = HF$ й $H^+ + O^{2-} = OH^-$ не робиться.

Отримано рівняння для розрахунку розчинності водню в розплавах $CaF_2 - CaO - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ і $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$.

Вони виражають залежність іонної частки іонів H^+ від P_{H_2O} у рівноважній газовій фазі над розплавами й від складу розплаву. Значення P_{H_2O} можуть бути взяті із представлених у роботі графіків [1]. Коригувальні коефіцієнти рівнянь повинні визначатися за експериментальними даними про розчинність води в розплавах.

ЛІТЕРАТУРА (REFERENCES TRANSLATED AND TRANSLITERATED)

1. Брем В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах: монографія / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2008. – 124 с.
Brem V.V. Rozchinnist vodnyu u ftoridno-oksidnih rozplavah: monografiya [The solubility of hydrogen in fluoride-oxide melts: monograph] / V.V. Brem, V. J. Kozhukhar. – Odessa: Ecology, 2008. – 124 p.
2. Брем В.В. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: монографія / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Спугатов. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с.
Brem V.V. Fiziko-himichni vlastivosti naplavlenih flyusiv: monografiya [Physico-chemical properties of deposited

fluxes: monograph] / V.V. Brem, V. J. Kozhukhar, Y.M. Yeputatov. – Odessa: Ecology, 2005. – 108 p.

3. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: монографія / [И.А. Новохатский, В.Я. Кожухар, О.Н. Романов, В.В. Брем.] – Одеса: Астропринт, 1997. – 212 с.
Vodorod v protsessah elektrozhlakovogo pereplava staley: monografiya [Hydrogen in the process of electroslag remelting of steels: monograph] / [I.A. Novohatsky, V.J. Kozhukhar, O.N. Romanov, V.V. Brem.] – Odessa: Astroprint, 1997. – 212 p.

Brem V.V., Buga S.P., Dmitrenko I.V.

Influence of oxides of silicon and aluminum on the solubility of hydrogen fluoride-oxide melts

Abstract. One of the most significant factors that determine the strength of steels, is the content of dissolved hydrogen. Using any method of production of steel, it definitely depends on the permeability of the slag cover, that is, ultimately, on the composition of the gas phase over the system slag – metal. In addition you need to find a correlation between the composition of the fluoride oxide flux and composition of the gas phase. This factor determines the solubility of hydrogen in the melt. The final result should be the obtaining of the equations that would count the solubility of hydrogen in fluoride-oxide melts of given composition. The concentration of dissolved hydrogen in difference from oxide melts should depend not only on the composition of the melt, but also on a relation of equilibrium values of P_{H_2O} and P_{HF} . For fluoride-oxide flux of each specified composition corresponds a definite value ratio $P_{H_2O} : P_{HF}$. This means that for use the equation combines the concentration of the dissolved hydrogen and concentration of the components of the flux is necessary to have data on equilibrium composition of the gas phase over it. It is necessary to make thermodynamic investigation of the process of the pyrohydrolysis of the fluoride. A general thermodynamic analysis of the possible interactions of the most typical and promising likely components of the fluxes ESR with water vapor at temperatures ranging from 1400 to 1800 °C was made. This allowed to determine the most likely thermodynamic reactions. This was the reaction of the pyrohydrolysis of the calcium fluoride and more over were determined equilibrium reactions that affect on the slagging of oxide calcium oxides of silicon and aluminium. Dependences of equilibrium compositions of gas phase ($H_2O + HF$) from the concentration of calcium oxide were built for two series of compounds with permanent contents of SiO_2 and Al_2O_3 . On the basis of consideration of these diagrams were defined the compositions fluxes [1], that provide the lowest equilibrium concentrations of hydrogen fluoride in the gas phase over the melt. Under the assumption that a shift in the equilibrium reactions of dissolution of hydrogen to the right will be smaller at lower equilibrium values of P_{HF} , certain formulations of fluxes classified as optimum from the point of view of preventing their наводорожености. The process of hydrogen absorption is described by reaction $CaF_{(шл)} + H_2O_{(газ)} = CaO_{(шл)} + 2HF_{(шл)}$ and in this regard, to consider fluoride-oxide melts like ion systems that contain with the anions F^- in O^{2-} and cations in metals, ion H^+ . The unambiguous choice between schemas $H^+ + F^- = HF$ and $H^+ + O^{2-} = OH^-$ is not done. To find the content of dissolved hydrogen in the fluoride-oxide melts you can apply the theory of ionic solutions with arbitrary number of cations and anions in its upgraded version [1]. Hydroxyl form of the existence of hydrogen in such slags can be represented as a system with three types of anions: F^- , O^{2-} and OH^- unlike oxide melts where there is a system with two types of anions: O^{2-} and OH^- . Obtained equations for the calculation of solubility of hydrogen in the melts $CaF_2 - CaO - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ and $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. They express the dependence of the ion share of ions H^+ from P_{H_2O} in the equilibrium gas phase over the melts from composition of the melt. Values P_{H_2O} can be taken from the presented in the work [1] graphs. Corrective coefficients of the equations must be determined from the experimental data on the water solubility in the melts.

Keywords: hydrogen, flux, melt, solubility, gas phase, composition.

Брем В.В., Буга С.П., Дмитренко И.В.

Влияние оксидов кремния и алюминия на растворимость водорода в фторидно-оксидных расплавах

Аннотация. Одним из наиболее существенных факторов, которые определяют прочность сталей, является содержание в них растворенного водорода. При любом методе получения стали, прочность однозначно зависит от газопроницаемости шлакового покрова, то есть в конечном итоге от состава газовой фазы над системой шлак – металл. Кроме этого необходимо отыскать зависимость между составом фторидно-оксидного флюса и составом газовой фазы. Этим составом определяется

растворимость водорода в расплаве, а также можно составить соответствующие диаграммы. Конечным результатом должно быть получение уравнений, которые позволяли бы рассчитывать растворимость водорода в фторидно-оксидных расплавах заданного состава. Концентрация растворенного водорода в отличие от окисных расплавов должна зависеть уже не только от состава расплава, но и от соотношения равновесных значений P_{H_2O} и P_{HF} . Для фторидно-оксидного флюса каждого заданного состава соответствует вполне определенная величина соотношения $P_{H_2O} : P_{HF}$. Это означает, что для использования уравнения, которое объединяет концентрацию растворенного водорода и концентрации компонентов флюса необходимо еще иметь данные о равновесном составе газовой фазы над ним. То есть необходимо термодинамическое исследование процесса пирогидролитического фторидов. Проведен общий термодинамический анализ возможных взаимодействий наиболее типичных и перспективно вероятных компонентов флюсов ЭШП с парами воды в интервале температур от 1400 до 1800 °С. Это позволило определить термодинамические наиболее вероятные реакции. Такой оказалась реакция пирогидролитического кальция и более того определены равновесие реакции, которые влияют на ошлакования оксида кальция оксидами кремния и алюминия. Зависимости равновесных составов газовой фазы ($H_2O + HF$) от концентрации оксида кальция были построены для двух серий составов с постоянными содержаниями SiO_2 и Al_2O_3 . На основании рассмотрения этих диаграмм определены составы флюсов [1], что обеспечивают наименьшие равновесные концентрации фтористого водорода в газовой фазе над расплавом. В предположении того, что сдвиг равновесия реакции растворения водорода вправо будет меньшим при меньших равновесных значениях P_{HF} , определенные составы флюсов отнесены к оптимальным с точки зрения предотвращения их наводороженности. Предложен процесс поглощения водорода описывать реакцией $CaF_{(шл)} + H_2O_{(газ)} = CaO_{(шл)} + 2HF_{(шл)}$ и в связи с этим рассматривать фторидно-оксидные расплавы как ионные системы, которые содержат рядом с анионами F^- в O^{2-} и катионами металлов, ион H^+ . При этом однозначного выбора между схемами $H^+ + F^- = HF$ и $H^+ + O^{2-} = OH^-$ не делается. Для нахождения содержания растворенного водорода в фторидно-оксидных расплавах можно применить теорию ионных растворов с произвольным числом катионов и анионов в ее уточненном варианте [1]. Гидроксильную форму существования водорода в таких шлаках можно представить как систему с тремя типами анионов: F^- , O^{2-} и OH^- в отличие от окисных расплавов где существует система с двумя типами анионов: O^{2-} и OH^- . Получены уравнения для расчетов растворимости водорода в расплавах $CaF_2 - CaO - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ и $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Они выражают зависимость ионной доли ионов H^+ от P_{H_2O} в равновесной газовой фазе над расплавами и от состава расплава. Значения P_{H_2O} могут быть взяты из представленных в работе [1] графиков. Корректирующие коэффициенты уравнений должны определяться по экспериментальным данным о растворимости воды в расплавах.

Ключевые слова: водород, флюс, расплав, растворимость, газовая фаза, состав.