

**Брем В.В., Кожухар В.Я., Савич С.Л., Буга С.П., Дмитренко І.В.**  
**Десорбція водню із флюсів фторидно-оксидних систем**

*Брем Володимир Вікторович, кандидат хімічних наук, доцент, декан хіміко-технологічного факультету  
Кожухар Володимир Якович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри  
Савич Святослав Лаврентійович, кандидат хімічних наук, доцент  
Буга Світлана Петрівна, старший викладач  
Дмитренко Інна Вікторівна, старший викладач  
Одеський національний політехнічний університет, м. Одеса, Україна*

**Анотація.** Термічна дегазація промислових гранульованих флюсів в режимі безперервного підвищення температури являє собою послідовний ряд стадій термічної дегазації різних форм існування в них водню. У відповідності до вимоги забезпечення повної десорбції водню з фторидно-оксидних флюсів ЕШП лімітуючою стадією процесу термічної дегазації виявляється остання стадія. Цій стадії відповідає область максимальних температур дегазації. Встановлено, що в цій області температур, визначеній для кожної марки флюсу, з флюсів виділяються розчинені в них воденьвмісні гази. З врахуванням термодинамічних особливостей розчинення водню в фторидно-оксидних розплавах і з урахуванням особливостей промислової технології виплавки та грануляції флюсів ЕШП з останніх повинні виділятися в разі термічної десорбції, в основному, такі воденьвмісні гази, як  $H_2O$ ,  $HF$ ,  $HCl$  та  $H_2$ . Дослідження кінетики термічної дегідратації і дегазації воденьвмісних сполук з гранул флюсів різних розмірів виявило, що відносний розподіл водню різних форм його існування (кристалогідрати, гідроксиди і розчинений водень) для даної марки приблизно однаковий у всіх фракціях. Розчинені у фазових складових флюсів воденьвмісні гази виділяються в області температур вищих за  $650...700$  °С. Лімітуючим етапом багатостадійного процесу термічної дегазації фторидно-оксидних флюсів є десорбція розчинених воденьвмісних газів з кристалічних і склоподібних фаз гранул. За допомогою кінетичних кривих термічної десорбції водню в ізотермічному режимі для флюсів різних марок визначена ступінь десорбції водню за різних температур.

**Ключові слова:** водень, електрошлаковий переплав, флюс, десорбція, дегідратація, гідратація

**Вступ.** Відомо, що отримання високоякісних сталей методом електрошлакового переплаву (ЕШП) зі зниженим вмістом водню являється складною задачею через його шкідливий вплив на якісні властивості сталей і сплавів. Через це вимогою сталеплавильників являється розробка таких технологічних параметрів переплаву, які б дозволили отримувати метал з найменшим вмістом водню. Внаслідок того, що переплав сталі здійснюється в системі газ-флюс-метал, необхідно вивчати взаємодію вище вказаних фаз в умовах високих температур.

Технологічна передісторія сталі в великій мірі відображається на її флокеночутливості. Також відомо, що початковий вміст водню в флюсах ЕШП в багатьох випадках здійснює визначальний вплив на його концентрацію в переплавляемому металі.

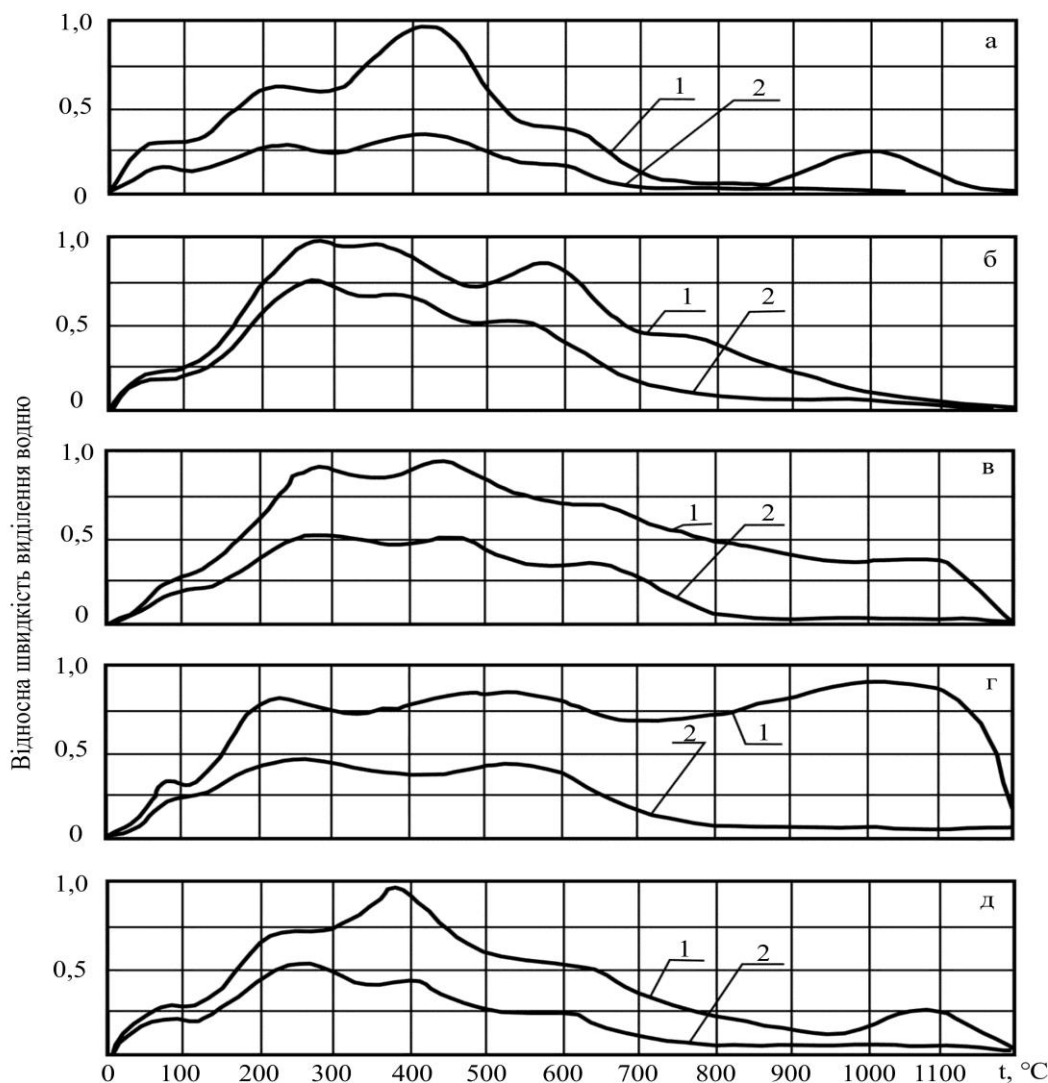
Флюси, які використовуються в разі електрошлакового переплаву поглинають велику кількість водяної пари з атмосфери, вміст води в них може досягати  $0,2...0,5$  мас. % [1]. При розплавленні таких флюсів методом електрошлакового переплаву вода, яка поглинається твердими флюсами в значній мірі переходить у флюсовий розплав, а далі внаслідок міжфазного розподілу – у рідкий метал. За рахунок внесеної флюсами вологи, виникає наводненість металу, що являється причиною утворення водневих тріщин (флокенив) і газових пор у промислових великих злитках електрошлакового переплаву, а також у виробках, що виготовляються методом електрошлакового лиття. Для запобігання утворенню таких дефектів у виробничих умовах найчастіше застосовують попередню дегідратацію флюсів шляхом прожарювання їх на повітрі [1, 2]. Проте в ряді випадків цей метод виявляється малоефективним. З урахуванням цього можливо було припускати, що на флокеночутливість сталі електрошлакової технології повинні здійснювати поміт-

ний вплив багато різних технологічних особливостей плавки. Найбільше важливою з них являється марка (а в загальному випадку – склад) застосованого флюсу.

**Мета.** Вивчити найбільш загальні характеристики процесів дегідратації і гідратації відносно до стандартних гранульованих флюсів марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-29 і АН-291, які застосовуються у металургійному виробництві електрошлакового переплаву.

**Проведення експерименту та обговорення результатів.** Спочатку вивчили повноту і швидкість виділення водню з досліджуваних флюсів за температури від  $200$  до  $1200$  °С. Дегазація флюсів (наважка масою  $0,5$  г) здійснювалася в потоку азоту, очищеного від кисеньвмісних газів пропусканням його через губчастий титан за  $700$  °С. Конвертування воденьвмісних газів ( $H_2O$ ,  $HF$ ,  $H_2S$ ,  $HCl$ ), що виділилися з прожарених флюсів, у єдину форму  $H_2$  здійснювалося за допомогою спеціальної розробленої лігатури. Показано, що найскладніше з гранульованих фторидно-оксидних флюсів ЕШП (в разі їх термічної дегазації в потоку газу носія режиму безперервного підвищення температури виділяються розчинені в них воденьвмісні гази (в основному  $HF$ ,  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$ ). Типові криві дегазації флюсів зображені на рисунку, термодинамічні криві дегазації звичайних флюсових гранул (криві 1) у співставленні з такими, що пройшли попередню дегазацію (яка забезпечує повне виділення з них усіх форм водню, в тому числі розчиненого) і повторну гідратацію в вологому повітрі (криві 2).

Додаткові відомості про форми існування водню в обраних промислових флюсах були отримані внаслідок вивчення термодинамічних кривих дегазації флюсів у потоці азоту (див. рисунок).



**Рисунок.** Кінетичні криві термічної десорбції водню в режимі безупинного нагрівання (20 °С/хв.): а – (АНФ-1), б – (АНФ-6), в – (АНФ-28), г – (АНФ-29), д – (АН-291). Із звичайних флюсів (1) і флюсів після попередньої дегазації їх і повторної гідратації на вологому повітрі (2)

Досліджуваний зразок нагрівали від кімнатної температури до 1000...1200 °С з постійною швидкістю підвищення температури 20 °С/хв. Отримані термокінетичні криві, досліджуваних у роботі флюсів, відображали процеси дегідратації флюсів (видалення адсорбованої і зв'язаної у кристалогідрати і гідроксиди води) і дегазації (виділення з флюсів розчинених у них воденьвмісних газів). З досліджуваних флюсів воденьвмісні гази виділялися в разі нагрівання нерівномірно. На кривих( рисунок) можна виділити по декілька піків. Відомо, що основною воденьвмісною сполукою у флюсах є вода. Тому природно припустити, що різноманітним пікам кривих відповідають різноманітні форми зв'язаної у флюсах молекулярної води. У загальному випадку число піків на термокінетичних кривих не завжди дорівнює числу різноманітних форм зв'язаної води, оскільки кристалогідрати і деякі гідроксиди в разі безупинного нагрівання розкладаються, як правило, у декілька стадій [1].

Лабораторне дослідження флюсів марок АНФ-1 і АНФ-6, проведене за допомогою інфрачервоної спектроскопії показали, що зв'язаній у флюсах молекулярній воді відповідають області її валентних коливань.

При цьому цілком задовільне отримання цих форм спостерігалось при приготуванні зразка для дослідження у вигляді колоїдної системи (суспензії) тонко роздрібненого флюсу у вазеліновій олії. Внаслідок дослідження флюсів марок АНФ-29 і АН-291 надійної відповідності не було досягнуто. Ця обставина пов'язана, очевидно, з тим, що флюси марок АНФ-29 і АН-291 більш складні за хімічним і фазовим складами (див. табл. 1) і в гідратованому стані містять велику сумарну кількість різноманітних воденьвмісних сполук (кристалогідратів і гідроксидів) і, можливо, адсорбованої води. Віднесення форм зв'язаної води та її молекул для всіх досліджуваних флюсів також ненадійне.

Смуги поглинання в ІЧ-спектрах флюсів, характерні для різноманітних форм води, та відповідно до літературних даних [1, 3], може відповідати різноманітним кристалогідратам і гідроксидам, а також Н<sub>2</sub>О адсорбованій поверхнею і капілярами. Надійна ідентифікація цих форм води у флюсах за допомогою ІЧ-спектрометра з середньою здатністю практично не здійснена.

Таблиця 1. Характеристика флюсів досліджених у роботі

Марки флюсів	$t_{\text{длвб}}, ^\circ\text{C}$	Розмір гранул, мм	Ступінь закристалізованості, %	Склад фази	Вміст фази, об. %	Структура фази	Загальна структурна характеристика флюсу
АНФ-1	1400	0,3...1,5	100	CaF <sub>2</sub> Невизначена фаза	90 10	Кристалічна --	Полікристалічна
АНФ-6	1420	0,2...2,0	70	CaF <sub>2</sub> Скло 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Невизначена фаза	40 — 20 7 3	Кристалічна	Кристали і скло
						—	
						Рентгено-аморфна	
						--	
АНФ-29	1200	0,3...3,0	70	CaF <sub>2</sub> Скло Невизначена фаза	— — —	Кристалічна	Ситал
						—	
АНФ-291	1440	0,3...3,0	75	5CaO·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Скло MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO·CaF <sub>2</sub> CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35 25 20 10 7	Кристалічна	Ситал
						Рентгеноаморфна	
						—	
						Рентгеноаморфна	

Для всіх досліджуваних у роботі флюсів загальними є піки, що відповідають температурам близько 60...100 і 160...180 °С. На частку відповідних форм води в загальні припадає від 3 до 10 % водню, що виділяється з флюсів (рисунок). Вважається, що наявні піки відповідають капілярно (піки за 60...100 °С) і поверхнево (піки за 160...180 °С) адсорбованій воді. Таким чином, вода, що присутня у флюсах у цих формах, видаляється вже за низьких температур прожарювання. З даних табл. 1 очевидно, що вже за 200 °С вода видаляється з флюсів досить швидко, а за 230...300 °С спостерігається практично повне її видалення і тому адсорбована вода не може в значних кількостях переходити в розплав в разі розплавлювання флюсів перед плавкою. Видалення адсорбованої води в разі прожарювання флюсів не може супроводжуватися процесами пірогідролізу фторидів і пов'язаних з цим втратами флюсами фтору, оскільки протікання процесів пірогідролізу вимагає відносно високих температур [3].

Експериментальна перевірка цих припущень була підтверджена спеціальними дослідженнями. Для цього для однієї й тієї ж фракції обраних партій флюсів різних марок були, за прийнятою методикою, отримані криві термокінетичної десорбції з них водню для двох випадків – у звичайному стані (свіжих промислових флюсів) та повторно гідратованих флюсів після попередньої їх повної термічної дегазації. Попередню дегазацію флюсів в останньому випадку проводили в потоці висушеного газу-носія (азоту) протягом 1 год. Охолодження дегазованих флюсів до кімнатної температури здійснювалося також в потоці газу-носія без розгерметизації установки. Для повторної гідратації дегазованих флюсів останні розміщувались на 60 годин в спеціальні скляні бокси, в яких підтримувалась 100 % вологість повітря за кімнатної температури.

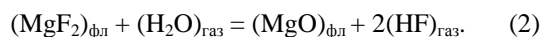
Співставлення кривих 1 з кривими 2, зображеними на рисунку для всіх дослідних марок флюсів ЕШП, дозволяє зробити висновок, що виділення розчинених в фазових складових флюсу воденьвмісних газів спо-

стерігається в області температур від 700 до 1100 °С. В даному випадку відносно легко (за 700 °С) водень виділяється з флюсу АНФ-6, а з найбільшими труднощами з флюсу марки АНФ-29 (за 1100 °С). Отриманий результат (див. рис.1) експериментально підтверджує висловлене раніше припущення, що найбільшій термічній активації потребують процеси видалення з промислових гранульованих флюсів розчиненої частини воденьвмісних сполук водню, що міститься в них. Саме ця стадія в багатостадійному процесі виявляється лімітуючою в випадку термічної дегазації фторидно-оксидних флюсів. Повноту видалення розчиненого в флюсах водню в значній мірі в цьому випадку буде визначати рівень початкової наводненості розплавленого в кристалізаторі флюсу в варіантах ЕШП з твердим стартом.

Ступінь десорбції водню з фторидно-оксидних флюсів ЕШП за різних температур прожарювання в проточній осушеній атмосфері азоту (за  $P_{N_2} \cong 0,1$  МПа) визначена в цій роботі також методом ізотермічних витримок флюсів, які дегазуються. Флюси в цій серії дослідів використовувалися без попереднього їх розсіву, тобто звичайного гранулометричного складу. Результати цієї серії дослідів наведені в таблиці 2. Дані табл. 2 мають безпосереднє практичне значення – з їх допомогою для п'яти найбільш широко застосованих в промисловості електрошлакових флюсів для заданих температур можуть бути визначені граничні значення ступеню термічної десорбції водню з них при прожарюванні в висушеній проточній атмосфері.

Відзначено, що проведення прожарювання флюсів на відкритому повітрі не забезпечує наведених в табл. 2 рівнів їх дегазації внаслідок взаємодії флюсів з водяною парю. Останні можуть обмежувати межу десорбції водню в них навіть за порівняно високих температур через можливості появи у флюсах суттєвої залишкової наводненості, пов'язаної з термодинамічною розчинністю H<sub>2</sub>O та HF в твердих кристалічних та склоподібних фазах фторидно-оксидних флюсів [1, 3].

На можливість існування у флюсах, які прожарені на повітрі, залишку наводненості вказують прямі вказівки в дослідженні [3] Крім того, в разі прожарювання флюсів у вологому повітрі за температур вищих 500 °С отримують значний розвиток процесу їх пірогідролізу за схемами:



В разі прожарювання флюсів, пірогідроліз може призвести до значної втрати в них фторидів (~ на 2 – 10 мас. %), що, безсумнівно, погіршує економічні та екологічні показники всього технологічного процесу переплаву металу. З врахуванням відмічених обставин можна визнати доцільним проведення термічної дегазації флюсів в осушених проточних чи циркуляційних нейтральних газових середовищах або у вакуумі.

**Таблиця 1.** Характеристика флюсів досліджених у роботі

Марки флюсів	$t_{\text{лікв}}, ^\circ\text{C}$	Розмір гранул, мм	Ступінь закристалізованості, %	Склад фази	Вміст фази, об. %	Структура фази	Загальна структурна характеристика флюсу
АНФ-1	1400	0,3...1,5	100	CaF <sub>2</sub> Невизначена фаза	90 10	Кристалічна -“-	Полікристалічна
АНФ-6	1420	0,2...2,0	70	CaF <sub>2</sub> Скло 3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Невизначена фаза	40 - 20 7 3	Кристалічна	Кристали і скло
						-	
						Рентгено-аморфна	
						-“-	
АНФ-29	1200	0,3...3,0	70	CaF <sub>2</sub> Скло Невизначена фаза	- - -	Кристалічна	Ситал
						-	
АНФ-291	1440	0,3...3,0	75	5CaO·3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Скло MgO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO·CaF <sub>2</sub> CaO·6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35 25 20 10 7	Рентгеноаморфна	Ситал
						-	
						Рентгеноаморфна	
						Кристалічна	
						Рентгеноаморфна	

Проте, в деяких випадках можливе виключення попереднього прожарювання флюсів. Для обробки сталей, що мають підвищену схильність до утворення водневих тріщин, можуть бути використані лише ті флюси, що попередньо розсіяні на окремі фракції, вміст водню в яких достатньо низький. Фракції з підвищеною наводненістю можуть використовуватися також без попереднього прожарювання для роботи з більш стійкими до водню металами, (наприклад, з аустенітними нержавіючими сталями). Такий селективний підхід до використання гранульованих промислових флюсів може бути розширений і шляхом окремого використання різних партій флюсу однієї й тієї ж марки, коливання в наводненості яких також великі [1]. Для сортування різних партій та фракцій флюсів за ступенем їх наводненості необхідна лише додаткова організація аналізу флюсів на вміст в них водню.

**Висновки.** Показано, що термічна дегазація промислових гранульованих флюсів в режимі безперервного підвищення температури являє собою послідовний ряд стадій термічної дегазації різних форм існування в них водню. У відповідності до вимоги забезпечення повної десорбції водню з фторидно-оксидних флюсів ЕШП лімітуючою стадією процесу термічної дегазації виявляється остання стадія. Цій стадії відповідає область максимальних температур дегазації

(рисунок). Встановлено, що в цій області температур, визначеній для кожної марки флюсу, з флюсів виділяються розчинені в них воденьвмісні гази. З врахуванням термодинамічних особливостей розчинення водню в фторидно-оксидних розплавах і з урахуванням особливостей промислової технології виплавки та грануляції флюсів ЕШП з останніх повинні виділятися в разі термічної десорбції, в основному, такі воденьвмісні гази, як H<sub>2</sub>O, HF та H<sub>2</sub>.

Таким чином, вивчення кінетики термічної десорбції водню із гранул різних розмірів виявило, що відносний розподіл водню за різними формами його існування (кристалогідрати, гідроксиди і розчинений) для даної марки флюсу приблизно однаковий у всіх фракціях.

Показано, що розчинені у фазових складових флюсів воденьвмісні гази виділяються з них в області температур вищих ніж 700 °С. Встановлено, що лімітуючим етапом багатостадійного процесу термічної дегазації фторидно-оксидних флюсів виявляється десорбція розчинених воденьвмісних газів з кристалічних і склоподібних фаз гранул. За допомогою кінетичних кривих дегазації в ізотермічному режимі інтервалу 900...1200 °С для флюсів п'яти різних марок визначено ступінь десорбції водню за різних температур.

## ЛІТЕРАТУРА (REFERENCES TRANSLATED AND TRANSLITERATED)

1. Брем В.В. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: монографія / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Спутатов. – 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.*
2. Кожухарь В.Я. Влияние химического состава фторидно-оксидных флюсов на склонность к образованию водородных трещин в сталях / В.Я. Кожухарь, С.Л. Савич, В.В. Брем // Тр. ученых Одес. политехн. ун-та, 2000. – № 10. – с. 196-200.  
*Kozhukhar V.Ya. Vliyanie himicheskogo sostava ftoridno-oksidsnyih flyusov na sklonnost k obrazovaniyu vodorodnyih treschin v stalyah [Effect of chemical composition of the fluoride-oxide fluxes on the propensity to form hydrogen cracks in steels] / V.Ya. Kozhukhar, S.L. Savich, V.V. Brem // Tr. uchenyih Odes. politehn. un-ta, 2000. – # 10. – s. 196-200.*
3. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: монографія / [И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем.] – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с.  
*Novohatskiy I.A. Vodorod v protsessah elektroshlakovogo pereplava staley: [monografiya] [Hydrogen in the process of electroslag remelting steels: [monograph]] / I.A. Novohatskiy, V.Ya. Kozhukhar, O.N. Romanov, V.V. Brem – Odessa: Astroprint, 1997. – 212 s.*

**Brem V.V., Kozhukhar V.Ya, Savich S.L., Buga S.P., Dmitrenko I.V.**

### **Desorption of hydrogen from fluxes of fluoride-oxide systems**

**Abstract.** Thermal decontamination of industrial granular fluxes in the mode of continuous rise of the temperature is a sequential series of stages of thermal degassing of different forms of existence of hydrogen in them. In accordance with the requirement of ensuring of full desorption of hydrogen from the fluoride-oxide fluxes of ESR the limiting stage of the process of thermal degassing is the last stage. This stage corresponds to the area of maximum temperature of degassing. It is established, that in this temperature range specified for each brand of flux, from the fluxes highlight dissolved in them hydrogen-containing gases. Taking into account the thermodynamic characteristics of dissolution of hydrogen in the fluoride-oxide melts and taking into account features of industrial technology of smelting and granulation of fluxes of ESR from the latter must be released during thermal desorption, mainly, such hydrogen-containing gases, as H<sub>2</sub>O, HF, HCl and H<sub>2</sub>. Investigation of kinetics of thermal dehydration and degassing of hydrogen-containing compounds from the granules of fluxes of different sizes have shown that the relative distribution of hydrogen of different forms of its existence (crystalline, hydroxides and dissolved hydrogen) for this brand is approximately the same for all factions. Dissolved in phase components of the fluxes hydrogen-containing gases produce at temperatures higher than 650...700 °C. The limiting stage of the multi-stage process of thermal degassing of the fluoride-oxide fluxes is the desorption of dissolved hydrogen-containing gases from crystalline and glassy phases of granules. With the help of the kinetic curves of thermal desorption of hydrogen in the isothermal mode for fluxes of different brands a degree of desorption of hydrogen at different temperatures was defined.

**Keywords:** hydrogen, electroslag remelting, flux, desorption, dehydration, hydration

**Брем В.В., Кожухар В.Я., Савич С.Л., Буга С.П., Дмитренко И.В.**

### **Десорбция водорода из флюсов фторидно-оксидных систем**

**Аннотация.** Термическая дегазация промышленных гранулированных флюсов в режиме непрерывного подъема температуры представляет собой последовательный ряд стадий термической дегазации разных форм существования в них водорода. В соответствии с требованиями обеспечения полной десорбции водорода из фторидно-оксидных флюсов ЭСП лимитирующей стадией процесса термической дегазации оказывается последняя стадия. Этой стадии отвечает область максимальных температур дегазации. Установлено, что в этой области температур, определенной для каждой марки флюса, из флюсов выделяются растворенные в них водородосодержащие газы. С учетом термодинамических особенностей растворения водорода в фторидно-оксидных расплавах и с учетом особенностей промышленной технологии выплавки и грануляции флюсов ЭСП с последних должны выделяться при термической десорбции, в основном, такие водородосодержащие газы, как H<sub>2</sub>O, HF, HCl и H<sub>2</sub>. Исследование кинетики термической дегидратации и дегазации водородосодержащих соединений из гранул флюсов разных размеров показало, что относительное распределение водорода разных форм его существования (кристаллогидраты, гидрооксиды и растворенный водород) для данной марки приблизительно одинаковое во всех фракциях. Растворенные у фазовых составляющих флюсов водородосодержащие газы выделяются в области температур выше за 650...700 °C. Лимитирующим этапом многостадийного процесса термической дегазации фторидно-оксидных флюсов является десорбция растворенных водородосодержащих газов из кристаллических и стекловидных фаз гранул. С помощью кинетических кривых термической десорбции водорода в изотермическом режиме для флюсов разных марок определена степень десорбции водорода при разных температурах.

**Ключевые слова:** водород, электрошлаковый переплав, флюс, десорбция, дегидратация, гидратация