

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

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 541.118+542.63+669.187

В.В. БРЕМ, канд. хім. наук, **В.Я. КОЖУХАР**, докт. техн. наук,
І.В. ДМИТРЕНКО, ОНПУ, м. Одеса

ВПЛИВ ДОБАВОК НА В'ЯЗКІСТЬ ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ РОЗПЛАВІВ

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

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

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

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

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

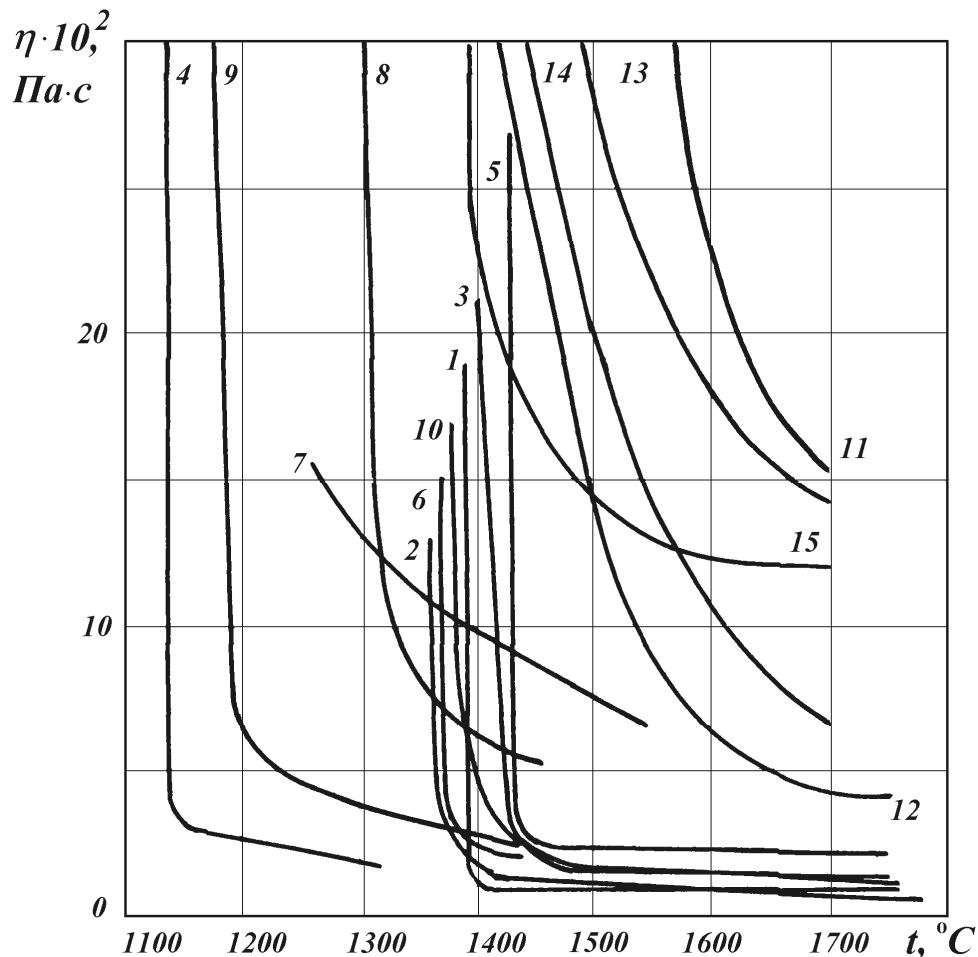


Рис. 1. Температурні залежності динамічної в'язкості (η) розплавів флюсів електрошлакового переплаву. Нумерація й склади – табл. 1.

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

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

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

Таблиця 1

Склади флюсів

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

Таблиця 2

Склади флюсів

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

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

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

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

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

Таблиця 3

Щільності дослідних розплавів (ρ) для різних температур

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

Побудова залежностей рис. 2 у координатах $\ln \eta - 1/T$ дозволяє визначити температури ліквідусу ($t_{л}$) обраних флюсів (по низькотемпературних різких зламах на відповідних графіках) і енергії активації процесів їхньої в'язкої течії (E_{η}), для температурних інтервалів, у яких спостерігається порівняно інтенсивний спад в'язкості. Зазначеним способом величини $t_{л}$ з погрішністю $\pm 10...15$ °С і E_{η} з погрішністю $\pm 5...10$ % представлені в табл. 4.

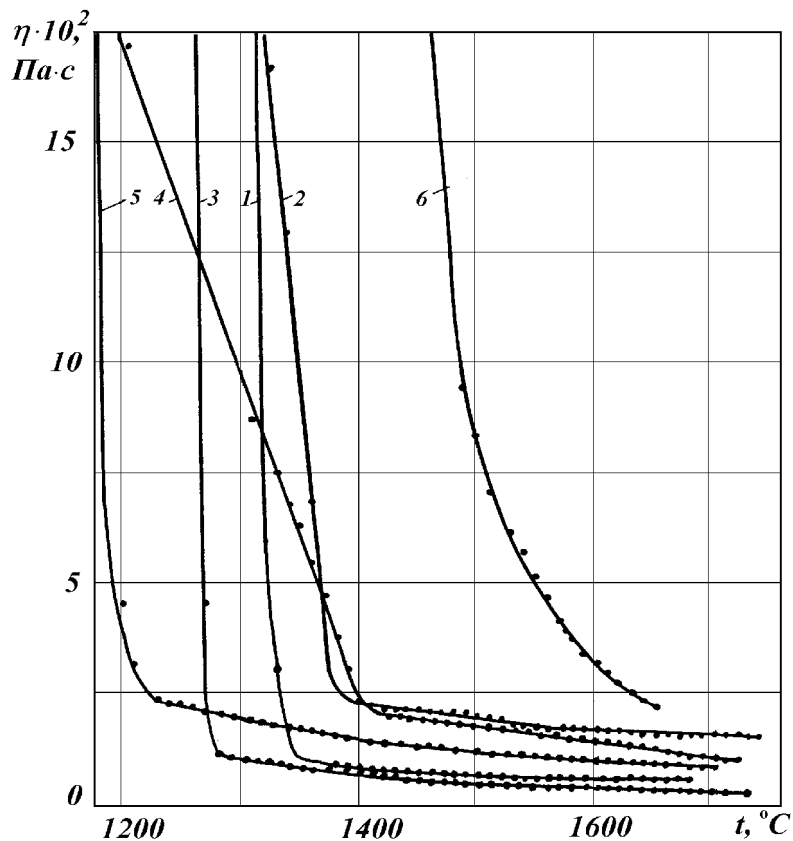


Рис. 2. Політерми в'язкості досліджених розплавів флюсів:
1 – АНФ-7; 2 – АНФ-13; 3 – АНФ-14; 4 – АНФ-25; 5 – АНФ-28; 6 – УД-5

Таблиця 4

Температури ліквідусу ($t_{л}$) і енергії активації в'язкої течії (E_{η}) для дослідженої групи флюсів

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

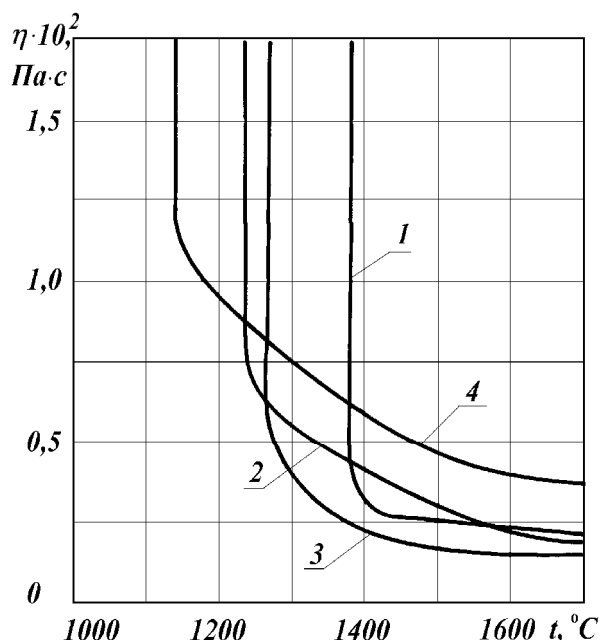


Рис. 3. Політерми в'язкості (η) розплавів на основі флюсу марки АНФ-1 при різних концентраціях LiF:

- 1 – 0 мас. %; 2 – 5 мас. %; 3 – 10 мас. %;
4 – 15 мас. %

го розмежування їх по температурах ліквідусу, по електропровідності й т.д.).

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

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

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

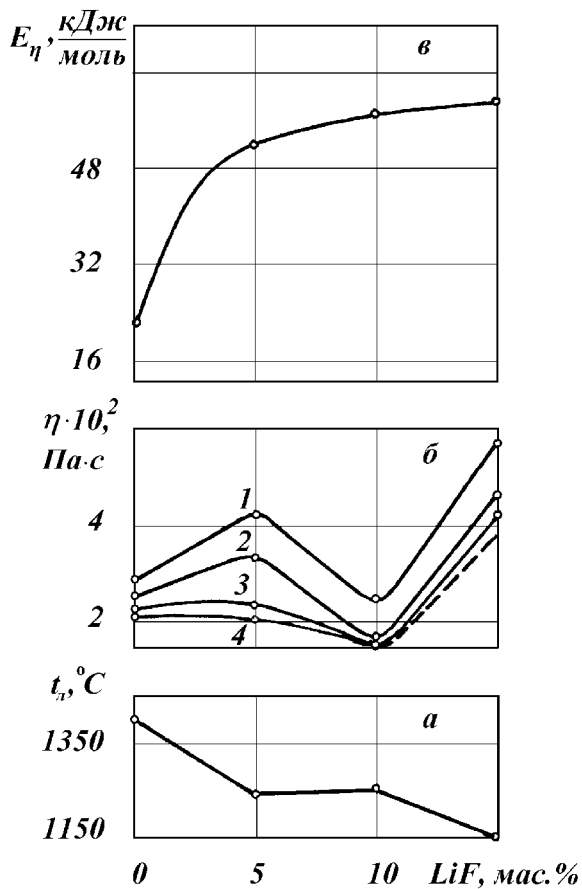


Рис. 4. Вплив добавок LiF до стандартного флюсу АНФ-1 на:
а – температуру ліквідусу; б – в'язкість;
в – енергію активації в'язкої течії розплаву

до 40,0 ± 3 кДж/моль.

Крім цього вивчено вплив добавок LiF на динамічну в'язкість всіх вищевказаних фторидно-оксидних флюсів, а також добавок до них LiCl, Y₂O₃ CeF₃ і CaCl₂.

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

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

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

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

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

Як бачимо із рис. 5 і рис. 6 введення LiF істотно знижує величини $t_{л}$ і E_{η} флюсів на основі АНФ-28. За впливом на $t_{л}$ найбільш ефективною виявляється добавка 10 мас. % LiF (для цього варіанта $t_{л}$ знижується з 1200 до 1100 °С), а на E_{η} – добавка 15 мас. % LiF, що знижує її з $54,0 \pm 4$

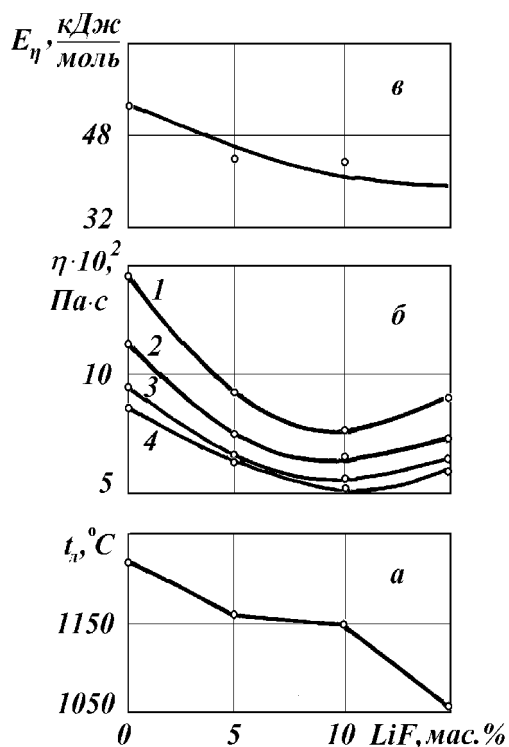


Рис. 5. Вплив добавок LiF до стандартного флюсу АНФ-28 на:
 а – температуру ліквідусу;
 б – в'язкість; в – енергію активації в'язкої течії розплаву

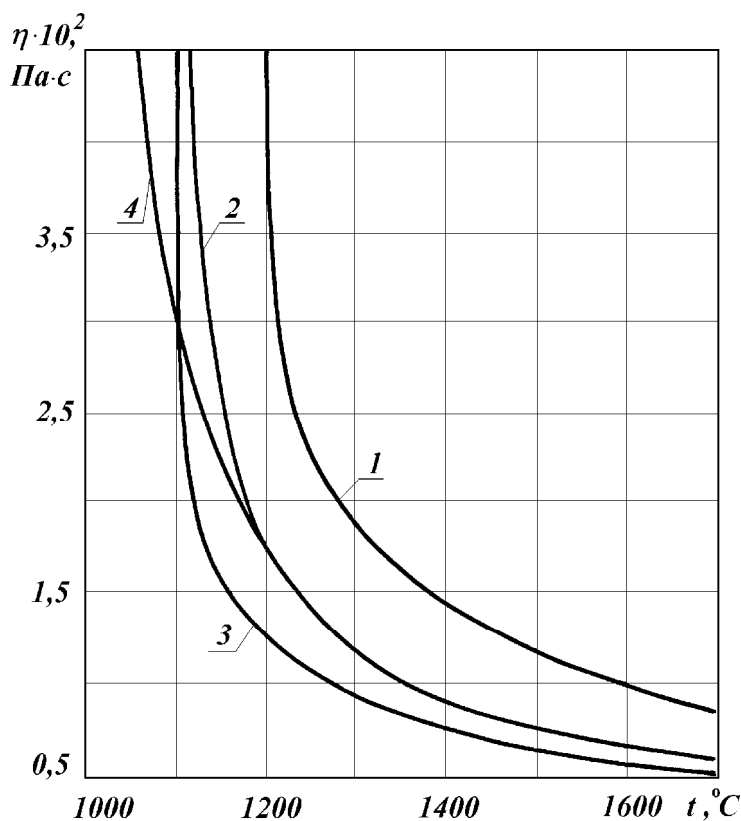


Рис. 6. Політерми в'язкості (η) розплавів на основі флюсу марки АНФ-28 при різних концентраціях LiF:
 1 – 0 мас. %; 2 – 5 мас. %; 3 – 10 мас. %;
 4 – 15 мас. %

Висновки.

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

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

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

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

Список літератури: **1.** Романов О.Н. Динамическая вязкость расплавов флюсов ЭШП / О.Н. Романов, В.Я. Кожухарь, И.А. Новохатский, В.Г. Скрябин / Изв. Вузов. Сер.Черная металлургия. – 1996. – № 5. – С. 18 – 23. **2.** Новохатский И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: монография / [И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем.] – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с. **3.** Белов Б.Ф. Исследование температурных зависимостей вязкости флюсов электрошлакового переплава / [Б.Ф. Белов, В.Л. Мизецкий, И.А. Новохатский и др.] // Вопросы судостроения. Сер. Металлургия. – 1975. – Вып. 20. – С. 20 – 25. **4.** Скрябин В.Г. Вибрационный вискозиметр для оксидных расплавов / В.Г.Скрябин, И.А. Новохатский // Жур. физ. хим. – 1972. – Т. 46. – № 3. – С. 874 – 877.

Надійшла до редколегії 22.03.10