

Э.В.Приходько, В.Ф.Мороз, О.В.Кукса, Н.Е.Ходотова

## О РАСТВОРИМОСТИ ВОДОРОДА В ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВАХ

С использованием физико–химических моделей оксидных (шлаковых) и металлических расплавов изучена растворимость водорода в шлаковых расплавах и их водородопроницаемость. Установлены связи с интегральными параметрами межатомного взаимодействия в расплавах в виде полуэмпирических моделей.

**Современное состояние вопроса.** Известно, что как исходное содержание водорода во флюсах, так и способность последних растворять в своем составе водород или воду, оказывает существенное влияние на концентрацию водорода в сварочных швах и переплавляемых металлах, в частности, способом электрошлакового переплава (ЭШП).

Переход водорода и водородсодержащих газов из газовой фазы в жидкий металл может осуществляться через шлаковые расплавы, т.е. в системе газ–шлак–металл транспорт водорода будет определяться водородопроницаемостью шлакового расплава, которая зависит от растворимости в нем водорода и диффузионных параметров последнего в шлаке.

**Методика исследования.** Анализ растворимости водорода в шлаках различного состава и назначения выполнен с использованием физико–химической модели шлаковых расплавов, которая рассматривает шлаковый расплав как единую химическую систему [1]. В качестве параметров межатомного взаимодействия в этой модели используются интегральные величины –  $d$ ,  $\Delta e$ ,  $\operatorname{tg}\alpha$  и  $\rho_0$ , где:

$d$  – среднее межатомное расстояние катион–анион в расплаве, нм;

$\Delta e$  – химический эквивалент состава оксидного расплава, е;

$\operatorname{tg}\alpha$  – характеризует химическую индивидуальность атомов;

$\rho_0$  – отношение числа катионов к числу анионов.

Расчет этих параметров реализован на ПЭВМ в программе «Шлак».

Для анализа растворимости водорода в сталях использованы интегральные параметры ( $d$ ,  $Z^Y$ ,  $\operatorname{tg}\alpha$ ) физико–химические модели металлических расплавов с ОЦК–подобной структурой [1], где  $Z^Y$  – химический эквивалент металлического расплава.

Растворимость воды в оксидных шлаковых расплавах должна при прочих неизменных параметрах определяется активностью кислорода и длиной водородной связи, пропорциональной среднему межатомному расстоянию между анионами кислорода в зоне одноатомных ионов [2].

**Изложение основных материалов исследования.** Анализ наводороживания оксидных шлаков на основе  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  [2] (табл.1) показал, что содержание в них  $\text{H}_2\text{O}$  связано с интегральными параметрами межатомного взаимодействия регрессионным уравнением:

$$(\text{H}_2\text{O}) = 1011,04 - 184,97d + 37,18\Delta e + 2898,54\operatorname{tg}\alpha \quad (r=0,98) \quad (1)$$

Таблица 1. Интегральные параметры оксидных шлаков и растворимость в них  $H_2O$  ( $1600^{\circ}C$ ,  $P_{H_2O}=100$  кПа).

| CaO,<br>% | $Al_2O_3$ ,<br>% | $SiO_2$ ,<br>% | $d \cdot 10^{-1}$ ,<br>нм | $-\Delta e$ ,<br>е | $tg\alpha$ | $\rho_0$ | $(H_2O)$ ,<br>$см^3/100г$ | $(H_2O)_{расч.}$ ,<br>$см^3/100г$ |
|-----------|------------------|----------------|---------------------------|--------------------|------------|----------|---------------------------|-----------------------------------|
| 10,8      | 26,8             | 62,4           | 2,821                     | 3,201              | 0,117      | 0,575    | 33,1                      | 31,1                              |
| 20,3      | 26,3             | 53,4           | 2,767                     | 2,788              | 0,122      | 0,606    | 41                        | 42                                |
| 22        | 21               | 57             | 2,79                      | 2,907              | 0,12       | 0,603    | 43,6                      | 39,1                              |
| 27        | 16               | 57             | 2,79                      | 2,866              | 0,119      | 0,612    | 44,8                      | 43,5                              |
| 30,2      | 13,6             | 56,2           | 2,785                     | 2,808              | 0,12       | 0,62     | 45,5                      | 43,7                              |
| 30        | 5                | 65             | 2,835                     | 3,137              | 0,113      | 0,603    | 38,8                      | 42,5                              |
| 30        | 30               | 40             | 2,668                     | 2,173              | 0,13       | 0,651    | 57,6                      | 59,9                              |
| 40        | 4                | 56             | 2,784                     | 2,715              | 0,119      | 0,64     | 50                        | 50,2                              |
| 38        | 12,2             | 49,8           | 2,743                     | 2,494              | 0,123      | 0,648    | 54,7                      | 54,4                              |
| 32,6      | 31,8             | 35,6           | 2,628                     | 1,961              | 0,133      | 0,665    | 64                        | 66,5                              |
| 34        | 27               | 39             | 2,657                     | 2,094              | 0,131      | 0,662    | 62,3                      | 62                                |
| 45        | 4                | 50             | 2,747                     | 2,454              | 0,122      | 0,663    | 56,2                      | 58,1                              |
| 43        | 28               | 29             | 2,557                     | 1,557              | 0,136      | 0,704    | 69,8                      | 86                                |
| 49,2      | 22,6             | 28,2           | 2,545                     | 1,458              | 0,137      | 0,722    | 96                        | 89                                |
| 47,3      | 30,6             | 22,1           | 2,467                     | 1,161              | 0,14       | 0,731    | 113,6                     | 105,8                             |
| 54,1      | 15,4             | 30,5           | 2,57                      | 1,52               | 0,135      | 0,729    | 92,5                      | 87,9                              |
| 45,3      | 41,5             | 13,2           | 2,315                     | 0,628              | 0,146      | 0,746    | 134,5                     | 136,3                             |

Сравнение рассчитанных по (1) и экспериментальных значений  $(H_2O)$ , растворенный в шлаках при температуре  $1600^{\circ}C$  и  $P_{H_2O}=100$  кПа приведен на рис. 1.

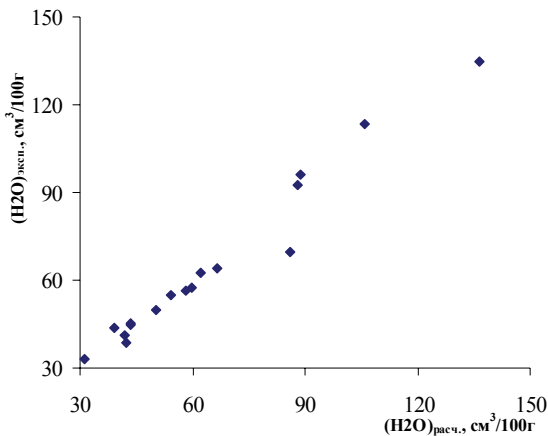


Рис.1. Соотношение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (1) значений  $(H_2O)$ , растворенной в шлаках

Наиболее тесная парная связь содержания ( $H_2O$ ) в шлаке наблюдается с параметром  $\Delta e$ :

$$(H_2O) = 145,42 + 36,46\Delta e \quad (r=0,96) \quad (2)$$

Содержание водорода в оксифторидных шлаках (табл. 2) [3] при продувке их водяными парами при температуре  $1600^{\circ}C$  в течение 20мин, описывается уравнением:

$$(H) = -205,08 + 60,87d + 45,88\Delta e - 2081,07 \operatorname{tg}\alpha + 708,27\rho_o \quad (r=0,91) \quad (3)$$

В работе [4] предложен безразмерный количественный параметр водородопроницаемости флюсовых расплавов для заданных и неизменных параметров процесса ЭШП) в виде:

$$Q_H^o = Q_H \sqrt{P_{H_2O}^o / P_{H_2O}}, \text{ где } Q_H = \frac{[H]_{\text{исх}} + (\Delta[H])_{\text{фл}}}{[H]_{\text{исх}}};$$

$[H]$  – исходное содержание водорода в переплавляемом электроде;

$(\Delta[H])_{\text{фл}} = [H]_{\text{исх}} - [H]_{\text{мет}}$ , т.е. разница между содержанием водорода в исходном и переплавленном металле;  $P_{H_2O}$  – парциальное давление паров воды

в рабочей атмосфере, а  $P_{H_2O}^o$  – тоже в стандартных условиях –  $25^{\circ}C$  и 50% относительной влажности.

Анализ водородопроницаемости стандартных флюсов ЭШП (АНФ14, АН–291, АНФ13, АНФ6, АНФ28, АНФ29, УД5 и АНФ7) [4, 5], содержащих в своем составе  $CaF_2$  и являющихся оксидносолевыми расплавами, при переплаве стали 08X18H10T при  $1700^{\circ}C$  показал наличие тесной корреляционной связи  $Q_H^o$  с параметрами межатомного взаимодействия в шлаках (табл,3) в виде уравнения:

$$Q_H^o = \frac{[H]_{\text{исх}} + \Delta[H]_{\text{фл}}}{[H]_{\text{исх}}} \cdot \sqrt{\frac{P_{H_2O}^o}{P_{H_2O}}} = 1,49 + 0,49d + 0,3\Delta e \quad (r=0,93) \quad (4)$$

$$- 24,66\operatorname{tg}\alpha + 3,59\rho_o$$

Сопоставительное сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (4) значений относительной водородопроницаемости стандартных флюсов ЭШП приведено на рис.2.

Следует отметить, что относительная водородопроницаемость одного и того шлака может быть разной и зависеть от состава переплавляемого металла. Приведенные в литературе данные по ЭШП сталей 08X18H10T, 12X18H10T, 40X и 15X2HMA [6] под флюсом АНФ6 показывает, что значение  $Q_H^o$  изменяются в широких пределах – от 1,32 до 4,37.

Таблица 2. Растворимость водорода в оксифторидных шлаках и их интегральные параметры межатомного взаимодействия ( $1600^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau=20\text{мин.}$ )

| Номер<br>шлака | Содержание, %  |                         |              |                |              |                | $(H)$ ,<br>$\text{см}^3/100\text{г}$ | $d \cdot 10^{-1}$ , нм | $\Delta e, e$ | $\text{tg}\alpha$ | $\rho_0$ | $(H)_{\text{расч.}}$<br>$\text{см}^3/100\text{г}$ |
|----------------|----------------|-------------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------------------------------|------------------------|---------------|-------------------|----------|---|
|                | $\text{CaF}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{MgO}$ | $\text{CeO}_2$ |                                      |                        |               |                   |          |   |
| 1              | 100            | —                       | —            | —              | —            | —              | —                                    | 1,426                  | 3,905         | 0,151             | 0,5      | 100,8   |
| 2              | 70             | 30                      | —            | —              | —            | —              | —                                    | 1,8                    | 1,85          | 0,153             | 0,555    | 64,1  |
| 3              | 70             | 30                      | —            | —              | —            | —              | —                                    | 1,8                    | 1,85          | 0,153             | 0,555    | 64,1  |
| 4              | 32             | 26                      | 22           | 6              | 14           | —              | —                                    | 2,833                  | -1,409        | 0,158             | 0,697    | 67,6  |
| 5              | 29             | 23                      | 20           | 5              | 13           | 10             | —                                    | 3,405                  | -2,495        | 0,155             | 0,69     | 53,9  |
| 6              | 26             | 20                      | 17           | 4              | 13           | 20             | —                                    | 3,791                  | -3,154        | 0,153             | 0,683    | 46,3  |
| 7              | 16             | 13                      | 11           | 3              | 7            | 50             | —                                    | 4,493                  | -4,41         | 0,137             | 0,635    | 30,7  |
| 8              | 31             | 25                      | 21           | 5              | 13           | —              | 5                                    | 2,84                   | -1,538        | 0,161             | 0,694    | 53,7  |
| 9              | 29             | 23                      | 20           | 5              | 13           | —              | 10                                   | 2,877                  | -1,754        | 0,164             | 0,694    | 39,8  |

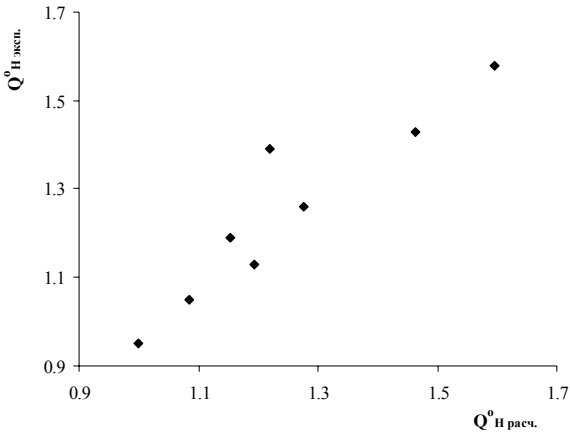


Рис.2. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений относительной водородопроницаемости  $Q_H^o$  стандартных шлаков ЭШП

Таблица 3. Параметры межатомного взаимодействия и относительная водородопроницаемость шлаков ЭШП (1700<sup>0</sup>С).

| Флюс   | $d \cdot 10^{-1}$ , нм | $\Delta e$ , е | $\text{tg}\alpha$ | $\rho_0$ | $Q_H^o$ |
|--------|------------------------|----------------|-------------------|----------|---------|
| АНФ6   | 1,934                  | 1,318          | 0,152             | 0,576    | 1,19    |
| АНФ7   | 1,510                  | 3,437          | 0,151             | 0,574    | 1,58    |
| АНФ13  | 2,266                  | 0,282          | 0,148             | 0,600    | 1,13    |
| АНФ14  | 2,613                  | -0,713         | 0,141             | 0,533    | 0,95    |
| АНФ28  | 2,687                  | -1,139         | 0,136             | 0,601    | 1,26    |
| АНФ29  | 2,614                  | -0,864         | 0,146             | 0,641    | 1,39    |
| АНФ291 | 2,892                  | -1,695         | 0,164             | 0,758    | 1,05    |
| УД5    | 2,716                  | -1,855         | 0,140             | 0,736    | 1,43    |

Анализ приведенных в работе [6] данных по изменению  $Q_H^o$  от интегральных параметров межатомного взаимодействия в расплавах этих сталей (табл. 4) описывается уравнением:

$$Q_H^o = -202,63 - 0,45d + 6,68Z^Y + 2256,62\text{tg}\alpha - 0,009P_{H_2O} \quad (r=0,998) \quad (5)$$

**Выводы.** Полученные выше полуэмпирические модели растворимости водорода в шлаках различного состава и их водородопрооницаемости могут быть использованы для прогнозной оценки поведения водорода в системе газ–шлак–металл.

Таблица 4. Зависимость относительной водородопроницаемости флюса НФС от интегральных параметров расплавов сталей и  $P_{H_2O}$

| Сталь     | $d \cdot 10^{-1}$ ,<br>мм | $Z^y$ , e | $\text{tg}\alpha$ | $P_{H_2O}$ ,<br>кПа | $Q_H^o$ <sub>эксп.</sub> | $Q_H^o$ <sub>расч.</sub> |
|-----------|---------------------------|-----------|-------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|
| 08X18H10T | 2,8213                    | 1,7834    | 0,0857            | 15                  | 1,32                     | 1,28                     |
|           | 2,8213                    | 1,7834    | 0,0857            | 5,5                 | 1,33                     | 1,37                     |
| 12X18H10T | 2,8168                    | 1,7844    | 0,0857            | 17,7                | 1,26                     | 1,27                     |
|           | 2,8168                    | 1,7844    | 0,0857            | 15,8                | 1,29                     | 1,28                     |
| 40XH      | 2,7563                    | 1,2306    | 0,0886            | 8,4                 | 4,09                     | 4,22                     |
|           | 2,7563                    | 1,2306    | 0,0886            | 6,3                 | 4,37                     | 4,24                     |
| 15X2HMA   | 2,7995                    | 1,2690    | 0,0877            | 19,2                | 2,32                     | 2,33                     |
|           | 2,7995                    | 1,2690    | 0,0877            | 11,3                | 2,41                     | 2,40                     |

1. Приходько Э.В. Металлохимия многокомпонентных систем. – М.: Металлургия. –1998. –320 с.
2. Сварочные материалы для дуговой сварки. Справочное пособие в 2-х томах. Т.1. Защитные газы и сварочные флюсы // Б.П.Конищев, С.А.Курланов, Н.Н.Потапов и др. Под общей редакцией Потапова Н.Н. – М.: Машиностроение, 1989. –544 с.
3. Содержание водорода в оксифторидных расплавах / А.А. Медведев, В.Е. Рошин, В.И. Антоненко и др. // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. –1990. –№8. – С.15–17.
4. Водородопроницаемость стандартных флюсов ЭШП / А.Н.Романов, И.А.Новохатский, В.Я.Кожухарь и др. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. –1989. –№7. –С.47–51.
5. 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. –№5. –С.48–54.
6. Новохатский И.А., Кожухарь В.Я., Романов А.Н. О механизме межфазного распределения водорода в процессах ЭШП //Изв. ВУЗов. Черная металлургия. –1994. –№5. –С.23–28.

Статья рекомендована к печати докт.техн.наук, проф. Д.Н.Тогобицкой