

АНАЛІЗ МЕТАЛУРГІЙНИХ І ЗВАРЮВАЛЬНИХ ФЛЮСІВ, ШЛАКІВ, АЕРОЗОЛЕЙ НА ВМІСТ ГІДРОГЕНУ, НІТРОГЕНУ, ОКСИГЕНУ

Р.В. Козін, **В.В. Лакомський**, М.М. Калинюк

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Наведено інформацію зі застосування металургійних, зварювальних флюсів і шлаків та їх класифікацію за хімічним складом. Показано важливість вивчення закономірностей взаємодії газів з розплавленими флюсами і шлаками. Визначено, що проблеми виплавлення та зварювання металів з мінімальним (або контрольованим) вмістом газових домішок (оксигену, нітрогену, гідрогену) є основними у взаємодії трьох фаз — газ–флюс (шлак)–метал. Наведено огляд літератури з поглинання гідрогену, нітрогену, оксигену розплавленими флюсами і шлаками та з методів визначення їх вмісту в шлаках, флюсах, оксидах, нітридах, аерозолях. Розроблено нові та доповнено існуючі методики визначення вмістів оксигену, нітрогену, гідрогену в шлаках і флюсах. Бібліогр. 30, табл. 5, рис. 3.

Ключові слова: аналіз; флюс; шлак; гідроген; нітроген; оксиген; аерозоль

Оксиди та нітриди застосовуються практично в усіх сферах діяльності людини — від космосу до підземних будівель, від кухні до найсучасніших систем озброєння, в порошковій металургії, керамічній промисловості, створенні харчових і лікарських продуктів, високотемпературного ядерного палива, неметалевих жароміцних матеріалів та ін. [1].

Флюс у металургії та зварюванні — це суміш початкових неорганічних сполук, які додають до металу перед початком технології виплавлення чи зварювання та інколи під час процесу. Флюси додають для створення рідких шлаків. Останні утворюються під час технологічних процесів у результаті взаємодії флюсу з металом і газовою атмосферою [1–4].

Металургійні та зварювальні флюси та шлаки використовують для [1–5]: захисту металевої ванни від впливу газової атмосфери та теплових втрат; абсорбції шкідливих домішок, що видаляються з металу; генерації теплової енергії, необхідної для нагрівання та розплавлення металу; забезпечення стабільності процесу плавлення чи зварювання; формування якісної поверхні зливків та зварного шва; одержання заданих властивостей металу; попередження утворення дефектів переплавленого металу та зварного шва; забезпечення необхідного хімічного складу, механічних властивостей металу, санітарно-гігієнічних умов переплавлення та зварювання металу; легування металу необхідними присадками; сприяння стійкому горінню дуги та стабільному протіканню процесу; утворення над металом кірки шлаку, що сприяє повільному охолодженню металу, виходу з розплавленого металу на поверхню шлакових включень та утворенню щільного та якісного зварного шва.

Класифікація флюсів і шлаків за хімічним складом наступна [1–5]: оксидні — переважно оксиди металів (можуть вміщувати до 10 % фторидів); сольові — фториди, хлориди та інші безкисневі хімічні сполуки.

Флюси для зварювання, електрошлакового (ЕШП) та плазово-шлакового (ПШП) переплавів складаються на основі систем $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaF}_2\text{--CaO}$, $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$, $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ з додаванням TiO_2 , Na_2O (K_2O), NaF та оксидів рідкоземельних металів [1–3, 5, 6]. Основу більшості металургійних шлаків для виплавлення сталей складає окисна система $\text{CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ з додаванням оксидів Fe та Mn [1, 4, 5].

Хімічний склад флюсу заздалегідь розраховують згідно з технологією і він є постійним для конкретної технології. Хімічний склад шлаку постійно змінюється. Частково шлак випаровується, розбризкується, розливається. У нього додають різні компоненти. Інколи значну кількість шлаку видаляють для того, щоб навести новий, наприклад, скрапорудний процес під час виплавлення сталі в мартенівській печі. Постійним склад шлаку стає тільки після його затвердіння.

Вивчення й узагальнення закономірностей розчинення, масопереносу та розподілення газів (оксигену, нітрогену, гідрогену) у металургійних та зварювальних шлаках (флюсах) та металах займає центральне місце, тому що це процеси взаємодії трьох фаз газ–шлак (флюс)–метал. До цих процесів відносяться: виплавлення металу (велика металургія), рафінуючі переплави (ЕШП, ПШП та ін.) та зварювання (мікрометалургія). Проблеми виплавлення та зварювання металів з мінімальними (або контрольованими) вмістами газових до-

Р.В. Козін — <https://orcid.org/0000-0002-8501-0827>, М.М. Калинюк — <https://orcid.org/0000-0001-6931-5973>

© Р.В. Козін, **В.В. Лакомський**, М.М. Калинюк, 2021

мішок (кисню, нітрогену, гідрогену) були, є та будуть одними з основних. За існуючих способів вироблення та зварювання металів ці домішки, які в більшості випадків погіршують службові характеристики, неминучі. Особливе місце у вирішенні цих проблем займають флюси та шлаки, які є необхідними компонентами технологій більшості способів виплавлення та зварювання металів. Від їхніх якостей та побудови залежить якість металів [1–4].

У металургії та при зварюванні газопроникність розплавленого шлаку є одною з чинників появи газів у металах. Здатність шлаків розчиняти газ (гідроген, нітроген, кисень) є їхнім не тільки недоліком, а в деяких технологіях перевагою. Чим вища розчинність газів у шлаках, тим більша можливість їхнього переходу в метал. Рафінуюча роль шлаків вирішальна в очищенні металу від газів, обробленні його синтетичними шлаками, розливанні під шлаком. Це забезпечує різке підвищення якості металу. Але процеси поглинання газів шлаками в цих процесах вивчено недостатньо [1–4].

Гідроген. Найбільш важливими газами, що вміщують гідроген, у пірометалургійних процесах є вода та гідроген. Основне джерело надходження гідрогену в шлак з газової фази — пари води. Для гідрогену відомі різні форми існування його в неорганічних сполуках: окислена (гідроксильна) та відновлена (гідридна). В оксидних і солеоксидних шлаках протони H^+ взаємодіють з аніонами O^{2-} , з якими створюють гідроксильні іони OH^- . Гідроксильна група OH^- знаходиться у шлаку в зв'язаній та вільній формах в залежності від ступеня основності шлаку. У шлаках всіх періодів мартенівських плавок, а також в окислювальних електросталеплавильних, присутня та переноситься його гідроксильна форма. Існування в оксидних розплавах гідроксилу підтверджено методами інфрачервоної спектроскопії [1, 3].

Розчинення води в шлаках з утворенням аніонів гідроксилу [1, 3] описується рівнянням:



Підвищення концентрації аніонів кисню (основних оксидів) в шлаку супроводжується підвищенням розчинності гідрогену в шлаку. Між початковим вмістом гідрогену в шлаках і його кінцевим значенням у металі існує пряма залежність [1]. У кислих шлаках вміст гідрогену в процесі плавлення становить 10...20 ppm. В основних мартенівських та оксигеноконверторних шлаках — 25...45 ppm [1, 4].

Необхідно максимально зменшувати вміст гідрогену в початкових флюсах. Ефективне видалення газів, що вміщують гідроген, із флюсів досягається нагріванням їх на повітрі за температур вище 750... 800 °C [1].

Методи визначення вмісту гідрогену в шлаках складні та трудомісткі. Існує декілька способів екстракції газів, що вміщують гідроген, зі шлаку [1, 6, 7].

Вакуумна екстракція: вакуумне плавлення — температура екстракції гідрогену приблизно 1600 °C. Вода, що виділяється зі шлакового зразка, конвертується в гідроген відновлюючими металами (Al, Mn, Fe, Mn) або карбідом кальцію [1, 7]; *вакуумне нагрівання* — температура екстракції гідрогену приблизно 1000 °C. Вимірюють вміст H_2O [1].

Метод газу-носія — інертний (аргон) або газ, що вміщують кисень (наприклад, суміш нітрогену та кисню). Можна визначити окремо концентрації води та гідрогену або загальний вміст ($H_2O + H_2$). При цьому вода конвертується в H_2 або гідроген окислюється до H_2O [1].

Мас-спектральний метод. У роботі [7] визначена можливість аналізу металургійних флюсів і шлаків на вміст газових домішок. Співвідношення інтенсивностей іонів H_2^+ , H_2O^+ , HF^+ у мас-спектрах складає 100:10:1 відповідно. Тигель з наважкою шлаку чи флюсу нагрівали бомбардуванням електронами до температури 2000 °C. Досліджували чисті CaO , CaF_2 , Al_2O_3 та системи $CaF_2-Al_2O_3$, CaF_2-CaO , CaF_2-SiO_2 .

Потенціометричний метод з електрохімічною чарункою [6]. Автори вивчали перехід гідрогену з синтетичного шлаку системи $Al_2O_3-CaO-MgO$ у розплавлений метал і показали, що гідроген переходить у метал за рахунок взаємодії його атомів з іонами гідроксилу в шлаку.

Нітроген. Повітря є основним джерелом надходження нітрогену в метал при його зварюванні чи переплавленні. Нітроген розчиняється в рідких шлаках. Розчинений в оксидних шлаках нітроген знаходиться в формі цианідної групи (CN^-) або у вигляді нітриду (N^{3-}) та цианоміду (CN_2^{2-}). Допускається рівновага між цими формами. У оксидно-фторидних шлакових розплавах для ЕШП та ПШП нітроген знаходиться у вигляді нітридів. Ці шлаки можуть розчиняти значні кількості нітрогену (0,009...0,012 мас. %). Вміст останнього залежить від основності флюсу. Наявність у флюсі кисню кремнію зменшує розчинність нітрогену в розплавленому флюсі (шлаку). Зі збільшенням вмісту CaF_2 у флюсах концентрація нітрогену зменшується [1–3].

Межі вмісту нітрогену (мас. %) в металургійних шлаках [1, 4] наступні:

основний, мартенівський	0,0001...0,0003
кислий, мартенівський	0,001...0,003
томасівський	0,0001...0,0007
електродуговий	0,3

Розчинність нітрогену в шлакових розплавах носить зворотній характер та залежить від парці-

ального тиску нітрогену в газовій фазі згідно закону Сівертса [1, 3, 8, 9].

Рушійною силою транспорту нітрогену в шлаковій ванні є не тільки різниця його концентрацій на границях розділу шлаку з газом та металом, але й різний ступінь окисленості біля границь розділу. Ступінь окисленості грає головну роль. Міняючи її, можна направити потік нітрогену в потрібному напрямку [1, 3, 8, 10].

Насичення металу нітрогеном відбувається, в основному, в процесах спеціальної електрометалургії (ЕШП, ПШП) з використанням рафінуючого середовища (вакууму, інертної атмосфери або шлаку). При цьому використовують оксидно-фторидні шлаки, починаючи з CaF_2 [1, 3–8].

Сучасні варіанти насичення рідкого металу нітрогеном [1, 3, 9] наступні:

нітроген вводять у метал кризь відкриту поверхню металеві ванни. Завдання шлаку втримати цей нітроген у ванні [1];

нітроген у складі електродугової плазми вводять у метал з газової фази кризь шлак, який повинен мати високу нітрогенопроникність (ПШП) [3];

насичення нітрогеном металу при ЕШП [1, 3, 9]: додавання феросплавів, що вміщують нітроген [1, 3]; насичення металу нітрогеном з газової фази під шлаком, які вміщують активні металеві добавки (наприклад, кальцій) [3, 9].

Методи визначення нітрогену [1, 8, 11–14]. У флюсах і шлаках — хімічні методи, включаючи метод К'ельдаля для визначення вмісту нітрогену в металах, мають специфічні труднощі, але вони дозволяють визначити не тільки загальну кількість нітрогену в пробах, але й диференціювати його по різних структурних складових шлаку, що вміщують нітроген [1, 8, 9, 11, 13, 14];

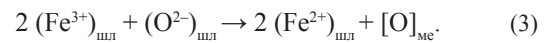
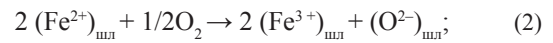
метод вакуумної екстракції (метод окислювального плавлення за низьких тисків) дає загальний вміст нітрогену в пробі та забезпечує розкладання всіх сполук, які є в пробі [1, 11, 13, 14];

метод плавлення в потоці інертного газу в графітовому тиглі з хроматографічним закінченням. Цим методом можна визначити сумарний вміст нітрогену в шлаку (флюсі) на детекторі з теплопровідності [14, 15–17].

У нітридах [12, 14, 18–21] *та оксидах* [22] — метод плавлення аналітичної наважки нітриду в графітовому тиглі в потоці гелію (аргону) чи у вакуумі. Вміст нітрогену визначають на детекторі з теплопровідності.

Оксиген. Проникає в метал з повітря кризь металургійні та зварювальні шлаки. Ступінь проникнення залежить від складу шлаку та підвищується зі зростанням його основності. Процеси розчи-

нення та перенесення кисню в шлаках визначають можливості та швидкості протікання взаємодій, які є основою пірометалургійних процесів. Основна маса кисню зі шлаку переноситься в метал за рахунок реакцій, що проходять у сталеплавильних печах [1–4]:



Ці реакції безперервно протікають на міжфазних границях газ–шлак (2) та шлак–метал (3) відповідно. У результаті цих реакцій вміст іонів кисню підвищується на границях газ–шлак і шлак–метал, що викликає переміщення кисню в метал. Поряд з основним переносом кисню в шлак та метал за реакціями (2, 3) частина його переноситься за рахунок розчинення в шлаку H_2O , CO_2 , CO , SO_2 , SO_3 , що може суттєво впливати на хід процесів. Особливості перенесення кисню кризь шлаковий покрив відповідають специфікам мартенівського та електросталеплавильного виробництва. З проникненням кисню кризь шлакову фазу необхідно рахуватись при ЕШП і ПШП [1–4].

Під час зварювання під дією електричної дуги частина металу та флюсу (шлаку) випаровується та розбризкується. Розсіювання, охолодження та конденсація парів приводить до виділення у повітряний простір аерозолей. Останні є сумішшю газів, оксидів, солей та складних сполук, що створюються при високих температурах за рахунок взаємодії компонентів флюсу (шлаку) та металу [4]. Зварювальні аерозолі мають загально токсичну дію, викликаючи порушення обміну речовин, силікоз та інші захворювання [22]. Вміст кисню в аерозолях визначали побічно з урахуванням валентності хімічних елементів та стехіометрії тих чи інших сполук (у межах 10...30 мас. %). При цьому у визначення вмісту кисню вносяться помилки, пов'язані з контролем концентрацій інших елементів, перелік яких може складати десятки назв та залежить від умов зварювання (метал, флюс, спосіб зварювання та ін.). Точність такого аналізу невелика [10, 23]. РЗМ у металургії сталі використовують за їхньої високої спорідненості до шкідливих домішок, розчинених у рідкій сталі, позитивного впливу на структуру металу, взаємодії з киснем хімічних сполук, усування гарячеламкості, очищення границь зерен від доєвтектичних фаз, підвищення міцності. Додавання оксидів РЗМ до фторидних флюсів (АНФ-6, АНФ-25, АНФ-1, АНФ-1П та ін.) приводить до невеликого підвищення вмісту кисню в металі. Але при цьому зростає величина ударної в'язкості мета-

лу, попереджується строчечність та групове розміщення неметалевих включень та зменшуються розміри цих включень у металі [4, 24].

Процеси взаємодії оксидів металів з вуглецем займають важливе місце в зварювальному та металургійному виробництві. За достатньо близького контакту реагентів (оксид і вуглець) відновлення відбувається шляхом безпосередньої взаємодії оксиду та твердого вуглецю. Пряме відновлення проходить на границі розділу оксид–вуглець. Останній виконує функцію не тільки генератора CO, але й реагента, що створює карбіди на границі вуглець–парогазова фаза [1, 25].

Основні стадії механізму взаємодії оксидів металів з вуглецем [1, 25]: термічне розкладання твердого оксиду (визгини, дисоціація) з утворенням парової фази, яка адсорбується на поверхні відновлювача (вуглецю); хімічна взаємодія адсорбованого шару з вуглецем та десорбція газоподібних продуктів реакції (CO, CO₂).

Взаємодія оксидів металів з вуглецем за температур $>1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ — це складний гетерогенний процес, який можуть лімітувати різні фактори [1, 25], а саме: перехід оксиду з твердої речовини в пар (визгин, дисоціація); масоперенос (дифузія) пару оксиду на відновлювач (вуглець); дифузія оксигену з об'єму до поверхні оксиду; зустрічна дифузія оксигену та вуглецю в окисному шарі на графіті; видалення (десорбція) газоподібних продуктів з поверхні реакції.

Визначення оксигену в покриттях, флюсах, шлаках разом з аналізуванням переплавленого чи звареного металу на вміст оксигену дозволяє судити за їхні хімічні склади, напрямками металургійних реакцій між цими системами та металом, захисні властивості шлаків, їхні рафінуючі властивості, якість металу [1, 4, 23, 24, 26].

Методи дослідження та визначення вмісту оксигену в шлаках, флюсах, оксидах, нітридах [1, 12, 14, 17, 18, 22, 26, 27, 28, 29]: ваговий [1]; кулонометричний метод [1, 14]; вакуумної екстракції — вакуум–плавлення [1, 14]; плавлення в потоці інертного газу в графітовому тиглі з визначенням вмісту оксигену на детекторі інфрачервоного поглинання [1, 12, 14, 17, 18, 22, 26, 27, 28, 29]; фізичні методи (мас-спектрометрія, інфрачервона спектроскопія, ядерно-магнітний резонанс, активація нейтронами, використання радіоактивних елементів) [1, 22].

Аналізатори та пристрої, що були використані в цій роботі для: гідрогену — RH 2, RH 402 (фірма LECO), VH 8 (фірма Leibold–Heraeus) [6, 29]; нітрогену — TN 114, TC 436 (фірма LECO) [22, 26,

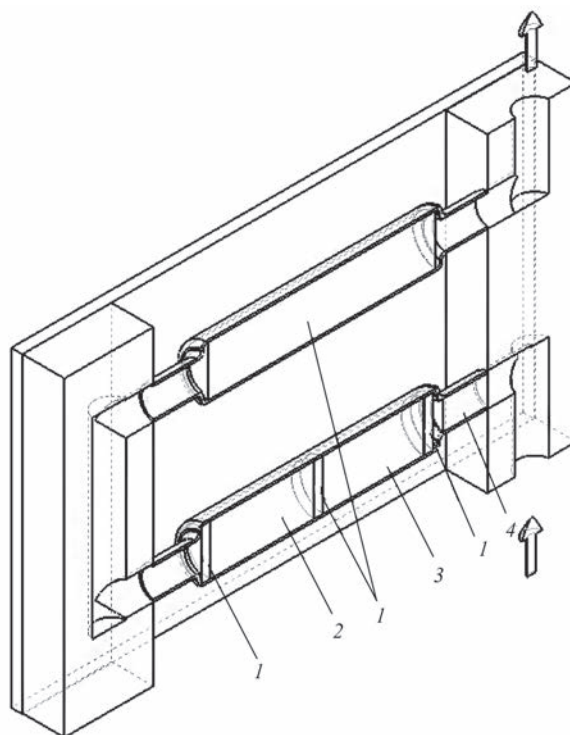


Рис. 1. Уловлювач (пастка) галогенів [15–17, 27]: 1 — скло-вата; 2 — аскарит (NaOH+кварцова вата); 3 — ангідрон — Mg(ClO₄)₂; 4 — фільтр

29]; оксигену — RO 316, TC 436 (фірма LECO) [22, 26, 29]; аналізатор ПВП-3 для оксигену, нітрогену, гідрогену (прилад вакуум-плавлення конструкції Інституту електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України) [26]; уловлювач (пастка) галогенів — Analyzer Trap Assembly фірми LECO [15–17, 27] (рис. 1).

Автори роботи [17] рекомендують міняти хімічні реагенти (ангідрон, аскарит) після аналізування 90-та зразків масою приблизно 0,05 г з вмістом фтору та (чи) хлору приблизно 10 мас. % або коли половина скляної вати змінить колір. Для запобігання проходження фторидів і хлоридів крізь галогенний уловлювач хімічні реагенти міняли після кожного циклу аналізування (~10 вимірювань), тому що існує небезпека виходу з ладу аналітичних детекторів (теплопровідності, інфрачервоного поглинання) під впливом галогенів.

Калібрування методик та аналізаторів проводили за стандартними зразками (еталонами) з відомими вмістами оксигену, нітрогену, гідрогену, мас. %:

сталь:	
УкрНДІспецсталь (Україна)	
CA 08	O – 0,0145 ± 0,0006
	N – 0,0041 ± 0,0002
фірма LECO (USA)	
501...645	O – 0,0213 ± 0,0007
	N – 0,0255 ± 0,0007
502...072	N – 0,531 ± 0,007

титан:

УкрНДІспецсталь (Україна)

DSZU CA 017.....	O – 0,151 ± 0,003
	N – 0,0061 ± 0,0006
	H – 0,0039 ± 0,0004
фірма LECO (USA) 502...888.....	O – 0,354 ± 0,005
	N – 0,0060 ± 0,0007
	H – 0,0027 ± 0,0004

нітрид титану TiN (чда), Україна.....	20,1 ± 0,5
оксид титану TiO ₂ (чда), Україна.....	39,9 ± 0,2
гідрид титану TiH ₂ (ЗТМК), Україна.....	3,6 ± 0,1
тетраборат натрію, декагідрат (Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O) ...	H – 5,25.

Найбільш трудомісткі та відповідальні операції — це відбирання представницьких проб з розплавлених флюсів і шлаків та виготовлення з них аналітичних зразків (як і металу). У літературі описані різні способи відбирання проб шлаку шляхом їхнього загартовування на повітрі, у воді, ртуті, рідкому азоті, кварцових трубках з охолодженням у воді, у металевій виливниці, заморожуванням на масивний стрижень з нержавіючої сталі. Зберігання проб шлаку до аналізування у відкритих ємностях не виявило утрат води (гідрогену). Проби слід аналізувати безпосередньо після відбирання [1, 6, 7, 11, 12, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 26, 27, 28]. Не існує документів зі стандартизації відбирання проб флюсу (шлаку), виготовлення зразків та їхнього аналізування на вміст кисню, нітрогену, гідрогену.

Проби з кристалізатора печі ЕШП відбирали зануренням спеціальної виливниці у шлакову ванну або заморожуванням шлаку на масивний пруток з нержавіючої сталі. Після відбирання пробу загартовували у рідкому азоті таким чином, щоб її температура була вищою за кімнатну. Проби поміщали в ексикатор, в якому повітря (аргон) осушували за допомогою CaCl₂ або P₂O₅. Виливницю та пруток перед зануренням у шлакову чи металеву ванну нагрівали до температури, трохи вищою за кімнатну. Відбирання проб заморожуванням на пруток дозволяє одержувати щільні однакової товщини шлакові пластинки. Проби, відібрані за допомогою виливниці, часто були пористими [7, 22]. Проби флюсів, шлаків, аерозолей готували для визначення в них вмістів кисню, нітрогену, гідрогену практично так само, як і порошки металів (сушіння, зберігання, транспортування, виготовлення та зважування аналітичних зразків) [29]. Для визначення вмісту гідрогену брали зразки шлаку (флюсу) у вигляді шматочків масою приблизно 0,02...0,30 г і загортали їх у алюмінієву фольгу або завантажували в алюмінієві капсули [7]. Аналітичні зразки шлаку (флюсу) для визначення вмістів кисню та нітрогену мололи в агатовій ступці. Порошок завантажували у спеціальні

графітові вкладені, які розміщали в нагрівальному тиглі. Для кращого контакту графітового вкладення зі зразком, що аналізується, останній втирали в графіт [26]. Маса такого зразка — 0,01...0,15 г. Аналізування проходило автоматично з використанням режиму попереднього підготування зразка (режим Sample preparation) [30]. Вміст гідрогену визначали за температури 1650...1700 °С, а кисню та нітрогену — 2300...2500 °С.

У даній роботі зібрані основні публікації з аналізування оксидів, нітридів, шлаків, флюсів й аерозолей, які були представлені на різних конференціях та опубліковані в журналах і збірниках [7, 28, 29, 30]. Також були проведені додаткові експерименти, результати яких представлені в цій статті.

Адсорбційно-каталітична теорія відновлення оксидів металів вуглецем добре вивчена [25]. Автори показали практичне застосування цієї теорії в аналізуванні вмістів газів (кисню, нітрогену, гідрогену) у металах та неорганічних з'єднаннях (оксидах, нітридах, фторидах, хлоридах та ін.).

У роботі [14] аналізували вміст кисню в SiO₂ особливої чистоти та показали, що метод плавлення аналітичного зразка в електромагнітному полі високочастотного індуктора спеціальної конструкції може бути застосовано для таких досліджень. Автори роботи [10] запропонували різні варіанти методу відновлювального плавлення аналітичних зразків оксидів, нітридів в імпульсному режимі в потоках гелію, аргону та нітрогену.

У табл. 1 наведені результати аналізування оксидів, флюсів, шлаків і аерозолей на вміст кисню. У роботі [26] експерименти були проведені на аналізаторі RO 16, де у якості газу-носія було використано газоподібний нітроген високої чистоти. У роботі були використані аналізатори RO 316 (газ-носії — нітроген) та TC 436 (газ-носії — гелій). У приладах RO 16 і RO 316 нітроген грає позитивну роль, тому що він зв'язує відновлений метал у нітриди, а вуглець — у карбіди. Утратою кисню за рахунок можливого утворення оксикарбідів або (та) оксикарбонітридів можна знехтувати [10]. Визгини металів, які можуть сорбувати окис вуглецю, практично відсутні із-за створення нітридів та карбідів. У деяких випадках, наприклад за аналізування MgO, CaO, відновлені з оксидів металів Ca та Mg можуть випаровуватись та поглинати окис вуглецю. Але у нашому випадку ці визгини, якщо припустити їхнє утворення, будуть локалізовані у тій частині тиглю, де температура достатньо висока (не менше 2000 °С). Механічне видалення частинок оксидів та нітридів, що не прореагували, з зони реакції блокується використанням розроблених графітових вкладень

Таблиця 1. Вміст кисню в оксидах, шлаках, аерозолях, мас. %

Матеріал	Кисень (розрахунок)	Нейтронно-активаційний аналіз	[26] RO16		Дана робота*	
			режим д	режим е	RO 316	TC 436
SiO ₂ чда	53,2	–	52,2 ± 1,0	52,9 ± 1,3	53,0 ± 1,0	52,8 ± 1,1
Al ₂ O ₃ →–	47,1	–	47,6 ± 0,8	47,1 ± 1,4	46,9 ± 0,9	47,2 ± 0,9
Nb ₂ O ₅ →–	30,1	–	–	–	30,0 ± 1,1	29,9 ± 0,8
TiO ₂ →–	40,0	–	40,8 ± 1,5	40,8 ± 0,9	39,9 ± 1,0	39,9 ± 0,9
ZrO ₂ →–	26,0	–	26,3 ± 0,4	25,5 ± 0,9	25,9 ± 0,8	25,9 ± 0,7
Y ₂ O ₃ →–	21,2	–	–	–	21,2 ± 0,5	21,3 ± 0,4
Мартенівський шлак системи						
CaO–MgO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂						
82	34,2	–	35,1 ± 1,4	34,2 ± 1,1	33,8 ± 1,2	33,9 ± 0,9
86	33,0	–	33,8 ± 1,0	31,3 ± 0,6	32,9 ± 1,1	32,8 ± 1,0
Аерозоль						
K5	35,7	37,1 ± 0,8	40,1 ± 0,4	40,1 ± 0,6	36,9 ± 1,0	36,5 ± 0,9
АНО 11	24,8	25,8 ± 2,0	25,8 ± 1,0	25,9 ± 1,1	24,5 ± 1,2	24,8 ± 1,1

*Середнє з 2...3 паралельних визначень.

у тигель. Отримані результати добре корелюють з розрахунками та роботою [26]. Калібрування приладів і методик проводили за стандартним зразком TiO₂ (кисень — 39,9 ± 0,4 мас. %).

У табл. 2 наведені результати визначення вмісту кисню в сталі ШХ15 та флюсах, що були використані для електрошлакового переплавлення цієї сталі. Вміст кисню в сталі ШХ15 після переплавлення майже в 3 рази менше в порівнянні з початковим. Вміст кисню в шлаку (флюсі) також зменшується в процесі ЕШП. Суміш CaF₂ та оксидів РЗМ показала найкращі результати.

У табл. 3 наведені результати аналізування нітрідів на вміст нітрогену. Калібрування приладів TN 114, TC 436 та методик проводили за стандарт-

ним зразком TiN (нітроген — 20,1 ± 0,5 мас. %). Хімічний метод лужного сплавлення працює погано, особливо при визначенні вмісту нітрогену в Cr₂N та ZrN. Час аналізування взагалі порівнювати нема ніякого сенсу.

У табл. 4 наведені результати аналізування флюсів, які застосовують для зварювання аустенітних сталей (АНФ-1), для електрошлакового зварювання аустенітних та жароміцних сталей (АНФ-ІП — переплавлений плавиковий шпат), для електрошлакового переплавлення та зварювання титану та сталей (АНТ-2 — хімічно чистий CaF₂). У роботі [17] наведена методика визначення вмісту кисню та нітрогену в хімічно чистому CaF₂. Для порівняння аналізували флюс АНФ-1 з вмістом CaF₂ > 92 мас. %.

Таблиця 2. Вміст кисню в сталі ШХ15 та флюсах до та після ЕШП, мас. %*

Номер	Флюс	[26]		Дана робота		Електрошлакове плавлення
		ШХ15	Флюс	ШХ15	Флюс	
1	Суміш оксидів РЗМ: CeO ₂ (30...35 %), Y ₂ O ₃ (15...20 %), LaO (~ 10 %) та оксиди групи лантанідів (до 100 %)	0,0029 ± 0,0003	23,5 ± 1,2	0,0028 ± 0,0004	23,9 ± 3,1	до ЕШП
		0,0009 ± 0,0003	20,2 ± 1,1	0,0010 ± 0,0003	19,9 ± 2,1	після ЕШП
2	CaO ~ 16 %, Al ₂ O ₃ ~ 17 %, SiO ₂ ~ 40 %, MgO ~ 3 %, CaF ₂ ~ 23 % + 35 % суміш оксидів РЗМ (див. 1)	0,0032 ± 0,0004	25,2 ± 0,4	0,0031 ± 0,0005	30,5 ± 0,7	до ЕШП
		0,0012 ± 0,0004	21,3 ± 3,2	0,0010 ± 0,0003	20,1 ± 1,8	після ЕШП
3	CaF ₂ ~ 60 % + суміш оксидів РЗМ ~ 40 % (див. 1)	0,0032 ± 0,0004	11,6 ± 1,3	0,0031 ± 0,0006	12,5 ± 3,2	до ЕШП
		0,0010 ± 0,0003	10,0 ± 1,7	0,0009 ± 0,0003	11,1 ± 3,3	після ЕШП

*Середнє з 2...3 паралельних визначень.

Таблиця 3. Вміст нітрогену в нітридах, мас. %

Номер	Нітрид	Вміст нітрогену				Метод лужного сплавлення [29]**
		Розрахунок	[29]	Дана робота*		
				TN 114	TC 436	
1	TiN (20,1 ± 0,5) чда	стандарт	20,2 ± 0,4	20,3 ± 0,5	20,3 ± 0,5	21,0 ± 0,4
2	HfN →»	7,3	7,4 ± 0,5	7,2 ± 0,4	7,1 ± 0,3	6,9 ± 1,0
3	VN →»	21,6	21,4 ± 0,6	21,2 ± 0,5	20,9 ± 0,5	20,0 ± 1,5
4	TaN →»	7,2	7,2 ± 0,7	7,1 ± 0,4	7,1 ± 0,3	7,0 ± 1,0
5	Si ₃ N ₄ →»	39,9	39,9 ± 0,3	40,0 ± 0,2	39,8 ± 0,5	40,5 ± 0,4
6	BN →»	56,3	56,0 ± 0,8	55,8 ± 0,4	56,1 ± 0,4	55,0 ± 1,1
7	AlN →»	34,2	34,1 ± 0,5	34,0 ± 0,4	34,0 ± 0,3	33,7 ± 1,0
8	Cr ₂ N →»	11,9	11,7 ± 0,8	11,5 ± 0,9	11,7 ± 0,5	7,7 ± 2,0**
9	ZrN →»	13,3	13,2 ± 0,4	13,0 ± 0,5	13,1 ± 0,4	2,1 ± 0,5**
Кількість визначень		5...7				2...3
Час визначення		40...50 с				60 хв
Маса зразка		0,01...0,10 г				

*Середнє з 2...3 паралельних визначень.
 **Метод лужного сплавлення не забезпечує екстракцію нітрогену з нітридів Cr та Zr [29].

У табл. 5 наведені результати аналізування бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{X}10\text{H}_2\text{O}$) на вміст гідрогену. Ця хімічна речовина була використана для калібрування приладів ПВП-3 конструкції ІЕЗ та VH-8 фірми Leybold-Heraeus [7], а у даній роботі — RH 2, RH 402 та методик. Визначено вміст гідрогену в флюсі АНФ-6, який використовують для електродугового та електрошлакового зварювання й переплавлення аустенітних сталей і сплавів на нікелевій основі [2].

Попереднє розплавлення флюсів та витримка їх у розплавленому стані дозволяє в 2...3 рази зменшити вміст гідрогену в порівнянні з початковим. Продування рідкого шлаку газоподібними аргонном або киснем прискорює його дегазацію (рис. 2). Ці гази перед продуванням не осушували. Можна очікувати, що осушування цих газів перед продуванням дозволить ще більше зменши-

ти вміст гідрогену в шлаку. Продування шлакового та металевих розплавів аргонном та киснем зменшує вміст гідрогену в переплавленому металі в 2,0...2,5 рази в порівнянні зі звичайним ЕШП. Коефіцієнт розподілення гідрогену між шлаком і металом у процесі ЕШП залишається приблизно однаковим. Вміст гідрогену в металі пропорційний його вмісту в шлаку (рис. 3). Барботажа шлакового та металевих розплавів аргонном дозволяє значно зменшити вміст газів (неметалевих включень) у сталях та підвищити їхні якості (особливо, флокочутливих) [7].

Визначення вмістів кисню, нітрогену, гідрогену в фторидних та хлоридних флюсах і шлаках слід виконувати тільки в особливих випадках: розробленні нових чи вдосконаленні існуючих технологій виплавлення чи зварювання металів з викорис-

Таблиця 4. Вміст кисню та нітрогену в флюсі АНФ-1 (АНФ-1П, АНТ-2) та фториді кальцію, мас. %

Номер	Флюс	Матеріал	Нітроген		Кисень		Література
			TN 114	TC 436	RO 316	TC 436	
1	АНФ-1 (АНФ-1П, АНТ-2) CaF ₂ > 92 мас. %	Моноліт	3,7 ± 1,1	5,0 ± 1,8	13,1 ± 4,2	15,3 ± 3,9	Ця робота*
		Порошок	40,1 ± 2,1	38,9 ± 2,9	37,2 ± 4,0	43,1 ± 5,3	
2	CaF ₂	Кристал	1,1 ± 0,2		9,9 ± 3,4		[7]**
		Порошок	26,8 ± 1,1		28,4 ± 5,8		

*Середнє з 2...3 паралельних визначень.
 **Середнє з 4...8 паралельних визначень.

Таблиця 5. Вміст гідрогену в бурі ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{X}10\text{H}_2\text{O}$) та флюсі АНФ-6 (CaF₂ ~65 %, Al₂O₃ ~30 %, CaO ~5 %)

Флюс, мас. %	Вакуум-плавлення [7]		Ця робота	
	ПВП-3 (ІЕЗ)	VH-8	RH 2	RH 402
Бура (H = 5,25)	5,25 ± 0,07	5,27 ± 0,08	5,23 ± 0,05	5,25 ± 0,05
АНФ-6	—	0,0058 ± 0,0007	0,0061 ± 0,0008	0,0056 ± 0,0008

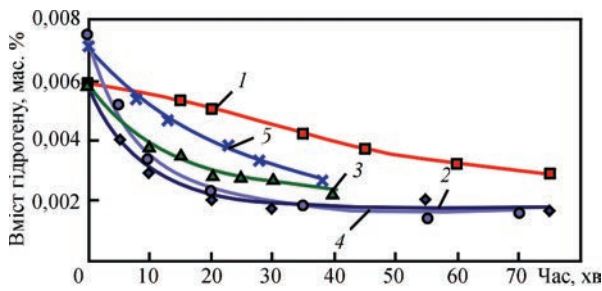


Рис. 2. Залежність вмісту водню в шлаках від часу витримки в розплавленому стані (дана робота та [7]): 1 — АНФ-6 ($\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$), витримка у розплавленому стані; 2 — АНФ-6 ($\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$), продувка аргоном; 3 — АНФ-6, ($\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$), продувка окисеном; 4 — АН-26 ($\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-MnO}$), продувка аргоном; 5 — АНФ-25 ($\text{CaF}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$), продувка аргоном

танням флюсів і шлаків; вирішенні конфліктних і аварійних ситуацій у виробництві металів; удосконаленні умов техніки безпеки та екології.

Тому в звичайній практиці шлаки, флюси, аерозолі не аналізують на вміст газових домішок (кисню, нітрогену, водню).

Висновки

1. Розроблені та впроваджені в аналітичну практику методи визначення вмістів кисню, нітрогену, водню в шлаках, флюсах, аерозолях, оксидах, нітридах.

2. Аналізування флюсів і шлаків на вміст кисню, нітрогену, водню необхідно проводити: при розробленні нових або вдосконаленні існуючих технологій або процесів; вирішенні аварійних і конфліктних ситуацій; для забезпечення більш суворих правил техніки безпеки та екології.

Список літератури

- Новохатский И.А. (1975) *Газы в окисных расплавах*. Москва, Металлургия.
- Подгаецкий В.В., Кузьменко В.Г. (1988) *Сварочные шлаки*. Киев, Наукова думка.
- Лакомский В.И., Лакомский В.В. (2012) *Азот в жидких сталях и шлаках*. Киев, Наукова думка.
- Мовчан В.П., Бережний М.М. (2001) *Основи металургії*. Дніпропетровськ, Пороги.
- ДСТУ 3761.3–98. *Флюси*.
- Ватолин А.Н., Сотник А.И., Рогачев В.В. (1981) Исследование кинетики перехода водорода из оксидного расплава в металл. *Металлы*, 4, 38–44.
- Калинюк Н.Н. (1978) Определение водорода в стали и фторидных шлаках при электрошлаковом переплаве. *Заводская лаборатория*, 6, 644–647.
- Медовар Б.И., Пахуридзе В.Н., Саенко В.Я., Тихонов В.А. (1984) Растворимость азота во флюсах систем $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$, $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$, $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$ для ЭШП. *Специальная электрометаллургия*, 55, 22–26.
- Лакомский В.В., Помарин Ю.М., Рябцев А.Д., Григоренко Г.М. (2006) Азотирование металла при ЭШП из газовой фазы. *Современная электрометаллургия*, 4, 3–5.
- Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суровой Ю.Н. (1976) *Определение газов в металлах*. Москва, Наука.

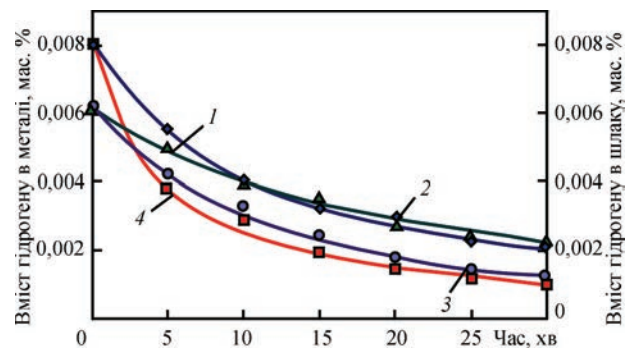


Рис. 3. Вплив продування аргоном шлакової та металевій ванн на вміст водню в шлаку АНФ-6 та сталі 34ХМ (дана робота та [7]): 1 — 34ХМ та 2 — АНФ-6 (ЕШП звичайне); 3 — 34ХМ та 4 — АНФ-6 (ЕШП з продуванням)

- Козін Р., Кузнецова Л., Гуляницька Н., Моссоковська І. (2019) Визначення вмісту азоту в шлаках системи $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ методом К'ельдаля. *Метрологія та прилади*, 3, 55–60.
- Михайличенко Л.И., Марков В.К., Кутырев Г.А. и др. (1975) Определение кислорода в окислах и азота в нитридах. *Заводская лаборатория*, 41(8), 922–924.
- Григоренко Г.М., Медовар Б.И., Котляревская Н.Б. (1972) Азот во флюсах для ЭШП. *Специальная электрометаллургия*, 14, 49–53.
- Романенко К.К., Ростоцкая Н.М., Калинюк Н.Н. и др. (1980) Определение кислорода в металлах и двуокиси кремния с применением плавки во взвешенном состоянии. *Заводская лаборатория*, 46(6), 487–489.
- (1984) Form № 203-601-047. *Nitrogen in flux*. Appl. Bulletin, LECO Corp., August.
- (1984) Form № 775-850-901. *Halogen trap application*. Kit instruments, LECO Corp., August, 24.
- (2003) Form № 203-821-202. *Oxygen and nitrogen analyses in calcium fluoride*. Appl. Bulletin, LECO Corp.
- (1985) Form № 203-601-062. *Nitrogen and oxygen in nitrides (AlN, BN, NbN, TaN, VN)*. Applic. Bulletin, LECO Corp., July.
- (1986) Form № 203-601-078. *Nitrogen in titanium nitride (TiN)*. Appl. Bulletin, LECO Corp., May.
- (1986) Form № 203-601-079. *Nitrogen in chromium nitride (Cr₂N)*. Appl. Bulletin, LECO Corp., May.
- (1986) Form № 203-601-118. *Nitrogen in oxides*. Appl. Bulletin, LECO Corp., October.
- (1990) Form № 203-601-216. *Oxygen in fluoride glass*. Appl. Bulletin, LECO Corp., April.
- Левина Э.Н. (1972) *Общая токсикология металлов*. Ленинград, Медицина.
- Медовар Б.И., Тихонов В.А., Саенко В.Я., Бешенцев А.В. (1981) Применение окислов РЗМ в качестве компонентов флюса при электрошлаковом переплаве среднелегированной Cr–Ni–Mo стали. *Проблемы специальной электрометаллургии*, 14, 50–54.
- Чуфаров Г.И., Татневская В.Н. (1953) *Адсорбционно-каталитическая теория восстановления окислов металлов*. Проблемы металлургии. Москва, Издат. АН СССР, 15–32.
- Калинюк Н.Н., Липодаева А.Г. (1987) Определение кислорода в окисных системах, шлаках и аерозолях. *Порошковая металлургия*, 4, 88–91.
- (1985) Form № 203-601-056. *Oxygen in aluminium oxide*. Appl. Bulletin, LECO Corp., Oct.
- Калинюк М.М. (2016) Визначення вмісту водню в гідридах перехідних металів 4А та 5А груп періодичної системи елементів. *Метрологія та прилади*, 3, 62–70.

29. Калинюк М., Ісакова С., Пузріна Л. (2019) Аналізування металевих порошків на вміст домішок кисню, азоту, водню. *Там само*, **5**, 62–69.
30. Устименко В.М., Калинюк М.М. (2008) Розроблення стандартного зразка вмісту кисню та азоту в сталях. *Інформ. бюлетень міністерства промислової політики з стандартизації, метрології та управління якістю*, **17(3)**, 48–52.
- ### References
- Novokhatsky, I.A. (1975) *Gases in oxide melts*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
 - Podgaetsky, V.V., Kuzmenko, V.G. (1988) *Welding slags*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
 - Lakomsky, V.I., Lakomsky, V.V. (2012) *Nitrogen in liquid steels and slags*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
 - Movchan, V.P., Berezhnoj, M.M. (2001) *Fundamentals of metallurgy*. Dnipropetrovsk, Porogy [in Ukrainian].
 - DSTU 33761.3–98: *Fluxes* [in Ukrainian].
 - Vatolin, A.N., Sotnik, A.I., Rogachev, V.V. (1981) Investigation of kinetics of hydrogen transfer from oxide melts into metal. *Metally*, **4**, 38–44 [in Russian].
 - Kalinyuk, N.N. (1978) Determination of hydrogen in steel and fluoride slags during electroslag remelting. *Zavodskaya Laboratoriya*, **6**, 644–647 [in Russian].
 - Medovar, B.I., Pakhuridze, V.N., Saenko, V.Ya., Tikhonov, V.A. (1984) Solubility of nitrogen in fluxes of systems $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO}$, $\text{CaF}_2\text{--CaO--SiO}_2$, $\text{CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ for ESR. *Spets. Elektrometallurgiya*, **55**, 22–26 [in Russian].
 - Lakomsky, V.V., Pomarin, Yu.V., Ryabtsev, A.D., Grigorenko, G.M. (2006) Metal nitriding from gas phase in ESR. *Advances in Electrometallurgy*, **85(4)**, 2–4.
 - Vasserman, A.M., Kunin, L.L., Surovoj, Yu.N. (1976) *Determination of gases in metals*. Moscow, Nauka [in Russian].
 - Kozin, R., Kuznetsova, L., Gulyanitska, N., Mossokovska, I. (2019) Determination of nitrogen content in slags of system $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ by Kjeldahl method. *Metrologiya ta Prylady*, **3**, 55–60 [in Ukrainian].
 - Mikhajlichenko, L.I., Markov, V.K., Kutyriv, G.A. et al. (1975) Determination of oxygen in oxides and nitrogen in nitrides. *Zavodskaya Laboratoriya*, **41(8)**, 922–924 [in Russian].
 - Grigorenko, G.M., Medovar, B.I., Kotlyarevska, N.B. (1972) Nitrogen in fluxes for ESR. *Spets. Elektrometallurgiya*, **14**, 49–53 [in Russian].
 - Romanenko, K.K., Rostotskaya, N.M., Kalinyuk, N.N. et al. (1980) Determination of oxygen in metals and silicon dioxide using levitation melting. *Zavodskaya Laboratoriya*, **46(6)**, 487–489 [in Russian].
 - (1984) Form No. 203-601-047: *Nitrogen in flux*. Appl. Bulletin, LECO Corp., August.
 - (1984) Form No. 7 75-850-901: *Halogen trap application*. Kit instruments, LECO Corp., August, 24.
 - (2003) Form No. 203-821-202: *Oxygen and nitrogen analyses in calcium fluoride*. Appl. Bulletin, LECO Corp.
 - (1985) Form No. 203-601-062: *Nitrogen and oxygen in nitrides (AlN, BN, NbN, TaN, VN)*. Appl. Bulletin, LECO Corp., July.
 - (1986) Form No. 203-601-078: *Nitrogen in titanium nitride (TiN)*. Appl. Bulletin, LECO Corp., May.
 - (1986) Form No. 203-601-079: *Nitrogen in chromium nitride (Cr₂N)*. Applic. Bulletin, LECO Corp., May.
 - (1986) Form No. 203-601-118: *Nitrogen in oxides*. Appl. Bulletin, LECO Corp., October.
 - (1990) Form No. 203-601-216: *Oxygen in fluoride glass*. Appl. Bulletin, LECO Corp., April.
 - Levina, E.N. (1972) *General toxicology of metals*. Leningrad, Meditsina [in Russian].
 - Medovar, B.I., Tikhonov, V.A., Saenko, V.Ya., Beshentsev, A.V. (1981) Application of REM oxides as flux components during electroslag remelting of the medium-alloyed Cr–Ni–Mo steel. *Problemy Spets. Elektrometallurgii*, **14**, 50–54 [in Russian].
 - Chufarov, G.I., Tatnevskaya, V.N. (1953) *Adsorption–catalytic theory of restoration of oxides of metals*. Problemy Metallurgii. Moscow, AN SSSR, 15–32 [in Russian].
 - Kalinyuk, N.N., Lipodaeva, A.G. (1987) Determination of oxygen in oxide systems, slags and aerosols. *Poroshk. Metallurgiya*, **4**, 88–91 [in Russian].
 - (1985) Form N. 203-601-056: *Oxygen in aluminium oxide*. Appl. Bulletin, LECO Corp., Oct.
 - Kalinyuk, M.M. (2016) Determination of hydrogen content in hydrides of the transition metals 4A and 5A groups of periodic system of elements. *Metrologiya ta Prylady*, **3**, 62–70 [in Ukrainian].
 - Kalinyuk, M., Isakova, S., Puzrina, L. (2019) Analysis of metal powders on content of oxygen, nitrogen, hydrogen admixtures. *Ibid.*, **5**, 62–69 [in Ukrainian].
 - Ustymenko, V.M., Kalinyuk, M.M. (2008) Development of the standard sample of oxygen and nitrogen content in steels. *Inform. Bulletin of Ministry of industrial policy on standardization, metrology and quality management*, **17(3)**, 48–52 [in Ukrainian].

ANALYSIS OF METALLURGICAL AND WELDING FLUXES, SLAGS, AND AEROSOLS FOR HYDROGEN, NITROGEN AND OXYGEN CONTENT

R.V. Kozin, V.V. Lakomskyi, M.M. Kalinyuk

E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

Information on application of metallurgical, welding fluxes and slags and their classification by chemical composition is given. The importance of studying the regularities of gas interaction with molten fluxes and slags is shown. It is established that the problems of production and welding of metals with minimum (or controlled) content of gas impurities (oxygen, nitrogen, hydrogen) are the main ones at interaction of the three phases — gas-flux(slag)-metal. A review of literature on hydrogen, nitrogen and oxygen absorption by molten fluxes and slags and of the methods used to determine oxygen, nitrogen and hydrogen content in slags, fluxes, oxides, nitrides and aerosols is given. New procedures were developed for determination of oxygen, nitrogen and hydrogen content in slags and fluxes were developed, and currently available procedures were complemented. Ref. 30, Tabl. 5, Fig. 3.

Key words: analysis; flux; slag; hydrogen; nitrogen; oxygen; aerosol

Надійшла до редакції 04.10.2021