

## CHEMISTRY

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

### **Электрохимическое легирование переплавляемых сталей гидридообразующими элементами**

*Брем Владимир Викторович, кандидат химических наук, доцент, декан химико-технологического факультета  
Кожухарь Владимир Яковлевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой  
Савич Святослав Лаврентинович, кандидат химических наук, доцент  
Буга Светлана Петровна, старший преподаватель  
Дмитренко Инна Викторовна, старший преподаватель  
Одесский национальный политехнический университет, г. Одесса, Украина*

**Аннотация.** Задача получения высококачественных сталей не всегда достигается в обычных сталеплавильных агрегатах традиционной металлургии. В связи с этим интенсивно развиваются способы дополнительной обработки готовой стали. Одним из таких способов является метод электрошлакового переплава (ЭШП). Вместе с тем, практическое использование этого способа, как в металлургической, так и в машиностроительной промышленности выявило, что в ряде случаев электрошлаковый переплав сталей сопровождается значительным дополнительным наводороживанием. Указанное обстоятельство до сих пор сдерживает широкое применение способа ЭШП для переплава многих конструкционных легированных марок сталей, обладающих повышенной флокеночувствительностью (т.е. склонностью к образованию в них водородных трещин – т.н. флокенов). В работе в производственных условиях оценена взаимосвязь между степенью дестехиометризации расплавов флюсов АНФ-6 и АНФ-32 и флокеночувствительностью переплавляемой стали 15ХЗНМФА в литом состоянии. С учетом форм существования водорода в железе разработана оригинальная методика (по параметру  $\Phi_H$ ) количественной оценки флокеночувствительности конструкционных сталей. В производственных условиях исследовано влияние степени восстановительной дестехиометризации флюсов АНФ-6 и АНФ-32 (задаваемой введением в них различных количеств алюминия или церия) на флокеночувствительность переплавляемой стали марки 15ХЗНМФА в литом состоянии. Установлено, что присадка к флюсам восстановителей в количестве 0,08...0,16 масс. % позволяет снизить флокеночувствительность стали в 2...3 раза по сравнению с процессами ЭШП на обычных флюсах. Обнаружено также, что при равных степенях дестехиометризации специфичность указанного эффекта зависит от состава флюса. Результатами опытных плавов с введением в исходные шлаковые расплавы (на основе флюсов АНФ-6 и АНФ-32) фторида  $CeF_3$  и церия по ходу ЭШП подтверждено, что флокеночувствительность переплавляемых конструкционных сталей (15ХЗМФА и 40ХН) определяется остаточным содержанием в последних церия. Однако, эта зависимость имеет явно выраженные минимумы, положение которых связано как с составом переплавляемого металла, так и с составом используемого флюса.

**Ключевые слова:** водород, флюс, расплав, состав, сталь, флокеночувствительность

**Введение.** В практике металлургической промышленности экономически развитых стран в последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция роста доли качественных сталей в общем объеме их производства. Дальнейшее повышение доли, и улучшение свойств качественных конструкционных сталей является актуальной задачей и металлургической промышленности Украины, поскольку объемы производства этого универсального материала определяют масштабы и технический уровень многих других производств (в том числе в области новой техники).

Однако задача получения высококачественных сталей не всегда достигается в обычных сталеплавильных агрегатах традиционной металлургии. В связи с этим интенсивно развиваются способы дополнительной обработки готовой стали. Одним из таких способов является метод электрошлакового переплава (ЭШП). Он признан высокоэффективным методом улучшения качества металла, поэтому ЭШП довольно широко распространен в промышленности. Металлургические особенности указанного способа освещены в ряде специальных работ [3,4].

Вместе с тем, практическое использование этого способа, как в металлургической, так и в машиностроительной промышленности выявило и некоторые слабые стороны процесса электрошлакового переплава, требующие дальнейших научных и технических доработок. В частности, оказалось, что в ряде случаев электрошлаковый переплав сталей сопровождается

значительным дополнительным наводороживанием. Указанное обстоятельство до сих пор сдерживает широкое применение способа ЭШП для переплава многих конструкционных легированных марок сталей, обладающих повышенной флокеночувствительностью (т.е. склонностью к образованию в них водородных трещин – т.н. флокенов).

Одним из методов улучшения ЭШП является электрохимическое легирование переплавляемых этим способом сталей гидридообразующими элементами [1,2,5]. Однако осуществление такого процесса в производственных условиях связано с рядом технологических усложнений плавки. В связи с этим нами предпринята попытка разработки принципиальных основ способа чисто химического воздействия на шлаковую фазу плавки ЭШП для стимулирования перехода из нее гидридообразующих элементов в переплавляемый металл.

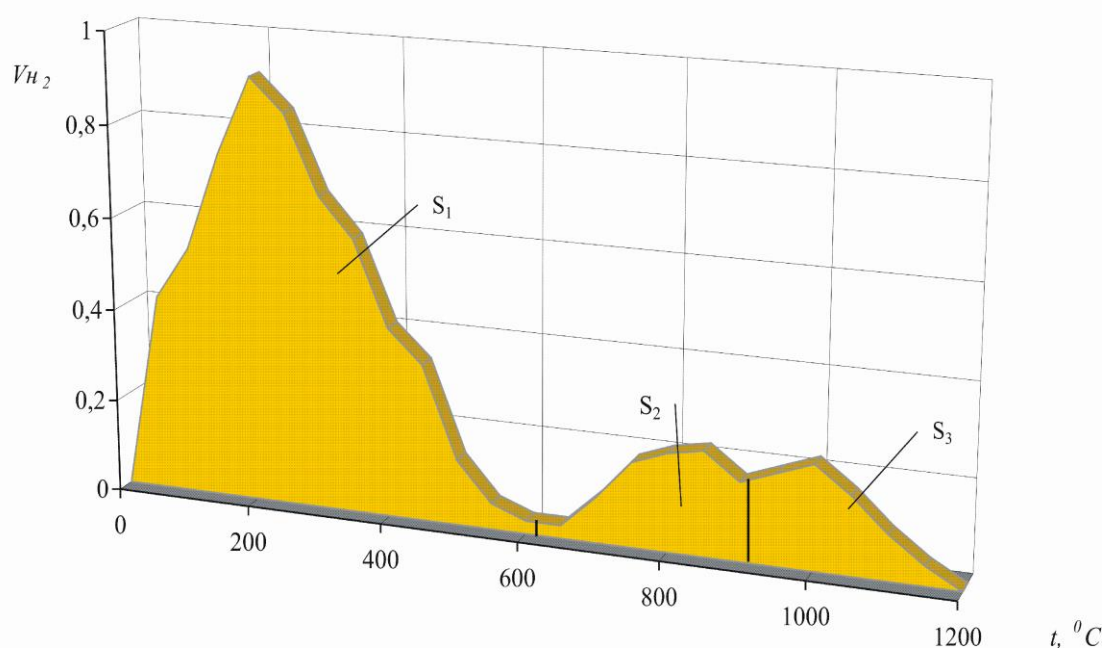
В работах ряда исследователей в последние годы показано, что ведение процесса ЭШП на восстановительных флюсах в значительной степени расширяет металлургические возможности ЭШП. В простейшем случае восстановительные свойства флюсовым расплавам могут быть приданы путем введения в них металлического алюминия. Шлаки при этом оказываются дестехиометризованными, т.е. состоящими из компонентов не строго стехиометрического состава, а с некоторым дефицитом кислорода, фтора и других металлоидных элементов. Степень дестехиометриза-

ции флюсовых расплавов (в области их гомогенности) и соответственно их восстановительный потенциал возрастают пропорционально количеству вводимого в них металла-восстановителя.

**Цель.** В работе в производственных условиях оценена взаимосвязь между степенью дестехиометризации расплавов флюсов АНФ-6 и АНФ-32 и флокеночувствительностью переплавляемой стали 15ХЗНМФА в литом состоянии.

**Методики и материалы.** Для оценки дестехиометризации и флокеночувствительности проверки нами разработан принципиально новый метод определения флокеночувствительности сталей, основанный на экспериментальном газоаналитическом определении относительных содержаний водорода, находящихся в испытуемом металле в различных формах

существования. В разработанном методе используются пробы металла значительно меньшего диаметра (7 мм) и длиной 70 мм, предварительно насыщаемые в  $H_2$  ( $P_{H_2}=1,013 \cdot 10^5$  Па) в течении 2 часов при  $1100^\circ C$  и затем закаливаемые в воде. Непосредственно после закалки образец помещают в реакционную кварцевую трубку специального газоанализатора [1,2], с помощью которого в режиме непрерывного подъема температуры (от комнатной до  $1100^\circ C$ ) со скоростью  $20^\circ C/мин$  автоматически (и также непрерывно) фиксируется текущая скорость выделения (в несущий газ –  $N_2$ ) из анализируемого металла молекулярного водорода. Полученные таким образом на диаграмме самописца термокинетические кривые дегазации образца имеют типичный вид, представленный на рис. 1.



**Рис. 1.** Типичная кривая зависимости относительной скорости выделения водорода из испытуемого образца от текущей температуры дегазации

На рис. 1 можно выделить три области температур, отвечающих выделению трех основных форм существования водорода в металлах группы железа и сплавах на их основе (в том числе – и в сталях). Соответствующие этим областям площади под кривой кинетики дегазации испытуемого образца в режиме непрерывного повышения температуры ( $S_1$ ,  $S_2$ , и  $S_3$ ) при принятой методике анализа оказываются пропорциональными количеству водорода, находящимся в металле в следующих формах существования: в виде частично протонизированных одноатомных частиц  $H^{\delta+}$ , в виде молекулярных ионов  $H_2^+$  и в виде молекул  $H_2$ . Склонность к образованию флокенов в сталях, в основном, определяется относительной долей в металле диффузионно-подвижного водорода (т.е. формы  $H^{\delta+}$ ). Количественно указанное положение можно выразить специальным параметром ( $q_H$ ):

$$q_H = S_1 / (S_1 + S_2 + S_3), \quad (1)$$

где  $q_H$  – относительная доля "свободного" водорода в свежонасыщенных испытуемых образцах, а  $S_1$ ,  $S_2$  и  $S_3$

– уже известные величины, определяемые экспериментально с помощью графиков, подобных приведенному на рис. 1.

С другой стороны, возможно, показать, что относительная концентрация микропор и поливакансий в испытуемом металле, в которых может быть сосредоточен выделяющийся из металла и молекулующийся водород, должна быть пропорциональна такому параметру ( $q'_H$ ):

$$q'_H = S_2 / (S_2 + S_3), \quad (2)$$

где  $q'_H$  – относительная доля молекулярного водорода ( $H_2$ ) в его молекулярных формах существования ( $H_2^+ + H_2$ ). С учетом физического смысла параметров  $q_H$  и  $q'_H$  флокеночувствительность стали (с учетом особенностей распределения в ней водорода по различным формам его существования), выражаемую новой количественной характеристикой ( $\Phi$ ), может быть определена соотношением:

$$\Phi = q_H / q'_H \quad (3)$$

С учетом уравнений (2) и (4) равенство (3) принимает вид:

$$\Phi = (S_2 + S_3) \cdot S_1 / (S_1 + S_2 + S_3) \cdot S_3 \quad (4)$$

Окончательным рабочим уравнением для определения флокеночувствительности металла по предлагаемому нами способу с помощью параметра  $\Phi_n$  является соотношение:

$$\Phi_n = [((S_2 + S_3) \cdot S_1 / (S_1 + S_2 + S_3) \cdot S_3) - 1] \cdot 100 \quad (5)$$

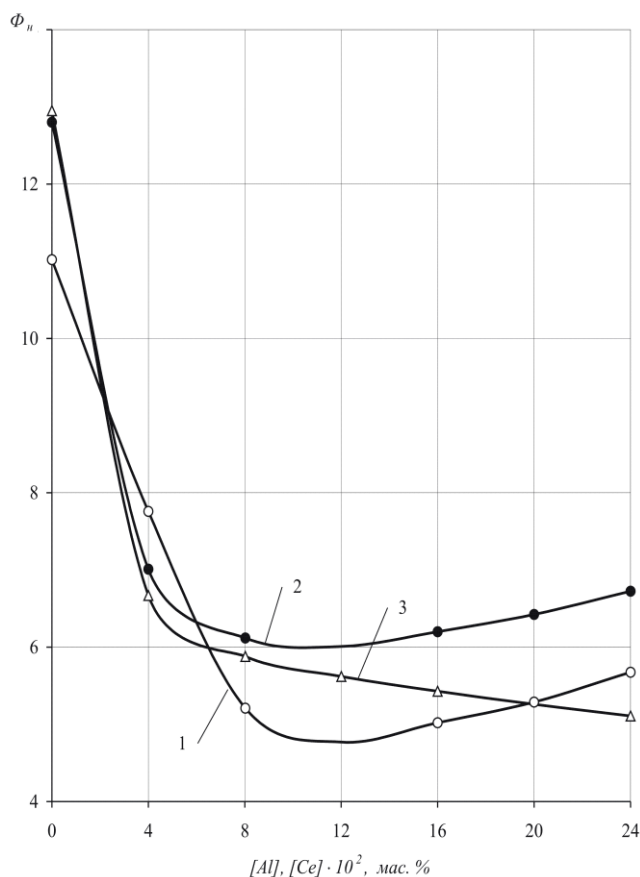
Как видно из структуры уравнения (5), предложенный параметр  $\Phi_n$  оказывается безразмерным и может принимать любое положительное значение. Чем он выше, тем выше флокеночувствительность испытуемой стали.

Поскольку в настоящее время не существует еще стандартного метода для определения флокеночувствительности стали, то сопоставление предложенного нами способа с общепризнанными не представляется возможным. В основном же в настоящей работе для количественного выражения флокеночувствительности исследуемых сталей использовался параметр  $\Phi_n$ .

**Результаты и их обсуждения.** Опытные плавки ЭШП проводили на открытой установке А-3206, питаемой переменным током и снабженной медным кристаллизатором высотой 300 мм и  $\varnothing$  140 мм [3]. Расходуемым электродом служил прокат диаметром 50 мм из указанной марки стали мартеновской выплавки. Плавки вели с жидким стартом. Для наплавления 4 кг флюса использовали графитовый тигельковш (с графитовым электродом), питаемый тем же трансформатором, что и переплавная печь. Выплавляли слитки весом 27 кг со скоростью переплава 60...70 кг/ч. По ходу плавки с интервалом в 15 мин. во флюс малыми порциями вводили добавки алюминия и церия (в виде ферроцерия с содержанием церия 90 масс. %) в суммарном количестве до 0,08 и 0,16 масс. % соответственно. Из слитков опытных плавки отбирали пробы диаметром 7 мм и длиной 7 мм для определения флокеночувствительности в варианте  $\Phi_n$  для переплавленной стали в литом состоянии.

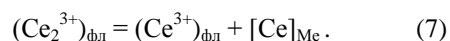
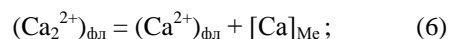
Результаты проведенной таким образом серии плавки приведены на рис. 2, из которого видно, что повышение восстановительного потенциала переплавных флюсов сопровождается значительным снижением флокеночувствительности стали ЭШП.

Так, добавка алюминия к флюсам АНФ-6 и АНФ-32 в количестве 0,09 масс. % снижает величину  $\Phi_n \cong$  в 2 раза (кривые 1 и 2). Из сопоставления кривых 2 и 3 можно видеть, что до 0,08 масс. % эффект влияния присадок алюминия и церия на  $\Phi_n$  переплавляемого металла практически одинаков (для флюса АНФ-32). С дальнейшим ростом этих добавок (до 0,16 масс. %) эффективность добавок церия оказывается гораздо выше. Кроме того, опытные данные, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что при равных степенях дестехиометризации специфичность обсуждаемого эффекта явно зависит от состава флюса (рис. 2, кривые 1,2).



**Рис. 2.** Флокеночувствительность ( $\Phi_n$ ) стали марки 15ХЗНМФА в литом состоянии после ЭШП с применением флюсов АНФ-6 (1) и АНФ-32 (2,3) и введением в них по ходу плавки различных количеств алюминия (1,2) и церия (3)

Обнаруженный эффект значительного снижения флокеночувствительности конструкционной стали при переплаве ее под восстановительными флюсами может быть объяснен следующим образом. Восстановительная дестехиометризация шлаковых расплавов сопровождается появлением в них катионов с формально пониженной валентностью. В последнем случае в ионных расплавах возникают комплексные катионы типа  $Na_2^{2+}$ ,  $Ca_2^{2+}$ ,  $Ce_2^{3+}$  и т.п. Нарастание содержания последних в неметаллической фазе системы флюс – металл стимулирует (применительно к системам ЭШП) переход в металлический расплав и атомов гидридообразующих элементов по уравнениям типа:

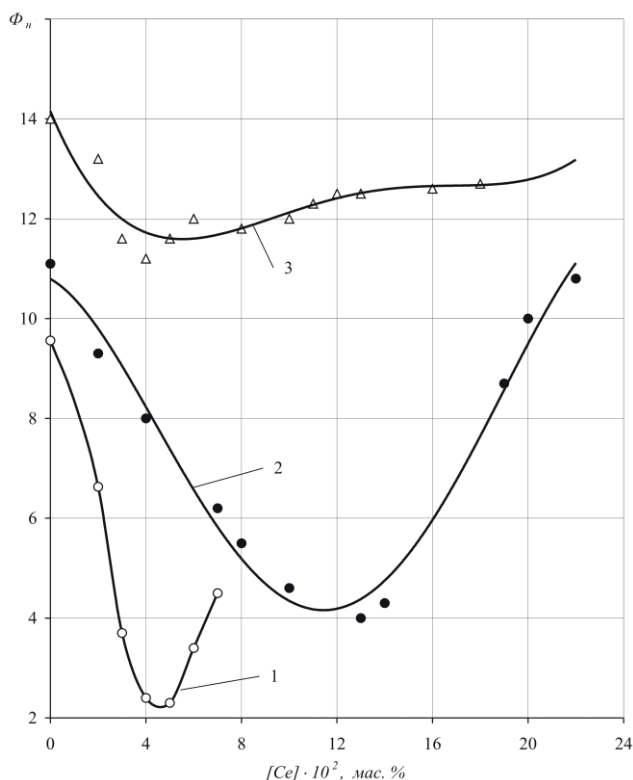


В результате развития процессов (6) и (7) концентрация гидридообразующих элементов в сталях после ЭШП на восстановительных флюсах оказывается повышенной (и тем в большей степени, чем выше степень дестехиометризации флюсов). Следствием представленного механизма является дополнительное микролегирование переплавленного металла элементами, эффективно снижающими флокеночувствительность стали.

Вместе с тем известно, что флокеночувствительность конструкционных сталей снижается с введением в них малых добавок гидридообразующих элемен-

тов лишь до определенного предела, после чего она начинает возрастать. С учетом этого обстоятельства, возможно, было принципиально допускать, что оптимальной дестехиометризацией расплавов флюсов по ходу ЭШП можно обеспечить оптимальное микролегирование переплавляемой стали гидридообразующими элементами. Для экспериментальной проверки такого заключения проведена специальная группа опытов.

Опытные плавки ЭШП проводили на той же установке, что и плавки предыдущей серии. По ходу переплава сталей марок 15X3МФА и 40ХН во флюсы равномерными порциями вводили ферро-цериевую лигатуру (с 90 масс. % Се). Общее количество вводимой в жидкие флюсы лигатуры варьировалось так, чтобы в слитках готового металла получать различные концентрации остаточного церия (в пределах до 0,022 масс. %). Для усиления стимулирования перехода церия из шлаковой фазы в жидкий металл по схеме (7) применяли опытные флюсы, получаемые смешением равных весовых долей (по 50 масс. %) флюсов марок АНФ-6, АНФ-32 и СаF<sub>2</sub> с фторидом церия (CeF<sub>3</sub>). На двух первых из указанных смесей вели переплав стали 15X3МФА, на третьей – переплав стали 40ХН. Флоконочувствительность переплавленных таким образом сталей определяли только для литого состояния (для слитков ЭШП) по параметру Ф<sub>н</sub>. Опытные данные последней серии опытов показаны на рис. 3.



**Рис. 3.** Флоконочувствительность (Ф<sub>н</sub>) стали марки 15X3МФА (1,2) и 40ХН (3) в литом состоянии после ЭШП с применением флюсов следующих составов: 1 – 50 масс. % АНФ-6 + 50 масс. % CeF<sub>3</sub>; 2 – 50 масс. % АНФ-32 + 50 масс. % CeF<sub>3</sub>; 3 – 50 масс. % СаF<sub>2</sub> + 50 масс. % CeF<sub>3</sub>

Экспериментально установлено, что без добавок лигатуры во флюсовые расплавы заметного перехода

церия в переплавляемый металл не происходит, несмотря на значительные содержания CeF<sub>3</sub> в использованных опытных флюсах (по 50 масс. %). Кроме того, обнаружено, что во всех трех исследованных вариантах плавки наблюдается (рис. 3, кривые 1...3) однотипная зависимость величины Ф<sub>н</sub> от содержания церия в стали. Все три кривые имеют четко выраженные минимумы флоконочувствительности при вполне определенных значениях церия. Для стали 15X3МФА из двух примененных более эффективной оказалась флюсовая смесь, составленная из АНФ-6 и CeF<sub>3</sub>. Восстановительная дестехиометризация флюса с введением в металл около 0,005 масс. % Се обеспечивает снижение флоконочувствительности переплавленной стали в литом состоянии приблизительно в 5 раз по параметру Ф<sub>н</sub> (рис. 3, кривая 1). Переплав этой же стали на АНФ-32 и CeF<sub>3</sub> (рис. 3, кривая 2) оказывается менее эффективным (Ф<sub>н</sub> снижается примерно в 3 раза) при сравнительно большей концентрации церия в металле (около 0,013 масс. %). Для переплава стали марки 40 ХН под флюсом из СаF<sub>2</sub> и CeF<sub>3</sub> оптимальное содержание церия в металле составляет 0,004 масс. %. Однако, достигаемый при этом эффект снижения Ф<sub>н</sub> (в 1,5 раза) сравнительно малый по отношению к исходной флоконочувствительности (рис. 3, кривая 3). Опытные данные, представленные на рис. 2 и 3, показывают, что ведение процессов ЭШП на восстановительных дестехиометризованных флюсах (при соответствующей оптимизации технологии присадки к ним восстановителей) принципиально позволяет достичь значительного снижения флоконочувствительности переплавляемых конструкционных сталей. Вместе с тем следует отметить, что и при применении дестехиометризованных флюсов исходный состав последних в значительной степени влияет на склонность выбранной марки стали к образованию водородных трещин.

**Выводы.** С учетом форм существования водорода в железе разработана оригинальная методика (по параметру Ф<sub>н</sub>) количественной оценки флоконочувствительности конструкционных сталей.

В производственных условиях исследовано влияние степени восстановительной дестехиометризации флюсов АНФ-6 и АНФ-32 (задаваемой введением в них различных количеств алюминия или церия) на флоконочувствительность переплавляемой стали марки 15X3МФА в литом состоянии. Установлено, что присадка к флюсам восстановителей в количестве 0,08...0,16 масс. % позволяет снизить флоконочувствительность стали в 2...3 раза по сравнению с процессами ЭШП на обычных флюсах. Обнаружено также, что при равных степенях дестехиометризации специфичность указанного эффекта зависит от состава флюса. Результатами опытных плавки с введением в исходные шлаковые расплавы (на основе флюсов АНФ-6 и АНФ-32) фторида CeF<sub>3</sub> и церия по ходу ЭШП подтверждено, что флоконочувствительность переплавляемых конструкционных сталей (15X3МФА и 40ХН) определяется остаточным содержанием в последних церия. Однако, эта зависимость имеет явно выраженные минимумы, положение которых связано как с составом переплавляемого металла, так и с составом используемого флюса.

## ЛІТЕРАТУРА (REFERENCES TRANSLATED AND TRANSLITERATED)

1. Кожухар В.Я. Вплив концентрації гідридоутворюючих елементів на флокеночутливість сталей / В.Я. Кожухар, В.В. Брем, С.Л. Савич // Тр. Одес. політехнічного ун-та: Научний і призоводственно-практический сборник по техническим и естественным наукам. – Одесса, 2001. – Вып. 3(15). – С. 256-258.  
*Kozhukhar V.Ya. Vpliv kontsentratsiyi gidridoutvoryuyuchih elementiv na floknochutlivist staley [Effect of concentration of elements in hidrydoutvoryuyuchyh floknochutlyvist steel] / V.Ya. Kozhukhar, V.V. Brem, S.L. Savich // Tr. Odes. politehnicheskogo un-ta: Nauchnyi i prizvodstvenno-prakticheskiy sbornik po tehniceskim i estestvennyim naukam. – Odessa, 2001. – Vyip. 3(15). – S. 256-258.*
2. Кожухар В.Я. Восстановление гидридообразующих элементов на межфазной границе / В.Я. Кожухар, В.В. Брем, Ю.М. Спутатов // Тр. Одес. политехн. университета. – Одесса, 1999. – Вып. 1(7). – С. 248-251.  
*Kozhukhar V.Ya. Vosstanovlenie gidridoobrazuyuschih elementov na mezhfaznoy granitse [Recovery hydride elements at the interface] / V.Ya. Kozhukhar, V.V. Brem, Yu.M. Eputatov // Tr. Odes. politehn. universiteta. – Odessa, 1999. – Vyip. 1(7). – S. 248-251.*
3. В.І. Медовар. Electroslag technologies in the XXIst century / В.І. Медовар, L.B. Medovar, V. Ja. Saenko, Proc. "Asia Steel'2000", China, Sept. 15-18, 2000.
4. Медовар Л.Б. Перспективы применения металлического кальция и РЗМ при электрошлаковом переплаве / Л.Б. Медовар, В.Я. Саенко, Ю.М. Помарин, В.И. Ус // Проблемы специальной электрометаллургии. – 2001. № 4. – С. 18-29.  
*Medovar L.B. Perspektivy primeneniya metallicheskogo kaltsiya i RZM pri elektroshlakovom pereplave [Prospects of application of calcium metal and rare-earth metals in electroslag remelting] / L.B. Medovar, V.Ya. Saenko, Yu.M. Pomarin, V.I.Us // Problemyi spetsialnoy elektrometallurgii. – 2001. # 4. – S. 18-29.*
5. 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.  
*Novohatskiy I.A. Vodород v protsessah elektroshlakovogo pereplava staley: [monograflya] [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.**

### **Electrochemical doping of remelted steels by hydride elements**

**Abstract.** The task of obtaining high quality steels is not always achieved in usual steel-melting aggregates of traditional metallurgy. In this connection the methods of additional treating of ready steel are intensively developed. One of such methods is the method of electroslag remelting (esr). However, the practical usage of this method, both in metallurgical and machinery industry, has revealed that in some cases the electroslag remelting of steels is accompanied by significant additional hydriding. This circumstance is still holding back widespread usage of esr method for remelting of many structural alloy steels with increased flakes sensibility (i.e. a tendency to form hydrogen cracks – so-called flakes). In the work the relationship between the degree of destoichiometrization of flux melts АНФ-6 and АНФ-32 and flakes sensibility of remelted steel 15X3HMΦА in the molten state in industrial conditions is evaluated. Given the forms of existence of hydrogen in iron the original method (by the parameter ΦН) of quantitative assessment of flakes sensibility of structural steels was developed. In the production conditions the effect of degree of reduction destoichiometrization of fluxes АНФ-6 and АНФ-32 (defined by incorporation of different amounts of cerium or aluminum) on flakes sensibility of remelted steel 15X3HMΦА in the molten state was studied. It was established that additive of reduces to fluxes in an amount of 0.08 ... 0.16 wt. % allows to reduce flakes sensibility of steel 2 ... 3 times as compared with the esr processes in usual fluxes. It was also found that at equal powers of destoichiometrization the specificity of this effect depends on the composition of the flux. With the results of experimental melts with the introduction in the original slag melts (based on flux АНФ-6 and АНФ-32) of fluoride CeF<sub>3</sub> and cerium during the esr it was confirmed that flakes sensibility of remelted structural steels (15X3MΦА and 40XH) is determined by the residual content of cerium in them. However, this relationship has clearly expressed minima, whose position is due to both the composition of remelted metal, and the composition of the used flux.

**Keywords:** hydrogen, flux, melt, composition, steel, flakes sensibility.