

**STUDY OF THE PECULIARITIES OF REDOX REACTIONS
DURING ELECTROSLAG SURFACING USING MODIFYING
IMPURITIES OF DIFFERENT CHEMICAL COMPOSITION**

**ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПЕРЕБІГУ
ОКИСНО-ВІДНОВЛЮВАЛЬНИХ РЕАКЦІЙ
ПРИ ЕЛЕКТРОШЛАКОВОМУ НАПЛАВЛЕННІ
З ВИКОРИСТАННЯМ МОДИФІКУЮЧИХ ДОМІШОК
РІЗНОГО ХІМІЧНОГО СКЛАДУ**

Ivan Rybalko¹

Andrii Zakharov²

DOI: <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-364-4-3>

Abstract. The chemical composition of the deposited metal in electroslag surfacing is determined by the composition of the base metal and surfacing materials, as well as the course of metallurgical reactions between liquid metal, slag and gases. The actual content of impurities in the deposited layer differs from the calculated one due to the metallurgical reactions that occur during surfacing. It has been experimentally established that the content of manganese in the deposited metal depends on both its content in the deposited material and the amount of MnO in the slag. The presence of silicon in the deposited material increases the transfer of manganese from the slag to the deposited metal. The silicon content in surfacing materials usually does not exceed 2-3%. Manganese enhances the transition of silicon from slag to deposited metal. Titanium is widely used for alloying and modifying weld metal. Typically, its content in the weld metal is about 0.1-0.3%, with some wear-resistant steels having a content of up to 2%. In deposited metal such as high-chromium cast irons, the chromium content can reach 30...35%. The content of vanadium and niobium in wear-resistant alloy steels and alloys can be 7-10%. These elements are similar in chemical properties, and their

¹ Doctor of Technical Sciences, Associate Professor,
State Biotechnological University, Ukraine

² PhD Student, State Biotechnological University, Ukraine

oxidation by slag is caused by FeO. Cobalt, unlike tungsten, titanium, molybdenum, vanadium and chromium, does not form carbides. In the vast majority of cases, wear-resistant steels contain a significant amount of carbon. Carbon oxidation in the electroslag process can occur both due to oxygen contained in the liquid steel and due to manganese, silicon and iron oxides contained in the slag. Oxygen can enter the deposited metal in the form of oxides on the surface of the electrode materials and directly from the air through the slag. The final oxygen content in the deposited metal depends on many factors: the form and amount of oxygen contained in the source metal; the composition of the slag; the surfacing process, etc. The nitrogen content in the deposited metal depends on its initial content in the surfacing materials and the base metal, the chemical composition of the flux, the surfacing mode, etc. *The aim of this work* is to study the peculiarities of the course of redox reactions during ESP with various modifying additives of different chemical composition and to compare them theoretically with a new modifier – bentonite clay – to increase the wear resistance of working surfaces operating under accelerated abrasive wear. *The methodology of the study* is a theoretical comparison of already existing and widely used modifying admixtures, their properties and performance indicators with a new promising modifier – bentonite clay of a special chemical composition. *The scientific novelty* of the research lies in the special chemical composition of the new modifying additive, which significantly affects the quality of the deposited coating, thereby increasing the level of wear resistance by about 1.5-2 times. *The practical significance* of the results obtained is due to the increase in the level of wear resistance of the deposited and restored surfaces, and the economic feasibility of using bentonite clay as a modifier.

1. Вступ

Сучасна промисловість вимагає використання високоякісних сталей з особливими експлуатаційними властивостями. Для отримання таких сталей широко використовується електрошлакова технологія, зокрема, електрошлакова наплавка (ЕШН). Під час ЕШН досягнення спеціальних властивостей сталей (таких як корозійна стійкість, жароміцність і т.д.) забезпечується легуванням литого металу, а висока якість пов'язана з характерними умовами процесів рафінуючого пере-

плаву та кристалізації. Управління умовами кристалізації є одним із ключових методів поліпшення якості електрошлакового металу.

Процес електрошлакової наплавки відрізняється тим, що на нагрітій поверхні заготовки формується розплавлений флюс, в який вводять електрод, а до заготовки електрода прикладають напругу. Струм, що проходить від електрода через рідкий флюс до заготовки, виділяє тепло, достатнє для плавлення флюсу, електродного металу та поверхні заготовки.

Електрошлакова наплавка є найбільш продуктивним методом (до 150 кг/год) серед всіх видів наплавки. Кількість електродного металу, розплавленого при використанні однакової кількості енергії, в 2-4 рази більше, ніж при ручному зварюванні, і в 1,5 рази більше, ніж при наплавці під шаром флюсу. Спостерігається мінімальна витрата флюсу, низький вміст легуючих елементів та висока стійкість до утворення тріщин. Додатковим плюсом є ефективне видалення шкідливих речовин. Відсутність дугового розряду майже повністю усуває розсіювання флюсу та електродного матеріалу.

У загальному контексті термін «зміцнення деталі» означає підвищення фізико-механічних властивостей, які визначальні для надійності ремонтowanego об'єкта. Різноманітні методи зміцнення деталей можна класифікувати в три групи: нанесення зносостійких покриттів; модифікація шарів; пластичне деформування матеріалу.

У контексті модифікації розплавленого металу під час ЕШН використовуються тугоплавкі модифікатори, які діють як додаткові центри кристалізації. Методи введення модифікаторів включають подачу на шлакову ванну за допомогою дозаторів, введення у складі попередньо виготовлених лігатур та брикетів, введення через порожнистий електрод у металеву ванну, а також переплаву порошкових дротів та додаткових порошкових електродів-супутників.

2. Дослідження впливу модифікуючих домішок різного хімічного складу на особливості перебігу окисно-відновлювальних реакцій

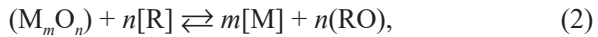
Як відомо хімічний склад наплавленого металу при електрошлаковому наплавленні визначається складом основного металу та наплавних матеріалів, а також ходом металургійних реакцій між рідким металом, шлаком та газами. Розрахунок складу наплавленого шару можна виконувати за такою формулою:

$$[M]_p - \gamma[M]_o + (1 - \gamma)[M]_n, \quad (1)$$

де $[M]_p$ – розрахункова концентрація даної домішки в наплавленому металі, %; $[M]_o$ – концентрація цієї ж домішки в основному металі, %; $[M]_n$, – теж у наплавленому металі, %; γ – частка основного металу в наплавленому, %.

Однак фактичний вміст домішки в наплавленому шарі відрізняється від розрахункового внаслідок протікання при наплавленні металургійних реакцій. Кінцевий результат залежить від спрямування реакцій (термодинамічний фактор) і швидкості їх протікання (кінетичний фактор). За допомогою термодинамічних розрахунків можна визначити, які з компонентів металу та шлаку вступають у реакцію насамперед, а також очікуваний кінцевий результат цих реакцій. Завдання кінетичних розрахунків визначити ступінь завершеності реакцій.

Зазвичай у розрахунках приймають, що металургійні реакції завершуються при високих температурах у електрода, що плавиться, і в шлаковій ванні, де швидкість реакцій і поверхні реагування металу зі шлаком найбільші. На межі між шлаковою і металевою ваннами швидкості реакцій набагато менше і їх доволі часто не беруть до уваги. Окислення легуючого елемента або домішки шлаком відбувається по реакції, представлений у загальному вигляді:



де $M_m O_n$ – оксид у шлаку; R – окислюється легуючий елемент у металі; RO – оксид легуючого елемента в шлаку.

Ця ж реакція при протіканні з права на ліво забезпечує відновлення легуючого елемента у шлаку. Хімічна активність елементів (у міру її зменшення), використовуються самостійно або входять до складу наплавних матеріалів при реакції з киснем наступна: Mn, Nb, Cr, Fe, W, Co, Ni, Cu, Zr, Ti, Si, B, V [1]. Інтенсивність реакцій та їх напрямок визначаються численними факторами, у тому числі концентрацією даних елементів у рідкому металі та їх оксидів у шлаку, температурою в зоні протікання реакцій, розміром поверхні розподілу фаз та тривалістю їх контактування.

Реакція марганцю. Вміст марганцю в наплавних матеріалах коливається в широких межах: від десятих долей відсотка до приблизно 13% (сталь Гадфільда Г13).

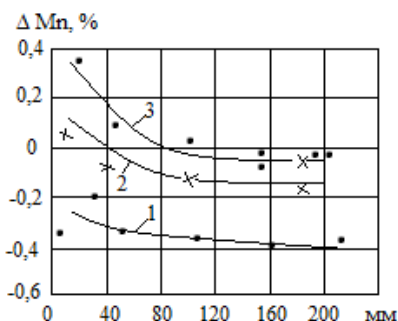


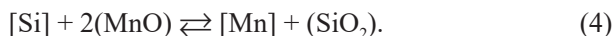
Рис. 1. Перехід марганцю із шлаку в метал по довжині наплавленого шару при використанні:

1 – одного електродного дроту Св-10Г2; 2 – одного електродного дроту Св-08А; 3 – двох електродних дротів Св-08А

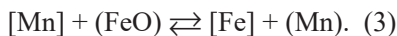
Слід зазначити, що навіть при використанні безкисневого флюсу з плавникового шпату відбувається втрата марганцю з наплавленого матеріалу, завдяки чому шлак збагачується MnO. У результаті настає термодинамічна рівновага між металом і шлаком. Тривалість періоду встановлення такої рівноваги зменшується зі зменшенням відхилення складу наплавленого металу та шлаку від рівноважного, зі зменшенням маси шлаку та збільшенням швидкості плавлення електрода.

Зі збільшенням швидкості подачі електродного дроту збільшується частота відриву крапель від кінця електрода. При незмінності розмірів крапель це сприяє зменшенню часу контакту їх зі шлаком. Скорочення тривалості перебування краплі електродного матеріалу в шлаку зменшує окислення марганцю.

Наявність кремнію в наплавленому матеріалі збільшує перехід марганцю зі шлаку в наплавлений метал (рис. 2). Відновлення марганцю зі шлаку відбувається за рахунок окислення кремнію електродного дроту за реакцією:



Реакцію окислення марганцю можна зобразити у наступному вигляді:

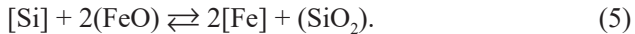


Експериментально встановлено [2], що вміст марганцю в наплавленому металі залежить як від його вмісту в наплавленому матеріалі, так і від кількості MnO у шлаку (рис. 1). При малому вмісті марганцю в електродному дроті він переходить із шлаку в наплавлений метал і навпаки, при підвищеному вмісті марганцю в електроді він окислюється шлаком. З підвищенням температури в реакційній зоні (крива 3) за рахунок збільшення в 2 рази сумарного струму відновлення марганцю зі шлаку збільшується.

На характер переходу марганцю з наплавленого металу в шлак або навпаки значний вплив має рід струму та його полярність. Встановлено [3], що при зворотній полярності марганець окислюється і переходить у шлак енергійніше, ніж при прямій полярності. Перехід марганцю зі шлаку в метал (при малому вмісті марганцю в електроді) на зворотній полярності менший, ніж на прямій.

Це свідчить про інтенсифікацію окислювальних процесів, що протікають між шлаком і металом поблизу анода.

Реакція кремнію. Вміст кремнію в матеріалах наплавлення зазвичай не перевищує 2-3%. Реакцію окислення кремнію можна представити у вигляді:



Зміна вмісту кремнію в наплавленому металі під час використання різних типів електродних дротів наведено на рис. 3 [2].

Марганець посилює перехід кремнію зі шлаку в наплавлений метал (крива 3). Іншою причиною втрати кремнезему з шлаку може бути

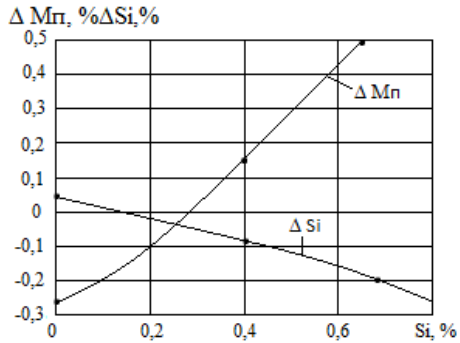


Рис. 2. Спільний перехід марганцю і кремнію із шлаку в метал при збільшенні вмісту кремнію в електродному дроті

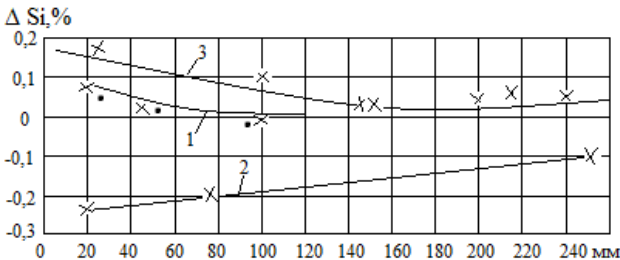


Рис. 3. Перехід кремнію із шлаку (флюс АН-8) в метал по довжині наплавленого шару при використанні електродних дротів: 1 – Св-08А; 2 – Св-10ГС; 3 – Св-10Г2

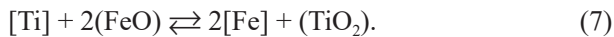
реакція з утворенням тетрафториду кремнію в присутності води, яка служить каталізатором: H_2O



Вважають, що з кремнію, як і марганцю, з підвищенням температури зменшується спорідненість до кисню. Це сприяє його відновленню із шлаку. Зі зниженням температури кремній навпаки, легше окислюється. Рід струму та його полярність мають менший вплив на реакцію кремнію, ніж на реакцію марганцю. Це пояснюється електролітичною природою механізму окислення елементів на аноді. Марганець осідає на катоді і перетворюється в метал. Кремній не може виділятися в елементарному вигляді [2].

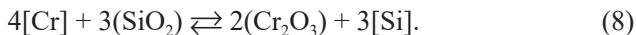
Реакція титану. Титан широко використовують для легування та модифікування наплавленого металу. Зазвичай його вміст у наплавленому металі становить близько 0,1-0,3%, у деяких зносостійких сталях він досягає 2%.

Окислення титану може йти за наступною реакцією:



Титан може також окислюватися за аналогічною реакцією діоксидом кремнію [4]. При електрошлаковому наплавленні під флюсом, що не містить TiO_2 , окислення титану відбуватиметься за будь-якого, навіть дуже малого його вмісту в наплавному матеріалі. Причому наявність великої кількості кремнію, марганцю, молібдену та інших легуючих елементів не може запобігти окисленню титану [4].

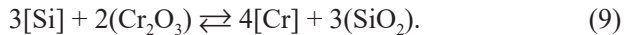
Реакція хрому. Ця реакція є однією з найважливіших, оскільки до складу зносостійких та корозійностійких сплавів дуже часто вводиться саме цей легуючий елемент. У наплавленому металі типу високохромистих чавунів його вміст може досягати 30...35%. Окислення хрому може бути представлено реакцією:



За аналогічними реакціями хром може окислюватися оксидами марганця та заліза. Оскільки у флюси, які використовуються для електрошлакової наплавки, оксид хрому спеціально не вводиться, слід очікувати окислення хрому та перехід його оксидів в шлак. Наприклад, при ЕШН з використанням флюсу АН-22 порошковим дротом, що

містить 14,5% Cr, окислення хрому становить 3,2%. Під час перебігу окисних процесів в шлаку збільшується вміст оксиду хрому. Окислення хрому можна зменшити, вводячи в наплавний матеріал активні розкислювачі кремній і алюміній.

Відновлення хрому з його оксиду відбувається за реакцією:



Окислення хрому залежить від складу флюсу. Для шлаків на основі CaO-CaF₂ мінімальне окислення хрому буде за низького вмісту CaO. В системі CaF₂-Al₂O₃-Cr₂O₃, активність Cr₂O₃ та його відновлення зменшуються зі збільшенням вмісту Al₂O₃ [5]. При наплавленні на прямій полярності хром окислюється більшою мірою, ніж на зворотній.

Реакції ванадію та ніобію. Вміст ванадію та ніобію у зносостійких наплавних легованих сталях та сплавах може становити 7-10%. За хімічними властивостями ці елементи близькі між собою. Їхнє окислення шлаком відбувається за рахунок FeO [6].

Завдяки порівняно невисокій спорідненості до кисню окиснювання ванадію і ніобію можна суттєво зменшити за допомогою активного розкислювача, наприклад кремнію, що додається в наплавний матеріал. Так, при електрошлаковому переплаві під флюсом системи CaF₂ + 15% Al₂O₃ сталі, що містить 0,2-1,15% ванадію, окиснення останнього вдалося практично виключити після введення в електродний метал понад 0,3 % Si. Для запобігання окисленню ніобію потрібно запровадити понад 0,4 % Si [7].

Реакції молібдену, нікелю, вольфраму, міді. У деяких сталях і сплавах може бути вміст до 10-20% молібдену і вольфраму. Корозійностійкі сталі містять до 40% нікелю, а в деяких корозійностійких та жароміцних сплавах нікель є основою. Є також сталі, що містять мідь у кількості 3-5%. У присутності активних розкислювачів окислення вказаних елементів буде незначним (табл. 1).

Реакція кобальту. Кобальт, на відміну від вольфраму, титану, молібдену, ванадію і хрому, не утворює карбідів. Тим не менш він вводиться в наплавні матеріали, зокрема швидкорізальні сталі, для збільшення теплостійкості, утворення інтерметалідних фаз, зміцнення твердого розчину при нагріванні. Швидкорізальні сталі можуть містити до 25% кобальту. В сталітах кобальт є основою сплавів.

Таблиця 1

Хімічний склад присадочного та наплавленого металів при ЕШН у струмопідвідному кристалізаторі під флюсом АНФ-14

Матеріал	Масова частка елементу, %								
	C	Mn	Si	Cr	Mo	W	V	Ni	Ti
Чавунний дріб	2,47	0,66	0,66	20,3	1,5	-	-	1,45	0,29
	2,37	0,73	0,67	19,4	1,3	-	-	1,36	0,12
Стружка Наплавлений метал	0,93	0,24	0,32	3,85	4,9	6,0	1,86		
	0,97	0,29	0,18	3,76	4,7	4,8	1,67		

За даними Г.В. Ксендзика (табл. 2), при електрошлаковій наплавці значної зміни вмісту кобальту в присадному прутку і наплавленому металі не відбувається.

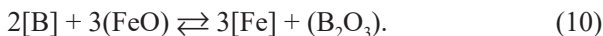
Таблиця 2

Хімічний склад присадочного в наплавленого металів при ЕШН у струмопідвідному кристалізаторі під флюсом АНФ-14

Матеріал	Масова частка елементу, %						
	C	Mn	Si	Cr	Mo	W	Co
Пруток кобальтового стеліту	1,76	0,67	0,67	28,37	5,34	5,01	55,7
Наплавлений метал	1,73	0,49	1,13	28,12	4,63	4,97	54,9

Реакція бору. Максимальний вміст бору в наплавочних матеріалах зазвичай не перевищує 1% [8]. При ЕШН борвмісних сталей з використанням звичайних флюсів може відбуватися чад бору. Якщо ж до складу флюсу спеціально введено бор у вигляді борного ангідриду B_2O_3 і бури $Na_2B_4O_7$, то бор повинен переходити зі шлаку в метал.

Ця реакція має наступний вигляд:



При невеликому вмісті бору в сталі (0,015%) його чад незначний, проте він збільшується з підвищенням вмісту бору (до 0,076%).

Реакція вуглецю. У переважній більшості випадків зносостійкі сталі містять значну кількість вуглецю. Окислення вуглецю при електрошлаковому процесі може відбуватися як за рахунок кисню, що міститься в рідкій сталі, так і за рахунок оксидів марганцю, кремнію, заліза, що містяться в шлаку.

Реакція окислення вуглецю оксидами заліза має вигляд:



Між реакціями вуглецю та марганцю є певний зв'язок. З підвищенням вмісту вуглецю в електродному металі окислення марганцю загальмовується. Очевидно, це пов'язано, з одного боку, з відновлюючою дією вуглецю, а з іншого – зі зменшенням доступу кисню повітря до шлакової ванни внаслідок посиленого виділення оксиду вуглецю.

Чад вуглецю в процесі наплавлення може коливатися від 0,01 до 80% [9]. Засвоєння вуглецю залежить від його вмісту та способу введення. Для порошкових та суцільних дротів, пластинчастих електродів, у яких вуглець знаходиться у зв'язаному вигляді, засвоєння вуглецю становить 50-75%. Вуглець, що вводиться у формі графітового порошку, засвоюється набагато гірше (16-25%), що пояснюється не тільки окислювальними процесами, а й впливанням порошку графіту на поверхню шлакової ванни.

У всіх випадках окислення вуглецю при електрошлаковій наплавці нижче, ніж при дугової внаслідок нижчих температур процесу [2]. При ЕШН сталей, що не містять таких активних розкислювачів, як титан і алюміній, чад вуглецю запобігається завдяки окисленню кремнію і марганцю та переходу їх оксидів у шлак [10].

3. Результати досліджень

Для зменшення кисневого потенціалу шлаку, й відповідно для зменшення вмісту кисню в металі, практикують його розкислення, наприклад, алюмінієм. Це також сприяє зниженню чаду вуглецю. Як розкислювач шлаку деякі дослідники рекомендують застосовувати вуглець у вигляді графіту [2]. Однак накопичення значної кількості графіту на поверхні шлакової ванни неприпустимо, оскільки це призводить до шунтування шлакової ванни електропровідним графітом та утворення електричних дугових розрядів на поверхні ванни. Водночас практика показує, що при електрошлаковому процесі може спостерігатись підвищення вмісту вуглецю в наплавленому металі, якщо використовують флюс, збагачений вуглецем [11].

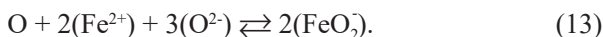
Вуглець надходить у флюс при його виплавці зі стінок графітових тиглів. Це може відбуватися при виплавці будь-яких флюсів, але найбільше насичуються вуглецем ті флюси, які містять вільне вапно:



Для антикорозійної наплавки, коли потрібно наплавляти корозійностійкі сталі з низьким вмістом вуглецю, бажано застосовувати флюс з мінімальним вмістом вуглецю. На окиснення вуглецю впливає полярність струму. При ЕШН на зворотній полярності чад вуглецю більше, ніж прямої полярності. Сутність цього явища полягає у посиленні окислювальних реакцій у зоні анода.

Поведінка кисню. Кисень може потрапляти в наплавлений метал у вигляді оксидів, що знаходяться на поверхні електродних матеріалів, та безпосередньо з повітря через шлак.

Проникність шлаку для кисню залежить від складу флюсу та збільшується з підвищенням його основності [12]. Це пояснюється підвищенням активності FeO зі збільшенням основності шлаку. FeO служить переносником кисню. На поверхні шлакової ванни, що контактує з повітрям, відбувається окислення присутнього в шлаку катіону нижчої валентності до катіону вищої валентності атомом адсорбованого кисню:



На межі шлак-метал (металева ванна, крапля, оплавлений електрод і т. д.) відбувається відновлення валентності катіону до нижчої та часткове окислення заліза:



Подібним чином виробляють «перекачування» кисню з атмосфери в метал катіони інших елементів зі змінною валентністю (Mn, Cr, V, Ti, Ni, Co) [13].

Межа насичення металу киснем залежить від його хімічного складу. Елементи розкислювача сприяють зменшенню вмісту кисню в металі. Однак дія будь-якого з розкислювачів не безмежна. Спочатку в міру збільшення вмісту розкислювача кількість поглиненого металом кисню зменшується. При подальшому збільшенні вмісту розкислювача цей процес припиняється і кількість кисню в металі може навіть почати знову зростати.

Кінцевий вміст кисню в наплавленому металі залежить від багатьох факторів: від того, в якій формі та в якій кількості він міститься у вихідному металі; від складу шлаку; від режиму наплавлення і т. д. Тому в

результаті електрошлакового процесу вміст кисню в металі в деяких випадках підвищується, в інших – зменшується, у третіх залишається без зміни. Деякі дослідники вважають навіть неможливим регулювання рівня вмісту кисню в металі при електрошлаковому процесі.

Для зниження вмісту кисню в наплавленому металі при електрошлаковій наплавці слід вживати наступних заходів:

- використовувати добре розкислений електродний метал, який містить комплекс елементів-розкислювачів (найчастіше кремній у поєднанні з марганцем);

- уникати підвищеного вмісту в електродному металі елементів, що знижують активність кисню в розплаві, наприклад, понад 0,4 % Ti та більше 0,5 % Zr;

- уникати вмісту в шлаку оксидів з високим тиском парів (Na, Cu, Cr, Fe та інш.);

- уникати присутності в шлаку оксидів елементів зі змінною валентністю (Fe, Mn, Cr, V, Nb, Ti, Ni, Co);

- при неминучості присутності елементів, зазначених у двох попередніх пунктах, потрібно застосовувати додатково захист шлакової ванни інертним газом;

- розкислювати шлакову ванну елементами, оксиди яких тримаються у шлаку;

- додавати в шлак деяку кількість стабільних оксидів з низьким тиском пари (Zr, Ca, Al, Mg);

- застосовувати режими наплавлення, при яких плавлення наплавного матеріалу відбувається в нижніх шарах шлакової ванни, внаслідок чого скорочується тривалість перебування крапель наплавного матеріалу в шлаку; у цьому відношенні переважна ЕШН на змінному струмі, зі зниженою напругою та з мінімальною щільністю струму на електроді.

Поведінка водню. Джерелами водню при ЕШН є атмосфера, флюс та охолоджуюча вода при випадкових витоках із кристалізатора. Завдяки прокалюванню флюсів перед напавкою вміст вологи в них можна зменшити до 0,1-0,2%. Однак і в цьому випадку в наплавлений метал переходить водень.

При використанні рідкого старту, на відміну від твердого, водень рівномірно розподіляється по висоті металу, що наплавляється. Встановлено також, що в цьому випадку поточні значення $[H]$ для метале-

вої фази протягом усього наплавлення не пов'язані з вмістом водню у вихідних твердих флюсах або в сировинних компонентах, з яких вони можуть виплавлятися.

Водень при електрошлаковому процесі поводитьсь по-різному. При плавленні металу спочатку встановлюється динамічна рівновага між вмістом водню в металі і парціальним тиском водяної пари в атмосфері: шлак же служить в основному передатним середовищем. Якщо вихідний вміст водню в металі великий, а в атмосфері та в шлаковій ванні його концентрація незначна, то відбуватиметься видалення водню з металу. Якщо ситуація зворотна, матиме місце насичення металу воднем.

Зменшенню вмісту водню в сталі сприяють C, Si, S, Al, Co, а підвищенню – Ni, Mn, Cr, Nb, V, Ti. Тому можливості видалення водню зі сталей аустенітного класу гірші, ніж зі сталей феритного класу.

Захист металу від водню залежить від водневопроникності шлаку, яка, своєю чергою, визначається розчинністю водню в шлаку. Основні шлаки краще розчиняють водень та гірше захищають метал від водню, ніж кислі. Водневопроникність основних шлаків зменшується зі збільшенням вмісту FeO.

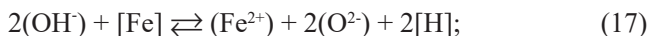
Водень поглинається шлаком з повітря за реакцією:



На поверхні шлакової ванни йде також реакція:



В метал водень переходить за реакціями:



Крім гідроксильного аніону, водень може знаходитися у шлаку у вигляді іона H^+ і в такому вигляді безпосередньо дифундувати із шлаку в метал.

Інтенсивність переходу водню до металу залежить від роду та полярності струму. За інших рівних умов вміст водню в металі найбільший при електрошлаковому процесі на змінному струмі та найменший – на постійному струмі прямої полярності. Активність іонів водню збільшується з підвищенням температури, тому підвищення температури шлаку має сприяти збільшенню вмісту водню в металі.

Поведінка азоту. Вміст азоту в наплавленому металі залежить від його вихідного вмісту в наплавних матеріалах та основному металі, хімічного складу флюсу, режиму наплавлення тощо.

Основним джерелом азоту при ЕШН є повітря. З повітря азот надходить у металеву ванну через шлак. Він може також поглинатися з повітря наплавленим матеріалом (електродом), нагрітим до високої температури. Залежно від хімічного складу наплавного матеріалу і флюсу, а також режиму ЕШН вміст азоту в наплавленому металі може підвищитися, залишитися на колишньому рівні чи зменшитися.

Видаленню азоту сприяє легування сталі елементами, що підвищують активність азоту (C, Si, Co, Ni, Cu). Навпаки, важче очищаються від азоту і легше їм насичуються сталі, леговані елементами, що знижують активність азоту (V, Nb, Cr, Mn, Mo, Ti, W).

Ступінь рафінування сталі від азоту залежить від хімічного складу флюсу. При збільшенні розчинності азоту в шлаку збільшується його вміст у металі.

Шлаки системи $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ добре розчиняють азот зі зростанням концентрації в шлаку Al_2O_3 вміст азоту в металі підвищується. Найбільше азоту в наплавленому металі виявлено при електрошлаковому процесі на змінному струмі, найменше – на постійному струмі прямої полярності [14].

4. Висновки

1. Хімічний склад наплавленого металу при електрошлаковому наплавленні визначається основним металом, наплавними матеріалами та металургійними реакціями між рідким металом, шлаком та газами. Розрахунок складу наплавленого шару може бути виконаний за формулою, враховуючи концентрації домішок у основному металі та наплавленому металі, а також частку основного металу. Фактичний вміст домішок у наплавленому шарі може відрізнитися від розрахункового через протікання металургійних реакцій, де термодинамічний і кінетичний фактори грають ключову роль.

2. Металургійні реакції, зокрема окислення легуючих елементів, впливають на склад наплавленого металу. Термодинамічні та кінетичні розрахунки дозволяють визначити напрямок та ступінь завершеності цих реакцій. Хімічна активність елементів, таких як Mn, Nb, Cr, Fe, W,

Co, Ni, Cu, Zr, Ti, Si, B, V, визначається їх концентрацією та температурою, впливаючи на інтенсивність та напрямок металургійних реакцій. Реакція окислення марганцю впливає на його вміст у наплавленому металі, і експериментально встановлено, що цей вміст залежить від вмісту марганцю у наплавному матеріалі та вмісту MnO у шлаку.

3. Розкислення шлаку за допомогою алюмінію може значно зменшити кисневий потенціал шлаку та вміст кисню в наплавленому металі, сприяючи при цьому зниженню чаду вуглецю. Рекомендації щодо використання графіту як розкислювача шлаку вказують на необхідність уникання накопичення значної кількості графіту, оскільки це може викликати електропровідність і утворення дугових розрядів. Підвищення вмісту вуглецю в наплавленому металі може спостерігатись при використанні флюсу, збагаченого вуглецем.

4. Полярність струму при електрошлаковому наплавленні впливає на чадовий вміст вуглецю, зокрема на зворотній полярності чад вуглецю більше, ніж при прямій. Кисень може потрапляти в наплавлений метал у вигляді оксидів, які знаходяться на поверхні електродних матеріалів, а також безпосередньо через шлак з повітря. Проникність шлаку для кисню залежить від складу флюсу і збільшується з підвищенням його основності. Реакції окислення і відновлення забезпечують обмін кисню між металом і шлаком, впливаючи на його вміст у наплавленому металі.

5. Кінцевий вміст кисню в наплавленому металі залежить від багатьох факторів, таких як хімічний склад вихідного металу, склад шлаку, режим наплавлення тощо. Важливими заходами для зниження вмісту кисню в наплавленому металі є використання розкисленого електродного металу, уникання високого вмісту елементів, що зменшують активність кисню, і використання додаткових заходів, таких як захист шлакової ванни і додавання стабільних оксидів.

6. Джерелами водню при ЕШН є атмосфера, флюс та охолоджуюча вода при випадкових витоках із кристалізатора. Прокалювання флюсів перед напавкою може зменшити вміст вологи до 0,1-0,2%, але навіть при цьому вміст водню в наплавленому металі залишається значним. Використання рідкого старту рівномірно розподіляє водень по висоті металу, і вміст водню у металевій фазі не пов'язаний з вихідним вмістом водню у флюсах.

7. Зменшенню вмісту водню в сталі сприяють С, Si, S, Al, Co, а підвищенню – Ni, Mn, Cr, Nb, V, Ti. Можливості видалення водню зі сталей аустенітного класу гірші, ніж зі сталей феритного класу. Захист металу від водню залежить від водневопроникності шлаку, яка визначається розчинністю водню в шлаку. Основні шлаки краще розчиняють водень, гірше захищають метал.

8. Основним джерелом азоту при ЕШН є повітря, яке надходить у металеву ванну через шлак. Вміст азоту в наплавленому металі залежить від вихідного вмісту в наплавних матеріалах, хімічного складу флюсу, режиму наплавлення тощо. Легування сталі елементами, які підвищують активність азоту (С, Si, Co, Ni, Cu), сприяє видаленню азоту, а легування елементами, що знижують активність (V, Nb, Cr, Mn, Mo, Ti, W), утруднює його видалення.

9. Інтенсивність переходу водню до металу залежить від роду та полярності струму, при збільшенні температури шлаку збільшується вміст водню в металі. Системи шлаків, такі як $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, впливають на вміст азоту в металі, і найбільше азоту виявлено при електрошлаковому процесі на змінному струмі. Отже, керування вмістом водню та азоту в металі при електрошлаковому процесі вимагає уважного вибору матеріалів, легування та оптимізації режимів наплавлення та використання спеціальних шлаків для забезпечення необхідного захисту.

Список літератури:

1. Сайчук О. В., Рибалко І. М., Захаров А. В. Електрошлакове наплавлення на постійному струмі в струмовому підвідному кристалізаторі електродом великого перерізу. Proceedings of the 1st International Scientific and Practical Conference «Modern Directions and Movements in Science» (October 6-8, 2022). Luxembourg, 2022. С. 229–237.
2. Скобло Т. С., Рибалко І. М., Захаров А. В. Аналіз електрошлакового наплавлення металу з малою товщиною відновлювально-зміцнювального робочого шару деталі. *Інформаційно-аналітичний міжнародний технічний журнал «Промисловість у фокусі»*. Харків, 2021. № 10. С. 54–56.
3. Кусков Ю. М. Особенности електрошлаковой наплавки зернистой присадкой в токоподводящем кристаллизаторе. *Сварочное производство*. 2003. 9. С. 42–47.
4. Лютий І. В. Електрошлакова плавка і рафінування металів. Київ : Наук. думка, 1999. № 7. Т. 5. С. 22–24.
5. Підгаєцький В. В. Зварювальні флюси. Київ: Техніка, 1997. № 4. С. 52–60.

6. Кусков Ю. М., Гордань Г. И., Богайчук И. Л., Кайда Т. В. Электрошлаковая наплавка дискретным материалом различного способа изготовления. Автоматическая сварка. 2015. № 5-6. С. 34–37.
7. Нікітін Б. М. Фазовий склад фторвмісних шлаків електрошлакового переплаву. АС УРСР. Метали. 1997. № 6. С. 54–56.
8. Кусков Ю. М. Влияние состава флюса на процесс торцевой электрошлаковой наплавки с раздельной подачей присадочного материала. АС УРСР. Метали. 2018. № 1. С. 44–49.
9. Кусков Ю. М., Скороходов Ю. М., Рябцев И. А., Саричев И. С. Электрошлаковые наплавления. Київ : Наука і техніка, 2018. № 14. С. 67–68.
10. Кусков Ю. М., Рябцев И. А., Кузьменко О. Г., Лентюгов И. П. Электрошлаковые технологии наплавления та переробки металу та металовмісних відходів. Київ : Інтерсервіс, 2020. № 11. С. 22–23.
11. Chen, Ch.C., Gao P.F. Дослідження електрошлакового переплаву в складному кристалізаторі з футерованою верхньою частиною. *Проблеми спец. Електрометалургія*. 1999. № 7.
12. Латаш, Ю. В., Матях В. Н. Сучасні методи отримання злитків особливо високої якості. Київ : Наукова думка, 1987. № 6.
13. Миронов Ю. М. Вплив роду струму на процеси в електрошлакових установках. Київ : Електрометалург, 2002. № 8.
14. Сушук-Слюсаренко І. І., Личко І. І., Козулін М. Г. Электрошлаковое зв'язування і наплавка в ремонтних роботах. Київ : Наукова думка, 1989. № 12.

References:

1. Saychuk, O. V., Rybalko, I. M., Zakharov, A. V. (2022). Elektroshlakove naplavlennia na postiiinomu strumi v strumovomupidvidnomu krystalizatori elektrodom velykoho pererizu [Electroslag deposition on direct current in a current-driven crystallizer with a large cross-section electrode]. International Scientific and Practical Conference “Modern Directions and Movements in Science”: Conference proceedings, October 6-8. Luxembourg, pp. 229–237.
2. Skoblo, T. S., Rybalko, I. M., Zakharov, A. V. (2021). Analiz elektroshlakovoho naplavlennia metalu z maloju товщинною vidnovliuvalno-zmitsniui-uchoho robochoho sharu detali. [Analysis of electroslag deposition of metal with a small thickness of the restoring and strengthening working layer of the part] Information-analytical international technical journal “Industry in Focus”. Kharkiv, no. 10, pp. 54–56.
3. Kuskov, Yu. M. (2003). Peculiarities of electroslag surfacing with granular filler material in current-supplying mould. *Svarochn. proizvodstvo*, 9, 42–47.
4. Luty, I. V. Elektroshlakovaya plavka i rafinirovaniye metallov [Electroslag smelting and refining of metals]. Kyiv: Nauk. Dumka, no. 7, vol. 5, pp. 22–24.
5. Podgaetskyi, V. V. (1997). Svarochnyye flyusy [Welding fluxes]. Kyiv: Technika, no. 4, pp. 52–60.

6. Kuskov, Yu. M., Gordan, G. N., Bogajchuk, I. L., Kajda, T. V. (2015). Electroslag surfacing using discrete materials of different methods of manufacture. *The Paton Welding J.*, 5–6, 30–33.

7. Nikitin, B. M. (1997). O fazovom sostave ftorsoderzhashchikh shlakov elektroshlakovogo pereplava [On the phase composition of fluorine-containing slags of electroslag remelting]. *AS USSR. Metals*, no. 6, pp. 54–56.

8. Kuskov, Yu. M. (2018). Vliyaniye sostava flyusa na protsess tortsevoy elektroshlakovoy naplavki s razdelnoy podachey prisadochnogo materiala. *AS USSR. Metals*, 1, 44–49.

9. Kuskov, Yu. M., Skorokhodov, Yu. M., Ryabtsev, I. A., Sarychev, I. S. (2018). Elektroshlakove naplavlennya [Electroslag welding]. *Kyiv: Science and technology*, no. 14, pp. 67–68.

10. Kuskov, Yu. M., Ryabtsev, I. A., Kuzmenko, O. G., Lentyugov, I. P. (2020). Elektroshlakovi tekhnolohiyi naplavlennya ta pererobky metalu ta metalovmisnykh vidkhodiv [Electroslag technologies of welding and processing of metal and metal wastes]. *Kyiv: Interservice*, no. 11, pp. 22–23.

11. Chen, Ch. S., Gao, R. F. (1989). Issledovaniye elektroshlakovogo pereplava v sostavnoy kristallizatore s futerovannoy verkhney chast'yu [Study of electroslag remelting in a composite mold with a lined top]. *Problems spec. Electrometallurgy*, no. 7.

12. Latash, Yu. V., Matyakh, V. N. (1987). Sovremennyye metody polucheniya slitkov osobo vysokogo kachestva [Modern methods for producing high quality ingots]. *Kyiv: Naukova Dumka*, no. 6.

13. Mironov, Yu. M. (2002). Vliyaniye roda toka na protsessy v elektroshlakovykh ustanovkakh [Influence of current type on processes in electroslag installations]. *Kyiv: Electrometallurgy*, no. 8.

14. Sushchuk-Slyusarenko, I. I., Lychko, I. I., Kozulin, M. G. (1989). Elektroshlakovaya svarka i naplavka v remontnykh rabotakh [Electroslag welding and surfacing in repair work]. *Kyiv: Naukova Dumka*, no. 12.