

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»**

На правах рукописи

ЩУКИНА ЛЮДМИЛА ЕВГЕНЬЕВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ЛЕГИРОВАНИЯ
МЕТАЛЛА АЗОТОМ В АГРЕГАТАХ СПЕЦИАЛЬНОЙ
ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ КАЧЕСТВА
СТАЛИ**

Специальность 05.16.02 – Metallургия черных, цветных и редких металлов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Семин А. Е.

Москва 2018

Содержание

Введение	4
1 Аналитический обзор литературы	12
1.1 Коррозионно-стойкие стали	12
1.1.1 Феррито – перлитные стали	12
1.1.2 Аустенитно-мартенситные и аустенитные марки стали	15
1.2 Азот - легирующий элемент	17
1.3 Взаимодействие азота с высоколегированным расплавом	21
1.3.1 Влияние различных элементов на растворимость азота в железе	21
1.3.2 Азотирование расплава ферросплавами	23
1.3.3 Азотирование расплава газообразным азотом	24
2 Теоретическая часть	42
2.1 Термодинамические особенности взаимодействия азота с металлом при переплаве на установках специальной электрометаллургии	42
2.1.1 Анализ концентраций азота в плазме при ПДП	42
2.1.2 Взаимодействие различных форм азота с металлом при ПДП	46
2.2 Анализ кинетических особенностей взаимодействия азота с металлом при переплаве на установках специальной электрометаллургии	54
2.3 Оценка температуры металла при ПДП в зоне взаимодействия с плазменной дугой	59
2.4 Выводы к главе 2	61
3 Методики проведения экспериментов по азотированию стали и описание лабораторных установок	62
3.1 Описание экспериментальных установок	63
3.1.1 Лабораторная установка ВДП	63
3.1.2 Лабораторная установка ПДП №1 с горизонтальным положением плазмотрона	65
3.1.3 Лабораторная установка ПДП №2 с вертикальным положением плазмотрона	67
3.2 Методики проведения экспериментов по получению стали с повышенным содержанием азота	69
3.2.1 Методика введения азота на лабораторной установке ВДП	69
3.2.2 Методика введения азота при плазменно-дуговой плавке на установке с горизонтальным положением плазмотрона (ПДП №1)	70
3.2.3 Методика введения азота при плазменно-дуговой плавке на установке с вертикальным положением плазмотрона (ПДП №2)	70
4 Результаты исследований	72
4.1 Анализ химического состава полученных образцов	82

4.4 Анализ кинетических параметров процесса азотирования металла при ПДП	83
4.5 Выводы по главе 4	86
5 Исследование влияния азота на служебные свойства стали	88
5.1 Влияние азота на износостойкость	88
5.2 Влияние азота на коррозионные свойства металла	89
5.2.1 Коррозионные испытания стали марки 10X8HMBABФ	89
5.2.2 Коррозионные испытания стали марки 55X20Г9Н4	99
5.3 Исследование микроструктуры экспериментальных образцов	100
5.4 Выводы по главе 5	102
Выводы	105
Список использованных источников	107
Приложение А	116

ВВЕДЕНИЕ

Развитие промышленности и постоянно растущие требования потребителей металла к качеству металлических изделий и конструкций стимулирует увеличение доли легированных сталей в общем объеме металлургического производства. Новые материалы должны превосходить существующие по механическим, коррозионным свойствам, при одновременном оптимально соотношении цены и качества готового изделия. Особое внимание необходимо уделить сплавам, применяющимся в атомной, нефтяной и газовой промышленности (трубы с особым комплексом свойств), а также для изготовления деталей с особыми свойствами, которые используются во многих измерительных приборах для разных отраслей, начиная от датчиков угла поворота буровой головки при исследовании земных недр до комплектующих оптических систем космических спутников.

В 2017 году по результатам проведенного круглого стола «Проблемы производства и сбыта нержавеющей стали в России» [1–3] было отмечено, что около 70 % рынка коррозионных марок сталей составляет импортная продукция, а цена на марки стали РФ в этом классе превышает на 15-45 % зарубежные аналоги.

Для успешной конкуренции на внутреннем и внешних рынках в непростой политической ситуации, в условиях развития тенденции импортозамещения предприятиям необходимо совершенствовать существующие и разрабатывать новые технологические приемы для получения сплавов заданного состава с необходимым комплексом эксплуатационных свойств, не уступающих зарубежным аналогам, сохраняя при этом экономическое преимущество новых материалов перед существующими. При анализе свойств коррозионностойких марок стали одного класса [4] нельзя не отметить, что многие стали российских марок со схожим набором химических элементов проигрывают своим зарубежным аналогам по механическим и коррозионным свойствам. Для решения этой проблемы производители российских марок стали часто повышают содержание в материале легирующих элементов, что существенно удорожает

готовые изделия, делая их практически неконкурентоспособными. Это позволяет заключить, что фактически, в линейке отечественных материалов с высоким уровнем комплекса эксплуатационных свойств отсутствуют современные коррозионностойкие стали, которые обладали бы одновременно и высокой прочностью, и высокой коррозионной стойкостью, будучи при этом относительно приемлемыми по стоимости.

Однако стоит отметить, что для решения этой проблемы в зарубежных аналогах аустенитно-ферритных, мартенситных и аустенитных марок стали часто применяется метод легирования азотом, что обеспечивает наличие устойчивой аустенитной структуры в широком интервале температур и одновременно наличие у сталей высоких прочностных, пластичных и коррозионных свойств. Известно, что благодаря введению азота в сталь снижается необходимость во введении никеля, марганца и других аустенитообразующих элементов. Кроме того, азот является широкораспространенным в природе и в связи с этим достаточно дешевым элементом.

Как известно, влияние азота на свойства металла может оцениваться с различных позиций. С одной стороны, азот в железе образует твердый раствор внедрения и увеличивает его прочность. С другой стороны, растворимость азота в железе снижается при уменьшении температуры.

Как считают одни из первых исследователей данного вопроса (Емельянов В.С., Самарин А.М., Поляков В.Н., Яскевич А.А., Паисов И.В. и др.) [5–19], азот оказывает благотворное влияние на свойства и структуру аустенитной и аустенито - ферритной стали (выступает в качестве стабилизатора аустенита, кроме того, повышает механические характеристики этой стали: повышает твердость, пределы текучести и прочности).

Следует отметить, что введение в жидкую сталь азота в сочетании с сильными нитридообразующими элементами позволяет существенно повысить прочность сталей ферритно-перлитного и мартенситного классов при сохранении низкой склонности к хрупкому разрушению и хорошей свариваемости или даже при снижении первого из вышеперечисленных параметров [12,20]. Это является

следствием получения мелкозернистой структуры и дисперсионного упрочнения мелкодисперсными нитридными фазами, что способствует формированию стабильной структуры и уменьшению склонности стали к разупрочнению в процессе эксплуатации.

В работах [20–24] отмечено положительное влияние азота также и для аустенитно-мартенситных сталей: получение метастабильного аустенита в азотированных сталях переходного класса позволяет увеличить ресурс ответственных изделий, работающих в сложных условиях. В сталях аустенитного класса азот повышает прочность и пластичность готовой продукции [12,24–30].

Однако в РФ широкий круг промышленных предприятий азотистые стали практически не применяет, количество «гостируемых» в РФ марок азотсодержащих сталей весьма невелико (среди сталей в РФ имеется только пять марок азотсодержащих сталей, см. [2], причем среди них нет ни одной мартенситной ВАС, также небольшая часть азотистых марок стали производится по ТУ. В отличие от РФ, за рубежом есть не менее 20 гостируемых марок азотистых сталей).

В настоящее время разработаны различные промышленные способы насыщения стали азотом. Азотистые стали, как правило, выплавляют в сталеплавильных агрегатах при нормальном атмосферном давлении [12,29,31,32].

Во второй половине XX в. были разработаны промышленные технологии производства стали со «сверхравновесным» азотом (в сравнении с содержанием азота в стандартных условиях.). Это, как правило, осуществляется методами спецэлектрометаллургии: плазменно-дуговой переплав (ПДП), электрошлаковый переплав под давлением (ЭШПД), плавки под давлением в индукционной печи [33 – 40]. Наличие повышенной концентрации азота в металле придает ему уникальные свойства, например, высокоазотистые нержавеющие стали обладают одновременно высокой прочностью и коррозионной стойкостью, поэтому высокоазотистые стали, можно считать, одним из приоритетных направлений, как специальной электрометаллургии, так и металлургии в целом.

Именно поэтому разработки технологий получения стали с регламентированным различным содержанием азота можно считать актуальной и перспективной задачей, что объясняет неугасающий интерес, удерживающийся на высоком уровне в течение нескольких последних десятилетий, к проведению исследований в области растворения и удаления азота, как в лабораторных, так и в производственных условиях. Большой вклад в изучении этих процессов внесли Рашев Ц.В., Стомахин А.Я., Свяжин Г.А., Кац Л.Н., Кац Я.Л., Дуб В.С., Костина М.В., Лактионов, А.В., Ригина Л.Г., Банных О.А., Симонян Л.М., Бурцев В.Т. и др. [24,28,33,37–70].

Одна из основных проблем при производстве сталей с регламентированным содержанием азота — обеспечение заданной его концентрации в расплаве в узких пределах за технологически приемлемое время.

Классический способ (электродуговая плавка) производства стали, легированной азотом, основанный на применении в качестве легирующих — добавок азотосодержащих ферросплавов, из-за постоянного роста стоимости которых, а так же высоких энергозатрат и невозможности получения стабильного состава конечной продукции, имеет ряд недостатков. Поэтому его аналогами могут быть высокоомобильные, высокопроизводительные спецэлектрометаллургические методы (введение газообразного азота).

Как показал опыт, ввод азота из газовой фазы позволяет снизить издержки производства, получать стали с сравнительно высоким содержанием азота и контролировать его содержание [12–14].

Кроме того, что газовое азотирование значительно экономичней ферросплавного и для достижения более высоких концентраций азота, при нем полностью исключается введение в металл каких-либо примесей, содержащихся в лигатурах и способных ухудшать качество готового изделия. Выплавку высокоазотистых марок стали, а также разливку и кристаллизацию слитка ведут в условиях контакта жидкого металла с газообразным азотом при регламентированной температуре и давлении (в зависимости от агрегата). Наряду с индукционным перемешиванием расплав может перемешиваться в результате

инъекции азота, что гарантирует однородность химического состава и температуры жидкого металла.

Безусловно, методы введения азота в агрегатах спецэлектрометаллургии: плазменно-дугового переплава (ПДП), электрошлакового переплава под давлением (ЭШПД), плавки под давлением в индукционной печи (ИПД) также имеют свои преимущества и недостатки.

Отмечено, что качество металла, полученного в процессе плавки методом ИПД, существенно ниже, чем качество металла ЭШПД. Кроме того, при производстве большого тоннажа резкое падение давления в системе может спровоцировать вскипание и выброс металла, что является одной из причин узкого применения в мировой практике.

Недостатки методов ЭШП и ЭШПД заключаются в том, что при выплавке дополнительная подача шлакообразующих (флюсов), раскислителей, легирующих и других материалов осуществляется на шлаковую ванну в кристаллизаторе компактно через дозатор и воронку, т.е. без учета температурного и вязкостного состояния шлакометаллического расплава, что не обеспечивает равномерное и быстрое растворение шлакообразующих смесей (например, извести), а СаО зачастую комкуется и долго растворяется в шлаке.

Наиболее «комплексным» (по воздействию на переплавляемый металл) методом введения азота в сталь является метод плазменно-дугового переплава (ПДП). ПДП специальных сталей и сплавов — один из важнейших способов получения металла высокого качества. Известно, что содержание азота в металле, находящемся в контакте с плазмой, может превышать его равновесное содержание в тех же температурных и концентрационных условиях при плавке классическим методом, что позволяет при заданных температуре, давлении и химическом составе исходного материала контролировать процесс азотирования материала, а также форму нахождения азота в металле (нитриды, твердый раствор внедрения). Традиционно в данном методе азотирования [12–14,34,40] используются плазмотроны с зависимой дугой, а применение плазмотрона с независимой дугой используют для азотирования поверхностного слоя

металлического изделия, поэтому представляется интересным более подробное изучение введения азота с помощью данного (второго из выше упомянутых типов плазмотронов) устройства. Несмотря на то, что при использовании плазмотрона с зависимой дугой эффективность передачи тепла материалу выше (температура дуги 6 000- 10 000К), чем с независимой (температура дуги 5 000- 6 000К), применение плазмотронов с независимой дугой позволяет нагревать любые материалы при любых условиях (даже если невозможно замкнуть электрическую цепь между нагреваемым металлом и электродом), а также данный метод существенно дешевле, чем нагрев с помощью связанной электрической дуги.

Несмотря на явные преимущества характерные процессу азотирования при использовании газообразного азота, остаются вопросы, требующие дальнейшего исследования этого способа легирования. В ряде случаев возникает проблема, связанная с равномерным насыщением ванны азотом, стабильным режимом азотирования и влияния различных технологических параметров в целом на процесс. Требуется уточнение ряда термодинамических и кинетических особенностей взаимодействия азота с металлом, например, при плазменно-дуговом переплаве, где азот взаимодействует с жидкой фазой и на стадии пленки на переплавляемом электроде, и в капле, и в лунке жидкого металла (в кристаллизаторе).

Поэтому целью данной работы являлось исследование поведения азота в процессе ПДП стали 10Х8НМВФБ, выбор обоснование технологических режимов азотирования стали для получения «сверхравновесных» содержаний азота, обеспечивающих повышения ее коррозионной стойкости и механических характеристик, что позволит эксплуатировать изделия из данной марки стали более 200 тыс. часов в коррозионных средах, а также существенно повысить прочностные характеристики изделия.

В соответствии с поставленной целью в работе решались следующие задачи:

1. Анализ физико-химических особенностей взаимодействия азота с металлом при переплаве заготовок в агрегатах спецэлектрометаллургии.

2. Исследование и уточнение режимов переплава, влияющих на поглощение азота металлом, и механизма азотирования стали. Установление оптимальных соотношений концентрации азота и нитридообразующих элементов в стали, обеспечивающих требуемый уровень свойств при пониженном содержании дефицитных легирующих элементов;

3. Исследование кинетических параметров процесса азотирования стали с целью разработки рекомендации по ведению технологического режима переплава, обеспечивающего требуемое содержание азота в готовом металле.

4. Исследование влияния азота на служебные свойства стали марок 10X8HMBФБ и 55X20Г9Н4 с целью их рекомендации для изготовления деталей ответственного назначения, работающих в заданных условиях.

Научная новизна

1. Уточнен механизм азотирования металла при плазменно-дуговом переплаве заготовки, включающий насыщение расплава в пленке на торце переплавляемого электрода плазмой, содержащей повышенное количество частиц диссоциированного азота, деазотацию металла от «сверхравновесного» для данной стали содержания азота на стадии нахождения расплава в кристаллизаторе с последующей стабилизацией химического состава

2. Экспериментально установлено, что на торце оплавленной заготовки превышение содержания азота достигает 30-50% в сравнении с наплавляемым слитком, в связи с повышенной температурой, соответствующим составом плазмы, а также кинетическими условиями обеспечивается более полное азотирование высокохромистой стали.

3. Экспериментально установлено, что при переплаве высокохромистой стали с увеличением расхода плазмообразующего азотосодержащего газа при прочих равных условиях можно повысить содержание азота как на торце переплавляемого электрода, отвечающего зоне основного поглощения азота, так и в лунке в кристаллизаторе, и в целом в направляемом слитке.

4. Показано, что содержание азота в наплавляемом слитке сложнолегированной марки стали при плазменно-дуговом переплаве (ПДП) контролируется соотношением площадей зон адсорбции и общей площади жидкого расплава. При этом для конкретной установки оно (соотношение) может быть подобрано таким образом, что скорости адсорбции и десорбции будут равны.

5. Предложена модель насыщения сложнолегированной высокохромистой марки стали при ПДП в пленке на переплавляемой заготовке. Показано, что азотирование может быть описано уравнением первого порядка при этом основными параметрами, влияющим на эффективность переплава, являются скорость подачи заготовки и температура плазмы, определяемая мощностью плазмотрона.

Практическая значимость:

1. Определены пределы и условия достижения высоких концентраций азота в высокохромистом металле с получением плотного слитка.

2. Рекомендованы режимы азотирования высокохромистого расплава на установке плазменно-дугового переплава.

3. Экспериментально показано положительное влияние «сверхравновесных» содержаний азота на коррозионные свойства различных марок стали.

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты планируются использовать при разработке технических решений и совершенствования промышленной технологии выплавки методом ПДП азотосодержащих высокохромистых марок стали, что подтверждено соответствующим актом.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на 69-е Дни науки студентов НИТУ «МИСиС» –Москва, 2014 г.

V Научно-технической конференции "Перспективы развития металлургических технологий" – Москва, 2014 г.

VI Конференции молодых специалистов «Перспективы развития металлургических технологий», – Москва, 2015 г.

XIX Международной конференции “Физика прочности и пластичности материалов”, – Самара, 2015 г.

XVI Международной научной конференции «Современные проблемы электрометаллургии», – Челябинск, 2015 г.

XIV Международном конгрессе сталеплавателей–Электросталь, 2016

XVII Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали». – Старый Оскол, 2017 г.

Международной конференции "Физико-химические основы металлургических процессов", посвященной 115-летию со дня рождения академика А.М. Самарина. – Москва, 2017 г.

Публикации. Основное содержание работы опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК – 4 статьи, Scopus – 1, Web of science – 1.

1. Шабалов И.П., Филиппов Г.А., Семин А.Е., Щукина Л.Е. Влияние способа азотирования жидкого расплава на содержание азота в стали// Металлург. 2015. №1. С 64-68.

2. Щукина Л.Е., Семин А.Е., Тюфтяев А.С., Филиппов Г.А. Влияние режимов плазменно-дугового переплава на содержание азота в стали 10Х8НМВФБ. // Проблемы черной металлургии и металловедения. 2015. №1. С. 46-49

3. Шабалов И.П., Шлямнев А.П., Щукина Л.Е., Структура, механические свойства и коррозионная стойкость нержавеющей сталей с азотом// Проблемы черной металлургии и металловедения. 2016 №1. С. 1-7.

4. Баева Л.А., Ильичев М.В., Тюфтяев А.С., Филиппов Г.А., Щукина Л.Е. Влияние введения азота при плазменно-дуговом переплаве на структуру, механические свойства и коррозионную стойкость нержавеющей стали// Сталь, 2017. № 12.

5. Effect of liquid melt nitriding method on steel's nitrogen content .Shabalov I.P., Filippov G.A., Shchukina L.E., Semin A.E. Metallurgist. 2015. T. 59. № 1-2. С. A007.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Коррозионностойкие стали

1.1.1 Феррито-перлитные марки стали

Известно, что по мере увеличения содержания легирующих элементов устойчивость аустенита в интервале температур перлитного превращения возрастает, а температурная область мартенситного превращения понижается. Это схематично отражено на диаграмме распада аустенита (Рисунок 1.1) [29,32].

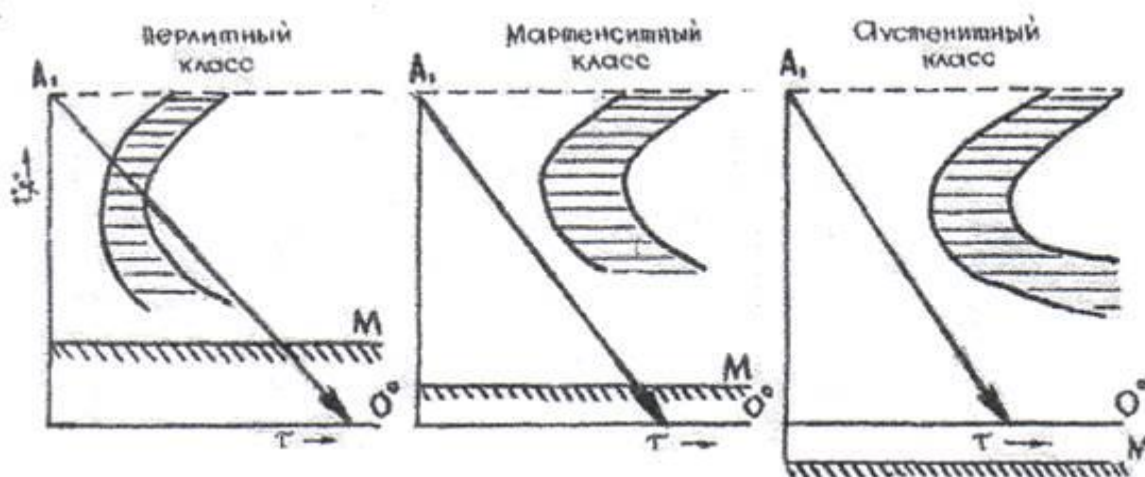


Рисунок 1.1- Диаграмма изотермического распада аустенита для сталей трёх классов [29]

В зависимости от содержания легирующих элементов при заданной скорости охлаждения (на воздухе) можно получить разную структуру.

Исследования взаимодействия азота с разными классами стали начаты И.П. Чижевским и И.И. Жуковым [55], но вопрос о возможности использования азота в качестве легирующего компонента стал актуальным лишь после 30-х годов.

Вопросы о влиянии азота на свойства феррито-перлитных сталей достаточно полно раскрыты в литературных источниках [29,28,32,33], после анализа которых можно выделить основные цели его введения:

- упрочнение ферритной матрицы за счет растворения максимального числа атомов внедрения и замещения при сохранении низкой склонности к хрупкому разрушению и хорошей свариваемости;

- получение мелкозернистой структуры путем легирования твердого раствора элементами, уменьшающими склонность роста аустенитного зерна при высоких температурах;

- снижение диффузионной подвижности азота и углерода для обеспечения минимальной склонности стали к разупрочнению в процессе эксплуатации.

Можно выделить основные факторы, влияющие на коэффициент диффузии азота в феррите [32]:

- количество и вид атомов замещения в решетке железа, радиус и заряд ионов, разница между диаметрами атомов растворителя и легирующего элемента замещения, которые приводят к статистическим искажением кристаллической решетки железа;

- силы локальных связей $Fe - M$, $M - N(C)$, $Fe - N(C)$, исходя из величины свободной энергии образования отдельных интерметаллидных соединений, карбидов и нитридов наибольшие искажения вызывают W, Mo, Ti, Nb, Si, т.к. они имеют в 1,5 – 5 раз более высокое сродство к азоту по сравнению с углеродом.

На основании проведенных исследований по анализу поведения азота в сталях феррито-перлитного класса по методу внутреннего трения [27,33] можно заключить следующее:

- присутствие нитридообразующих легирующих элементов снижает подвижность азота, что снижает вероятность образования твердого раствора внедрения (при введении азота), т.е. приводит к его разупрочнению;

- отмечено, что ванадий, несмотря на то, что является сильным нитридообразующим элементом, при низких концентрациях влияет благоприятно на подвижность азота (концентрация ванадия на уровне 0,1% обеспечивает достаточную растворимость азота в феррите, близкую к его растворимости в

системе Fe – N[71]. При более высоких концентрациях ванадия ($\approx 1\%$) азот присутствует в растворе в качестве стабильных нитридов;

— легирующие элементы замещения уменьшают максимальную растворимость азота в феррите, однако феррит может растворять больше азота, чем углерода. Отмечено, что азот, как элемент внедрения, не только повышает прочность, но и уменьшает пластичность феррита. Влияние азота на свойства ферритных сталей осуществляется в основном в результате формирования избыточных фаз нитридов и карбонитридов.

1.1.2 Аустенитно-мартенситные и аустенитные марки стали

Влияние азота на свойства стали аустенитного и аустенито-мартенситного класса также были оценены в рядах работ [15,71 –73]. Известно, что основной целью введения азота в качестве легирующего компонента для данных классов стали является отказ (минимизация) от легирования никелем, как аустенитообразующим элементом, для снижения себестоимости готовых изделий и получения экономно легированных сталей с высокими свойствами.

Проф. Ж. Фокт считал [12], что азотистый аустенит может быть описан как разбавленный раствор на основе химического соединения, что дает основание считать термическую стабильность азотистого аустенита более высокой по сравнению с углеродистым (сложности его превращения в мартенсит в результате теплового (термическая стабилизация), механического (механическая стабилизация) или любого другого воздействия).

Большая стабилизация азотистого аустенита, трудность выделений в нем фаз — одни из важных задач азота, как аустенитообразующего элемента.

Специфические возможности азота оказывать благоприятное воздействие на аустенитную структуру обусловлены существенными различиями электронной структуры азотистого и углеродистого аустенита, выявленные методами внутреннего трения, эффектом Мьос-Бауера, дилатометрией и другими физическими приемами.

Из анализа литературных данных [29,32,71] можно сделать вывод, что характер связи в карбидных и нитридных фазах определяется как ионно-ковалентный, подразумевая, что электроотрицательность углерода и азота значительно выше электроотрицательности переходных элементов.

Перечисленные различия связаны с различной структурой углеродистого и азотистого аустенита. Отличается и их электронное строение. Атомы углерода и азота являются донорами электронов. В азотистом аустените перенос электронов от атома азота к железу идет интенсивнее, чем обмен электронами между атомами углерода и железа в углеродистом аустените, что свидетельствует об усилении межатомной связи [29,71, 74]. Пространственное распределение заряда в решетке азотистого аустенита более симметрично, т.е. при меньшем размере ионов азота это способствует большей растворимости азота в аустените по сравнению с углеродом.

Согласно исследованию работ электронного парамагнитного резонанса легирование азотом приводит к локализации электронов, то есть к усилению ковалентной связи в аустените [71].

Азот, в отличие от углерода, уменьшает энергию дефекта упаковки, т.е. расщепляет дислокации [12,23,29,32,71]. Расщепление дислокаций приводит к сильному взаимодействию их с атомами азота и к уменьшению подвижности дислокаций, следствием чего являются высокие значения коэффициента деформационного упрочнения, сопротивления износу и релаксационной стойкости [29,71].

Согласно исследованиям широкого спектра аустенито-мартенситных и аустенитных сталей с концентрацией азота от 0,2 до 1,7%, хрома от 2 до 20%, марганца от 2 до 21 %, никеля от 2 до 28% и их углеродистых аналогов [12,15,24,25, 29] можно выделить особенности поведения азота:

- холодная пластическая деформация азотистых сталей ведет к повышению энергии активации диффузии азота и к линейному росту высот максимума степени деформации [27,33];

- введение азота позволяет уменьшить активность углерода, т.е. одновременно повысить механические и коррозионные свойства готового материала [7];

- стали, легированные азотом, характеризуются очень узким деформационным интервалом аустенитно-мартенситного превращения (10 —30%) по сравнению с углеродистым (0 —55%) [27,33].

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что легирование азотом ведет к созданию аустенита с высокой концентрацией дефектов упаковки, низкой стоимостью их энергии, сильно деформированной решеткой и возможности создания структуры с высокой плотностью дислокации после деформации, что позволяет создать ряд азотистых сталей аустенитного класса с высокими механическими характеристиками.

1.2 Азот - легирующий элемент

Исследования влияния азота на свойства готового материала проводились еще с 30-х годов [17–19]. Их результаты показали, что азот благотворно влияет на структуру и свойства сталей разных классов: аустенитной и аустенито – ферритной, аустенитно-мартенситной, ферритной стали, — стабилизирует аустенит, повышает механические характеристики стали: повышает твердость, пределы текучести и прочности, при сохранении (повышении) пластичных свойств, что послужило толчком для изучения методик введения азота с целью разработки универсальных технологических приемов получения азотированных материалов.

Вероятно, именно такое уникальное влияние добавки азота в качестве легирующего компонента на характеристики различных классов сталей до сих пор подогревает интерес к данной теме. Вопросами растворимости азота занимаются как за рубежом [17–19,22,72–74], так и в РФ [12,15,41–71].

Условно стали, легированные азотом, можно разделить на две основные категории:

- стали с содержанием азота ниже (на уровне) равновесного;

— стали с содержанием азота выше равновесного («сверхравновесные»).

Первые получают в условиях выплавки и кристаллизации при атмосферном давлении азота. Вторые — при контролируемом изменении основных параметров эксперимента (повышенном давлении азота и высоких температурах процесса азотирования), позволяющих сохранить большее его содержание в металле, чем при открытой выплавке.

Легирование азотом коррозионностойких марок стали, как показано в работах [58–63,66–68] снижает в них содержание никеля и марганца в полтора – два раза, а в некоторых случаях вообще исключить эти элементы, что позволяет использовать данные марки в качестве медицинских (никель — один из сильных аллергенов), а также повысить их эксплуатационные свойства при снижении себестоимости готового изделия.

Кроме того, известно, что коррозионностойкие марки стали, легированные азотом, превосходят по прочности, вязкости и коррозионной стойкости традиционные стали данного класса [20].

Описание влияния азота на свойства стали приводятся во многих публикациях [20,23,27,29,30,45,60,61,68], в результате анализа которых можно выделить следующие особенности его влияния на свойства сталей различных классов:

- образует твердые растворы внедрения в аустените и феррите, что приводит к упрочнению материала;
- снижает энергию дефектов упаковки, что позволяет повышать пластические свойства стали наряду с увеличением прочностных характеристик;
- расширяет и стабилизирует область существования аустенита и сужает область существования дельта-феррита, охрупчивающего сталь. Кроме того, это свойство позволяет уменьшить (или полностью отказаться от использования) количество дорогостоящих легирующих элементов, стабилизирующих аустенит;

— позволяет повысить количество легирующих элементов, стабилизирующих феррит, положительно влияющих как на механические свойства, так и на коррозионную стойкость сталей;

— в твердом растворе увеличивается стойкость стали против общей, питтинговой, щелевой и межкристаллитной коррозии. Это обусловлено, в частности, тем, что при образовании нитридов (например, Cr_2N) связывается меньшее количество хрома, чем в случае образования карбидов (например, Cr_{23}C_6), т.е. снижение обеднения хромом основного материала;

— легирование сталей азотом увеличивает концентрацию электронов проводимости, т.е. усиливает металлический характер межатомного взаимодействия и, тем самым, это объясняет повышение в них ударной вязкости и вязкости разрушения;

— провоцируемый азотом ближний атомный порядок в твердых растворах на основе железа является причиной их повышенной термодинамической стабильности;

— позволяет замедлить или предотвратить образование вторичных пограничных фаз (карбидов и σ -фазы), стабилизировать превращения феррит→аустенит и аустенит→мартенсит, что обеспечивает им высокую стойкость к межкристаллитной коррозии.

Введение азота в сталь позволяет решать не только вопросы повышения их прочности, коррозионной стойкости и экономии легирующих элементов, но и способствует решению проблем, связанных с «экологией» процесса выплавки материалов. К примеру, при полном (частичном) отказе от легирования сталей марганцем (замене его азотом) можно избежать ущерба экосистеме и здоровью людей, связанных с выбросами в атмосферу токсичных окислов марганца при выплавке. Кроме того, азот, входящий в состав воздуха, является дешевым, и процесс его получения из атмосферы не требует разрушения поверхности и недр земли, неизбежных при добыче руд.

Однако, несмотря на все положительные свойства азота, как легирующего элемента, его введение имеет ряд недостатков и сложностей, что мешает

развитию направления азотированных материалов с созданием устойчивого промышленного сектора. Иногда в стали, легированной азотом, ввиду его малой растворимости (при нормальных условиях) и довольно высокой подвижности, наблюдаются газовые раковины при затвердевании металла. Для исключения образования дефектов от введения азота необходим анализ поведения азота в разных металлургических процессах, разработка режимов азотирования и уточнение существующих с целью использования данного элемента для создания высококачественных материалов. Удержание азота в твердом растворе можно достичь за счет легирования элементами, обладающими большей энергией связи с ним, чем с железом.

Таким образом, присутствие азота в твердом растворе позволяет повысить прочностные характеристики металла. Кроме того, наличие твердой дисперсной нитридной фазы способствует измельчению зерна и дисперсному упрочнению металла, что приводит к повышению механических свойств стали. Однако в процессе легирования стали азотом необходимо оценить поведения азота на различных стадиях сталеплавильного процесса, располагать надёжными данными по растворимости, скорости растворения и условиям взаимодействия азота с другими компонентами расплава для снижения риска образования дефектов при введении азота в металл. В связи с этим, важным является прогнозировать растворимость азота в металлических расплавах в зависимости от их состава, температуры, парциального давления азота в газовой фазе и его формы, а также необходимо знать кинетические характеристики процесса, что входило в задачи настоящей работы.

1.3 Взаимодействие азота с высоколегированным расплавом

1.3.1 Влияние различных элементов на растворимость азота в железе

На поведение азота в сталях и сплавах существенно влияет химический состав материала, выбранного в качестве исходного металла. К примеру, присутствие нитридообразующих (Mn, Cr, V, Nb и др.) элементов значительно упрочняет силы связи с азотом и может привести к образованию нитридов и карбонитридов в расплаве в виде самостоятельной фазы.

В качестве легирующих элементов для коррозионностойких сталей чаще всего применяются хром, никель и марганец. Их растворимость в твердых растворах на основе железа может достигать десятки процентов. Поэтому влияние этих элементов на растворимость азота оказывает наиболее значительное влияние. М. Окамото и Т. Наито показали [75], что растворимость азота как в расплаве, так и в твердой фазе у сплавов Fe – Cr – N в изученном интервале концентраций хрома (12 – 60%) значительно выше, чем у сплава Fe – N. Известно, что в чистом жидком железе при 1600°C и давлении 1 атм. растворимость азота составляет лишь $0,0438 \pm 0,0007$ мас.%. При этом повышение температуры расплава вызывает снижение растворимости азота, как было показано Дж. Гумбертом, Дж. Эллиотом и Р. Пелке [76]. Однако в работе В.Дембовского отмечено, что повышение температуры провоцирует повышение растворимости в жидком железе при переходе азота в расплав в атомарной форме (т.е. после процесса диссоциации) [34].

Влияние легирующего элемента на растворимость азота в бинарных сплавах Fe – R в первую очередь зависит от соотношения сил химической связи между атомами Fe – R, Fe – N и R – N. Если силы химического взаимодействия между атомами R и N незначительны по сравнению с силами химической связи Fe – R или Fe – N, атомы азота располагаются у атомов железа и растворимость уменьшается с повышением содержания легирующего элемента в сплаве. И наоборот, в системах, содержащих элементы, образующие более прочные связи

$R-N$ по сравнению с силами химической связи $Fe-R$ и $Fe-N$, растворимость азота увеличивается с повышением концентрации легирующего элемента.

По характеру влияния на растворимость азота можно выделить следующие группы элементов:

- титан, цирконий, ванадий, ниобий и другие элементы, образующие с азотом прочные нитриды. Отмечено, что с увеличением концентрации этих элементов растворимость азота в жидком железе возрастает.

- хром, марганец и молибден, характеризующиеся большим химическим сродством к азоту, чем железо. При парциальном давлении молекулярного азота равным 1 атм. эти элементы в жидком железе при концентрациях, встречающихся в сталях, нитридов не образуют, однако заметно увеличивают растворимость азота в жидком расплаве.

- углерод, фосфор, никель, медь снижают растворимость азота в сплавах с железом.

- кремний и алюминий, являющиеся нитридообразующими элементами. Первый снижает растворимость азота, а второй не изменяет растворимости азота в железе.

–кислород и сера (поверхностно активные элементы – ПАВ) оказывают незначительное влияние на растворимость азота в железе. Являясь сильно поверхностно-активными элементами, они оказывают существенное влияние на кинетику поглощения азота, также как селен, теллур и другие. Снижение скорости абсорбции и десорбции азота при увеличении концентрации ПАВ в жидком железе наблюдается практически во всех исследованиях. Принято считать, что влияние ПАВ на скорость гетерогенных реакций может быть связано с торможением адсорбции молекул газа на межфазной поверхности вследствие блокирования границы раздела фаз либо путем образования на ней пленки типа оксидов, либо формирования поверхностного отрицательно заряженного монослоя анионов ПАВ.

На основе анализа процесса влияния легирующих элементов на растворимость азота в сплавах на основе железа можно сделать следующий

вывод: ниобий, ванадий, тантал, марганец, хром, молибден повышают растворимость азота в сплавах на основе железа, а кобальт, никель, кремний и углерод снижают его растворимость. Наблюдается обратная зависимость коэффициента активности азота от содержания вышеперечисленных элементов при температуре 1873К и парциальном давлении молекулярного азота равном 1 атм. На рисунке 1.2 представлено изменение параметра взаимодействия e_N^R в жидком железе при температуре 1873К и парциальном давлении молекулярного азота равном 1 атм. в зависимости от порядкового номера легирующего элемента R.

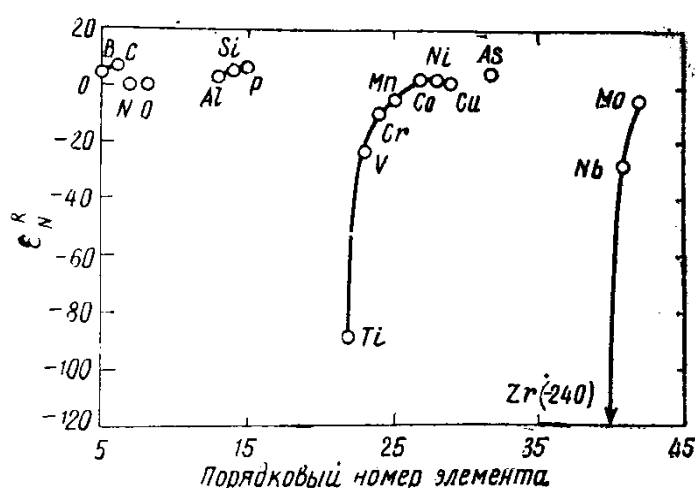


Рисунок 1.2 - Изменение параметра взаимодействия e_N^R зависимости от порядкового номера легирующего элемента [12,77]

1.3.2 Азотирование расплава ферросплавами

Как упоминалось ранее, азот, как легирующий элемент расширяет спектр своего применения благодаря упрочняющему воздействию, изменению коррозионной стойкости и пластичности стали, а также как аустенитообразующий элемент.

Классический способ (электродуговая плавка) производства сталей легированных азотом, основанный на применении в качестве легирующих добавок азотосодержащих ферросплавов, из-за постоянного роста стоимости

которых, а так же высоких энергозатрат и невозможности получения стабильного состава конечной продукции, в мировой металлургии за счет их расхода на азотирование практически себя изжил [12,28,32]. Однако отечественные производители продолжают в основном использовать азотированные ферросплавы при производстве азотсодержащего металла

1.3.3 Азотирование расплава газообразным азотом

Плазменная плавка специальных сталей и сплавов — один из важнейших способов получения металла высокого качества. В плазменных печах источником энергии является низкотемпературная плазма ($T=10^5$ К).

Плазма – это ионизированный газ, в котором концентрации положительных и отрицательных зарядов равны [78]. Название «плазма» было предложено еще в 1923 г. американскими физиками И.Ленгмюром и Л.Тонксом [78,79]. Плазмой называют ионизованную газовую систему, общий заряд которой равен нулю. К плазме применимы законы для идеального газа. Основное отличие плазмы от неионизованного газа заключается в том, что на движение частиц в плазме влияет магнитное поле.

Низкотемпературная плазма образуется при введении в дуговой электрический разряд газообразного вещества. В металлургии в качестве плазмообразующего газа чаще всего применяют аргон и азот.

Главным отличием плазменной плавки от дуговых сталеплавильных печей в плазменной печи вместо графитированных электродов устанавливают один или три плазматрона, что зависит от размеров печи. В печах постоянного тока анодом является ванна жидкого металла, ток к которой подводится через подовой электрод.

Печи трехфазные имеют три плазматрона, а подового электрода нет. Плазменная печь полностью герметизирована.

Металлургические возможности плазменных печей с нейтральной атмосферой очень широки: металл можно как раскислять, так и

десульфуривать, рафинировать от газов и неметаллических включений, легировать азотом.

В нормальных условиях газы состоят из нейтральных молекул и являются изоляторами. Но под воздействием температуры, электрического и высокочастотного разряда, детонации, фотоионизации или излучения газ может быть частично или полностью ионизованным.

Ионизация происходит в результате потери одного или нескольких электронов из оболочки атома вещества.

Различают высокотемпературную и низкотемпературную плазму, как было сказано ранее. Степень ионизации частиц в высокотемпературной плазме близка к единице, их температура составляет сотни тысяч градусов. В плазмотронах получают низкотемпературную плазму со степенью ионизации $\sim 1\%$ [79]. Электропроводность ее значительно меньше высокотемпературной, а температура находится в пределах $4000-30000^\circ\text{C}$. Низкотемпературную плазму с такими свойствами можно получить путем ионизации газа электрическим разрядом. Высокая температура приведет к ионизации плазмообразующего газа, т.е. к появлению в межэлектродном пространстве разноименно заряженных частиц, ионов и электронов, а также паров электродных материалов (см. Рисунок 1.3) [80].

Под действием электрического поля возникает направленное движение частиц. Механизм ионизации в электрическом разряде сводится к образованию электронной лавины. При этом количество свободных электронов увеличивается в геометрической прогрессии, так как электрическое поле сообщает электрону во время свободного пробега больше энергии, чем необходимо для выбивания одного электрона.

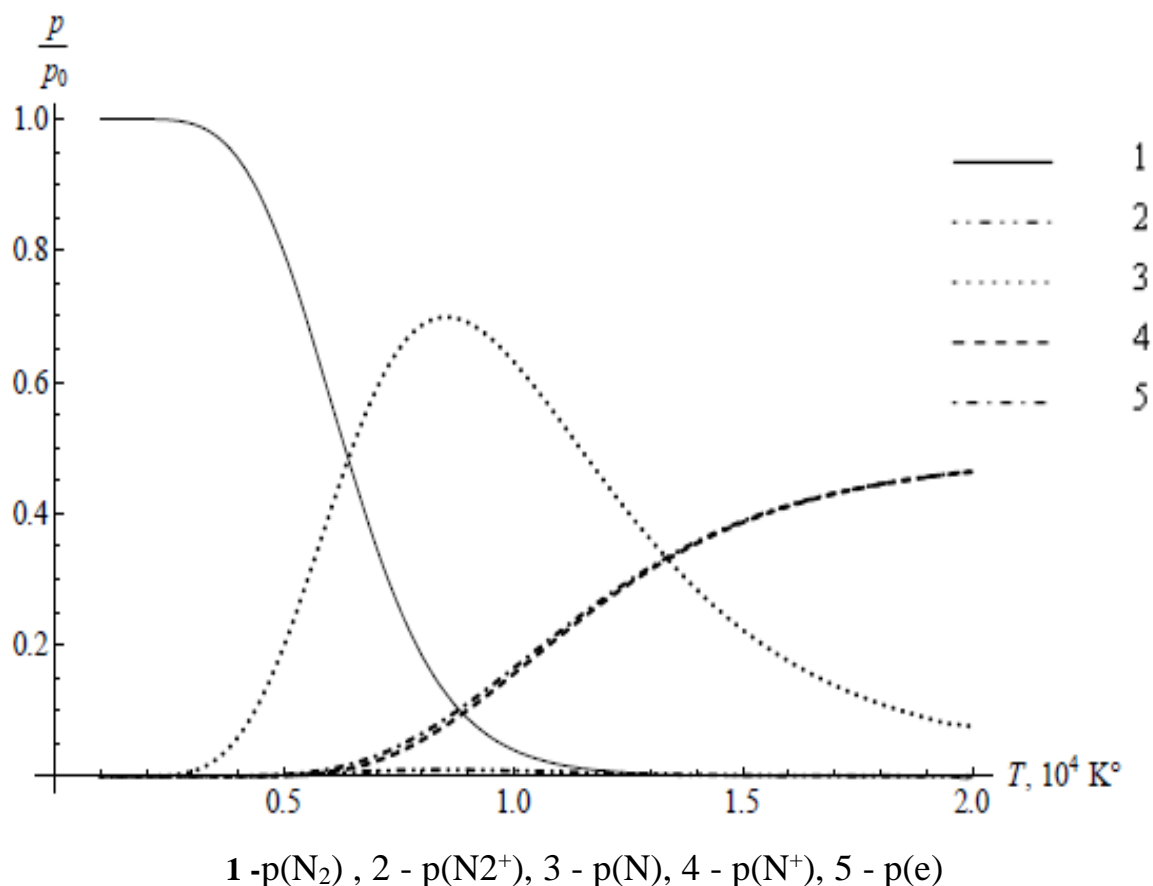


Рисунок 1.3 - Зависимость молярной доли компонентов азотной плазмы от температуры [80]

Столкновение электронов и положительных ионов, движущихся с огромной скоростью, с нейтральными атомами и нейтральных атомов между собой приводит к повышению степени ионизации. Таким образом, электрическое поле ионизирует газ, и в образующейся при этом плазме возбуждается электрический ток. Это явление и называется газовым разрядом.

Газовый разряд — это электрическая дуга (при относительно большом токе и низком катодном падении потенциала). В этом случае температура, достаточная для создания высокой термоэлектронной эмиссии с катода (10^3 – 10^4 А/см²), достигается в результате элементарных процессов в самой дуге. Высокая степень ионизации плазмы вещества и предопределяет ее новые свойства. Энергия частиц, полученная при ионизации, выделяется в результате рекомбинации одноатомных газов и рекомбинации двухатомных в атомы и молекулы.

В электрической дуге различаются три принципиально различные области: прикатодное и прианодное падение потенциала и столб дуги (Рисунок 1.4) [40,78–80].

Приэлектродные области отличаются более высоким сопротивлением и малой протяженностью. В катодной области образуется подавляющая доля переносчиков тока – электронов (~99%) и значительная доля ионов, переносящих заряд вблизи поверхности катода.

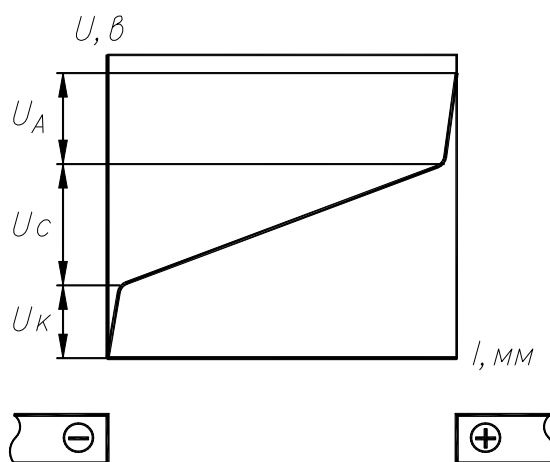


Рисунок 1.4 - Схематическое изображение электрического дугового разряда:

U - Напряжение дуги; U_k – катодное падение потенциала,

U_a - анодное падение потенциала; U_c - напряжение столба;

l - длина дуги [81]

Термоэлектронная эмиссия в плотном столбе электрической дуги происходит в результате разогрева катода ударяющимися об него газовыми ионами. Процессы ионизации в анодной области дуги развиты слабо: здесь образуется ~ 1% электронов, которые движутся к аноду, и ионов, перемещающихся по направлению к столбу дуги. Остальные 99% электронов попадают к аноду из столба дуги. Мощность, выделяемая на аноде, складывается

из энергии этих электронов, а также из энергии, поступающей из столба дуги в результате излучения и теплопроводности.

При горении дуги выделяемая на аноде мощность расходуется на нагрев и испарение материала с поверхности анода, на прогрев анода в результате теплопроводности и частично на тепловое излучение (в инертном газе).

Наиболее интенсивная передача энергии в дуге, как правило, происходит в анодном пятне разряда. Столб дуги имеет небольшое электрическое сопротивление и состоит из газа с различной степенью ионизации, в зависимости от температуры дуги.

В столбе дуги возникают наиболее высокие температуры. Процесс термической ионизации молекул в столбе уравнивается рекомбинацией и радиальной диффузией ионов.

Нагрев газа в плазмотроне происходит в результате его взаимодействия с дугой, поэтому эффективность нагрева существенно зависит от того, каким образом организовано это взаимодействие.

Плотность тока и температура плазменной струи возрастают при сжатии дуги соплом. При правильном выборе формы сопла плазма оказывается отделенной устойчивой оболочкой неионизированного газа, защищающей стенки сопла. С уменьшением диаметра сопла возрастает градиент напряжения в дуге и одновременно увеличивается мощность и температура дуги. Столб сжатой дуги не может расшириться с возрастанием тока, так как находится внутри охлаждаемого водой и потоком газа сопла. Столб дугового разряда сжимается в сопле с помощью теплового пинч-эффекта, заключающегося в том, что дуга не может расшириться в окружающем ее потоке охлаждающего газа, а также под влиянием магнитного пинч-эффекта, являющегося следствием взаимного притяжения параллельных токов в магнитном поле. Сжимаясь, столб дуги отделяется от стенок сопла, что приводит к уменьшению потерь на теплопроводность.

По характеру протекающих в канале сопла процессов его можно разбить на два участка, разделяемых между собой анодным пятном дуги. На начальном

участке, занимающем область от катода до активного анодного пятна дуги, располагается столб дуги, на котором происходит накопление энергии с увеличением количества теплоносителя – диссоциированного и ионизированного газа. Вследствие высокой скорости газа и большого собственного электромагнитного поля столб дуги на этом участке отшнурован и занимает относительно небольшую часть сечения канала. За активным пятном в канале сопла теплосодержание плазменной струи уменьшается. На этом участке интенсифицируются процессы нейтрализации ионизированных частиц и рекомбинации атомов в молекулы, протекающие с выделением энергии. Очевидно, длина участка, на котором происходят эти процессы с тепловыделением, зависит, с одной стороны, от скорости плазмы, с другой – от скорости процесса [40,78–81].

Рекомбинация электронов и ионов с образованием нейтральных атомов, а также рекомбинация атомов с образованием молекул должна протекать быстро, так как энергия активации не затрачивается на разрыв каких-либо связей. Однако практически необходимо отвести энергию, выделяющуюся в результате столкновения рекомбинирующих частиц. В противном случае частица будет находиться в возбужденном, неустойчивом состоянии и может снова распасться. Интенсивность теплоотвода стенкой невелика, так как она отделена от плазмы газом, имеющим относительно низкую теплопроводность. В связи с этим можно сказать, что длина участка, на котором газ имеет высокое теплосодержание, должна быть значительной и практически равной длине светящейся части плазменной струи [81,82]. На участке после активного пятна происходит выравнивание температуры газа по сечению движущейся струи, так как здесь не действуют силы электромагнитного сжатия. В результате этого плазменная струя в меньшей степени отшнурована и ею занята большая часть сечения сопла.

Как показано во многих исследованиях [34,35,69,70], содержание азота в металле, находящемся в контакте с плазмой, может превышать его равновесное содержание в тех же температурных и концентрационных условиях при бездуговой плавке.

С другой стороны, если у железа и стали содержание азота в несколько раз превышает его «стандартную» растворимость, то и в молибдене превышение растворимости азота составляет значительно меньшую величину.

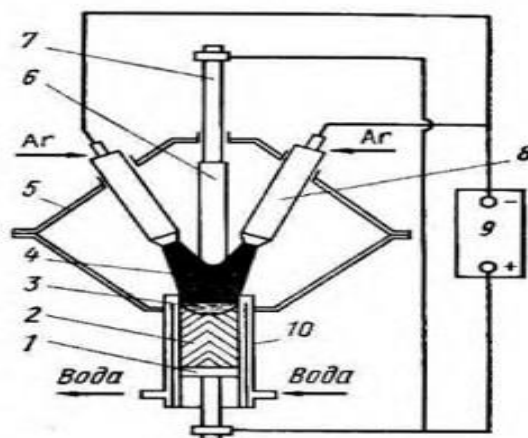
Существует два предположения, объясняющих причину «сверхравновесного» содержания азота в металле при взаимодействия с азотсодержащей плазмой. С металлом взаимодействуют атомы азота, образовавшиеся в результате термической диссоциации молекул азота в плазме, либо молекулы, энергия молизации которых за время прохождения пограничного слоя не успевает полностью релаксировать[34,35]. При нагреве металла плазмой у поверхности металла существует пограничный слой, в пределах которого имеется определенный градиент температуры и концентрации газов. Здесь осуществляется диффузия частиц газов, которые одновременно претерпевают различные превращения, включая рекомбинацию атомов с образованием молекул. Состав газа на границе с жидким металлом определяется соотношением двух процессов - диффузией реагирующих частиц через пограничный слой и их рекомбинацией.

Соотношение этих процессов оценивают с помощью критерия Дамкеллера, который представляет отношение двух характеристических времен: времени диффузии (времени нахождения частицы в потоке) и времени протекания химической рекомбинации

Технологическая схема ПДП

Схема плазменно-дуговой печи с водоохлаждаемым кристаллизатором приведена на рисунке 3.

Переплавляемая заготовка с помощью механизма подачи через специальное уплотнение подается в герметичную камеру. Оплавление заготовки осуществляется двумя плазматронами. Формирование слитка происходит в кристаллизаторе (см. Рисунок 1.5).



1-поддон;2-слиток;3-жидкий металл;4-плазменная дуга;5 –корпус печи;6-переплавляемый электрод;7-электродержатель;8- плазматрон;9- источник питания;10- кристаллизатор

Рисунок 1.5 – схема плазменно-дуговой печи с водоохлаждаемым тиглем:

По мере наплавления слиток вытягивается из кристаллизатора. Источник тока подключается к плазматрону (катод) и к слитку (анод).

Важная особенность заключается в качестве слитка, так как выплавленные в плазменно-дуговой печи образцы имеют высококачественную поверхность и их не обтачивают перед последующим переделом.

Как правило, рафинирующий переплав в атмосфере аргона применяют для производства шарикоподшипниковых сталей особой чистоты, нержавеющей сталей, жаропрочных сплавов на основе никеля и железа, конструкционных сталей, а также драгоценных металлов и сплавов.

Плазмотроны для плавки металлов используют для плавки и переплава в чёрной и цветной металлургии с использованием в качестве плазмообразующих газов аргона, азота, водорода и их смесей. Такие плазмотроны работают в печах при давлениях от атмосферного и ниже.

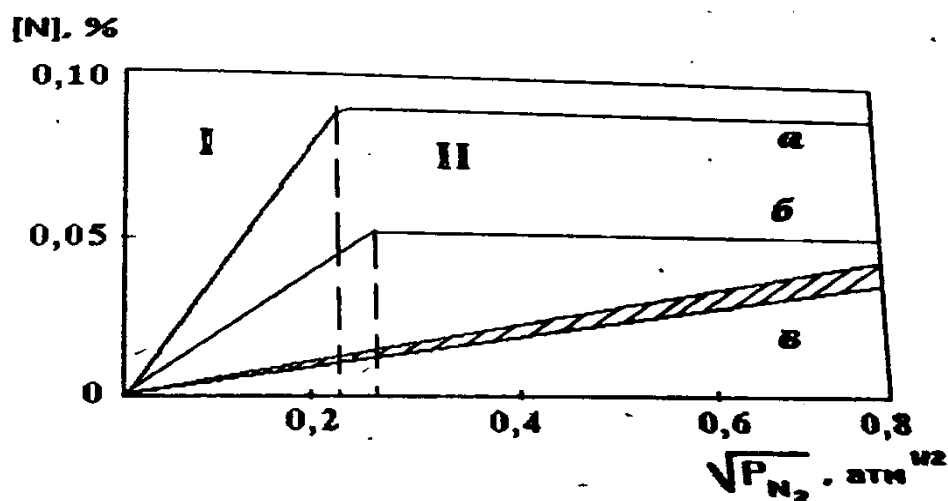
Мощность существующих плавильных плазмотронов в пределах от десятков киловатт до нескольких мегаватт, ток разряда (100...10000) А при относительно невысоком напряжении до 200 В [78].

В расширяющемся канале при относительно больших скоростях холодного газа на входе, вблизи места встречи пограничного слоя с тепловым слоем, дуговой столб может занимать значительную часть поперечного сечения при высокой среднemasсовой температуре.

Физико-химические процессы, протекающие при плазменной плавке металлов

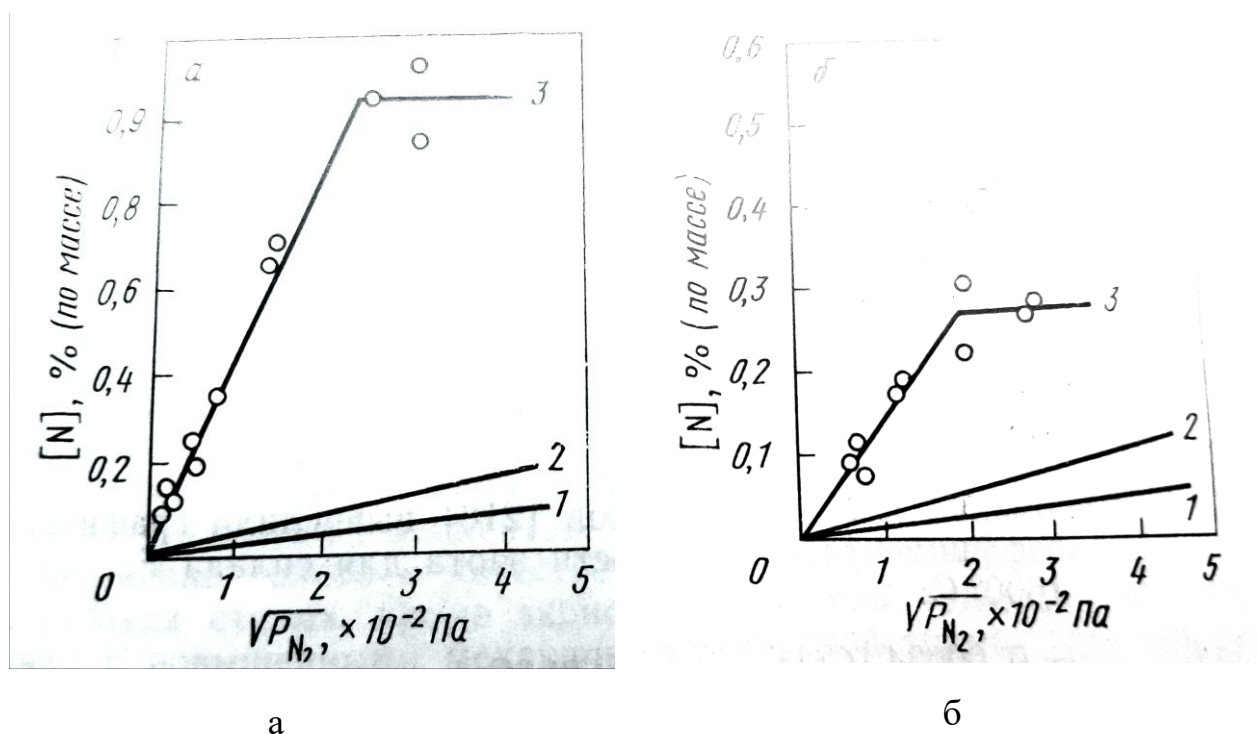
Известно, что в результате активации газа в зоне дуги происходит существенное ускорение всех процессов при плазменной плавке. Особенности взаимодействия газ – металл при плазменном нагреве рассмотрены на примере поглощения азота металлом при ПДП [9,34,35,51].

Как уже упоминалось ранее, при плазменной плавке в отличие от бездугового нагрева взаимодействие азота с металлическим расплавом приводит к образованию растворов с аномально высокой массовой долей азота, существенно превышающей его стандартную растворимость в металле (см. Рисунок 1.6, 1.7)



а - плазматрон прямого действия, б – дуговой нагрев, в - бездуговой (индукционный) нагрев, I-состояние квазиравновесия; II-азотный кип

Рисунок 1.6 – Зависимость $[N]$ от $\sqrt{P_{N_2}}$ в железе при плазменном переплаве [85]



1 –индукционный нагрев ($T= 2200\text{ }^{\circ}\text{C}$), 2– индукционный нагрев ($T= 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$), 3 –
плазменный нагрев

Рисунок 1.7 – Растворимость азота в жидкой стали x25H16ГAP (а) и
100X16H25МФ(б) [34]

На кривых $[N]$ от $\sqrt{P_{N_2}}$ для плазменной плавки имеются два участка. Очевидно, что на участке I система близка к равновесию (Рисунок 1.6). При достижении определенного P_{N_2} и с дальнейшим его ростом $[N]$ не изменяется. При этом наблюдают кипение металла, которое связано с выделением пузырьков азота (участок II). Такое поведение азота связано с наличием в газовой фазе его активных форм.

Активные форма азота (атомы, ионы, возбужденные молекулы) при переходе от высоких температур плазмы ($\approx 10^4\text{K}$) к относительно низким температурам поверхности металла ($\approx 2400\text{K}$) релаксирует свою избыточную энергию [34,35,85,86]. Однако энергия частиц не успевает понизиться до равновесных значений, отвечающих температуре поверхности металла, поэтому эти частицы обладают повышенным химическим потенциалом азота на границе с металлом, что приводит к повышенному насыщению металла азотом. Для оценки

завершенности протекания процессов релаксации используют критерий Дамклера:

$$D_a = r_d / r_p \quad (1.1)$$

Возможны два предельных случая химического состава пограничного слоя. Если $D_a \ll 1$, то $r_p \gg r_d$, тогда влияние химической реакции в пограничном слое незначительна. Пограничный слой как бы «заморожен» – процесс рекомбинации частиц азота не завершен. В этом случае металл взаимодействует с газом в атомарном состоянии, причем газ, охладившись до температуры металла, сохраняет избыточное количество диссоциированных и ионизированных частиц азота («сверхравновесного» содержания при данной температуре). Если $D_a \gg 1$, то $r_d \gg r_p$, тогда в каждой точке пограничного слоя будет устанавливаться термохимическое равновесие, т.е. к поверхности металла будут доставляться молекулы [34,35].

Кроме того, отмечено, что в отличие от сталей, выплавленных по стандартной технологии, сталь, выплавленная в плазменной печи, вследствие выделения карбидов и нитридов, имеет более развитые границы зерен.

Химический потенциал азота в камере печи имеет существенно более низкое значение по сравнению с потенциалом азота в плазме. Поскольку металл контактирует не только с плазмой, но и с атмосферой печи, химический потенциал азота в расплаве определяется соотношением коэффициентов скоростей массопереноса азота в подсистемах плазма-металл и металл-атмосфера.

Рассмотрим поведение азота в системе в моменты, соответствующие участкам I и II на зависимости $[N] = f_N(\sqrt{P_{N_2}})$.

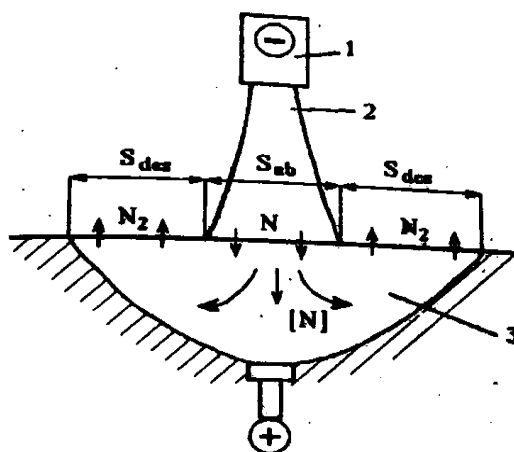
Схема потоков в подсистемах плазма – металл и атмосфера – металл показана на рисунке. Условие стационарности, т.е. равенства потоков азота в обеих подсистемах имеет вид:

$$(\beta'_N S_{ab}) \Delta \mu_{\text{пл-мет}} = (\beta''_N S_{des}) \Delta \mu_{\text{атм-мет}}, \quad (1.2)$$

где β'_N , β''_N – коэффициенты скорости массопередачи в зонах абсорбции и десорбции соответственно;

S_{ab} , S_{des} – площади зон абсорбции и десорбции; – разность химических потенциалов в азоте в пограничном слое плазмы (μ''_N) и растворенного в металле ($\mu_{[N]}$);

$\Delta \mu_{\text{пл-мет}}$ – разность химических потенциалов азота в атмосфере печи (μ_N) и растворенного в металле ($\mu_{[N]}$).



1-плазмотрон; 2- плазменная дуга; 3- металлический расплав; – площадь зоны абсорбции азота металлом; – площадь зоны десорбции азота из расплава

Рисунок 1.8 - Схема потоков азота из плазмы в металл и из металла в атмосферу[85]

Так как произведение $\beta'_N S_{ab}$ значительно больше $\beta''_N S_{des}$, а значит $\Delta \mu_{\text{пл-мет}}$ меньше $\Delta \mu_{\text{атм-мет}}$ и потенциал $\mu_{[N]}$ приближается к μ''_N . Это состояние системы называется квазиравновесным и ему соответствует участок на кривой зависимости $[N]$ от P_{N_2} .

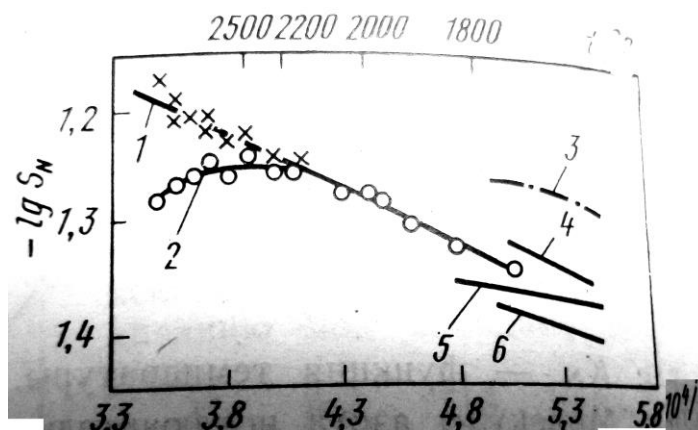
Как было отмечено ранее, металлическая ванна, находящаяся в контакте с аргоноазотной плазмой, при достижении определенной концентрации азота

закипает. Основная причина заключается в том, что диффузионный механизм удаления азота из ванны уже не справляется с потоком газа из плазмы в металл. В условиях наступившего стационарного состояния кипения ванны поток азота из плазмы в металл может быть уравновешен только потоком азота из металлической ванны в атмосферу печи в виде пузырьков газа.

Так как именно азот (в пузырьках) находится в основном колебательном состоянии – не возбужденный, так как до выделения его в пузырьки газа из металлического раствора он пришел в равновесие с решеткой металла, нагретого до умеренных температур (1800–2700⁰C). Состав атмосферы в области контакте газа с металлом имеет отличный состав от общей атмосферы в агрегате. Так как металл существенно перегрет, то в зоне контакта металл присутствует в виде паров (железа и всех легирующих элементов), которые в результате ковективного переноса попадают в атмосферу печи. Следовательно, при парциальном давлении азота в переплавленном агрегате равным 1 атм., его давление вблизи металла будет отличаться от общего, а изменение величины парциального давления будет обратно пропорционально изменению величины температуры поверхности металла.

Согласно данным В.Дембовского повышение растворимости азота по мере роста температуры до достижения температуры металла – не непрерывный процесс, более того, наблюдается уменьшение действительного количества азота в железе уже при температурах выше 2300 ⁰C (см. рисунок 1.9) Для расчета изменения растворимости автор приводит следующее уравнение (1.3):

$$\lg[N] = -1050/T - 0,815 + 0,5 \lg(1 - P_{Fe}) \quad (1.3)$$



1 – расчетная растворимость; 2–6 – действительные растворимости азота

Рисунок 1.9 – Растворимость азота в железе в области высоких температур [34]

Выделение азота из металлической ванны в виде пузырьков зависит от общего давления газов над расплавом, от поверхностных свойств расплава и от условия зарождения пузырьков газа. Насыщение металла азотом имеет определенный предел, достигая который, при наличии некоторого пересыщения начинается процесс активного выделения азота из металла в зоне его контакта с атмосферой. Скорость десорбции азота резко возрастает и квазиравновесие нарушается. Пересыщение металла азотом, необходимое для начала азотного кипа, характеризуется появлением пика концентрации азота

Оценка концентраций различных форм азота (система газ – металл)

В нормальных условиях молекулы газов почти не взаимодействуют друг с другом и движутся свободно, занимая весь объем, в котором находится газ. Однако в условиях плазменного нагрева (при существенном повышении температуры) молекулы двухатомного газа диссоциируют на атомы:



Для расчета равновесных парциальных давлений молекул и атомов в газовой фазе используют температурную зависимость константы равновесия реакции:

$$K=P_A^2/P_{A2}=f(T), \quad (1.5)$$

Плазменное состояние вещества характеризуется наличием заряженных частиц. Плазму можно получить в результате термической или электрической ионизации. Например, в результате реакции:

$$\{A\}=\{A+e\}, \quad (1.6)$$

Из атомов газа образуются положительно заряженные ионы и электроны. Как было отмечено ранее, плазма характеризуется степенью ионизации и температурой. Степень ионизации α определяется отношением количества ионов n_i к исходному количеству частиц N в долях или процентах:

$$\alpha=n_i/N, \quad (1.7)$$

Степень ионизации в горячей плазме приближается к 100 %. Частицы в плазме обладают энергией в пределах $1-10^6$ эВ. В связи с тем, что 1эВ соответствует энергии теплового движения при температуре около 11400 К, область существования плазмы находится в интервале температур 10^4-10^{10} К [9].

В технике получила применение «холодная» плазма, степень ионизации которой находится на уровне 1%, а температуры 5000-30000К. [40] Образование низкотемпературной плазмы происходит при неупругих соударениях частиц газа. Роль ионизации молекулами в формировании плазмы незначительна, так как скорости молекул значительно меньше, чем скорости ионов и электронов, ускоряемых электрическим полем.

Одновременно с ионизацией в плазме протекают обратные процессы – рекомбинация и диффузия. При рекомбинации образуются нейтральные атомы, и выделяется тепло в результате взаимодействия положительных ионов и электронов. Под диффузией понимают движение заряженных частиц из области с

большей концентрацией в область с меньшей концентрацией. Однако в данном случае диффузия затруднена в результате взаимодействия между ионами и электронами.

Как известно, понятие «температура газа» приобретает конкретный физический смысл только в случае полного термодинамического равновесия системы и характеризует среднюю кинетическую энергию частицы. Однако полное термодинамическое равновесие в реальной плазме не достигается, прежде всего, вследствие неравновесности ее излучения, а также приводит к образованию потоков энергии. Соответственно, имеет смысл заострить внимание только на локальном термическом равновесии, то есть на равенстве температур газа, электронов, ионов и возбужденных нейтральных атомов или молекул в небольшой области вблизи рассматриваемой точки, но в реальном плазменном факеле температура изменяется по сечению и по длине столба. Поэтому плазму характеризуют не одним значением температуры для всего объема, а распределением температур по объему, то есть полем температур.

Огромная разница между температурами газа, нагретого в плазме до 5000-1000К, и металла, максимальная температура которого всего на несколько сотен градусов превышает точку плавления, неравномерное распределение температуры в объеме и на поверхности металла создают большие трудности в оценке равновесных концентраций и при термодинамических расчетах. Расчеты равновесий могут иметь лишь ограниченное локальное значение. Для данной точки поверхности металла на расстоянии r от оси дуги с известной температурой (принимая, что в пограничном газовом слое достигается равновесие) равновесная концентрация находится из уравнений диссоциации двухатомного газа (см. (1.4) [35]):

$$\text{для азота } K_p = \exp(17,14 - 119000/T), \quad (1.8)$$

И растворения атомов:

$$\{A\}=[A], \quad (1.9)$$

$$K_{p1.9}=[A]/P_A, \quad (1.10)$$

Равновесная концентрация газа в металле $[A]$ равная:

$$[A] = K_{p1.9} \cdot P_A, \quad (1.11)$$

Температурная зависимость константы $K_{p1.3}$ реакции диссоциации двухатомного газа обычно известна. Константа $K_{p1.8}$ растворения атомов газа в металле обычно неизвестна. Поэтому воспользовались более изученной реакцией растворения молекулярного газа:

$$\{A_2\} = 2[A], \quad (1.12)$$

$$K_{p1.12} = [A]^2/P_{A_2} \quad (1.13)$$

Очевидно, что реакцию растворения атомарного газа в металле можно представить полуразностью реакций растворения молекулярного газа и диссоциации двухатомного газа, тогда:

$$\Delta G^0_{1.9} = \frac{1}{2}(\Delta G^0_{1.12} - \Delta G^0_{1.4}), \quad (1.14)$$

В соответствии с вышесказанным для достижения поставленной **цели настоящей работы:** исследования и разработки режимов взаимодействия металла с азотом при переплаве заготовки на установках специальной электрометаллургии для получения азотосодержащих марок стали с

повышенными эксплуатационными свойствами, – были поставлены следующие задачи:

1. Анализ термодинамических и кинетических параметров взаимодействия различных форм азота с расплавом применительно к условиям переплава на установках специальной электрометаллургии.

2. Лабораторные исследования, моделирующие процесс азотирования металла газообразным азотом на установках специальной электрометаллургии.

3. Уточнение механизма азотирования стали при переплаве на установке плазменно-дугового переплава (ПДП) при различных схемах подачи заготовки. Установление кинетических зависимостей азотирования стали при переплаве на установках ПДП и разработка рекомендаций по режиму азотирования.

4. Исследование влияния азота на служебные свойства стали марок 10X8HMBФБ и 55X20Г9Н4 с целью рекомендации их для изготовления деталей ответственного назначения, работающих в заданных условиях.

Глава 2 Теоретическая часть

В диссертационной работе основные эксперименты были проведены на установках ВДП и ПДП в связи с чем в данной главе рассмотрены термодинамические и кинетические особенности взаимодействия азота с легированным расплавом при вышеназванных процессах. В качестве объекта исследования была выбрана сталь марки 10X8HMBФБ.

2.1 Термодинамические особенности взаимодействия азота с металлом при переплаве на установках специальной электрометаллургии

2.1.1 Анализ концентраций азота в плазме при ПДП

Особенностью переплавных процессов является их многостадийность. Процессы протекают на трех основных стадиях. На первой стадии плазмообразующий газ взаимодействует с торцом оплавленной заготовки, на второй стадии – с каплей жидкого металла в процессе ее падения с торца в лунку расплава, на третьей – непосредственно с ванной жидкого металла в кристаллизаторе, т.е. в процессе переплава металл постоянно контактирует с разными формами азота в разных температурных зонах. При этом на всех стадиях поверхность расплава покрыта плазмой, однако на третьей стадии существует зона десорбции.

В качестве объекта исследования была выбрана стали марки 10X8HMBФБ ЧМТУ 1154 - 64.

Известно, что взаимодействие азота с металлом при плазменно-дуговом переплаве (ПДП) весьма сложный процесс. Это обусловлено в основном тем, что азот в плазме может находиться как в молекулярном виде, так и в возбужденном и диссоциированном (атомарном) состояниях. Степень возбуждения, степень диссоциации, парциальные давления азота в различных состояниях зависят от температуры плазмы.

Реакции растворения азота при ПДП протекают по различным механизмам (таблица 2.1).

Таблица 2.1- Механизмы протекания реакций растворения азота при ПДП
(плазмообразующий газ — азот) [86]

Реакция	Описание механизма реакции	
$1/2\{N_2\} = \{N\}$	Диссоциация атомов в дуге	(2.1)
$N+N+N=N_2+N^*$	Прианодная область. Трехчастичная рекомбинация атомов	(2.2)
$N+N+N_2=N_2+N_2^*$		(2.3)
$N+N+S_{Me}=N_2+S_{Me}(T \uparrow)$	Поверхность расплава (S_{Me}). Рекомбинация атомов и их растворение	(2.4)
$N+S_{Me}=[N]_{Me}+S_{Me}$		(2.5)
$N_2+S_{Me}=N_2+S_{Me}(T \uparrow)$	Поверхность расплава (S_{Me}). Деактивация возбужденных молекул с частичным растворением	(2.6)
$\frac{1}{2}N_2^*+S_{Me}=[N]_{Me}+S_{Me}(T \uparrow)$		(2.7)

Ионизация электронами может происходить в том случае, когда кинетическая энергия свободных электронов превышает энергию ионизации атома.

При отрыве электрона возникают две заряженные частицы: оторвавшийся электрон и остаточный ион.

Если подводимая к атому или молекуле энергия меньше энергии ионизации, то атом может поглощать эту энергию за счет повышения своей собственной. Под действием подводимой энергии один из электронов переходит на более удаленную от ядра орбиту, и внутренняя энергия атома возрастает. Этот процесс называют возбуждением атома. Образование атомов происходит в результате диссоциации молекул азота в разряде в основном при столкновениях с электронами и частично с тяжелыми частицами через возбуждение колебательных уровней основного электронного состояния (2.6).

Атомы азота, попадая в пограничную область из горячих слоев плазмы, рекомбинируют. Энергия, выделяющаяся при рекомбинации атомов, достаточно велика и равна энергии диссоциации азота. Перераспределение ее

приводит к образованию возбужденных молекул N_2^* . Исходя из этого, следовало бы ожидать, что в пограничной зоне состав газа не будет отвечать равновесному значению при данной температуре и что стационарная концентрация возбужденных частиц будет выше.

Вклад возбужденных молекул и атомов в растворимость азота на разных участках поверхности металла, на разных стадиях процесса ПДП будет разной из-за наличия температурной и концентрационной неоднородностей плазмы.

С помощью программы Terra проведем оценку зависимости молярной доли компонентов азотной плазмы от температуры при давлении плазмообразующего газа (азота) 1 атм., результаты которой представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 - Зависимость молярной доли компонентов азотной плазмы от температуры при давлении плазмообразующего газа 1 атм.

T, °K	N ₂	N ₂ ⁺	N	N ⁺
1	2	3	5	6
1800	1	7,76*10 ⁻¹⁹	3,66*10 ⁻¹¹	0
1900	1	6,99*10 ⁻¹⁸	1,98*10 ⁻¹⁰	2,12*10 ⁻²¹
2000	1	2,49*10 ⁻¹⁷	9,02*10 ⁻¹⁰	2,12*10 ⁻²¹
2100	1	7,26*10 ⁻¹⁷	3,57*10 ⁻⁰⁹	2,12*10 ⁻²¹
2200	1	7,96*10 ⁻¹⁷	1,25*10 ⁻⁰⁸	0
2300	1	2,29*10 ⁻¹⁶	3,90*10 ⁻⁰⁸	1,73*10 ⁻²¹
2400	1	9,14*10 ⁻¹⁶	1,11*10 ⁻⁰⁷	1,58*10 ⁻²⁰
2500	1	4,20*10 ⁻¹⁵	2,92*10 ⁻⁰⁷	1,55*10 ⁻¹⁹
2600	1	1,78*10 ⁻¹⁴	7,11*10 ⁻⁰⁷	1,33*10 ⁻¹⁸
2700	1	6,76*10 ⁻¹⁴	1,62*10 ⁻⁰⁶	9,66*10 ⁻¹⁸
2800	1	2,34*10 ⁻¹³	3,49*10 ⁻⁰⁶	6,13*10 ⁻¹⁷
2900	1	7,48*10 ⁻¹³	7,14*10 ⁻⁰⁶	3,42*10 ⁻¹⁶
3000	1	2,21*10 ⁻¹²	1,39*10 ⁻⁰⁵	1,71*10 ⁻¹⁵
3100	1	6,1*10 ⁻¹²	2,60*10 ⁻⁰⁵	7,70*10 ⁻¹⁵
3200	1	1,58*10 ⁻¹¹	4,66*10 ⁻⁰⁵	3,16*10 ⁻¹⁴
3300	1	3,88*10 ⁻¹¹	8,08*10 ⁻⁰⁵	1,19*10 ⁻¹³
3400	1	9,05*10 ⁻¹¹	1,36*10 ⁻⁰⁴	4,16*10 ⁻¹³
3500	1	2,01*10 ⁻¹⁰	2,21*10 ⁻⁰⁴	1,35*10 ⁻¹²
3600	1	4,27E-10	3,51E-04	4,12E-12
3700	9,99*10 ⁻⁰¹	8,73*10 ⁻¹⁰	5,44*10 ⁻⁰⁴	1,18*10 ⁻¹¹

Продолжение таблицы 2.2

1	2	3	5	6
3800	$9,99 \cdot 10^{-01}$	$1,72 \cdot 10^{-09}$	$8,23 \cdot 10^{-04}$	$3,21 \cdot 10^{-11}$
3900	$9,99 \cdot 10^{-01}$	$3,27 \cdot 10^{-09}$	$1,22 \cdot 10^{-03}$	$8,29 \cdot 10^{-11}$
4000	$9,98 \cdot 10^{-01}$	$6,02 \cdot 10^{-09}$	$1,77 \cdot 10^{-03}$	$2,04 \cdot 10^{-10}$
4100	$9,97 \cdot 10^{-01}$	$1,08 \cdot 10^{-08}$	$2,53 \cdot 10^{-03}$	$4,79 \cdot 10^{-10}$
4200	$9,96 \cdot 10^{-01}$	$1,87 \cdot 10^{-08}$	$3,55 \cdot 10^{-03}$	$1,08 \cdot 10^{-09}$
4300	$9,95 \cdot 10^{-01}$	$3,16 \cdot 10^{-08}$	$4,90 \cdot 10^{-03}$	$2,35 \cdot 10^{-09}$
4400	$9,93 \cdot 10^{-01}$	$5,22 \cdot 10^{-08}$	$6,67 \cdot 10^{-03}$	$4,92 \cdot 10^{-09}$
4500	$9,91 \cdot 10^{-01}$	$8,41 \cdot 10^{-08}$	$8,95 \cdot 10^{-03}$	$9,94 \cdot 10^{-09}$
4600	$9,88 \cdot 10^{-01}$	$1,33 \cdot 10^{-07}$	$1,19 \cdot 10^{-02}$	$1,95 \cdot 10^{-08}$
4700	$9,84 \cdot 10^{-01}$	$2,04 \cdot 10^{-07}$	$1,55 \cdot 10^{-02}$	$3,69 \cdot 10^{-08}$
4800	$9,80 \cdot 10^{-01}$	$3,09 \cdot 10^{-07}$	$2,01 \cdot 10^{-02}$	$6,81 \cdot 10^{-08}$
4900	$9,74 \cdot 10^{-01}$	$4,57 \cdot 10^{-07}$	$2,57 \cdot 10^{-02}$	$1,22 \cdot 10^{-07}$
5000	$9,67 \cdot 10^{-01}$	$6,65 \cdot 10^{-07}$	$3,26 \cdot 10^{-02}$	$2,14 \cdot 10^{-07}$
5100	$9,59 \cdot 10^{-01}$	$9,50 \cdot 10^{-07}$	$4,09 \cdot 10^{-02}$	$3,65 \cdot 10^{-07}$
5200	$9,49 \cdot 10^{-01}$	$1,33 \cdot 10^{-06}$	$5,08 \cdot 10^{-02}$	$6,08 \cdot 10^{-07}$
5300	$9,38 \cdot 10^{-01}$	$1,84 \cdot 10^{-06}$	$6,25 \cdot 10^{-02}$	$9,92 \cdot 10^{-07}$
5400	$9,24 \cdot 10^{-01}$	$2,51 \cdot 10^{-06}$	$7,62 \cdot 10^{-02}$	$1,58 \cdot 10^{-06}$
5500	$9,08 \cdot 10^{-01}$	$3,36 \cdot 10^{-06}$	$9,22 \cdot 10^{-02}$	$2,48 \cdot 10^{-06}$
5600	$8,89 \cdot 10^{-01}$	$4,43 \cdot 10^{-06}$	$1,11 \cdot 10^{-01}$	$3,81 \cdot 10^{-06}$
5700	$8,68 \cdot 10^{-01}$	$5,76 \cdot 10^{-06}$	$1,31 \cdot 10^{-01}$	$5,75 \cdot 10^{-06}$
5800	$8,45 \cdot 10^{-01}$	$7,38 \cdot 10^{-06}$	$1,55 \cdot 10^{-01}$	$8,53 \cdot 10^{-06}$
5900	$8,18 \cdot 10^{-01}$	$9,34 \cdot 10^{-06}$	$1,82 \cdot 10^{-01}$	$1,24 \cdot 10^{-05}$
6000	$7,89 \cdot 10^{-01}$	$1,17 \cdot 10^{-05}$	$2,11 \cdot 10^{-01}$	$1,79 \cdot 10^{-05}$
6100	$7,57 \cdot 10^{-01}$	$1,44 \cdot 10^{-05}$	$2,43 \cdot 10^{-01}$	$2,53 \cdot 10^{-05}$
6200	$7,22 \cdot 10^{-01}$	$1,75 \cdot 10^{-05}$	$2,78 \cdot 10^{-01}$	$3,54 \cdot 10^{-05}$
6300	$6,85 \cdot 10^{-01}$	$2,10 \cdot 10^{-05}$	$3,15 \cdot 10^{-01}$	$4,87 \cdot 10^{-05}$
6400	$6,45 \cdot 10^{-01}$	$2,49 \cdot 10^{-05}$	$3,55 \cdot 10^{-01}$	$6,62 \cdot 10^{-05}$
6500	$6,04 \cdot 10^{-01}$	$2,92 \cdot 10^{-05}$	$3,96 \cdot 10^{-01}$	$8,88 \cdot 10^{-05}$
6700	$5,17 \cdot 10^{-01}$	$3,87 \cdot 10^{-05}$	$4,83 \cdot 10^{-01}$	$1,55 \cdot 10^{-04}$
6800	$4,73 \cdot 10^{-01}$	$4,37 \cdot 10^{-05}$	$5,27 \cdot 10^{-01}$	$2,00 \cdot 10^{-04}$
6900	$4,29 \cdot 10^{-01}$	$4,88 \cdot 10^{-05}$	$5,70 \cdot 10^{-01}$	$2,57 \cdot 10^{-04}$
7000	$3,86 \cdot 10^{-01}$	$5,38 \cdot 10^{-05}$	$6,13 \cdot 10^{-01}$	$3,26 \cdot 10^{-04}$
7100	$3,45 \cdot 10^{-01}$	$5,88 \cdot 10^{-05}$	$6,54 \cdot 10^{-01}$	$4,10 \cdot 10^{-04}$

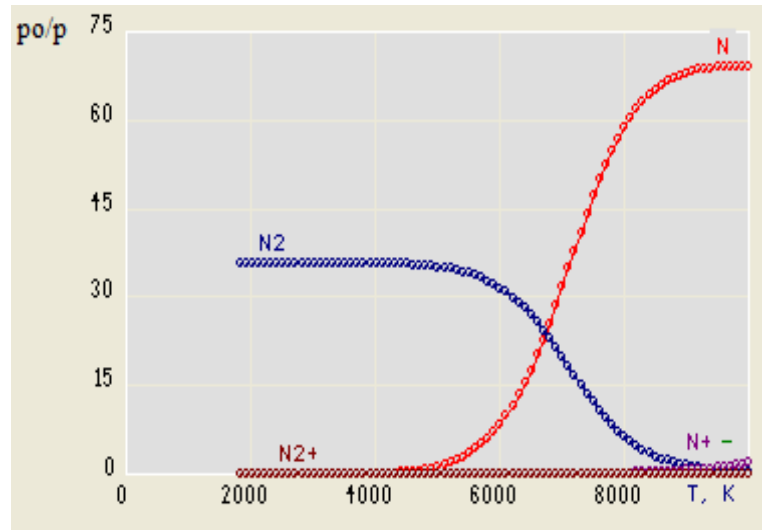


Рисунок 2.1 — Зависимость молярной доли компонентов плазмы азота от температуры

Из данных, приведенных на графике (рисунок 2.1) видно, что азот постепенно из молекулярной формы при увеличении температуры переходит в другие: атомарная, ионизированная, что согласуется с приведенными данными в главе 1. В зависимости от температуры плазмы та или иная форма газа является преобладающей.

2.1.2 Взаимодействие различных форм азота с металлом при ПДП

Рассмотрим взаимодействие различных форм азота, находящегося в плазме, с металлическим расплавом при температурах выше 1973К. Процесс растворения азота в металле можно описать следующими стадиями и реакциями (таблица 2.3):

- возбуждение атомов азота;
- возбуждение молекул азота;
- дезактивация возбужденных молекул с последующим частичным растворением их в металле.

Таблица 2.3- Значения стандартных энергий Гиббса для реакций, протекающих между железом и азотсодержащей плазмой [34,35,86]

Реакция	Энергия Гиббса ΔG^0 , Дж/моль	
$\{N\}=1/2\{N_2\}$	$-480\,016,5+66,8T$	(2.8)
$\{N\}=[N]_{1\%}$	$-459\,011,5+81,89T$	(2.9)
$1/2\{N_2\}=[N]_{1\%}$	$21\,000+15,1T$	(2.10)
$\{N^+\}+*10=\{N\}$	$-1\,451\,101+67,14T$	(2.11)
$\{N^+\}+*10=[N]_{1\%}$	$-1\,910\,112,5+149,03T$	(2.12)
$1/2\{N_2^++*10\}=[N]_{1\%}$	$-754\,987,5+48,7T$	(2.13)

Проведем оценку температурной зависимости констант равновесия реакций растворения различных форм азота в высокохромистой сложнолегированной марки стали 10X8НМВФБ (см. таблицу 2.4).

Таблица 2.4 — Зависимость логарифма констант реакций от температуры

T, °K	$1/2N_2=[N]_{1\%}$ lgK	$\{N\}=[N]_{1\%}$ lgK	$1/2\{N_2^++*10\}=[N]_{1\%}$ lgK	$\{N^+\}+*10=[N]_{1\%}$ lgK
1	2	3	4	5
1873	-1,38	8,53	18,53	45,12
1973	-1,35	7,88	17,46	42,44
2073	-1,32	7,30	16,50	40,02
2173	-1,30	6,76	15,62	37,82
2273	-1,27	6,28	14,82	35,81
2373	-1,25	5,83	14,09	33,97
2473	-1,23	5,42	13,42	32,28
2573	-1,22	5,05	12,80	30,73
2673	-1,20	4,70	12,22	29,28
2773	-1,19	4,37	11,69	27,95
2873	-1,17	4,07	11,20	26,70
2973	-1,16	3,79	10,73	25,54
3073	-1,15	3,53	10,30	24,46
3173	-1,14	3,28	9,90	23,44
3273	-1,13	3,05	9,52	22,49
3373	-1,12	2,83	9,16	21,59
3473	-1,11	2,63	8,82	20,74
3573	-1,10	2,44	8,50	19,95
3673	-1,09	2,25	8,20	19,19
3773	-1,08	2,08	7,92	18,47
3873	-1,07	1,92	7,65	17,80
3973	-1,07	1,76	7,39	17,15

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4	5
4073	-1,06	1,61	7,15	16,54
4173	-1,05	1,47	6,91	15,96
4273	-1,05	1,34	6,69	15,40
4373	-1,04	1,21	6,48	14,87
4473	-1,04	1,08	6,28	14,36
4573	-1,03	0,97	6,09	13,88
4673	-1,02	0,85	5,90	13,42
4773	-1,02	0,75	5,73	12,97
4873	-1,02	0,64	5,56	12,55
4973	-1,01	0,54	5,39	12,14
5073	-1,01	0,45	5,24	11,74

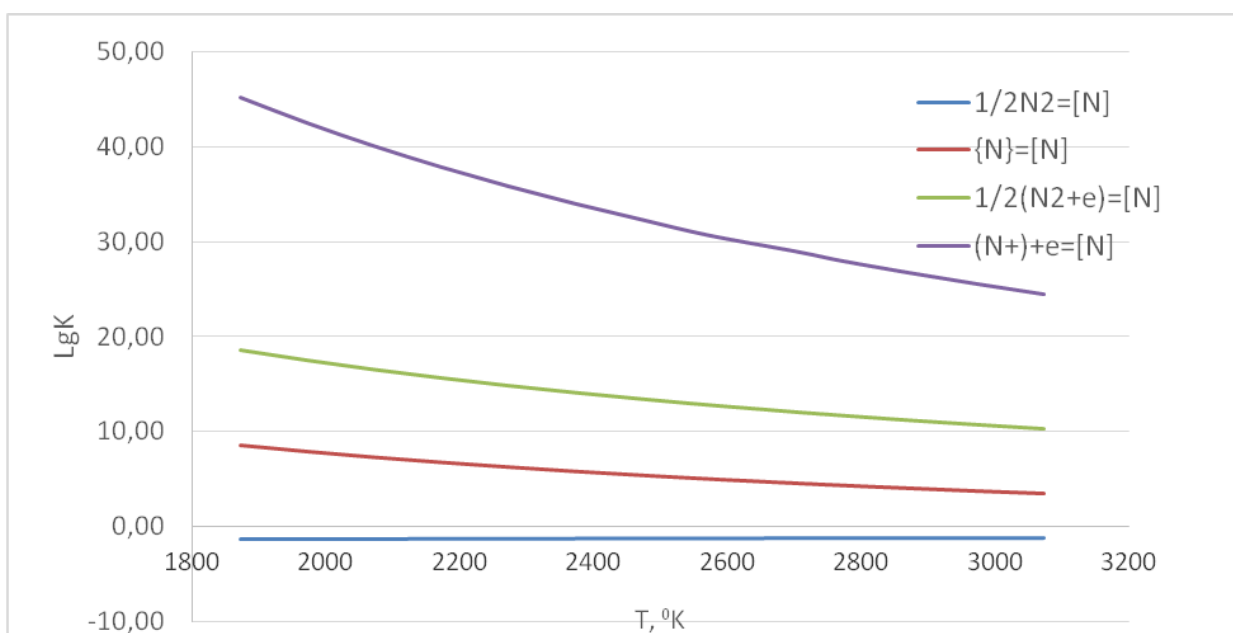


Рисунок 2.2 — Температурная зависимость констант равновесия реакций растворения азота в модельном расплаве

Константы равновесия реакций (см. таблицу 2.4) графически представлены на рисунок 2.2. При 3200К константы равновесия реакций растворения иона и атомов азота в модельном расплаве (10Х8НМВФБ) равны $10^{3,05}$ и $10^{22,49}$ соответственно (в сравнении константы равновесия реакций N_2 и N^+_2 равны $10^{-1,13}$ и $10^{9,52}$), это свидетельствует, что вероятность растворения молекулярной формы азота существенно ниже, чем остальных.

Предварительно проведем расчет растворимости азота в стали марки 10Х8НМВФБ в стандартных условиях.

Марочный и расчетный состав стали приведен в таблице 2.5. Используемые параметры взаимодействия первого и второго порядка приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.5 – Марочный и расчетный состав стали 10X8НМВБФ ЧМТУ 1154

- 64

Состав (масс. %)	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	W	P	S	N	V	Nb
Марочный	0,1-0,15	0,2-0,5	0,5-1,0	7,0-8,5	0,7-1,0	0,5-1,0	0,5-0,9	≤0,01	≤0,01	≤0,05	0,3-0,5	0,3-0,5
Расчетный	0,115	0,39	0,94	8,5	0,83	0,75	0,7	0,01	0,007	0,0074	0,5	0,41

Используя принятые условия (общее давление в системе приме 1 атм, $T = 1873\text{K}$), рассчитаем растворимость азота в исследуемой марки стали при производстве металла в случае взаимодействия с молекулярным азотом в стандартных условиях.

Как известно, растворимость азота в многокомпонентном расплаве можно посчитать с помощью уравнения:

$$\lg[N] = \lg[N_0] - \sum e_N^R[R] - \sum r_N^R[R]^2 - \sum r_N^{R_i R_j}[R_i][R_j], \quad (2.14)$$

где $[N_0]$ - растворимость азота в бинарной системе Ме-N, например, Fe-N и равная 0,044% при температуре 1873 К,
 e_N^R -параметр взаимодействия первого порядка, учитывающий влияние элемента R на растворимость азота (см. таблицу 2.6):

$$e_N^R = \frac{\partial \lg f_N}{\partial R}, \quad (2.15)$$

r_N^R - параметр взаимодействия второго порядка, учитывающий влияние элемента R на растворимость азота(см. таблицу 2.6):

$$r_N^R = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \lg f_N}{\partial [R]^2}, \quad (2.16)$$

r_N^{RiRj} - параметр, учитывающий взаимное влияние легирующих элементов:

$$r_N^{RiRj} = \frac{\partial^2 \lg f_N}{\partial [R_i] \partial [R_j]}, \quad (2.17)$$

где R- концентрация легирующего элемента, масс. %.

Таблица 2.6- Параметры взаимодействия первого $e_i^j \cdot 100$ и второго порядка $r_i^j \cdot 100$ в железе при 1600⁰С [31]

$\begin{matrix} i \\ j \end{matrix}$	B	C	Cr	Mn	Mo	N	Nb	Ni	P	Si		V	W
	$e_i^j \cdot 100$												
[N]	9,4	13	-4,7	-2	-1,1	0	-6	1	4,5	0,7	4,7	-9,3	-0,15
	$r_i^j \cdot 100$												
[N]			0,00032					0,00007					[N]

Для проведения расчетов с большей точностью в формулу (2.14) были введены параметры взаимодействия второго порядка. В качестве допущения принимаем, что параметрами взаимодействия третьего порядка можно пренебречь, так как их влияние проявляется лишь при содержании хрома >40% [31].

Запишем выражение (2.14) в числовом виде при температуре металла 1873К и давлении 1 атм.:

$$\lg[N] = \lg 0,044 - (-0,457455) - 0,002773 = -0,902 \quad (2.18)$$

$$[N] = 0,125 \% \quad (2.19)$$

Результаты расчета приведены на рисунке 2.4.

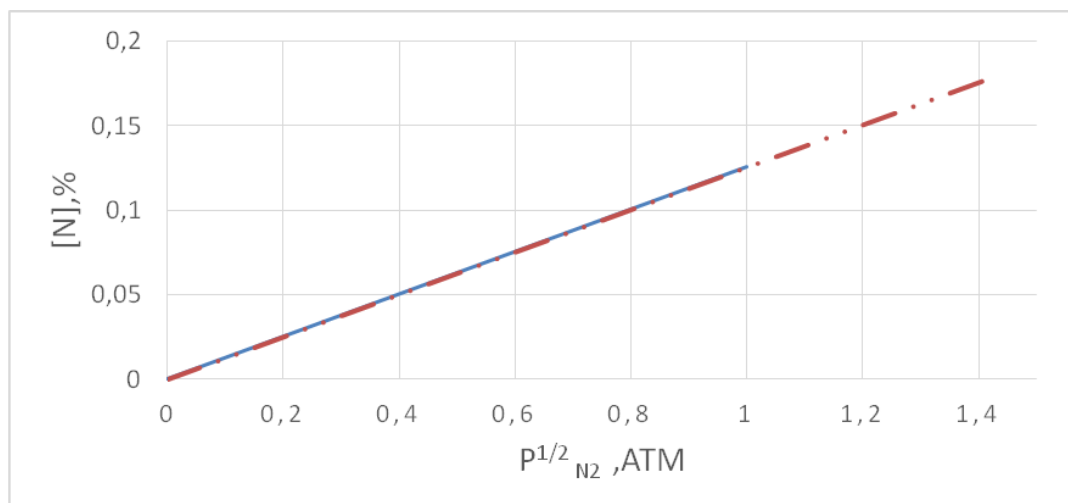


Рисунок 2.3 – Зависимость концентрации азота в металле (%) от парциального давления газообразного азота (атм) при температуре 1873К

Из термодинамических расчетов следует, что предельное содержание в случае выплавки в стандартных условиях (например, открытая плавка в агрегатах ДСП, ИП) может достигнуть 0,125 %. Один из способов повысить конечную концентрацию азота в металле – провести выплавку с последующим легированием металла азотом под высоким давлением в агрегатах типа индукционная печь, печи высокого давления и др. Это позволит получить концентрацию азота в готовом металле 0,177% (при парциальном давлении азота 2 атм.). Однако в этом случае разливку стали с последующей кристаллизацией металла до полного затвердевания необходимо вести при избыточном давлении, так как только в этом случае возможно получить бездефектный слиток с повышенным содержанием азота.

Последующая сварка изделий такого типа возможна при избыточном давлении для получения бездефектных швов.

Рассмотрим процесс взаимодействия азота со сложнолегированной высокохромистой сталью в условиях ПДП. Для этого необходимо рассмотреть реакции (2.8) и (2.9):

Выразим значение константы равновесия реакции 2.8:

$$K_p^{2.8} = \frac{P_{N_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\{N\}}} \quad (2.20)$$

С помощью формулы 2.20 рассчитывали парциальное давление атома азота:

$$P_{\{N\}} = \frac{P_{N_2}^{\frac{1}{2}}}{K_p^{2.8}} \quad (2.21)$$

Для расчета концентрации азота в металле при ПДП примем ряд допущений:

1. Температура плазмообразующего газа 3200К (согласно литературным данным температура 3000 — 7000К);
2. Температура металла в зоне реакции (металл – газ) 3020К (принято согласно расчетам в п.2.3.).

Выразим концентрацию азота в стали согласно реакции 2.9:

$$[\%N] = \frac{P_{\{N\}} \cdot K_p^{2.9}}{f_N} \quad (2.22)$$

С учетом температурной зависимости коэффициент активности азота можно вычислить по формуле [31]:

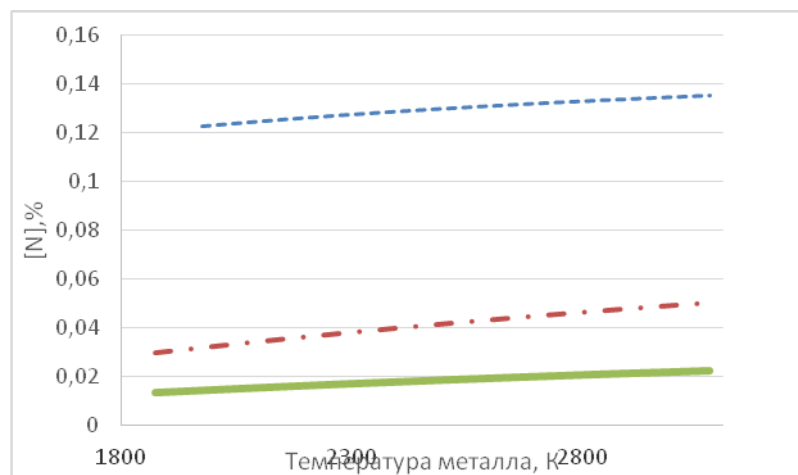
$$\lg f_{N(T)} = \left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right) \lg f_{N(1873)} \quad (2.23)$$

Предельная растворимость азота в сложнолегированной высокохромистой марки стали (2.22):

$$[N]=0,31\% \quad (2.24)$$

Таким образом, при плазменно – дуговом переплаве и принятых условиях ($T_r=3200K$, $T_{Me}=3020K$) содержание азота в стали может быть доведено практически до 0,31 %, что в 3 раза превышает предельное содержание азота, достигаемое при открытой плавке. На основании полученных данных можно сделать вывод, что условия ПДП позволяют повысить содержания азота в исследуемом металле до значений, превышающих растворимость в стандартных условиях.

Как было рассмотрено выше на процесс азотирования существенное влияние помимо температуры оказывает парциальное давление азота в системе. Ранее говорилось, что для повышения концентрации азота в наплавляемом слитке при постоянной температуре необходимо повысить давление. Для управления данным параметром влияния на процесс азотирования рассмотрим процесс взаимодействия металл – газ при разном составе газовой фазы, т.е. разном парциальном давлении азота с целью подбора оптимального режима плавки. Для этого проведем оценку содержания азота в стали при следующих парциальных давления молекулярного азота 0,1; 0,5; 1 атм.



- - парциальное давление молекулярного азота 1 атм, — — парциальное давление молекулярного азота 0,5 атм, — парциальное давление молекулярного азота 0,1 атм

Рисунок 2.4 – Зависимость содержания азота в металле от парциального давления молекулярного азота в металле

Исходя из зависимостей, представленных на графике (рисунок 2.4) можно сделать вывод, что с повышением давления молекулярного азота в плазме наблюдается повышение содержания азота в металле.

2.2 Анализ кинетических особенностей взаимодействия азота с металлом при переплаве на установках специальной электрометаллургии

Независимо от способа ввода азота в сталь, для получения его стабильного содержания необходимо оценивать кинетические параметры, характеризующие поглощение азота расплавом.

В литературе [87] процесс перехода азота из газовой фазы в расплавленный металл представлен следующими стадиями: 1) массоперенос газа из его объема к поверхности металла; 2) адсорбция газовых молекул на поверхности жидкого металла; 3) переход атомов газа через границу фаз газ-металл и накопления их в поверхностном слое металла; 4) диффузия атомов газа в тонком перемешиваемом слое жидкого металла; 5) массоперенос атомов газа в расплавленном металле. Различить вторую и третью стадии

процесса обычно невозможно, и их изучают совместно как отдельное адсорбционно-кинетическое звено процесса.

Известно, что перенос частиц в газовой фазе к поверхности металла обычно не лимитирует скорость всего процесса, она может определяться либо адсорбционно-кинетическим, либо внутреннедиффузионным звеном. В тех случаях, когда наиболее медленным является внутреннее диффузионное звено, жидкий металл можно рассматривать обычно как полубесконечное тело, в котором развиваются конвективные потоки, ускоряющие перенос атомов газа во внутренний слой. Тогда время поглощения газа выражается уравнением 2.25 [35]:

$$\tau = \frac{2,3 \cdot V_M \cdot \frac{\lg(N_{\text{нас.}} - N)}{N_{\text{нас.}} - N_0}}{\alpha \cdot F} \quad (2.25)$$

где V_M - объем металла;

α - константа скорости массопереноса, см/с;

F - площадь поверхности контакта газ-металл;

$N_{\text{нас.}}$ - концентрация азота в поверхностном слое металла, близкая к равновесию с газовой фазой,

N - концентрация азота в объеме металла в момент времени τ ;

N_0 - концентрация азота в объеме металла, близкая к нулю в начале процесса перехода азота в металл.

Известно, что при плавлении металла электрической дугой переменного тока жидкий металл поочередно является то катодом, то анодом и поэтому поочередно будет происходить смена механизмов поглощения газа. В тот момент, когда жидкий металл будет катодом, он будет поглощать газ электрически, когда металл станет анодом, то поглощение газа металлом будет подчиняться химическому механизму сорбции.

В катодный полупериод тока газосодержание металла будет выше равновесного вследствие электрического поглощения газа. При плавлении

металла мощными дугами переменного тока механизм поглощения газа — преимущественно электрический.

Параллельно с поглощением газа могут развиваться и процессы его выделения из жидкого металла. И в этом случае соотношение этих взаимопротивоположных процессов, которые, в конечном счете, определяют содержание газа в металле, зависит от конкретных условий опыта: температурного поля жидкого металла, его перемешивания, скорости диффузии газа в жидком металле и т. д.

Был проведен ряд исследований для изучения поглощения металлом газообразного азота, в работах [34,35,86] рассматривается процесс азотирования в капле расплавленного металла, а также в ванне (кристаллизаторе). Также авторами [88–90] был изучен и торец переплавляемой заготовки, а именно процессы, происходящие на этой стадии для ПДП с плазменной зависимой дугой.

Изменение текущей концентрации газа, растворенного в расплаве, в отсутствие химического взаимодействия между ним и другими компонентами расплава происходит от некоторого исходного содержания до предельной величины, соответствующей термодинамическому равновесию металла с газовой фазой. При этом скорость процесса изменяется от максимального значения в начальный момент времени до асимптотически стремящегося к нулю вблизи насыщения, то есть зависит от текущей концентрации.

При ПДП для описания процесса насыщения металла азотом необходимо учесть, что в зонах, где дуга не полностью закрывает ванну жидкого металла происходит процесс деазотации, который снижает итоговое содержание азота в наплавленном слитке.

Поэтому конечное уравнение скорости процесса азотирования будет являться разностью двух потоков в металл и из металла (2.26):

(2.26)

$$\frac{d[N]}{d\tau} = \frac{\beta_N^I \cdot S_{ab}}{V} \cdot ([N]_{\Pi} - [N]) - \frac{\beta_N^{II} \cdot (S - S_{ab})}{V} \cdot ([N] - [N]_p)$$

где β_N^I – коэффициент скорости массопереноса азота в расплаве металла для температур в зоне адсорбции

β_N^{II} – коэффициент скорости массопереноса азота в расплаве металла для температур в зоне десорбции;

S_{ab} – площадь зон контакта металл – газ;

S – суммарная площадь контакта металла с атмосферой установки (в том числе и зона под дугой);

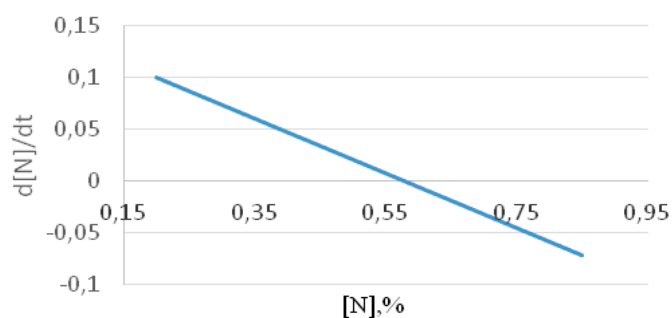
V – объем металла;

$[N]_p$ – содержание азота в металле, равновесное с условиями зоны десорбции;

$[N]_{\Pi}$ – предельное содержание азота в металле, равновесное с химическим потенциалом азота пограничного слоя плазмы

$[N]$ – текущее значение содержания азота в металле.

С помощью уравнения (2.26), описывающего процесс азотирования с учетом и адсорбции и десорбции, можно оценить влияние температуры, площадей поглощения и удаления азота из расплава на протекание реакции азотирования.



$$\beta'' = 0,05 \text{ см/с}, \beta' = 0,03 \text{ см/с}$$

Рисунок 2.5 – Зависимость скорости азотирования от содержания азота в металле

Согласно зависимости, представленной на рисунке 2.5, можно сделать вывод, что при увеличении содержания азота в металле наблюдается уменьшение скорости азотирования при неизменном отношении площадей адсорбции и десорбции. При достижении содержания азота на уровне 0,6% процесс десорбции начинает превалировать над процессом абсорбции в условиях ПДП при выбранных параметрах. При изменении условий (например, температуры) процесс десорбции газа из металла начинается при более низких концентрациях.

Также для контроля за процессом азотирования и подбором лабораторного оборудования с необходимыми характеристиками для проведения переплава с целью достижения «сверхравновесных» значений азота в сложнолегированных марках стали была проведена оценка влияния размера зоны адсорбции на скорость на процесс азотирования, что в процессе проведения эксперимента может регулироваться с помощью параметров плазмотрона.

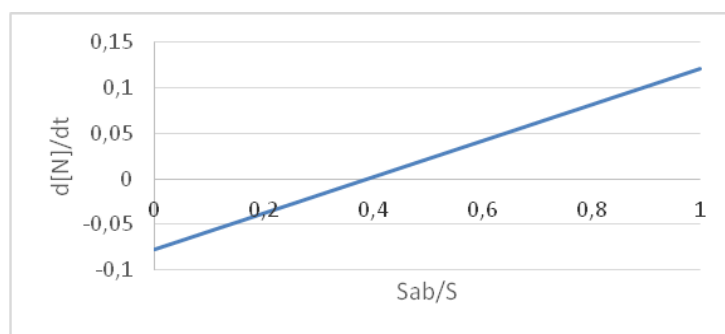


Рисунок 2.6- Зависимость скорости азотирования жидкого металла от отношения площадей адсорбции и десорбции и суммарная площадь жидкого металла (S_{ad}/S)

Как видно из графика (рисунок 3.6) с увеличением площади абсорбции скорость азотирования возрастает, при отношении $S_{ab}/S \geq 0,4$ в ходе процесса азотирования процесс адсорбции превалирует над процессом десорбции, т.е. при поддержке данного соотношения площадей возможно

поддерживать постоянным процесс азотирования металла. Снижение данного отношения ниже 0,4 не позволяет вести процесс азотирования без (с минимизацией) процесса деазотации, т.е. процесс достижения «сверхравновесных» концентраций азота в металле усложняется. Кроме того, есть риск возникновения азотного кипа, который приведет в образованию дефектов наплавленного слитка.

2.3 Оценка температуры металла при ПДП в зоне взаимодействия с плазменной дугой

Существуют несколько способов оценки температуры металла при взаимодействии его с плазмой, некоторые из них основываются на оценке температуры по массе испарившихся компонентов под дугой. Так, в работе [88], для расчета скорости испарения принимали модель, согласно которой испарение металла происходит с площади пятна дуги, где температура достигает точки кипения металла.

Температуру расплава в активной зоне дуги в данном исследовании определяли исходя из того, что общее давления над расплавом составляет 1 атм (2.27).

$$P_{\text{спл}} = \sum p_i \quad (2.27)$$

$$p_i = p_i^0 x_i \gamma_i \quad (2.28)$$

где p_i - равновесное давление пара данного компонента над расплавом заданного состава, Па;

X_i - мольная доля i компонента в расплаве,

γ_i –коэффициент активности элемента i .

Согласно теории квазирегулярных растворов для расчета коэффициента активности элемента при температуре T необходимо воспользоваться формулой (2.28):

$$\ln \gamma_{i,T} = \frac{1873(7000 - T)}{T(7000 - 1873)} \ln \gamma_{i,1873} \quad (2.29)$$

В таблице 2.7 представлена температурная зависимость давления насыщенного пара заданного компонента над жидким металлом.

Таблица 2.7 - Температурная зависимость давления насыщенного пара над

жидким металлом ($\lg p_i^0 = A + B/T + C \lg T + DT$) [92]

Ме талл	A	-B	-C	- D·103	Ме талл	A	-B	-C	- D·103
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Al	15,58	16946	1,313	0	Mo	13,19	34387	0,037	0,191
Ba	12,76	8703	0,965	0,016	Na	13,41	5634	1,175	0
Bi	50,14	12210	12,722	-1,669	Ni	13,83	21546	0,47	0,111
Ca	14,57	8920	1,39	0	Pb	13,54	10093	1,08	0
Cd	14,41	5819	1,257	0	R*10	14,37	40550	0,46	0,105
Ce	11,03	21278	0,113	0	Sn	7,72	15107	-0,8	0,103
Co	11,44	22348	-0,558	0,432	Ta	12,41	40800	0	0
Cu	16,21	17427	1,474	0	Ti	21,38	25229	2,66	0
F*10	15,39	19710	1,27	0	Tl	13,63	9383	1,01	0
G*10	14,99	18700	1,16	0	V	13,83	21546	0,47	0,111
Hf	13,94	32449	0,504	0,033	W	13,54	10093	1,08	0
La	11,53	21977	0,167	0	Zn	14,37	40550	0,46	0,105
Mg	14,91	7550	1,41	0	Zr	7,72	15107	-0,8	0,103
Mn	11,51	14794	-0,435	0,661	Y	12,41	40800	0	0

Подставим все значения в выражение 2.26 и с помощью программы Microsoft Excel (функция – поиск решения) проведем расчет температуры по полученной формуле 2.29:

$$\sum e^{\frac{1873(7000-T)}{T(7000-1873)} \ln \gamma_i} \cdot 10^{A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \cdot \lg T + D_i T} \cdot x_i = 101325 \text{ Па} \quad (2.30)$$

В результате расчетов получено значение температуры кипения металла (при выбранных исходных параметрах: состав исследуемого образца и общее давление газа) поверхности расплава в зоне контакта с дугой – 2747⁰С, что условно можно считать температурой в зоне контакте металл – газ. Полученное значение, согласуется с литературными данными.

При необходимости данная методика может быть использована для оценки влияния состава материала переплавляемой заготовки на температуру металла в зоне контакта дуги и металла.

2.4 Выводы по главе 2

1. Дана оценка состава азотосодержащей плазмы в зависимости от ее температуры, что позволило рассчитать растворимость азота в выбранной сложнолегированной высокохромистой стали, в том числе в зависимости от парциального давления в плазмообразующем газе.

2. Плазменно-дуговое азотирование является многостадийным процессом: на первой стадии процессы происходят в пленке на торце оплавленной заготовки, на второй – в капле жидкого металла за время ее падения, на третьей – в лунке жидкого металла в кристаллизаторе. На каждой стадии металл взаимодействует с плазменным разрядом. На стадии ванны площадь кристаллизатора надо выбрать так, чтобы обеспечить максимальную площадь зоны адсорбции азота, что должно способствовать повышению содержания азота в металле без опасности «азотного кипа».

3. Выполнен расчет температуры металла в месте контакта с плазмой. Метод расчета построен на оценке зависимости температуры кипения расплава от его химического состава. Результаты расчетов согласуются с данными, приведенными в ранее выполняемых исследованиях, и для других расплавов составили 2700 – 2800⁰С. Полученные результаты по температуре были использованы в теоретическом анализе процесса азотирования высокохромистого расплава.

3 Методики проведения экспериментов по азотированию стали и описание лабораторных установок

Лабораторные эксперименты по исследованию взаимодействия газообразного азота с легированным расплавом проводились на установках специальной электрометаллургии:

1. вакуумная дуговая печь с нерасходуемым вольфрамовых электродом, НИТУ «МИСиС» – ВДП;
2. установка плазменно-дугового переплава № 1 (горизонтальное положение плазмотрона, плазменная дуга покрывает оплавляемую заготовку, подводимую параллельно плазмотрону), ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»– ПДП № 1;
3. установка плазменно-дугового переплава № 2 (вертикальное положение плазмотрона, плазменная дуга покрывает ванну жидкого металла и оплавляемую заготовку, подводимую перпендикулярно плазмотрону), ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина»– ПДП № 2.

Целью данных экспериментов являлось исследование физико-химических закономерностей, термодинамических и кинетических особенностей процесса азотирования из газовой фазы металла при переплаве заготовки их стали марки 10X8HMBФБ ЧМТУ 1154 - 64. Традиционно данная марка выплавляется с низким содержанием азота (на уровне 0,0074%), однако стояла задача получить содержание азота в металле на уровне, превышающем растворимость газа в стандартных условиях.

Эксперименты проводили с использованием стали следующего состава: 0,115 % С, 0,39% Si, 0,94% Mn, 8,5% Cr, 0,83% Mo, 0,75% Ni, 0,70% W, 0,50% V, 0,0074% N , 0,41 % Nb , Р не более 0,001%, S не более 0,001%.

Особенности химического состава исходной заготовки обуславливаются следующими параметрами.

Введение молибдена и ванадия является обязательным с точки зрения обеспечения требуемого уровня свойств в сталях, работающих длительное

время при повышенных температурах. Молибден и ванадий способствуют упрочнению твердого раствора и стабилизации упрочняющих фаз.

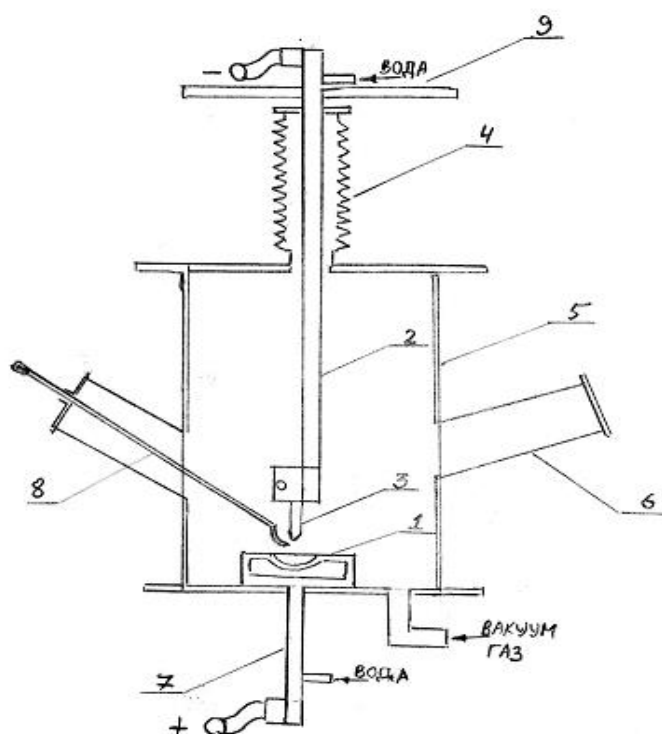
Превышение содержания ванадия за обозначенные пределы приводит к образованию избыточного количества нитридной фазы и выделению ее в виде скоплений, что приводит к понижению пластических характеристик. При снижении ванадия ниже 0,15 % не обеспечивается необходимое количество нитридной фазы для получения требуемых прочностных свойств. В сталях микролегированных ванадием наблюдается явление вторичной твердости при нагреве в интервале температур 550-650⁰С, т.е. в области рабочих температур теплостойких сталей. Это обстоятельство позволит дополнительно увеличить прочность стали в условиях эксплуатации. Повышение содержания ванадия более 0,8% приводит к образованию грубых включений карбонитридов ванадия, что отрицательно сказывается на ударной вязкости.

Ниобий, также как и ванадий, является карбидообразующим элементом. Дисперсионные карбонитриды ниобия задерживают процессы рекристаллизации, способствуя измельчению структуры стали. Кроме того, дисперсные карбонитриды ниобия создают эффект дисперсионного упрочнения, что повышает предел текучести стали.

3.1 Описание экспериментальных установок и методик проведения экспериментов

3.1.1 Лабораторная установка ВДП

Лабораторная установка включала в себя вакуумную дуговую печь с нерасходуемым электродом. В качестве защитной атмосферы, а также для создания минимально допустимого избыточного давления не менее 13,3 кН/м² (100 мм рт. ст.), обеспечивающего стабильное горение дуги, применяли азот.



1 – массивная медная водоохлаждаемая подложка, анод; 2 – водоохлаждаемый верхний электрод, катод; 3 – не расходуемый вольфрамовый электрод; 4 – сильфон; 5 – корпус печи; 6 – смотровые окна; 7 – водоохлаждаемый нижний электрод, анод; 8 – ломик для переворачивания металла; 9 – ручки для движения верхним электродом

Рисунок 3.1 – Схема лабораторной вакуумно-дуговой печи с не расходуемым вольфрамовым электродом

В качестве катода использовали водоохлаждаемый нерасходуемый электрод, изготовленный из вольфрама; стержень не плавится, а создает дугу, необходимую для плавки шихты, помещаемой на водоохлаждаемой подложке с лунками для кристаллизации металла. Не нарушая герметичности печи, с помощью специального стержня 8 (см. рисунок 3.1) слитки переворачивали и затем переплавляли повторно.

Шихта помещалась на массивную медную водоохлаждаемую подложку в круглое углубление в виде кусков. Корпус печи опускался и закреплялся болтами. Плавка проводилась в азотной атмосфере. После включения источника ИПН160/600, производилось касание верхним электродом шихты

для зажигания дуги, после зажигания дуги электрод поднимался на высоту оптимальной величины дуги. После проплавления металл скапливался в круглом углублении медной водоохлаждаемой подложки, за время обработки металл постоянно находился в жидком состоянии. Дугу выключали, и металл охлаждали в течение 15-20 мин. в атмосфере азота. Корпус печи поднимали и из печи извлекали слиток каплевидной формы. Надо отметить, что при первом переплаве сложно получить достаточную однородность по химическому составу из-за плохого перемешивания расплава. Для лучшего усреднения химического состава проводили дополнительные переплавы, причем слиток переворачивали.

Этот метод выплавки обладает преимуществами:

- а) отсутствует загрязнение металла материалом тигля и атмосферными газами;
- б) возможность проводить плавки металлов и сплавов, обладающих самыми различными физическими свойствами.

Недостатком является возможность загрязнения металла примесями (вольфрамом) из не расходуемого электрода.

3.1.2 Лабораторная установка ПДП №1 с горизонтальным положением плазмотрона

Лабораторная установка включала плазмотрон с независимой дугой (рисунок 3.2) и переплавляемую заготовку (диаметр 22,5, длина 300 мм), подводимую к плазмотрону горизонтально с помощью специального устройства, и медную водоохлаждаемую подложку, на которой путем «скапывания» получали готовый металл.

Принципиальная схема плазмотрона с расширяющимся каналом выходного электрода приведена на рисунке 17. Плазмотрон состоит из трех основных частей, представляющих собой тела вращения: катода К, анода А и межэлектродной вставки (МЭВ) между ними.

Канал плазмотрона, представляющий собой практически внутренний канал анода, на рисунке 3.2 показан расширяющимся, в то время как другими учеными и практиками исследовался плазмотрон с цилиндрическим каналом.

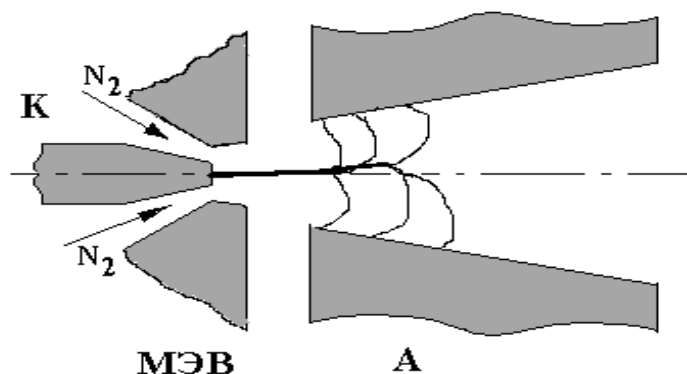


Рисунок 3.2 – Принципиальная схема плазмотрона с расширяющимся каналом выходного электрода

Геометрия разрядного промежутка оказывает существенное влияние на процессы, происходящие в плазмотроне, следовательно, и на его выходные характеристики.

Расширяющийся канал выходного электрода обеспечивает более устойчивое горение дуги на оси разрядного промежутка становится так как, при этом параметры внешнего потока (скорость, динамический напор, число Маха) меняются плавно.

Для проведения исследований подготовили плазмотрон (рисунок 3.2), элементами которого являются водоохлаждаемый катод с вольфрамовым наконечником, МЭВ и выходной электрод – анод.

Давление потока газа на выходе из анода составляло 1 атм., стабилизация дугового разряда осуществлялась тангенциальной подачей газа. Минимальное сечение расширяющегося канала определялось углом его раскрытия. В качестве источника питания использовали АПР-404 с $U_{xx}=340$ В

и $I_{\max}=500$ А. Во всех проведенных экспериментах плазмообразующим газом являлся азот. Режимы переплава необходимо вести таким образом, чтобы поддерживать постоянство дуги.

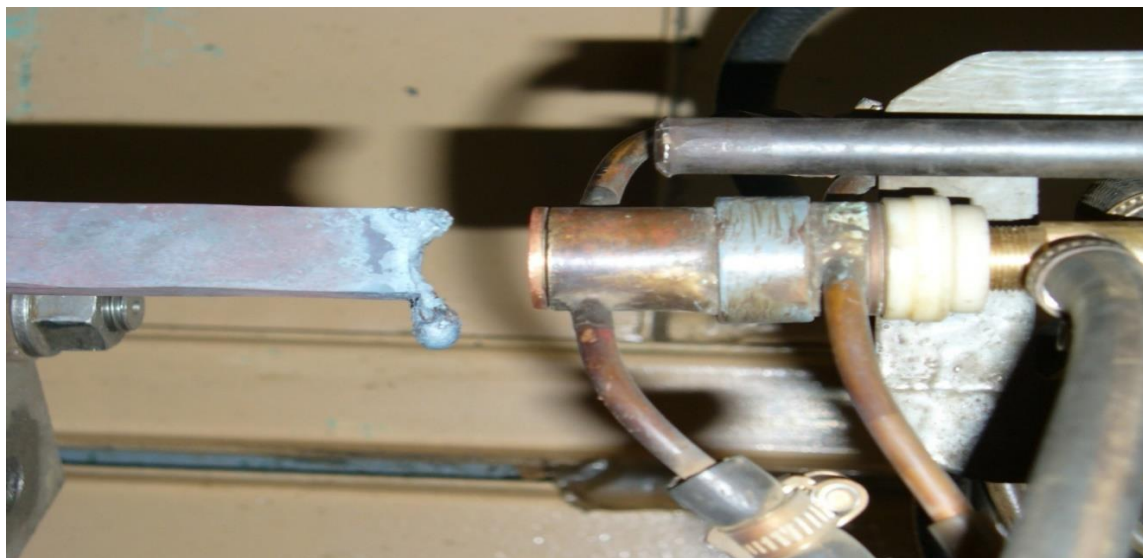


Рисунок 3.3 - Установка ПДП № 1

3.1.3 Лабораторная установка ПДП №2с вертикальным положением плазмотрона

Лабораторная установка включала плазмотрон (характеристики плазмотрона см. п. 3.1.2), переплавляемую заготовку (диаметр 24 мм, длина 700 мм), медный водоохлаждаемый кристаллизатор, механизм протягивания заготовки, механизм подачи заготовки, а также механизм вытягивания слитка, комплексное использование которых позволяет получать плотный слиток требуемого состава и дает возможности вести плавку непрерывно, но при необходимости контролировать содержание азота как на торце, так и в ванне расплавленного металла.

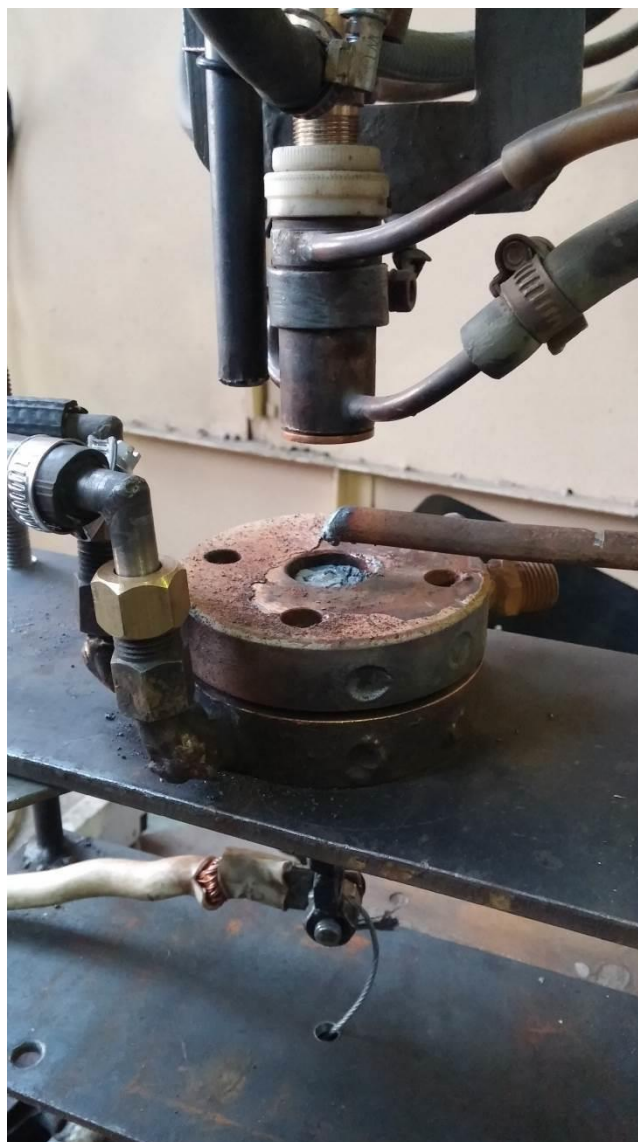


Рисунок 3.4 - Установка ПДП № 2

Принципиальным отличием от классической схемы являлось то, что плазма покрывал как торец переплавляемой заготовки, так и ванну жидкого металла в кристаллизаторе. На торце переплавляемого электрода полностью отсутствовала поверхность десорбции, т.е. $S_{ad}/S_d=1$, а в ванне жидкого металл $S_{ad}/S=0,77$ для обеспечения благоприятных условий азотирования.

В отличие от установки ПДП №1, где плазма касается только переплавляемого электрода, не обеспечивая поддержание процесса азотирования в ванне, что приводит к резкой смене термодинамических условий протекающих процессов и может спровоцировать образование дефектов слитка, в том числе появление пузырей в металле, а также резкое

снижение концентрации азота в металле. На установке ПДП №2 плазма покрывает все поверхности контакта расплавленного металла с плазмообразующим газом, обеспечивая равномерное распределение азота в слитке, отсутствие дефектов.

3.2 Методики проведения экспериментов по получению стали с повышенным содержанием азота

3.2.1 Методика введения азота на лабораторной установке ВДП

Исследуемый образец помещали на медную водоохлаждаемую подложку (анод). Межэлектродное расстояние составляло 7 мм. Включали систему охлаждения, далее камеру герметизировали, откачивали воздух, заполняли азотом (за счет многократной подачи азота в камеру уменьшали долю кислорода в исследуемой системе), до давления 1 атм. С помощью привода подавали разряд на катод, зажигали дугу. Время проведения экспериментов варьировалось от 0,25 мин до 3,5 мин, положение электрода постоянно регулировалось, чтобы сохранять металл в виде расплава.

По окончании эксперимента металл анализировали на содержание азота методом экстракции в несущем газе на приборе “Лесо” ТС-600 с погрешностью не более + 0,0001 масс %. Масса газового образца составляла от 0,1 до 1 г в зависимости от содержания в нем азота (чем выше предполагаемая концентрация азота, тем меньше образец). Контроль химического состава полученного металла проводили фотоэлектрическим спектральным методом на спектрометр Bruker Q4 Tasman с погрешностью измерения каждого элемента согласно ГОСТ 18895-97. Перед определением химического состава образца поверхность каждого зачищали на абразивном круге.

3.2.2 Методика введения азота при плазменно-дуговой плавке на установке с горизонтальным положением плазмотрона (ПДП №1)

Исследуемый образец помещали в механизм, подводящий прутки к плазмотрону. Начальное расстояние между плазмотроном и переплавляемым образцом составляло 10 мм.

Как только зажигалась дежурная дуга, плазмотрон сразу же отдаляли от образца на произвольное расстояние (которое обеспечивает стабильное горение дуги), в качестве плазмообразующего газа подавали чистый азот ТУ 20.11.11.140-009-45905715-2017 (НИИ КМ) (99,9999%). Эксперименты проводили при расходе плазмообразующего газа от 0,13 г/с до 0,35 г/с и мощности плазмотрона от 11 до 15 кВт. Плавку заканчивали при полном расплавлении образца.

По окончании эксперимента металл извлекали из медной водоохлаждаемой подложки с последующим анализом на содержание азота методом экстракции в несущем газе на приборе “Лесо” ТС-600 с погрешностью не более + 0,0001 масс %. Контроль химического состава полученного металла проводили фотоэлектрическим спектральным методом на спектрометр Bruker Q4 Tasman с погрешностью измерения каждого элемента согласно ГОСТ 18895-97. Перед определением химического состава образца поверхность каждого зачищали на абразивном круге.

3.2.3 Методика введения азота при плазменно-дуговой плавке на установке с вертикальным положением плазмотрона (ПДП №2)

Исследуемый образец помещали заранее подготовленный механизм подвода исходной заготовки в зону переплава. Начальное расстояние между плазмотроном и переплавляемым образцом составляло 15 мм.

Как только зажигалась дежурная дуга, плазмотрон сразу же отдаляли от образца на произвольное расстояние (которое обеспечивает стабильное горение дуги), в качестве плазмообразующего газа подавали чистый азот ТУ 20.11.11.140-009-45905715-2017 (НИИ КМ) (99,9999%). Эксперименты

проводили при расходе плазмообразующего газа от 0,15 г/с до 0,37 г/с, времени переплава от 15 до 180 с и мощности плазмотрона 12 и 14 кВт. Плавку заканчивали при полном расплавлении образца. Готовый металл получался путем вытягивания слитка с помощью специального механизма.

По окончании эксперимента в готовом металле контролировали содержание азота методом экстракции в несущем газе на приборе “Leco” TC-600 с погрешностью не более + 0,0001 масс %. Кроме того, контролировали содержание азота на торце переплавляемой заготовки методом экстракции в несущем газе на приборе “Leco” TC-600 с погрешностью не более + 0,0001 масс %. Масса газового образца составляла от 0,1 до 1 г в зависимости от содержания в нем азота (чем выше предполагаемая концентрация азота, тем меньше образец). Контроль химического состава полученного металла проводили фотоэлектрическим спектральным методом на спектрометр Bruker Q4 Tasman с погрешностью измерения каждого элемента согласно ГОСТ 18895-97. Перед определением химического состава образца поверхность каждого зачищали на абразивном круге.

4 Результаты исследований

В предыдущей главе были описаны методики проведения экспериментов и лабораторные экспериментальные установки. Основные результаты экспериментов по каждой из методик представлены в таблицах 4.1 – 4.4. По методике 1 проведено 16 экспериментальных плавов, по методике 2–15 экспериментов, по методике 3 –18 экспериментов.

Первая серия экспериментов была проведена на установке ВДП с целью изучения процесса азотирования в агрегатах специальной электрометаллургии (СЭМ). Результаты приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1– Содержание азота в металле при переплаве заготовки из стали марки 10Х8НМВФБ на установке ВДП

№ эксперимента	Время работы под током, сек	Масса образца до плавки, г.	Масса образца после плавки, г.	[N],%	$\Delta[N]$,%
1	15	173,34	164,67	0,008	0,0002
2	30	175,77	166,71	0,016	0,009
3	45	181,22	172,16	0,017	0,01
4	60	183,1	172,86	0,023	0,016
5	75	179,81	170,82	0,037	0,03
6	90	182,11	171,93	0,05	0,043
7	105	193,65	183,96	0,06	0,053
8	120	196,83	186,11	0,067	0,06
9	135	185,98	176,66	0,089	0,082
10	150	185,79	176,54	0,12	0,113
11	165	179,12	170,13	0,126	0,119
12	180	155,76	147,23	0,133	0,126
13	195	165,84	157,53	0,159	0,152
14	210	191,89	181,44	0,162	0,155
15	225	177,11	168,24	0,17	0,163

С целью изучения влияния времени на процесс азотирования содержание азота фиксировалось по окончании временных интервалов в диапазоне от 15 до 225 с (рисунок 4.1).

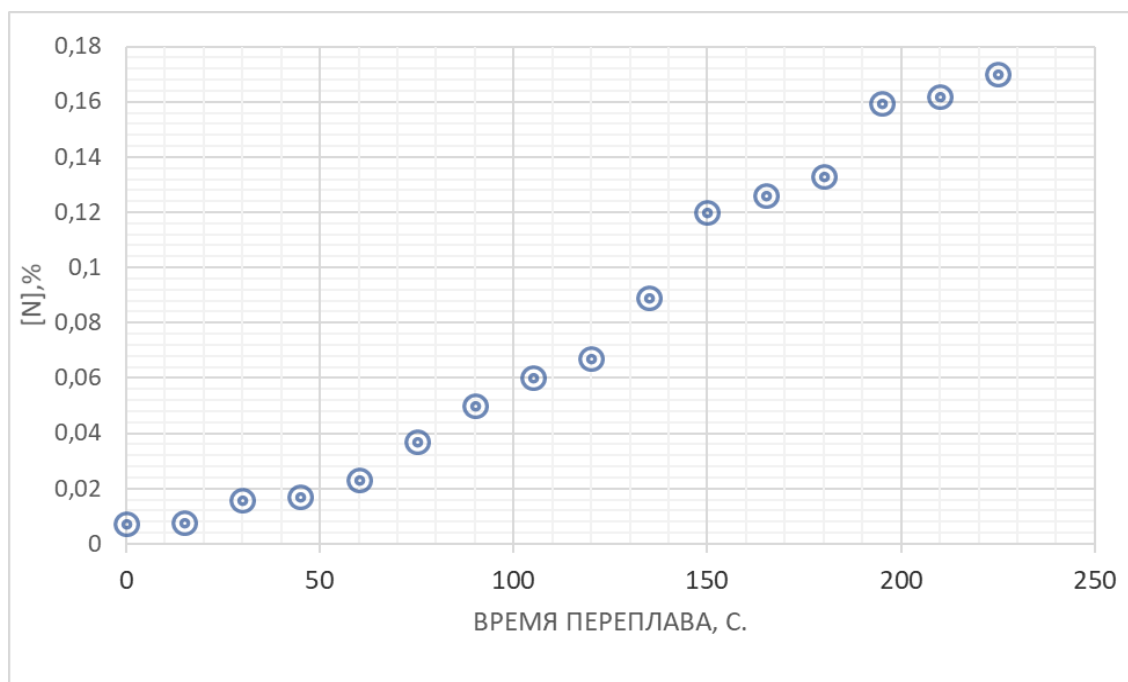


Рисунок 4.1 – Зависимость концентрации азота в металле от времени переплава на установке ВДП

Как видно из данных, полученных в результате лабораторных экспериментов, увеличение времени переплава на установке ВДП повышает содержание азота в металле. Однако, не смотря это, у данного способа были выявлены ряд недостатков: наблюдается необходимость введения дополнительных технологических операции по переворачиванию слитка и повторного проплавления для достижения равномерного распределения азота в металле, что отрицательно сказывается на времени выплавки, а также снижает качество готового металла с постепенным «выпаданием» за пределы состава без дополнительной присадки легирующих компонентов; процесс азотирования протекает медленнее и в течение 225 с не достигает насыщения металла азотом. Это может быть обусловлено тем, что плавка ведется в

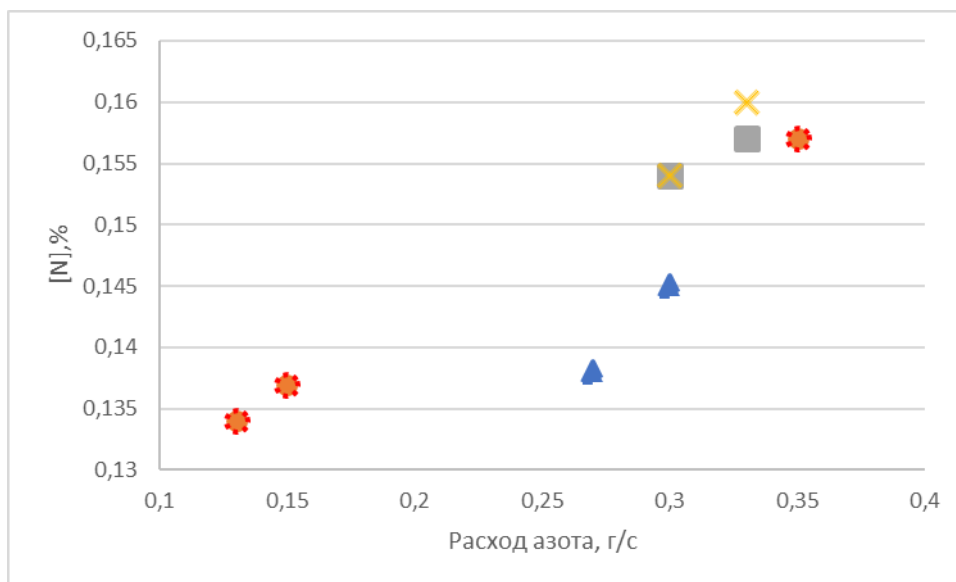
азотной атмосфере, т.е. газ не подается непосредственно в зону реакции, а также температуры дуги ВДП существенно ниже, чем температуры дуги ПДП. Все вышеперечисленное позволило сделать вывод, что данную установку ВДП можно считать недостаточно оптимальным агрегатом для решения поставленных задач, несмотря на сравнительно высокие содержания азота в готовом металле. Что послужило отказом от проведения дальнейших экспериментов на данной установке.

Следующую серия экспериментов проводили на установке ПДП №1 с горизонтальным положением плазмотрона (результаты эксперимента представлены в таблице 4.2).

Таблица 4.2 – Содержание азота в металле при переплаве заготовки из стали марки 10X8НМВФБ при плавке на установке ПДП №1 с горизонтальным положением плазмотрона (параметры переплавной заготовки $\varnothing 22,5$ мм, $l = 700$ мм)

Расход азота, г/с	Мощность плазмотрона, кВт	Сила тока, А Напряжение, В	[N], %
0,13	13	180 70	0,134
0,3	11	150 70	0,145
0,15	13	180 70	0,137
0,3	15	220 70	0,154
0,3	14	200 70	0,154
0,27	11	150 70	0,138
0,33	15	220 70	0,160
0,35	13	180 70	0,157
0,33	14	200 70	0,157

В течение проведения экспериментов варьировались 2 технологических параметра: расход плазмообразующего газа – от 0,13 г/с до 0,35 г/с; мощность плазмотрона – от 11 кВт до 15 кВт с целью изучения их влияния на процесс азотирования.



Δ – $P = 11$ кВт, * – $P = 13$ кВт; \square – $P = 14$ кВт; \times – $P = 15$ кВт

Рисунок 4.2 – Зависимость концентрации азота в металле от расхода плазмообразующего газа

Как видно из данных, представленных на рисунке 4.2 повышение расхода плазмообразующего газа прямо пропорционально влияет на содержание азота в наплавляемом слитке. Это может быть обусловлено тем, увеличение расхода газа провоцирует повышение скорости потока плазмы.

В результате проведенного анализа содержания азота в процессе его введения при ПДП на установке ПДП № 1 установлено, что оно изменяется с 0,0074 до 0,160 %.

Однако было отмечена несерийность проведения экспериментов, т.к. на некоторых образцах, полученных при переплаве заготовки на установке ПДП №1, появились дефекты. Возможно, это было связано с тем, что на торце

переплавляемой заготовки происходит насыщение металла азотом до «сверхравновесных» содержаний для стандартных условий. Попадая в лунку жидкого металла «сверхравновесный» азот покидает расплав, вызывая дефект в виде пор и пузырей. В дальнейшем этому дефекту будет дана дополнительная оценка.

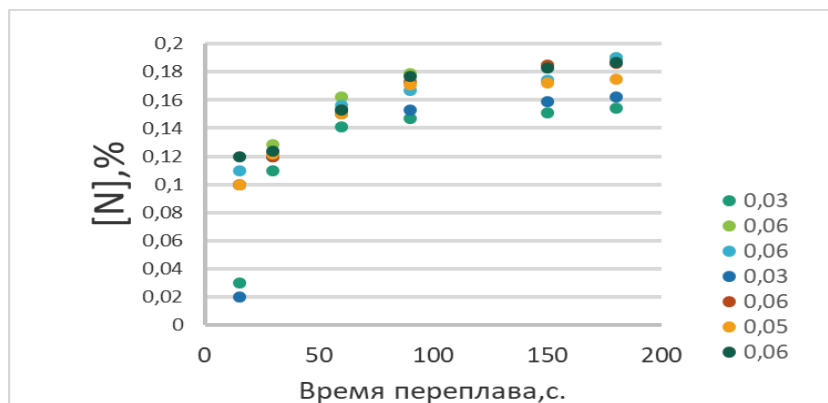
Следующую серия экспериментов проводили на установке ПДП №2 с вертикальным положением плазмотрона. На данной установке выявленная проблему постарались решить следующим образом: установка была выполнена так, чтобы плазменная дуга закрывала не только переплавляемую заготовку, но и на ванну металла, чтобы поддерживать процесс переплава/азотирования на всех стадиях, т.е. поддерживать условия усвоения азота расплавом. Основные результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Содержание азота в металле при переплаве заготовки из стали марки 10X8НМВФБ и на торце переплавляемого электрода при плавке на установке ПДП № 2 с вертикальным положением плазмотрона (параметры плазмотрона: $P = 14\text{кВт}$, $I = 200\text{А}$, $U = 70\text{В}$; параметры переплавной заготовки $\varnothing 24\text{ мм}$, $l = 700\text{ мм}$)

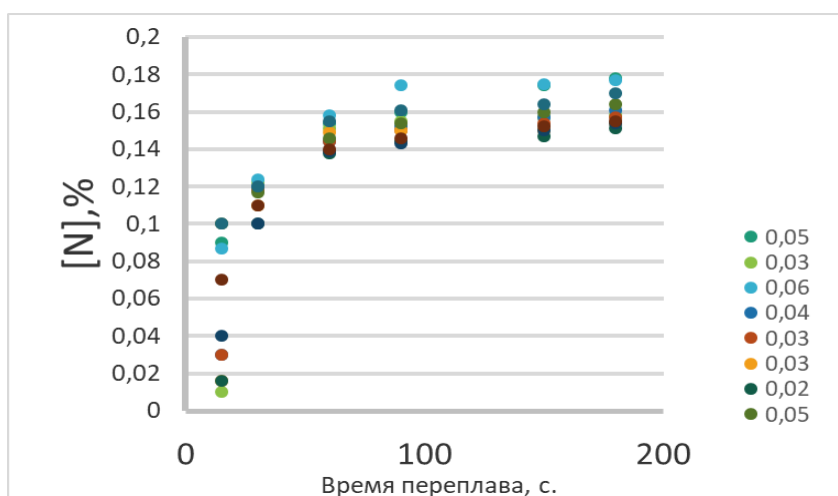
Расход азота, г/с	Содержание азота в готовом металле $[N]_{\text{Me}}$, %	Содержание азота в пленке на торце заготовки $[N]_3$, %
0,27	0,18	0,243
0,15	0,165	0,231
0,33	0,182	0,273
0,3	0,166	0,21
0,25	0,18	0,27
0,2	0,169	0,246
0,35	0,186	0,269
0,37	0,19	0,285
0,17	0,162	0,221

В ходе экспериментов мощность плазмотрона варьировали от 11 и 15 кВт, расход азота варьировали от 0,1 г/с до 0,37 г/с с целью анализа влияния данных технологических параметров на протекание процесса азотирования.

Для подбора режима легирования стали газообразным азотом в агрегате ПДП №2 было оценено влияние времени нахождения под током на содержание азота в готовом металле.



а



б

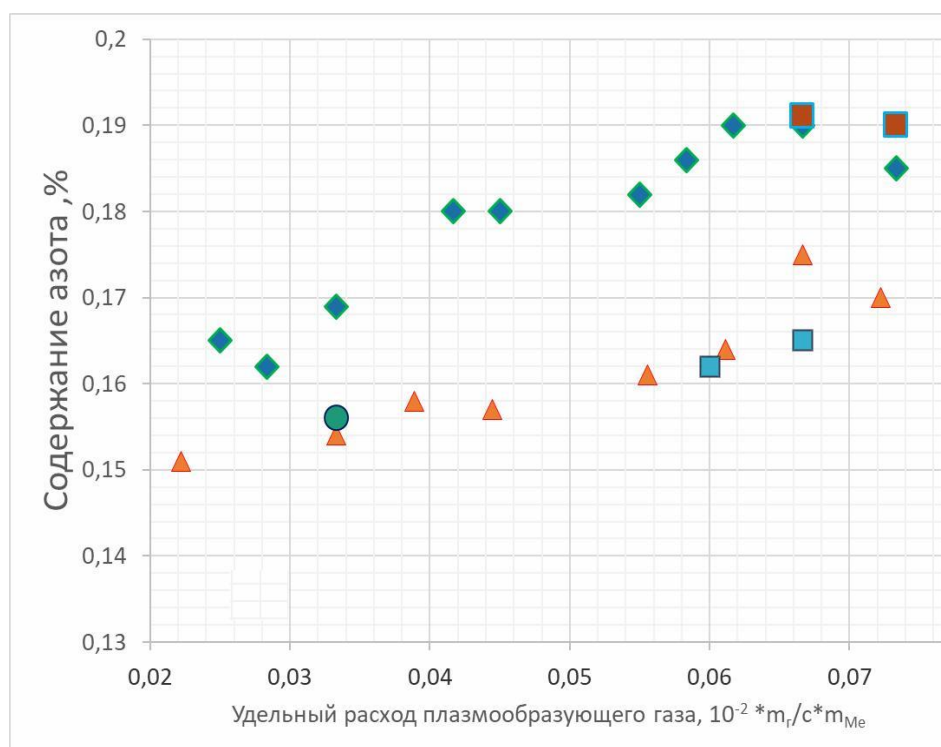
а – мощность плазмотрона 12 кВт, б– мощность плазмотрона 14 кВт

Рисунок 4.3 – Зависимость концентрации азота в металле от времени переплава на уставке ПДП №2 с вертикальным положением плазмотрона при разном удельном расходе плазмообразующего газа (г/с*Г_{Ме})

Как видно из экспериментальных данных, полученных в результате лабораторных экспериментов (рисунок 4.3), при увеличении длительности плавки конечное содержание азота в металле растет, при этом данная тенденция свойственна как для экспериментов с применением плазмотрона мощностью 12кВт, так и 14 кВт. В начале проведения процесса переплава на установке ПДП №2 с вертикальным положением плазмотрона наблюдается увеличение содержания азота в металле с исходной концентрации до 0,1 — 0,12%, что может быть объяснено большим значением скорости азотирования при низких содержаниях азота в металле, а в дальнейшем содержание азота увеличивается плавно, т.е. скорость процесса азотирования снижается с увеличением содержания азота в стали, что согласуется с литературными данными. Проведенные сравнения расчетных данных (представленных в главе 2) с экспериментальными значениями по влиянию исходного содержания азота в металле на скорость азотирования показывают, что расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются.

Отмечено, что содержание азота в наплавляемом слитке в конце переплава увеличивается до 0,190% (таблица 4.3), что в 1,5 раза превышает его равновесную концентрацию в стандартных условиях.

На процесс азотирования помимо времени переплава оказывает влияние другой важный технологический параметр, влияние которого важно оценить для выявления соответствующей зависимости, — удельный расход плазмообразующего газа, который также варьировался от эксперимента к эксперименту. Для подбора режима легирования стальной переплавляемой заготовки был проведен анализ влияния удельного расхода плазмообразующего газа ($\text{г}/(\text{с} \cdot \text{г}_{\text{Me}})$) на содержание азота в металле (рисунок 4.4).



□ – мощность плазмотрона 11кВт; Δ – мощность плазмотрона 12кВт; о – мощность плазмотрона 13кВт; ◇ – мощность плазмотрона 14кВт; ■ – мощность плазмотрона 15кВт

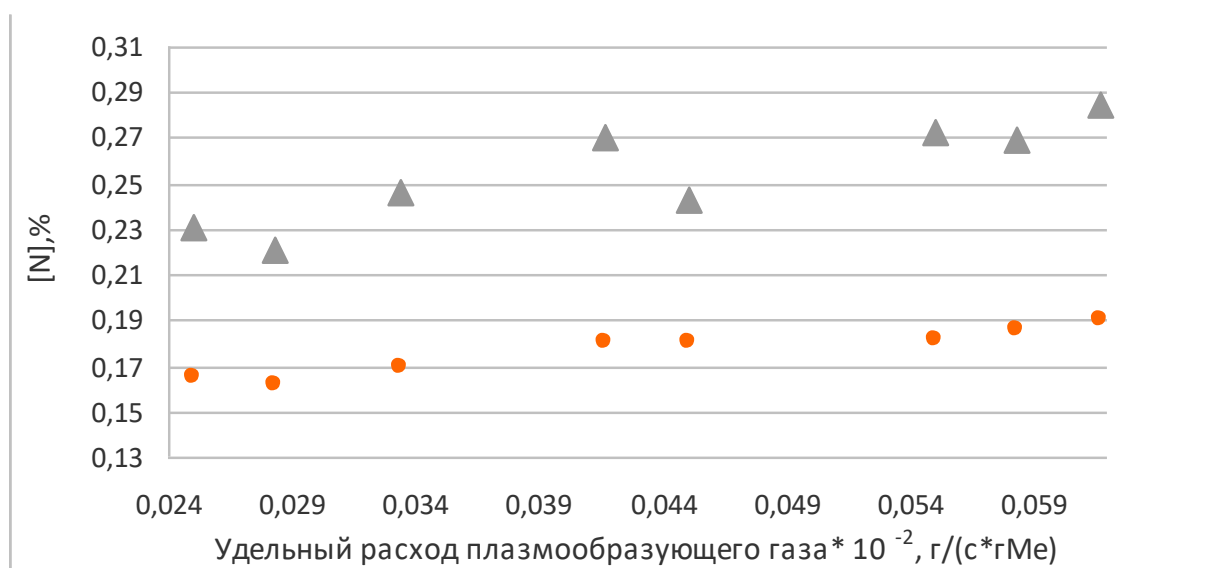
Рисунок 4.4 –Зависимость содержания азота в металле от удельного расхода плазмообразующего газа при разных мощностях плазмотрона

На рисунке 4.4 приведены экспериментальные зависимости содержания азота в металле от удельного расхода плазмообразующего газа при разных мощностях плазмотрона (полученные в результате обработке данных лабораторных экспериментов по азотированию заготовки на установке ПДП №2с вертикальным положением плазмотрона).

Исходя из изменений значений содержания азота в наплавляемом металле в зависимости от контролируемого параметра, можно сделать вывод о прямо пропорциональном влиянии величины удельного расхода плазмообразующего газа на содержание азота в металле, что вероятнее всего происходит за счет изменения скорости потока плазмы, тенденция изменения которой совпадает с расходом плазмообразующего газа.

Все вышеописанные зависимости были оценены для третьей стадии процесса азотирования в ПДП №2 (ванны жидкого металла). Однако на основании известной характеристики переплавного процесса – его многостадийности, представлял интерес помимо третьей стадии процесса (ванны металла), характеристики которой представлены выше, рассмотреть и проанализировать первую стадию процесса – торец переплавляемой заготовки.

Установка ПДП №2 с вертикальным положением плазмотрона была выполнена таким образом, что плазменная дуга закрывала переплавляемую заготовку полностью. В ряде экспериментов в пленке на торце переплавляемого образца фиксировалось содержание азота.



Δ – содержание азота на торце переплавляемого электрода, %; o – содержание азота в готовом металле переплавляемого электрода, %;

Рисунок 4.5–Зависимость содержания азота в металле и на торце переплавляемого электрода от удельного расхода плазмообразующего газа (мощность плазмотрона 14кВт)

Проведенное сравнение содержания азота на торце переплавляемой заготовки и в наплавленном слитке по окончании процесса азотирования

показывает, что содержание азота в металле на торце переплавляемой заготовки на 30 –50% превышает содержание азота в готовом металле (рисунок 4.5), что позволяет предположить, что основное насыщение происходит именно на торце переплавляемой заготовки. При последующем отделении капель и поступлении их в ванну расплавленного металла их состав достаточно быстро стабилизируется.

Одним из факторов, который может влиять превышение содержания азота в пленке на торце переплавляемой заготовки над содержанием азота в наплавляемом слитке, является температура плазмообразующего газа в зоне контакта с металлом. Для ее оценки на разных стадиях протекания процесса (ванна жидкого металла и пленка на торце переплавляемой заготовки) воспользовались теоретическими зависимостями, представленными в главе 2. Обобщая экспериментальные данные о максимальных экспериментальных значениях содержания азота в металле при переплаве на ПДП № 2 с вертикальным положением плазмотрона, отмечено, что среднее значение содержания азота на уровне 0,190% соответствует общему давлению системы равному 1 атм и парциальному давлению атомарного азота, равному $0,19 \cdot 10^{-4}$ атм, что согласно данным о зависимости состава газа от температуры, приведенным в главе 2, соответствует температуре газовой фазы в зоне контакта металл – газ (в ванне) ~3050К, а в зоне торца переплавляемой заготовки — ~3150К, что может являться одной из причин различия значений содержания азота в металле на разных стадиях азотирования в переплавном процессе.

Согласно зависимостям, полученным при обработке результатов лабораторных экспериментов (рисунок 4.5), на первой стадии процесса азотирования увеличение расхода плазмообразующего газа также, как и на третьей стадии процесса ПДП оказывает положительное влияние на содержание азота на торце переплавляемой заготовки.

Однако помимо входных параметров, которые влияют на процесс азотирования существуют и выходные параметры данного процесса, одним

из которых является качество получаемой заготовки. В ряде исследований в результате легирования азотом в агрегатах СЭМ наблюдается неравномерное распределение азота по сечению слитка, дефекты металла, о которых упоминалось ранее, поэтому данные характеристики требуют особого внимания.

4.1 Анализ химического состава полученных образцов

10X8HMBAB. Результаты химического анализа металла переплавляемых заготовок и полученных слитков, выплавленных методом ПДП с содержанием азота в пределах от 0,190 до 0,192%, с использованием фотоэлектрического спектрального метода анализа химического состава полученных образцов на спектрометре Bruker Q4 Tasman с погрешностью измерения каждого элемента согласно ГОСТ 18895-97 (таблица 4.4) свидетельствует о том, что содержание основных легирующих элементов в металле соответствует заданному марочному составу.

Для контроля распределения азота по слитку был проведен анализ азота по толщине образца (с шагом 100мм) на каждой толщине брались 2 пробы на разных расстояниях от оси (таблица 4.5).

Таблица 4.4 – Фактический состав стали 10X8HMBAB

Состав (масс. %)	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	W	P	S	V	Nb
Фактический	0,1	0,34	0,92	8,3	0,8	0,72	0,68	≤0,01	≤0,01	0,44	0,39

Согласно вышеприведенным данным содержание азота в процессе его введения при ПДП увеличивается с 0,0074 до 0,192%.

В результате лабораторных экспериментов на установке ПДП №2 с вертикальным положением плазмотрона были отобраны образцы с содержанием азота на уровне 0,190 – 0,192 % (максимально достигнутое

содержание в наплавляемом слитке в процессе переплава) для оценки распределения азота в наплавляемом слитке по его высоте и сечению. Анализ проводили на приборе “Лесо” ТС-600 с погрешностью не более + 0,0001 масс %. Масса образца составляла от 0,1 до 1 г в зависимости от содержания в нем азота (чем выше предполагаемая концентрация азота, тем меньше образец).

Результаты для двух образцов приведены в таблице 4.5, равномерное распределение азота по диаметру и высоте слитка наблюдалось у всех образцов, полученных по выбранной методике.

Таблица 4.5 - Распределение азота по высоте получаемых образцов

Толщина образца, мм	[N], %	
	Образец №1	Образец №2
0	0,1900	0,1921
	0,1902	0,1922
100	0,1900	0,1923
	0,1901	0,1921
200	0,1900	0,1920
	0,1902	0,1921
300	0,1901	0,1920
	0,1900	0,1922

В результате анализа содержания азота в металле по сечению слитка можно отметить его равномерное распределение по высоте и диаметру слитка, что обеспечивается режимом переплава заготовки.

4.2 Анализ кинетических параметров процесса азотирования металла при ПДП

Как упоминалось ранее, переплавные процессы протекают на трех основных стадиях. На первой стадии плазмообразующий газ взаимодействует с торцом оплавленной заготовки, на второй стадии – с каплей жидкого металла в процессе ее падения с торца в лунку жидкого металла, на третьей – непосредственно с ванной жидкого металла в кристаллизаторе.

На первой стадии протекания процесса, при взаимодействии металла плавящейся заготовки с окружающей средой содержание азота в отделяющихся каплях можно описать выражением [89]:

$$[N]=[N]_{\text{п}}+([N_0]-[N]_{\text{п}})*((1-\mu)*(1-e^{-\beta*s*\tau})/(\beta*s*\tau*(1-\mu e^{-\beta*s*\tau})) \quad (4.1)$$

где $[N_0]$ – исходная концентрация азота в металле,

$[N]_{\text{п}}$ – предельная концентрация азота в металле,

β – коэффициент массопереноса,

s – удельная поверхность жидкого металла,

τ – время между двумя переходами капель,

μ – отношение остающегося на торце количества жидкого металла m_0 ко всему его количеству m_k в момент отделения капли.

Выразим время между двумя переходами капель через скорость плавления заготовки:

$$\tau = (m_k - m_0)/g, \quad (4.2)$$

где g – скорость плавления электрода.

Время существования капли будет равно [89]

$$\tau_k = (m_0/g + 1/2) \tau \quad (4.3)$$

А масса капли можно вычислить по формуле:

$$m_k = m_0 + K_q \tau, \quad (4.4)$$

где K_q – тепловая мощность.

Долю капли, оставшейся на торце оплавленной заготовки μ можно вычислить по формуле (4.5):

$$\mu = m_0/m_k \quad (4.5)$$

Согласно данным экспериментов скорость переплава поддерживалась на уровне 15 мм/мин, слиток в зоне реакции подавался равномерно, однако иногда она доходила и до 30-40 мм/мин, что провоцировало быстрое течение капель с торца заготовки (что подтверждает зависимость 4.2), в последствии получение слоистого слитка.

Время падения капли можно рассчитать по формуле:

$$\tau=(2H/g)^{1/2} \quad (4.6)$$

где H – высота падения капли, м.

Тогда время падения капли составляет 0,1с при давлении в переплавном агрегате 1 атм.

Объем оторвавшейся части металла составит 0,51 см³, тогда масса капли будет составлять около 4 г, доля, количество металла, остающееся на торце –5,67 г.

При подстановке всех полученных значений в формулу (4.1) получим, что содержание азота на торце переплавляемой заготовки высокохромистой стали составляет до 0,3 масс.% в зависимости от условий процесса, что согласуется с экспериментальными данными.

Стадию капли примем стадией стогнации процесса, т.е. предположим, что на этой стадии не происходит существенных изменений количества азота в металле.

Тогда на третьей стадии, в ванне металла, которая практически полностью находится под плазмой и зона десорбции с поверхности контакта газ – металл минимальна (данный аспект отражен в главе 3), азот приходит в металл в своем «сверхравновесном» значении. Часть азота может покидать каплю жидкого металла в процессе ее перехода от стадии торца к стадии ванны. Здесь уже происходит процесс стабилизации азота в металле с последующей кристаллизацией последнего.

Методика расчета кинетического уравнения процесса представлена в главе 2. Согласно расчету порядок реакции при низких расходах плазмообразующего газа равен 1, а при увеличении расхода выше 0,25 г/с наблюдается смешанный порядок реакции (в начале протекания процесса азотирования порядок реакции 1 (в течение 60 – 90 с), а далее он меняется на второй).

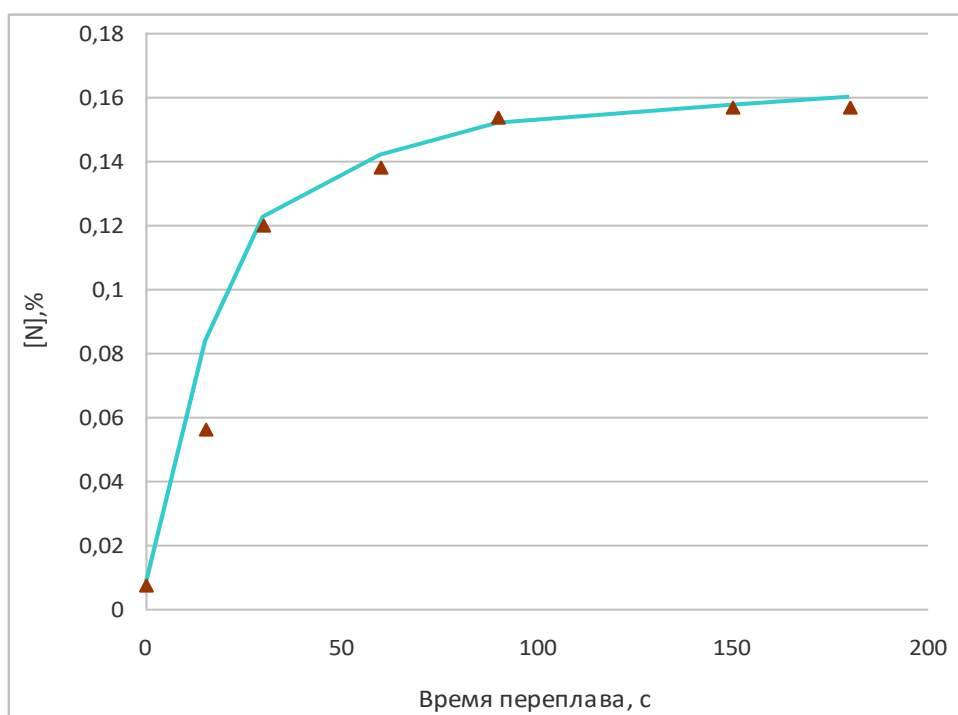


Рисунок 4.6 – Зависимость содержания азота в металле (ванне) от времени переплава (расход плазмообразующего газа 0,1 г/с, порядок реакции 1)

4.5 Выводы по главе 4

1. Проведены 3 серии экспериментов. Обнаружено, что на установке ВДП для достижения высоких концентраций азота и хорошего качества слитка необходимо многократный переплав, что существенно усложняет процесс азотирования сложнолегированной высокохромистой марки стали, делая его слишком временнозатратным и технически усложненным. Установка ПДП №1 с горизонтальным положением плазмотрона сконструирована таким образом, что в течение переплава плазма контактирует только с переплавляемым электродом, не воздействуя

на ванну, в результате чего в металле проявляются дефекты в виде пор и пузырей. На установке ПДП № 2 данная проблема решена, здесь плазменная дуга воздействует не только на переплавляемую заготовку, но и на ванну металла, что позволяет поддерживать процесс переплава/азотирования на всех стадиях.

2. В результате анализа химического состава полученных образцов отмечено равномерное распределение азота как по высоте, так и по диаметру наплавляемого слитка.

3. Отмечено, что увеличение времени переплава способствует повышению содержания азота в металле (ванне) при прочих равных условиях, что согласуется с теоретическим материалом.

4. Установлено, что увеличение удельного расхода плазмообразующего газа прямо пропорционально влияет на конечное содержание азота в металле.

5. Показано, что содержание азота в металле на торце переплавляемой заготовки существенно превышает (на 30-50%) содержание азота в готовом металле. Это свидетельствует том, что основное насыщение происходит в пленке жидкого металла на торце переплавляемой заготовки.

6. Оценена температура плазмообразующего газа в зоне контакта металл – газ. На стадии расплава в ванне с жидким металлом контактирует газ с температурой $\sim 3050\text{K}$, а на стадии торца переплавляемой заготовки — $\sim 3150\text{ K}$

7. В результате анализа содержания азота в металле по сечению слитка можно отметить его равномерное распределение по высоте и диаметру слитка, что обеспечивается режимом переплава заготовки.

8. На основании проведенных экспериментов установлено, что наилучшие результаты (0,190 – 0,192 % азота) достигаются при расходе азота 0,33-0,37 г/с, мощности плазмотрона 14- 15 кВт.

5 Исследование влияния азота на служебные свойства стали

В качестве основного объекта исследования была выбрана марка стали мартенситного класса 10X8НМВФБ и ее азотосодержащий аналог. Особое внимание уделялось анализу микроструктуры и её коррозионной стойкости в ряде сред.

Воспроизводимость полученных результатов оценивали на втором объекте исследования — марка стали аустенитного класса 55X20Г9Н4, используемая для изготовления клапанов автомобильных моторов, и ее азотсодержащий аналог, которая приводится в качестве дополнения к основному объекту. В данном случае исследованию подвергалась микроструктура материала, была произведена оценка склонности материала к питтинговой коррозии, а также замерена ее износостойкость.

5.1 Влияние азота на износостойкость

55X20Г9Н4. Параметры сопротивления разрушению определяли при испытаниях на сосредоточенный изгиб на образцах 30x5x5 мм с V-образным концентратором напряжений глубиной 1,5 мм на универсальной испытательной машине «Инстрон» при скорости движения траверсы 2 см/мин. По результатам испытаний рассчитывали разрушающее напряжение, предел общей текучести, стрелу пластического прогиба, работу зарождения и распространения трещины.

Сравнительные испытания на износостойкость проводили на тработехническом комплексе ТК-1 по ГОСТ 23.216—84 на образцах размером 2x5x12 мм с шероховатостью поверхности $1,25\sqrt{}$. Контртела — диск из сплава ВК-6. Условия испытания: усилие сжатия образца с контртелом 24,5 Н; скорость вращения контртела 8 с⁻¹; охлаждение образца и контртела воздушное принудительное. На основании проведенных испытаний были построены зависимости глубины износа от пути трения (рисунок 5.1).

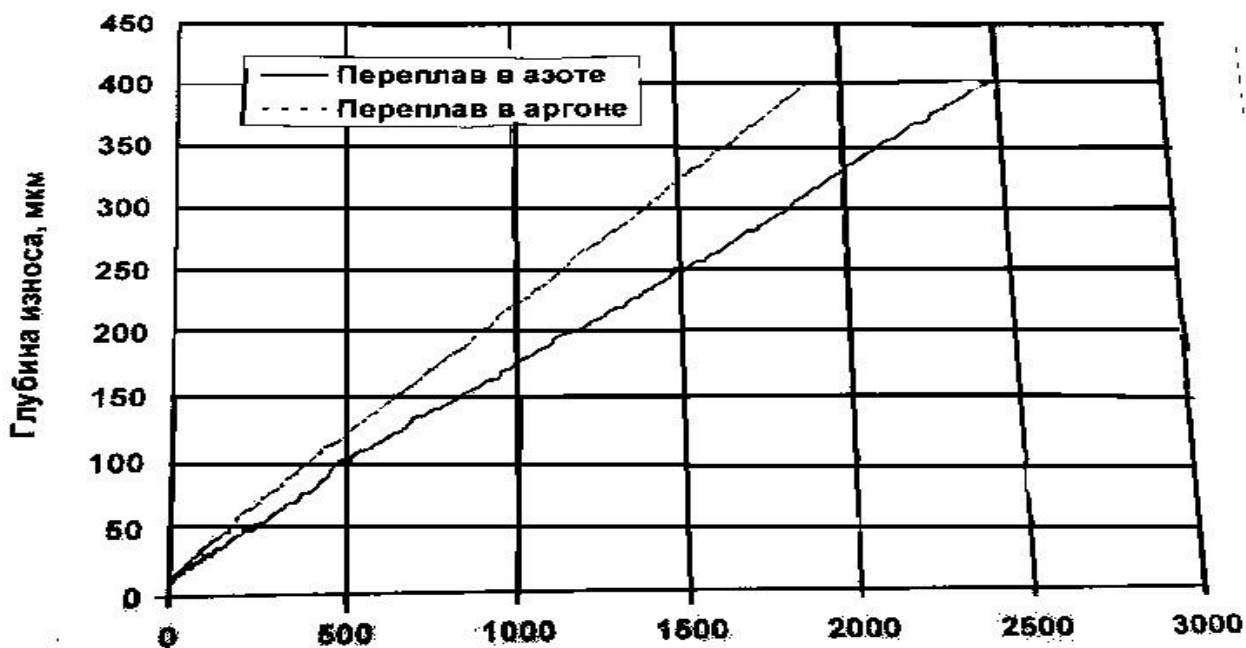


Рисунок 5.1 — Интенсивность износа в условиях сухого трения

В результате испытаний на износостойкость в условиях сухого трения было отмечено снижение глубины износа с 318 мкм (содержание азота в образце 0,04 %) до 250 мкм (содержание азота в образце 0,22 %) на пути трения 1500 м, т.е. износостойкость материала возрастает на 20 %.

5.2 Влияние азота на коррозионные свойства металла

5.2.1 Коррозионные испытания стали марки 10X8HMBABФ

Для оценки коррозионной стойкости были выбраны три испытательные среды:

- раствор 25 %-й азотной кислоты;
- раствор (5 % NaCl и 3 % HCl);
- раствор 80 %-ной H_2SO_4

Для проведения испытаний применяли следующие реактивы:

- концентрированная азотная кислота «х.ч.» по ГОСТ 4461-77 плотностью 1,40 г/см³;
- концентрированная соляная кислота «х.ч.» по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³;
- концентрированная серная кислота «хч» по ГОСТ 4204-77 плотностью 1,83 г/см³;
- натрий хлористый «х.ч.» по ГОСТ 4233-77;
- вода, дистиллированная по ГОСТ 6709.

Перед проведением коррозионных испытаний все образцы были термообработаны по режиму:

- нормализация при 1000⁰С (40 минут) с дальнейшим охлаждением на воздухе.

Образцы были промаркированные следующим образом:

- 1 – образец с содержанием азота 0, 0074%;
- 2 – образец с содержанием азота 0,123%;
- 3 – образец с содержанием азота 0,190%;
- 4 – образец с содержанием азота 0,192%.

После провоцирующего нагрева образовавшуюся на поверхности окалину удаляли при помощи наждачной бумаги, затем заготовки тщательно промывали водой. Далее их обезжиривали и взвешивали на аналитических весах с точностью 0,0005 г. Данные приведены в таблицах 5.1-5.12.

Коррозионные испытания в водном растворе 25 %-ной азотной кислоты

Испытания проводили в вытяжном шкафу в конической стеклянной колбе с плоским дном в водном растворе 25 %-ной азотной кислоты при комнатной температуре 27,5 ⁰С. Раствор брался из расчета 4 см³ на 1 см² поверхности образца, так чтобы уровень раствора должен быть на 1,0-1,5 см выше поверхности образцов. Водородный показатель исходного раствора составил рН = -0,880 при температуре раствора 26,9 ⁰С.

Испытания проводились в три этапа: погружение на 40 часов, затем погружение на 72 часа, затем на 648 часов. Загрузка образцов различных плавок проводилась в отдельные колбы (таблицы 5.1 –5.4).

Таблица 5.1 - Параметры образцов из стали 10X8НМВАБФ до испытания

Марка стали	№ пл	№ пробы	Масса образца, г
10X8НМВБФ	1	1.1	4,4893
		1.2	4,0907
10X8НМВАБФ	2	2.1	6,5304
		2.2	5,9064
10X8НМВАБФ	3	3.1	2,4034
		3.2	2,6221
10X8НМВАБФ	4	4.1	3,8368
		4.2	4,2821

Таблица 5.2 - Параметры образцов из стали 10X8НМВАБФ после испытания, выдержка 40 ч

Марка стали	№ пл	№ пробы	Масса образца, г.	Изменение массы образца, г	Относительные потери массы образца, %
10X8НМВБФ	1	1.1	4,488	0,0016	0,035
		1.2	4,089	0,0014	0,035
10X8НМВАБФ	2	2.1	6,529	0,0014	0,022
		2.2	5,905	0,0013	0,022
10X8НМВАБФ	3	3.1	2,403	0,0001	0,005
		3.2	2,622	0,0001	0,005
10X8НМВАБФ	4	4.1	3,837	0	0
		4.2	4,282	0	0

Таблица 5.3 - Параметры образцов из стали 10X8НМВАБФ после испытания, выдержка 112ч

Марка стали	№ пл	№ пробы	Масса образца, г.	Изменение массы образца, г	Относительные потери массы образца, %
10X8НМВБФ	1	1.1	4,485	0,0022	0,05
		1.2	4,087	0,0020	0,05
10X8НМВАБФ	2	2.1	6,527	0,0019	0,03
		2.2	5,903	0,0018	0,03
10X8НМВАБФ	3	3.1	2,403	0,0002	0,008
		3.2	2,622	0,0002	0,008
10X8НМВАБФ	4	4.1	3,837	0	0
		4.2	4,282	0	0

Таблица 5.4- Параметры образцов из стали 10X8НМВАБФ после испытания, выдержка 760 ч

Марка стали	№ пл	№ пробы	Масса образца, г	Изменение массы образца, г	Относительные потери массы, %
1	2	3	4	5	6
10X8НМВБФ	1	1.1	4,481	0,0016	0,1
10X8НМВБФ	1	1.2	4,083	0,0007	0,1
10X8НМВАБФ	2	2.1	6,523	0,0000	0,05
		2.2	5,9	0,0003	0,05
10X8НМВАБФ	3	3.1	2,403	0,0001	0,01
		3.2	2,622	0,0006	0,01
10X8НМВАБФ	4	4.1	3,836	0,0001	0,004
		4.2	4,282	0,00017	0,0004

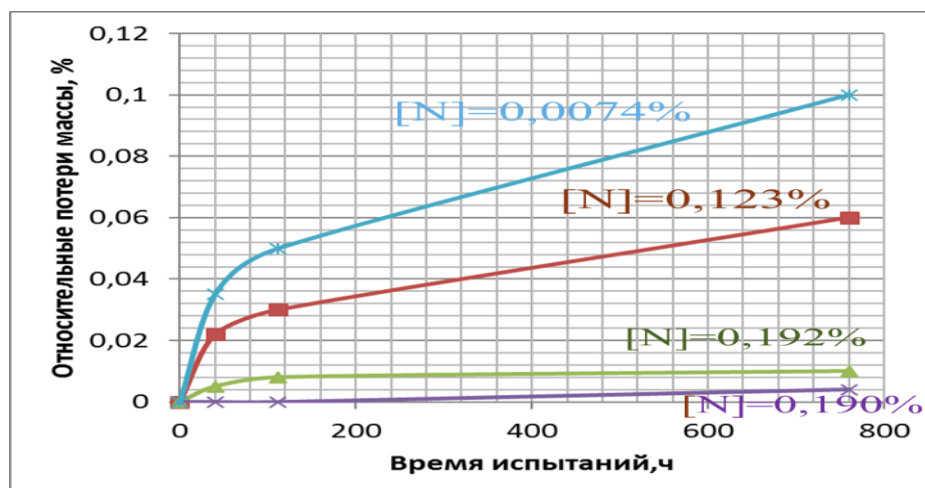


Рисунок 5.2 – Результаты испытаний образцов стали марки 10X8HMBAFBV в растворе 25% HNO₃

В результате проведенных исследований металла ПДП лабораторных плавок (рисунок 5.2) установлено, что образцы без азота показывают низкую коррозионную стойкость в среде 25% HNO₃, повышение содержания азота до равновесных значений (0,123%) оказывает положительное влияние на исследуемое свойство, однако материал все еще недостаточно устойчив к коррозии в исследуемой среде. Отмечено, что повышение содержания азота до «сверхравновесных значений» (на уровне 0,190%) провоцирует повышение коррозионных свойств материала, что может быть спровоцировано меньшим «обеднением» зерна хромом (т.к. образуются нитриды и карбонитриды ванадия, ниобия, а хром остается в растворе. Кроме того, добавка ниобия, имеющего большее сродство с углеродом, чем хром, связывает углерод в безопасный карбид ниобия).

Коррозионные испытания в солянокислой среде в присутствии хлорида натрия

Испытания проводили в вытяжном шкафу в конической стеклянной колбе с плоским дном в растворе (5 % NaCl и 3 % HCl в воде) при комнатной температуре 27,5 °C. Раствор брался из расчетов 2-3 см³ на 1 см² поверхности

образца, так чтобы уровень раствора должен быть на 1,0 см выше поверхности образцов. Водородный показатель исходного раствора составил $pH = 0,6$ при температуре раствора $26,5^{\circ}C$.

Испытания проводились в три этапа: погружение на 40 часов, затем погружение на 72 часа, затем 648 часов. Загрузка образцов различных плавок проводилась в отдельные колбы (таблицы 5.5 –таблицы 5.8).

Таблица 5.5 - Параметры образцов из стали 10X8НМВБФ до испытания

Марка стали	№ пл	№ пробы	Масса образца, г
10X8НМВБФ	1	1.3	3,5422
		1.4	4,6463
10X8НМВАБФ	2	2.3	6,5168
		2.4	5,7369
10X8НМВАБФ	3	3.3	3,2682
		3.4	2,2965
		3.5	3,9580
10X8НМВАБФ	4	4.3	4,3029
		4.4	3,0553
		4.5	3,8824

Таблица 5.6 - Параметры образцов из стали 10X8НМВБФ после испытания, выдержка 40 ч

Марка стали	№ пл	№ пробы	Масса образца, г.	Изменение массы образца, г	Относительные потери массы образца, %
10X8НМВБФ	1	1.3	3,334	0,208	5,89
		1.4	4,4373	0,274	5,89
10X8НМВАБФ	2	2.3	6,139	0,377	5,79
		2.4	5,405	0,332	5,79
10X8НМВАБФ	3	3.3	3,122	0,146	4,48
		3.4	2,193	0,103	4,48
		3.5	3,7807	0,177	4,48
10X8НМВАБФ	4	4.3	4,139	0,163	3,79
		4.4	2,939	0,116	3,79
		4.5	3,735	0,147	3,79

Таблица 5.7 - Параметры образцов из стали 10X8НМВАБФ после испытания, выдержка 112ч

Марка стали	№ пл	№ пробы	Масса образца, г.	Изменение массы образца, г	Относительные потери массы образца, %
10X8НМВБФ	1	1.3	3,133	0,2	6,01
		1.4	4,109	0,263	6,01
10X8НМВАБФ	2	2.3	5,776	0,377	5,92
		2.4	5,085	0,332	5,92
10X8НМВАБФ	3	3.3	2,979	0,146	4,56
		3.4	2,094	0,103	4,56
		3.5	3,608	0,177	4,56
10X8НМВАБФ	4	4.3	3,979	0,163	5,01
		4.4	2,826	0,116	5,01
		4.5	3,591	0,147	5,01

Таблица 5.8 - Параметры образцов из стали 10X8НМВАБФ после испытания, выдержка 760 ч

Марка стали	№ пл	№ пробы	Масса образца, г.	Изменение массы образца, г	Относительные потери массы образца, %
10X8НМВБФ	1	1.3	2,942	0,191	6,09
		1.4	3,859	0,125	6,09
10X8НМВАБФ	2	2.3	5,421	0,355	6,15
		2.4	4,772	0,313	6,15
10X8НМВАБФ	3	3.3	2,83	0,149	5,01
		3.4	1,989	0,105	5,01
		3.5	3,428	0,181	5,01
10X8НМВАБФ	4	4.3	3,825	0,155	3,89
		4.4	2,716	0,109	3,89
		4.5	3,451	0,139	3,89

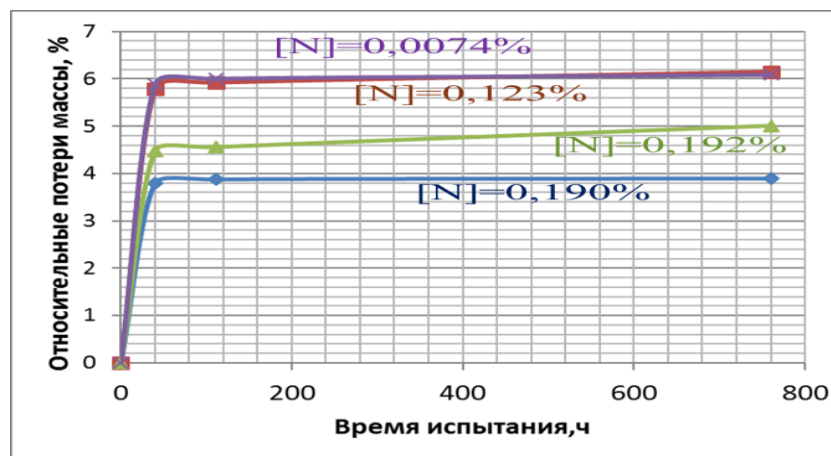


Рисунок 5.3 - Результаты испытаний образцов стали марки 10X8НМВАФБВ в растворе 5 % NaCl и 3 % HCl в воде

В результате проведенных исследований металла ПДП лабораторных плавов установлено, что выбранная среда является нежелательной для работы изделий из данной марки стали, высокое содержание хрома провоцирует образования его хлоридов (III), поэтому все образцы показывают низкие коррозионные свойства в данной среде (рисунок 5.3).

Коррозионные испытания в концентрированной серной кислоте

Испытания проводили в вытяжном шкафу в конической стеклянной колбе с плоским дном в 80-% растворе серной кислоты при комнатной температуре 27 °С. Раствор брался из расчетов 2-3 см³ на 1 см² поверхности образца, так чтобы уровень раствора должен быть на 1,0 см выше поверхности образцов. Водородный показатель исходного раствора составил pH = 0,3 при температуре раствора 27 °С.

Испытания проводились в три этапа: погружение на 40 часов, затем погружение на 72 часа, затем 648 часов. Загрузка образцов различных плавов проводилась в отдельные колбы (таблицы 5.9 – 5.12).

Таблица 5.9 - Параметры образцов из стали 10X8НМВБФ до испытания

Марка стали	№ пл	№ пробы	Масса образца, г
10X8НМВБФ	1	1.5	4,514
		1.6	4,014
10X8НМВАБФ	2	2.5	6,551
		2.6	5,942
10X8НМВАБФ	3	3.6	2,508
		3.7	2,745
10X8НМВАБФ	4	4.6	3,891
		4.7	4,512

Таблица 5.10 - Параметры образцов из стали 10X8НМВБФ после испытания, выдержка 40 ч

Марка стали	№ пл	№ пробы	Масса образца, г.	Изменение массы образца, г	Относительные потери массы образца, %
10X8НМВБФ	1	1.5	4,513	0,0009	0,022
10X8НМВБФ		1.6	4,013	0,0009	0,022
10X8НМВАБФ	2	2.5	6,649	0,0017	0,025
		2.6	5,941	0,0015	0,025
10X8НМВАБФ	3	3.6	2,508	0	0,002
		3.7	2,745	0	0,002
10X8НМВАБФ	4	4.6	3,891	0	0
		4.7	4,512	0	0

Таблица 5.11 - Параметры образцов из стали 10X8НМВАБФ после испытания, выдержка 112ч

Марка стали	№ пл	№ пробы	Масса образца, г.	Изменение массы образца, г	Относительные потери массы образца, %
10X8НМВБФ	1	1.5	4,511	0,002	0,045
		1.6	4,011	0,0018	0,045
10X8НМВБФ	1	1.5	4,511	0,002	0,045
		1.6	4,011	0,0018	0,045
10X8НМВАБФ	2	2.5	6,647	0,0021	0,032
		2.6	5,939	0,0019	0,032
10X8НМВАБФ	3	3.6	2,507	0,001	0,0025
		3.7	2,744	0,001	0,0025
10X8НМВАБФ	4	4.6	3,891	0	0
		4.7	4,512	0	0

Таблица 5.12 - Параметры образцов из стали 10X8НМВАБФ после испытания, выдержка 760 ч

Марка стали	№ пл	№ пробы	Масса образца, г.	Изменение массы образца, г	Относительные потери массы образца, %
10X8НМВБФ	1	1.5	4,507	0,004	0,095
		1.6	4,008	0,0038	0,095
10X8НМВАБФ	2	2.5	6,644	0,0035	0,052
		2.6	5,936	0,0031	0,052
10X8НМВАБФ	3	3.6	2,507	0,0001	0,004
		3.7	2,744	0,0001	0,004
10X8НМВАБФ	4	4.6	3,890	0	0,001
		4.7	4,512	0	0,001

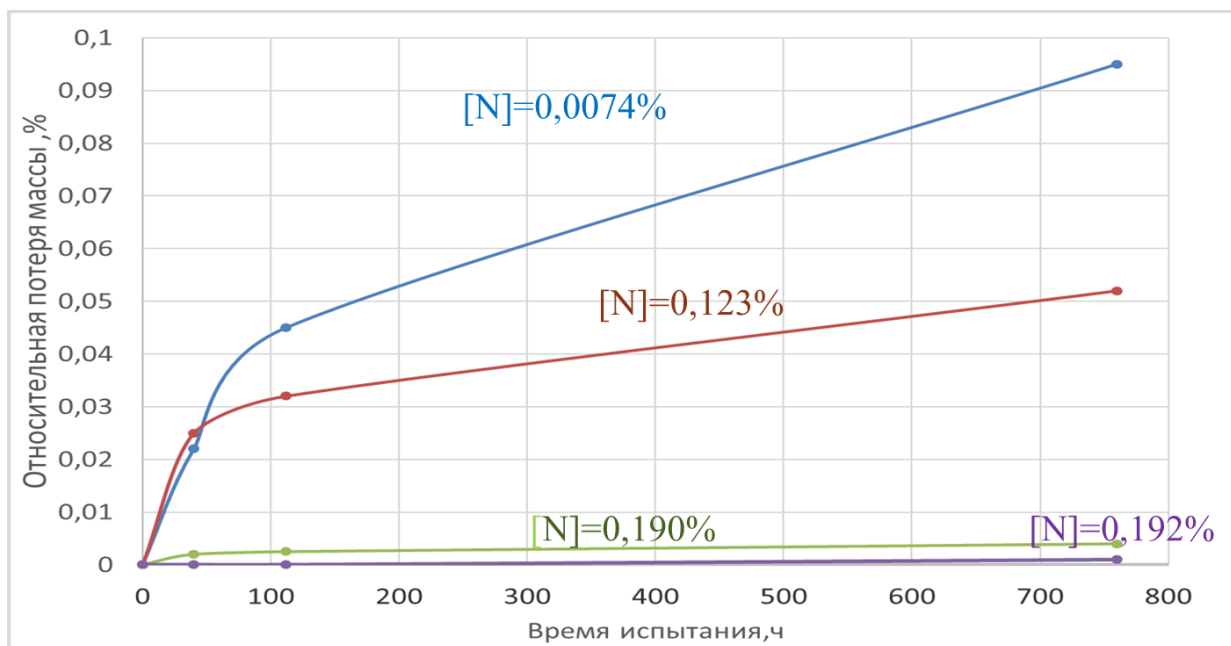


Рисунок 5.4 – Результаты испытаний образцов стали марки 10X8HMBAFBB в растворе 80 %-ной H_2SO_4

В результате проведенных исследований металла ПДП лабораторных плавов установлено, что образцы без азота показывают низкую коррозионную стойкость в среде 80 %-ной H_2SO_4 , повышение содержания азота до равновесных значений (0,123%) оказывает положительное влияние на исследуемое свойство, однако материал все еще недостаточно устойчив к коррозии в исследуемой среде. Отмечено, что повышение содержания азота до «сверхравновесных значений» (на уровне 0,190%) провоцирует повышение коррозионных свойств материала (рисунок 5.4), что может быть спровоцировано меньшим «обеднением» зерна хромом, образованием нитридов и карбонитридов ванадия, ниобия, в то время как хром остается в растворе. Кроме того, добавка ниобия, имеющего большее сродство с углеродом, чем хром, связывает углерод в безопасный карбид ниобия.

5.2.2 Коррозионные испытания стали марки 55X20Г9Н4

Коррозионные испытания проводились в течение 5 часов при 20 °C и условиях термостатирования по ГОСТ 9.912—89 в 10%-ном водном растворе

FeCl. В качестве критерия коррозионной стойкости рассчитывали скорость коррозии, мм/год:

$$V_{\text{кор}} = m / (F \cdot t \cdot \gamma) \quad (5.1)$$

где m — потеря массы образца,

F — площадь поверхности образца,

t — продолжительность испытания;

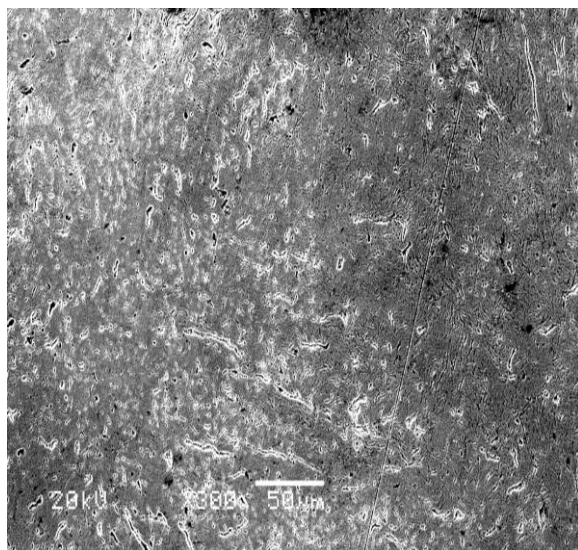
γ — плотность.

В результате оценки стойкости стали марки 55X20Г9Н4 к питинговой коррозии было отмечено, что образцы с высоким содержанием азота показали наилучшие свойства. Отмечено, что скорость коррозии снижается на два порядка с 2,14 мм/год (содержание азота в образце 0,04 %) до 0,014 мм/год (содержание азота в образце 0,22%), т.е. материал из группы стойкости «малостойкие» переходит в группу «стойкие» (балл коррозии снижается с 8 до 4).

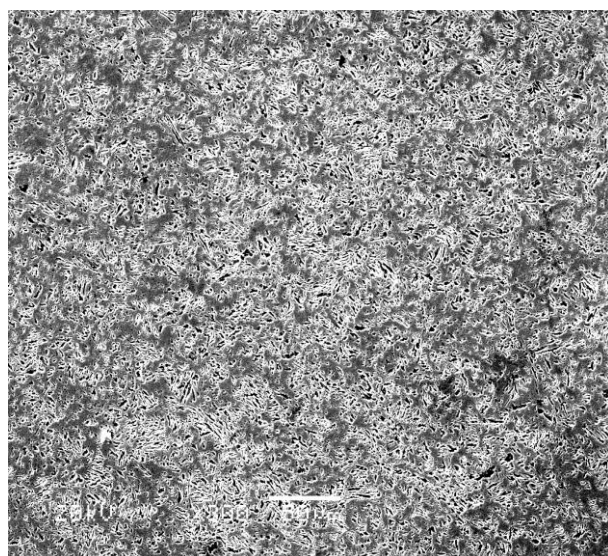
5.3 Исследование микроструктуры экспериментальных образцов

10X8НМВАФБ. Исследование качества мартенситной стали марки 10X8НМВАФБ, полученной методом ПДП из литых прутковых заготовок, проводили на образцах, вырезанных из центральной части полученной заготовки, а также по горизонтальному и вертикальному сечению с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV с спектрометром EDX (по энергии) при увеличениях до 300. Микрошлифы предварительно травили в растворе Марбле.

Микроструктура литого металла этих заготовок представлена на образцах, вырезанных из центральной части (см. рисунок 5.5)



а

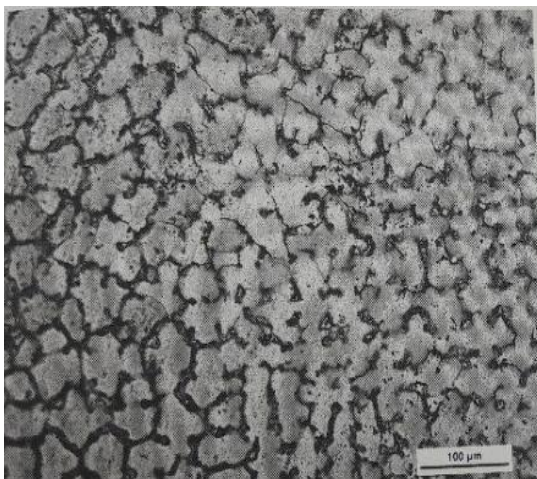


б

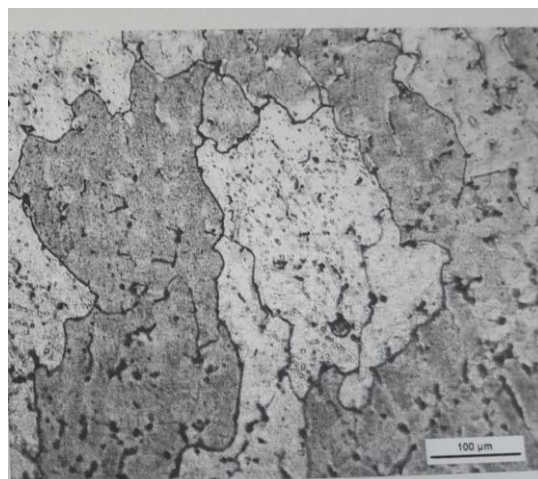
Рисунок 5.5 - Микроструктура литого металла слитков ПДП стали марки 10X8НМВАФБ (увеличение 300): а- содержание азота в металле 0,0074 %, б- содержание азота 0,190%

В результате металлографических исследований отмечено, что в металле с содержанием азота 0,190 – 0,192 % наблюдается мелкодисперсная мартенситная структура, отсутствуют строчные скопления неметаллических включений и флокены. По границам зерен наблюдается выделение азота в виде нитридов, что сдерживает рост зерна, оказывая положительное влияние на предел текучести материала.

55X20Г9Н4. Исследование качества аустенитной стали марки 55X20Г9Н4, выплавленной методом ПДП из литых прутковых заготовок, проводили на образцах, вырезанных из головок разрывных образцов в поперечном сечении с применением оптического микроскопа Nikon Eclipse MA200 при увеличениях от 50 до 250. Микрошлифы предварительно травили в растворе Марбле (см. рисунок 5.6).



а



б

Рисунок 5.6 – Микроструктура литого металла слитков ПДП стали марки 55Х20Г9Н4: а - содержание азота в металле 0,044 % (увеличение 250), б - содержание азота 0,22% (увеличение 250)

В результате анализа микроструктуры отмечено, что все образцы имеют аустенитную структуру, а главным отличием является размер зерна: при переплаве исходных заготовок с применением азота в качестве плазмообразующего газа размер зерна ≈ 30 мкм, что соответствует номеру 7 по ГОСТ 5639, а с применением аргона — зерно соответствует номеру 5 — 6 (т.е. средний размер зерна порядка 50 мкм), т.е. размер зерна существенно больше, кроме того, отмечено наличие выраженной разнотерности

5.4 Выводы по главе 5

1. В результате испытаний на износостойкость стали марки 55Х20Г9Н4 в условиях сухого трения было отмечено снижение глубины износа с 318 мкм (содержание азота в образце 0,04 %) до 250 мкм (содержание азота в образце 0,22%) на пути трения 1500 м, т.е. износостойкость материала возрастает на 20 %.

2. В результате проведенных исследований стали марки 10Х8НМВФБ

установлено, что если среда отвечает следующим требованиям:

- содержание в среде 25% HNO_3 ;
- содержание в среде 80 %-ной H_2SO_4 ;

то образцы без азота показывают низкую коррозионную стойкость в средах, повышение содержания азота до равновесных значений (0,123%) оказывает положительное влияние на исследуемое свойство, однако материал все еще слабо устойчив к коррозии в исследуемых средах. Отмечено, что повышение содержания азота до «сверхравновесных значений» (на уровне 0,190%) провоцирует повышение коррозионных свойств материала, что может быть спровоцировано меньшим «обеднением» зерна хромом (т.к образуются нитриды и карбонитриды ванадия, ниобия, а хром остается в растворе).

3. В результате проведенных исследований стали марки 10X8НМВФБ установлено, что если среда отвечает следующим требованиям:

солянокислая среда в присутствии хлорида натрия, - то в образцах из данной марки стали, в которых наблюдается высокое содержание хрома, происходит образования его хлоридов (III), поэтому все образцы показывают низкие коррозионные свойства в данной среде). Однако разрушение образцов с повышенным азотом (0,123-0,190%) происходит медленнее, чем образцов без азота (0,0074%).

4. В результате оценки стойкости стали марки 55X20Г9Н4 к питтинговой коррозии было отмечено, что образцы с высоким содержанием азота показали наилучшие свойства. Отмечено, что скорость коррозии снижается на два порядка с 2,14 мм/год (содержание азота в образце 0,04 %) до 0,014 мм/год (содержание азота в образце 0,22%), т.е. материал из группы стойкости «малостойкие» переходит в группу «стойкие» (балл коррозии снижается с 8 до 4).

5. В результате металлографических исследований стали марки 10X8НМВФБ отмечено, что в металле с содержанием азота 0,190 – 0,192 % наблюдается мелкодисперсная мартенситная структура, отсутствуют

строчные скопления неметаллических включений и флокены. По границам зерен наблюдается выделение азота в виде нитридов, что сдерживает рост зерна, оказывая положительное влияние на предел текучести материала.

6. В результате анализа микроструктуры стали марки 55X20Г9Н4 отмечено, что все образцы имеют аустенитную структуру, а главным отличием является размер зерна: при переплаве исходных заготовок с применением азота в качестве плазмообразующего газа размер зерна ≈ 30 мкм, что соответствует номеру 7 по ГОСТ 5639, а с применением аргона — зерно соответствует номеру 5 — 6 (т.е. средний размер зерна порядка 50 мкм), т.е. размер зерна существенно больше, кроме того, отмечено наличие выраженной разнотекучности.

ВЫВОДЫ

1. Дана оценка состава азотосодержащей плазмы в зависимости от ее температуры, что позволило рассчитать растворимость азота в выбранной сложнолегированной высокохромистой стали в том числе в зависимости от парциального давления различных форм азота в плазмообразующем газе. Отмечено, что процесс азотирования характеризуется многостадийностью: на первой стадии – взаимодействие азота с пленкой жидкого металла на торце оплаиваемой заготовки, на второй – с каплей жидкого металла за время ее падения, на третьей – с жидким металлом в лунке в кристаллизаторе. На каждой стадии металл взаимодействует с плазменным пучком, однако изменяются условия данного процесса.

2. Выполнен расчет температуры сложнолегированной высокохромистой стали в месте контакта с плазмой. Методика расчета построена на оценке зависимости температуры кипения расплава от его химического состава. Результаты расчетов согласуются с данными, приведенным в ранее выполняемых исследованиях для других расплавов. Полученные результаты по температуре были использованы в теоретическом анализе процесса азотирования сложнолегированной высокохромистой стали при ПДП.

3. Показано, что при отношении $S_{ab}/S \geq 0,4$ в ходе процесса азотирования процесс адсорбции превалирует над процессом десорбции, т.е. при поддержке данного соотношения площадей возможно поддерживать процесс азотирования металла с необходимой скоростью.

4. В результате проведения лабораторных экспериментов установлено, что азотирование металла на установке ПДП с вертикальным положением плазматрона позволяет достичь более высокого содержания азота в наплавляемом слитке. Полученные экспериментальные данные при переплаве заготовок на установке ПДП с вертикальным положением плазматрона позволяют заключить, что при увеличении длительности плавки

конечное содержание азота в сложнолегированной высокохромистой стали растёт, при этом данная тенденция свойственна как для экспериментов с применением плазмотрона мощностью 12кВт, так и 14 кВт. В начале процесса переплава на установке ПДП с вертикальным положением плазмотрона наблюдается резкое возрастание азота в металле, что связано с большими скоростями азотирования при низких содержаниях азота в металле, а в дальнейшем содержание азота увеличивается с меньшей скоростью азотирования с выходом на насыщение.

5. Экспериментально установлено, что на торце оплавленной заготовки превышение содержания азота достигает 30-50% в сравнении с наплавляемым слитком, в связи с повышенной температурой, соответствующим составом плазмы.

6. Отмечено, что увеличение времени переплава способствует повышению содержания азота в металле (ванне) при прочих равных условиях, что согласуется с теоретическим материалом. Аналогичное влияние на содержание азота в металле оказывает расход плазмообразующего газа.

7. В результате анализа содержания азота в полученных образцов при ПДП на установке с вертикальным положением плазмотрона отмечено его равномерное распределение по высоте и диаметру слитка, что обеспечивается режимом переплава заготовки.

8. Показано, что свойства исследуемой сложнолегированной высокохромистой стали после введения азота на уровне 0,19% существенно возрастают, что было отмечено и применительно к стали марки 55X20Г9Н4.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Аналитический центр при Правительстве Российской Федерации <http://ac.gov.ru/> (дата обращения: 26.05.2017 г.).
2. Металлоснабжение и сбыт <http://www.metalinfo.ru/> (дата обращения: 26.05.2017 г.).
3. Федеральная служба государственной статистики. www.gks.ru. (дата обращения: 26.05.2017 г.).
4. ГОСТ 5632-2014 Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные.
5. Самарин А.М. Известия АН СССР. Отд. техн. наук, № 12, 1944.
6. Самарин А.М., Яскевич А.А. и Паисов И.В. Известия АН СССР. Отд. техн. наук, № 56, 1943.
7. Самарин А.М. Известия АН СССР. Отд. техн. наук, № 1-2, 1944.
8. Термическая обработка стали и чугуна / И.В. Паисов. Учебное пособие для студентов металлургических специальностей вузов – М.: Металлургия, 1970, 264 с.
9. Рыкалин Н.Н., Николаев А.В., Симонян ЛМ. и др. Плазменное легирование расплава железа азотом при низком давлении. СЭМ, № 54, 1984, С. 86 – 91.
10. Нейгебауэр Г.О., Яскевич А.А., Буряков Ю.А. Коррозионная стойкость аустенитной нержавеющей стали с азотом и влияние на нее редкоземельных металлов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия – 1966, – № 9, с 62 – 67.
11. Поляков Ю.А. Вакуумная металлургия. М.: Металлургия, 1962.
12. Азот в металлах. Аверин В.В., Ревякин А.В., Федорченко В.И. и др. - М.: Металлургия. – 1976. – 221с.
13. Лакомский В.И., Григоренко Г.М., Торхов Г.Ф. Исследование процессов взаимодействия азота с металлом при сварке и плавке. // Проблемы специальной электрометаллургии.- 1978.- №3.

14. Лакомский В.И., Григоренко Г.М. и др. //Взаимодействие газов с металлами. Материалы III советско-японского симпозиума. – М.: Наука – 1973. – с. 125 – 134.
15. Морозов А.Н. Водород и азот в сталях.- М.: Metallurgy, 1968. – 280 с.
16. Геращенко И.П., Никитина Н.В., Карманчук ИВ. Влияние азота на механизм упрочнения аустенитной нержавеющей стали // Изв. ВУЗов, Физика– 1999.– № 7, с. 47 – 52.
17. Andrew J.//Carnegie Scholarship Memoirs. L.: The Iron and Steel Institute. 1912. V. ii. P. 210.
18. Rapatz F.//StahlundEisen. 1941.V.61.№48. S. 1073.
19. Frehser J., Kubisch Ch.//Berg und Hiittenmannische Monatshefte. 1963. V. 108. № 11. S. 369.
20. Шлямнев А.П., Углов В.А., Филиппов Г.А. и др. Нержавеющие стали с азотом: структура, свойства, вопросы технологии производства//Черная металлургия: Бюл. НТИЭИ. 2013. № 2. С. 12-18.
21. Перкас, М.Д. Высокопрочные мартенситностареющие стали /Перкас М.Д., В.М. Кардонский. – М.: Metallurgy, 1970. – 224 с
22. Bigeon C., Stein G., Focht J., Vogt J.B. Low Cycle fatigue of nitrogen alloyed martensitic stainless steels // Low Cycle fatigue and Elasto-Plastic Behaviour of Materials - 3. 1992. с. 70 – 75.
23. Емельянов В.С. Влияние азота на свойства стали// Качественная сталь – 1935. – №5– с. 40 – 48.
24. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М. Стали, легированные азотом // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2005. - № 10. – с. 36 – 46.
25. Шпайдель М.О. Новые азотосодержащие аустенитные нержавеющие стали с высокими прочностью и пластичностью // МиТОМ. 2005. № 11. С. 9 – 14.
26. Berns H. High Interstitial Stainless Austenitic Steels, Part I: Constitution, Heat Treatment, Properties, Applications // Proceedings of 10-th International

Conference on High Nitrogen Steels. HNS 2009, Moscow, Russia. Moscow, MISIS, 2009. P. 129 –139.

27. Патон Б. Е., Лакомский В. И., Торхов Г. Ф., Слышанкова В. А. Получение высокоазотистых сталей и их свойства // Проблемы спец. электрометаллургии. 1975. Вып. 1. С. 68 – 88.

28. Рашев Ц. В. Производство легированной стали : пер. с болг. – М. : Металлургия, 1981. – 245 с.

29. Гудремон Э. А Специальные стали. М.: Металлургия, 1966. – 1275 с.

30. Мурадян С. О. Структура и свойства литейной коррозионностойкой стали, легированной азотом // Дисс. на соискание ученой степени канд. тех. наук: 05.16.01. – Москва. – 2015

31. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы сталеплавильных процессов. Москва: Металлургия, 1987. . – 221с.

32. Гольдштейн М.И., Грачев С.В. , Векслер Ю.Г. Специальные стали 2-е изд., перераб. и доп. - М.: «МИСиС», 1999. – 408 с.

33. Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. София.: Издательство Болг. АН. - 1995. – 268 с

34. Дембовский В. Плазменная металлургия. – М.:Металлургия, 1981. –280с.

35. Лакомский В.И. Плазменно–дуговой переплав.-Киев: Техника, 1974 –335с.

36. Хольцгрубер В./Новые направления технологии ЭШП производства высококачественной продукции.Электрошлаковый переплав. Вып. 8. Киев: Наукова думка, 1984.– с.284.

37. Рашев Ц., Венков М., Плплв И. и др. Машины для промышленного производства высокоазотистых сталей. Международная научно-техническая конференция «Высокоазотистые сали- 89», 1-3 октября 1989. Варна.Болгария.

38. Ригина Л.Г., Васильев Я.М., Дуб В.С. и др. Легирование сталей азотом/Электрометаллургия. –2005. – №2 – с.14 –19.

39. Взаимодействие азота с металлическими расплавами при вакуум-плазменном нагреве. /Кац Я.Л., Лактионов А.В., Огороков Т.Н. // Тезисы докладов V Всесоюзн. Сов. "Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов". М, 1988.– с.3.
40. Фарнасов Г.А., Фридман А.Г., Каринский В.Н. Плазменная плавка. - М.: Металлургия, 1968 – 180 с.
41. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. Особенности сталей легированных азотом. // Металловедение и термообработка. – 2000. – №12. – С. 3– 6.
42. Симонян Л.М., Еланский Д.Г., Стомахин А.Я. Поглощение азота железом при дуговой плавке в атмосферах $Ar+N_2$ и $Ar+NH_3$. // "Изв. вуз. Черная металлургия". 1985, № 1, С. 37 – 40.
43. Стомахин А.Я. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1970. № 4. С. 149 – 150.
44. Костина М.В., Банных О.А., Блинов В.М. Особенности сталей, легированных азотом//МиТОМ. 2000. – № 12. С. 3 – 6.
45. Шлямнев А.П., Углов В.А., Филиппов Г.А. и др. Нержавеющие стали с азотом: структура, свойства, вопросы технологии производства//Черная металлургия: Бюл. НТИЭИ. 2013. № 2. С. 12 – 18.
46. Коррозионная стойкость в различных средах высокопрочной аустенитной азотистой хромоникельмарганцевой стали. Капуткина Л.М., Свяжин А.Г., Смарикина И.В.и др.//Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2016. Т. 59. № 9. С. 663 – 670.
47. Svyazhin A.G., Kaputkina L.M., Smarygina I.V.The low-nickel cryogenic steel alloyed by nitrogen.//Materials Science Forum. 2017. Т. 879. С. 1899-1904.
48. Легированная азотом высокопрочная коррозионностойкая криогенная сталь..Капуткина Л.М., Свяжин А.Г., Смарикина И.В.и др.//Металлург. 2016. № 8. С. 42 – 48.
49. L.M.Simonyan. For the question on interaction of active nitrogen with iron in the plasma heating process. Доклад на Международной конференции по

высокоазотистым сталям “Proceedings of International Conference on High Nitrogen Steels”, HNS, Moscow – 2009.

50. Симонян Л.М., Семин А.Е., Кочетов А.И. Металлургия спецсталей. Курс лекций. - М.: Учеба, 2007. – 180 с.

51. Григорян В. А., Кравченко Т. М., Клебанов Е. Л., Кашин В. И., Стомахин А. Я. Легирование железа и его сплавов азотом из низкотемпературной плазмы // Физико-химические основы взаимодействия жидкого металла с газами и шлаками. — М. : Наука, 1978. — 240 с.

52. Мурадян О. С., Адельшин Д. Ю., Безносков В. Ю. Технология легирования стали азотом при атмосферном давлении // Труды седьмого конгресса сталеплавильщиков (г. Магнитогорск, 15–17 октября, 2002 г.). — М., 2003. С. 345 – 347.

53. Мурадян О.С., Галикеев И. А. Развитие металлургии в России и странах СНГ.//Черные металлы. – 2013. – №5.

54. Патент №2180364 РФ: МПК C22 C038/58. Аустенитная сталь / И. А. Галикеев, О. С. Мурадян, В. Ф. Ощепков.

55. Банных О.А. Блинов В.М. Костина М.В., Малышевский В.А., Рашев Ц.В., Ригина Л.Г., Дымов А.В., Устиновщиков Ю.И. «Высокопрочная коррозионно и износостойкая немагнитная сталь». Патент РФ № 2158319, 2000.

56. Костина М.В. Развитие принципов легирования Cr- N сталей и создание коррозионно-стойких сталей нового поколения со структурой азотистого мартенсита и аустенита для высоконагруженных изделий современной техники. – Дис. ... д-р тех. наук. – М.: ИМЕТ РАН, 2003.- 231 с.

57. Влияние легирования на предельную растворимость азота в коррозионностойких низкоуглеродистых сплавах Fe-Cr-Mn-Ni-Mo. Блинов В.М., Банных О А , Костина М.В. и др. // Металлы, 2014. –№4. – С.41– 49.

58. Ригина Л Г, Васильев Я М., Дуб В.С., Колпишон Э.Ю., Афонасьев С Ю . Легирование стали азотом // Электрометаллургия^ 2005, №2 – С 14 – 21.

59. Ригина Л.Г. Васильев ЯМ., Дуб В.С., Блинов В.М. Стали, легированные азотом // Балтийская нержавеющая сталь.
60. Кац, Л. Н. Разработка технологии производства и исследование свойств низкомарганцевистой нержавеющей стали, легированной азотом: Автореферат дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. (№ 321). М.: МИСиС, 1972 – 18 с.
61. Наumenко В.В. Влияние азота и кремния на механические и коррозионные свойства низкоуглеродистой аустенитной стали для применения в сильноокислительных средах // Диссертация. Москва: ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина». 2012.
62. Банных О.А., Блинов В.М. Разработка высокоазотистых аустенитных и мартенситных коррозионно-стойких сталей для высоконагруженных изделий. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
63. Легированные азотом высокопрочные коррозионно-стойкие конструкционные стали для работы при низких температурах. Капуткина Л.М., Свяжин А.Г., Киндоп В.Э., Смарыгина И.В. Сборник: Материалы для технических устройств и конструкций, применяемых в Арктике Сборник докладов конференции. ФГУП ВИАМ. 2015. С. 19.
64. Critical nitrogen concentration in high-nitrogen steels for the production of a dense ingot. Svyazhin A.G., Bazhenov V.E., Kaputkina L.M., etc. Metallurgist. 2015. Т. 58. № 11-12. С. 959 – 966.
65. Фазы и дефекты при кристаллизации легированных азотом нержавеющих сталей. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М., Баженов В.Е. и др. // Физика металлов и материаловедение. 2015. Т. 116. № 6. С. 585.
66. Влияние легирования азотом на упрочнение и стабильность аустенита стали типа X18H10. Капуткина Л.М., Медведев М.Г., Прокошкина В.Г. и др. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2014. № 7. С. 43 – 50.
67. High nitrogen steels with special functional properties. Kaputkina L.M., Svyazhin A.G./CIS Iron and Steel Review. 2014. Т. 2014. № 9. С. 19 – 25

68. Легирование сталей азотом для создания новых материалов с особыми свойствами. Свяжин А.Г., Капуткина Л.М.// Фазовые превращения и прочность кристаллов сборник тезисов VII Международной конференции, посвященной 110-летию со дня рождения академика Г. В. Курдюмова . 2012. С. 80.
69. Лактионов А.В., Стомахин А.Я., Григорян В.А. Температура поверхности металла при плазменной плавке. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1979. № 7. С. 49 – 52.
70. Симонян Л.М. Новая концепция пограничной области при плазменной плавке металлов. // Изв. вуз. Черная металлургия, 1999, № 9, С. 78 .
71. Гуляев А. П. Металловедение.-М.: Металлургия, 1986.–544 с.
72. Hanninen H.E. Application and performance of high nitrogen steels. // High Nitrogen Steels.2004. p.371 – 379.
73. Lee E.U.,Taylor R. High nitrogen steels// High nitrogen steels.-2011
74. Королев М.М. Азот, как легирующий й элемент в сталях.//М.: Металлургия, 1961 – 163 с.
75. Okamoto M., Naito T. The phase diagram of the Fe-Cr-N system // Tetsu-to-Hagane, 1963, v. 49, p.1915-1921.
76. Pehlke R.D., Elliott J.F. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys // Trans. AIME. – 1960. – V. 218. – p. 1088.
77. Гаврилюк В.Г. Углерод, азот и водород в сталях: пластичность и хрупкость \\\ Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2015. Том 58. № 10. С. 761 – 768.
78. Арцимович Л.А. Элементарная физика плазмы.–М.: Атомиздат,1969 –191 с.
79. Краснов А.Н., Шаривкер С.Ю., Зильберберг В.Г.. Низкотемпературная плазма в металлургии. – М.: Металлургия, 1970, 215с.
80. Кашапов Н.Ф., Лучкин Р.Г. Моделирование состава низкотемпературной плазмы азота <https://cyberleninka.ru/> (дата обращения: 24.06.2014г.).

81. Глебов И.А., Рутберг Ф.Г. Мощные генераторы плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1985. – 153 с.
82. Генераторы плазменных струй и сильноточные дуги / Под ред. Ф.Г. Рутберга. Л.: «Наука», 1973. – 152 с.
83. Генератор плазмы для установки плазменного нагрева стали в промежуточном ковше МНЛЗ./ Исакаев Э.Х. и др.// Бюллетень «Черная металлургия».-2009. – №12.
84. Плазменная плавка./Лопухов Г.А.,Падерин С.Н.//сборник «Теория металлургических процессов». – 1982 – том 5.
85. Щукина Л.Е.,Сёмин А.Е.,Тюфтяев А.С, Филиппов Г.А. Влияние режимов плазменно-дугового переплава на содержание азота в стали 10X8HMBФБ. // Проблемы черной металлургии и металловедения. 2015. №1.С. 46 – 49.
86. Симонян Л.М., Семин А.Е., Кочетов А.И. Современные методы и технологии специальной электрометаллургии и аддитивного производства. Теория и технология спецэлектрометаллургии. Курс лекций.–М.: Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2017. – 182 с.
87. Лакомский В.И. Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах.–Киев.:Наук, думка,1992.–232 с.
88. Ерохин А.А., Розов А.Ф. и др. О температуре поверхности расплава при плазменно-дуговом плавлении металла. ФХОМ, 1976, № 2 С. 136-141.
89. Ерохин А.А. Закономерности плазменно-дугового легирования и рафинирования металлов. М.: Наука, 1984. – 185 с
90. Лакомский В.Н., Торхов Г.Ф. О поглощении азота из плазмы жидким металлом //ДАН СССР. 1968. – Т.83. – С. 87-89.
91. Sato. M. Curr. Adv. Mater. And Process. 1988.v.1. №5. p. 1390 // Дзайре то курсэсу, No. 1, May 1988. стр. 1390 – 1401.
92. Зубарев Кирилл Александрович. Исследование процессов рафинирования сплавов на основе железа и никеля в вакууме с целью

совершенствования технологии плавки в вакуумной индукционной печи:
диссертация ... кандидата Технические наук: 05.16.02.М.: ФГАОУВПО
Национальный исследовательский технологический университет МИСиС,
2016. – 171 с.

93. Лактионов А.В. Исследование температурных условий и
рафинировании стали при плазменно-дуговом переплаве.// Диссертация.
Москва: «МИСиС». 1980, – 196 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт

о проведении лабораторных исследований по азотированию металла на установке плазменно-дугового переплава с использованием азотосодержащей плазмы и направлении использования результатов диссертационной работы Л.Е.Щукиной.

ООО «Современные плазменные технологии» совместно с ФГБУН Объединенным институтом высоких температур РАН проведена серия экспериментов по азотированию сложно легированных марок сталей на установке плазменно-дугового переплава.

Анализ результатов экспериментов показал, что предлагаемая схема переплава с использованием азота в качестве плазмообразующего газа позволяет насытить металл азотом до значений, превышающих растворимость в стандартных условиях в 1,5 – 2 раза. При этом получаемый слиток характеризуется равномерным содержанием азота, как по высоте наплавляемого слитка, так и по диаметру.

Опробованные режимы азотирования и полученные удовлетворительные результаты позволяют считать целесообразным использование разработок диссертационной работы Л.Е. Щукиной при внедрении технологических приемов азотирования на установках ООО «Современные плазменные технологии».

Зам. директора
ООО «Современные плазменные
технологии», д.т.н.

Гл. инженер, к.т.н



А.С. Тюфтяев

М.В.Ильичев