

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 – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2018

Работа выполнена на кафедре «Металлургия стали, новые производственные технологии и защита металлов» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

**Научный руководитель:**

д.т.н., профессор,  
профессор кафедры «Металлургия стали,  
новые производственные технологии и  
защита металлов»  
НИТУ «МИСиС»

**Семин Александр Евгеньевич**

**Официальные оппоненты:**

д.т.н., доцент,  
ведущий научный сотрудник лаборатории  
«Физикохимия и механика разрушения  
металлических материалов»  
ИМЕТ РАН

**Костина Мария Владимировна**

к.т.н., доцент  
начальник отдела Обеспечения работы  
Научно-технического совета и Ученого  
совета  
ВИАМ

**Шишимиров Матвей Владимирович**

**Ведущая организация:**

**ГНЦ РФ АО «Научно-производственное  
объединение «Центральный научно-  
исследовательский институт технологии  
машиностроения»**

Защита диссертации состоится **«28» июня 2018 г. в 10:00** на заседании Диссертационного совета Д 212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, аудитория в корпусе А.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на официальном сайте Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» – <http://misis.ru>.

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.4, Учёный совет. Копии отзывов можно присылать на электронную почту: [misistlp@mail.ru](mailto:misistlp@mail.ru).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Учёный секретарь диссертационного  
совета Д 212.132.02,  
кандидат технических наук, доцент



А.В. Колтыгин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В 2017 году по результатам проведенного круглого стола «Проблемы производства и сбыта нержавеющей стали в России» 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 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 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.

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.

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

Отмечено, что 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.

Несмотря на явные преимущества, характерные для процесса 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, в капле и в лунке жидкого металла (в кристаллизаторе).

**Целью** диссертационной работы являлось исследование поведения азота в процессе ПДП сложнолегированных марок стали, выбор и обоснование

технологических режимов азотирования стали для получения «сверхравновесных» содержаний азота для повышения их служебных свойств.

В соответствии с поставленной целью в работе решались 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 сложнолегированных сталей с целью рекомендации их для изготовления деталей ответственного назначения, работающих в заданных условиях.

**Теоретической основой** для данной работы послужили труды в области исследования сталеплавильных процессов. В частности, публикации таких авторов, как Самарин А.М., Яскевич А.А., Паисов И.В., 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., Шалимов А.Г., Филиппов Г.А., Еланский Д.Г., Бурцев В.Т., Дембовский В., Ерохин А.А., Лакомский В.И., Lee E.U., Taylor R. и др.

**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, температура плазмы, определяемая мощностью плазмотрона, парциальное давление азота в плазмообразующем газе.

#### **Практическая значимость результатов работы:**

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 результатов работы.**

Выступление на 69-е Днях науки студентов НИТУ «МИСиС» –Москва, 2014г.

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 сталеплавильщиков–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.

#### **На защиту выносятся:**

1. Теоретический анализ особенностей процесса азотирования металлического расплава при переплаве заготовки на установках специальной электрометаллургии (СЭМ) с использованием газообразного азота с целью повышения его содержания в конечном металле.

2. Результаты лабораторных экспериментов по введению азота в сталь в агрегатах специальной электрометаллургии по различным методикам. Результаты исследования влияния технологических параметров на процесс азотирования металла. Результаты, подтверждающие механизм азотирования металла при ПДП сложнолегированной высокохромистой стали.

3. Результаты исследования влияния азота на эксплуатационные свойства сталей различных классов.

**Личный вклад автора:** непосредственное участие автора в получении исходных лабораторных и экспериментальных данных, сбор, обобщение и обработка экспериментальных данных, выполнение термодинамических анализов. Подготовка основных публикаций по работе. Все основные результаты, приведенные в работе, получены лично автором.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 4 научные работы, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах по перечню ВАК РФ, 2 статьи в журналах базы данных Scopus.

**Достоверность результатов:** подтверждается убедительным массивом экспериментальных данных, позволяющим сделать обоснованные выводы, и применением современных методов химического анализа. Для определения содержания азота в металле использовали прибор “Лесо” ТС-600, а исследование микроструктуры проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV с спектрометром EDX (по энергии), Сопротивление разрушению определяли на универсальной испытательной машине “Инстрон”. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

Структура диссертационной работы состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных источников из 93 наименования и приложения. Диссертация изложена на 115 страницах машинописного текста, содержит 24 таблицы, 31 рисунок, 1 приложение.

Выражаю искреннюю благодарность и признательность за содействие в выполнении работы проф., д.т.н., директору Института качественных сталей в составе ФГУП «ЦНИИчермет им. И. П. Бардина» Филиппову Георгию Анатольевичу.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность исследуемых проблем, представлены цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость, положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации результатов работы.

В **первой главе** приведен аналитический обзор литературы по тематике.

Исследования влияния азота на свойства готового материала начали проводить с 30-х годов XX века. Их результаты показали, что азот благотворно влияет на структуру и свойства сталей разных классов: аустенитного и аустенито – ферритного, аустенитно-мартенситного, ферритного. Исследования взаимодействия азота с разными классами стали были начаты И.П. Чижевским и И.И. Жуковым, но вопрос о возможности использования азота в качестве легирующего компонента стал актуальным лишь после 30-х годов прошлого столетия.

Вопросы о влиянии азота на свойства феррито-перлитных сталей достаточно полно раскрыты в литературных источниках, 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; снижение диффузионной подвижности азота и углерода для обеспечения минимальной склонности стали к разупрочнению в процессе эксплуатации.

Влияние азота на свойства стали аустенитного и аустенито-мартенситного класса также были оценены в ряде работ. Известно, что основной целью введения азота в качестве легирующего компонента для данных классов стали является отказ (минимизация) от легирования никелем, как аустенитообразующего элемента, для снижения себестоимости готовых изделий и получения экономно легированных сталей с высокими эксплуатационными свойствами.

Вероятно, именно такое уникальное влияние добавки азота в качестве легирующего компонента на характеристики различных классов сталей до сих пор поддерживает интерес к данной теме.

Условно стали, легированные азотом, можно разделить на две основные категории по отношению к стандартным условиям: 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.

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 значительно уменьшить ущерб экосистеме, связанный с выбросами в атмосферу токсичных окислов марганца при плавке. 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 в металл имеет ряд недостатков и сложностей, что сдерживает широкое использование азотированных материалов в сталепотребляющих отраслях. Стали с повышенным содержанием азота склонны к появлению газовых раковин, которые образуются при несоблюдении условий кристаллизации металла.

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, особенно при переплаве заготовки в агрегатах СЭМ, необходимо оценить поведение 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. Исходя из вышеизложенного, настоящая диссертационная работа посвящена исследованию и разработке процесса легирования металла азотом в агрегатах специальной электрометаллургии с уточнением механизма процесса азотирования и его кинетических параметров.

**Вторая глава** посвящена теоретическому анализу взаимодействия азота с металлом при переплаве на установках специальной электрометаллургии. В качестве объекта исследования была выбрана сталь марки 10X8HMBФБ, которая согласно техническим условиям производится без легирования азотом.

Особенностью переплавных процессов является их многостадийность. Процессы протекают на трех основных стадиях. На первой стадии плазмообразующий газ взаимодействует с торцом оплавляемой заготовки, на которой формируется пленка жидкого металла, на второй стадии – с каплей жидкого металла в процессе ее падения с торца заготовки в лунку жидкого металла, на третьей – непосредственно с ванной жидкого металла в кристаллизаторе. При этом на первых двух стадиях поверхность металла полностью покрыта плазмой, а на третьей стадии существует зона десорбции.

С помощью программы Terra была проведена оценка зависимости молярной доли компонентов азотной плазмы ( $\{N_2\}$ ,  $\{N\}$ ,  $\{N^+\}$ ,  $\{N_2^+\}$ ) от температуры при давлении плазмообразующего газа (азота) 1 атм., результаты которой представлены на рисунке 1.

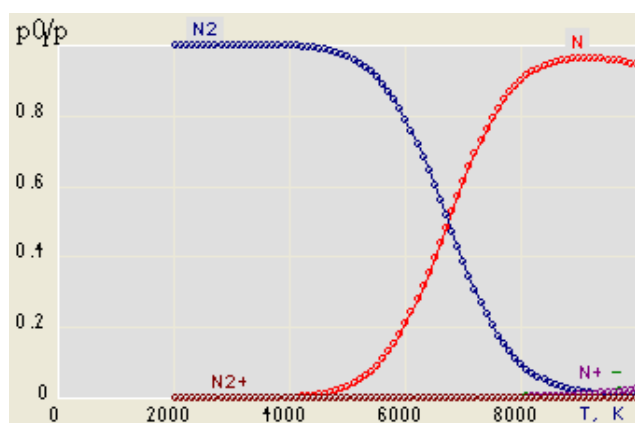


Рисунок 1 — Зависимость молярной доли конкретной формы азота в азотосодержащей плазме от температуры (программа Terra)

Из данных, приведенных на графике (рисунок 1) видно, что при разных температурных режимах в плазмообразующем газе преобладают различные формы азота, что согласуется с данными, приведенными в **главе 1 диссертации**. Например, при температуре 3000 К азотсодержащая плазма состоит из молекул азота, парциальное давление которого составляет ~1 атм, ионизированных молекул азота, парциальное давление которого равно  $2,21 \cdot 10^{-12}$  атм, атомарного азота, парциальное давление которого равно  $1,39 \cdot 10^{-05}$  атм, ионизированного азота, парциальное



давление которого равно  $1,71 \cdot 10^{-15}$  атм. Исходя из чего, можно сделать вывод, что при разных температурах разные формы азота вносят свой вклад в содержание азота в наплавляемом слитке (в зависимости от их парциальных давлений и выбранных термодинамических условий).

Именно поэтому для оценки растворимости азота в расплаве необходимо рассмотреть взаимодействие различных форм азота, находящегося в плазме, с металлом при температурах выше 1973 К.

В работе Симонян Л.М., Дембовского В., Лакомского В.И., Стомахина А.Я. и др. приводятся данные о стандартных энергиях Гиббса для реакций, протекающих между железом и азотосодержащей плазмой. В результате проведения расчетов было отмечено, что данные о растворимости азота, полученные по разным методикам, согласуются. В работе использовались данные, приведенные Дембовским В. и Симонян Л.М.

Таблица 1– Значения стандартных энергий Гиббса для реакций, протекающих между железом и азотсодержащей плазмой

Реакция	Энергия Гиббса $\Delta G^0$ , Дж/моль	
$\{N\} = 1/2 \{N_2\}$	$-480\,016,5 + 66,8T$	(1)
$\{N\} = [N]_{1\%}$	$-459\,011,5 + 81,89T$	(2)
$1/2 \{N_2\} = [N]_{1\%}$	$21\,000 + 15,1T$	(3)
$\{N^+\} + e = \{N\}$	$-1\,451\,101 + 67,14T$	(4)
$\{N^+\} + e = [N]_{1\%}$	$-1\,910\,112,5 + 149,03T$	(5)
$1/2 \{N_2^+\} + e = [N]_{1\%}$	$-754\,987,5 + 48,7T$	(6)

Зависимость констант равновесия реакций растворения различных форм азота от температуры в высокохромистой сложнолегированной марки стали 10X8HMBФБ приведена на рисунке 2.

Как видно из графика (рисунок 2) при 3200 К константы равновесия реакций растворения иона (5) и атомов азота (2) в модельном расплаве (10X8HMBФБ) равны  $10^{3,05}$  и  $10^{22,49}$  соответственно (в сравнении константы равновесия реакций молекулы (3) и молекулярного иона (6) равны  $10^{-1,13}$  и  $10^{9,52}$ ), это свидетельствует, что вероятность растворения молекулярной формы азота существенно ниже, чем остальных.

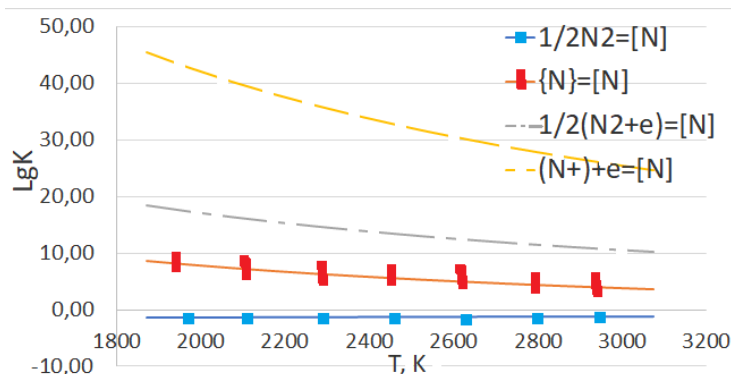


Рисунок 2 — Температурная зависимость констант равновесия реакций растворения азота в модельном расплаве

Предварительно был проведен расчет растворимости азота в стали марки 10X8HMBФБ в стандартных условиях. Для этих условий растворимость азота 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 около 0,18% (например, при давлении азота в камере 2 атм.). Однако в этом случае разливку стали с последующей кристаллизацией металла до полного затвердевания необходимо вести также при избыточном давлении, только в этом случае возможно получить бездефектный слиток с повышенным содержанием азота. Последующая сварка стали такого типа возможна при избыточном давлении для получения бездефектных швов.

На следующем этапе был рассмотрен процесс взаимодействия азота со сложнолегированной высокохромистой сталью в условиях ПДП (реакции (1) и (2)). Для расчета концентрации азота в металле при ПДП примем ряд допущений: температура плазмообразующего газа 3200 К (согласно литературным данным температура 3000 – 7000 К); температура металла в зоне реакции (металл  $\square$  – газ) 3020 К. Результаты теоретического анализа позволяют заключить, что при плазменно – дуговом переплаве и принятых условиях содержание азота в стали может быть доведено практически до 0,31%, что в 3 раза превышает предельное содержание азота, достигаемое при стандартных условиях. На основании полученных данных можно сделать вывод, что ПДП позволяет повысить содержания азота в исследуемом металле до значений, превышающих растворимость в стандартных условиях.

При анализе кинетических особенностей процесса азотирования сложнолегированной высокохромистой стали при ПДП необходимо учесть, что в зонах, где дуга не полностью закрывает ванну жидкого металла, происходит процесс деазотации, который снижает итоговое содержание азота в наплавляемом слитке. Поэтому конечное уравнение скорости процесса азотирования будет являться разностью двух потоков азота в металл и из металла (7):

$$\frac{d[N]}{d\tau} = \frac{\beta_N^I \cdot S_{ab}}{V} \cdot ([N]_{\Pi} - [N]) - \frac{\beta_N^{II} \cdot (S - S_{ab})}{V} \cdot ([N] - [N]_p) \quad (7)$$

где  $\beta_N^I$  – коэффициент скорости массопереноса азота в расплаве металла для температур в зоне адсорбции, в работе на основании литературных данных этот коэффициент принят равным 0,048 см/с;

$\beta_N^{II}$  – коэффициент скорости массопереноса азота в расплаве металла для температур в зоне десорбции, в работе на основании литературных данных этот коэффициент принят равным 0,03 см/с;

$S_{ab}$  – площадь зон контакта металл – газ (азот);

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

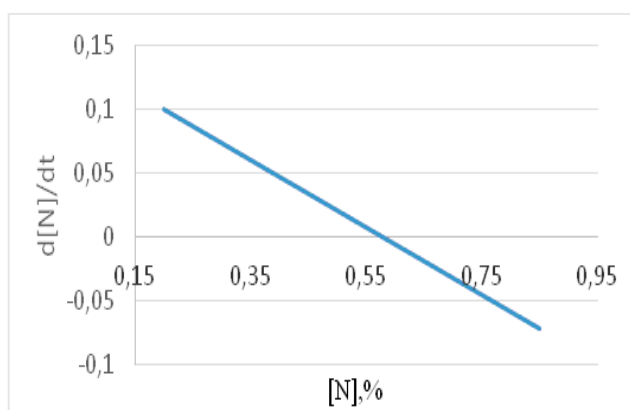
$V$  – объем металла;

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

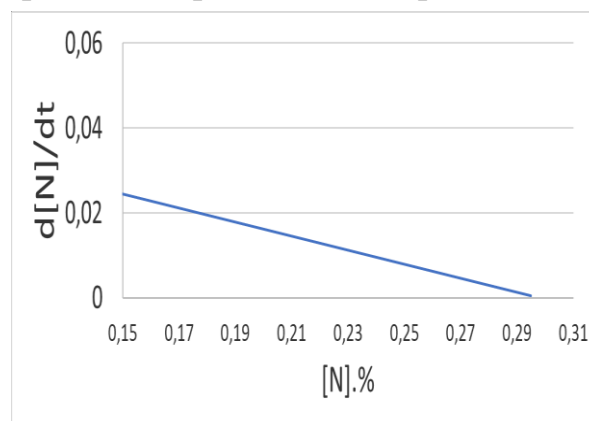
$[N]_n$  – предельное содержание азота в металле, равновесное с химическим потенциалом азота пограничного слоя плазмы

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

С помощью уравнения (3), описывающего процесс азотирования с учетом и адсорбции и десорбции, можно оценить влияние температуры, площадей поглощения и удаления азота из расплава на протекание реакции азотирования.



а



б

$S_{ad}/S = 0,9$ , предельное содержание азота в металле для «сверхравновесных» условий: а) 0,89% (температура плазмообразующего газа ( $T_{п.г.} = 3400$  K), б) 0,31% температура плазмообразующего газа 3200 K)

Рисунок 3 – Зависимость скорости азотирования от содержания азота в металле

Согласно зависимости, представленной на рисунке 3, можно сделать вывод, что при увеличении содержания азота в металле наблюдается уменьшение скорости азотирования при неизменном отношении площадей адсорбции и десорбции, согласующийся с кинетической зависимостью процесса азотирования. Как видно из рисунка 3а при достижении содержания азота на уровне 0,6% ( $T_{п.г.} = 3400$  K) процесс десорбции начинает превалировать над процессом абсорбции в условиях ПДП при выбранных параметрах, однако при температуре плазмообразующего газа 3200 K

при содержании азота 0,31% процесс азотирования останавливается, т.е. выходит на насыщение.

Влияние соотношения площадей адсорбции и десорбции азота на скорость процесса азотирования можно промоделировать зависимостью, приведенной на рисунке 4.

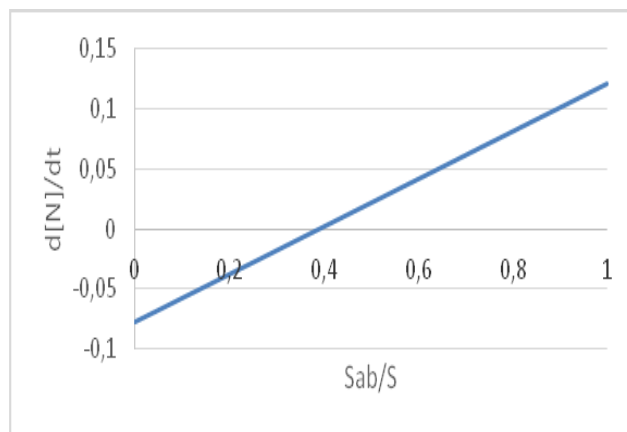


Рисунок 4 – Зависимость скорости азотирования жидкого металла от отношения площадей адсорбции и суммарная площадь жидкого металла ( $S_{ad}/S$ )

Как видно из графика (рисунок 4) с увеличением площади абсорбции скорость азотирования возрастает. При отношении  $S_{ab}/S \geq 0,4$  процесс адсорбции превалирует над процессом десорбции. При отношении  $S_{ab}/S < 0,4$  превалирует процесс деазотации металла, что приводит к снижению содержания азота в слитке. Кроме того, есть риск возникновения азотного кипа, который приведет к образованию дефектов наплавленного слитка.

Весьма важным параметром, отвечающим за содержание азота в металле, является температура самого металла в зоне контакта с азотосодержащей плазмой. В связи с чем была оценена температура металла в зоне его контакта с плазмой. В настоящей работе был проведен расчет температуры в зоне контакта металл–газ с помощью оценки массы испарившихся компонентов под плазмой, где температура достигает точки кипения металла.

Температуру расплава в активной зоне дуги в данном исследовании определяли исходя из того, что общее давление паров элементов над поверхностью металла составляет 1 атм, тогда:

$$P_{\text{спл}} = \sum p_i \quad (8)$$

$$p_i = p_i^0 x_i \gamma_i \quad (9)$$

$$\ln \gamma_{i,T} = \frac{1873(7000 - T)}{T(7000 - 1873)} \ln \gamma_{i,1873} \quad (10)$$

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

$X_i$  – мольная доля  $i$  компонента в расплаве,

$\gamma_i$  – коэффициент активности элемента  $i$ .

В результате расчетов (с помощью программы Microsoft Excel (функция – поиск решения)) получено значение температуры кипения металла исследуемого состава (при выбранных исходных параметрах), которое составляет 2747<sup>0</sup>С. Условно можно считать, что эта температура относится к зоне контакта металл–плазма. 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.

В **третьей главе** описаны лабораторные исследования, моделирующие процесс азотирования металла газообразным азотом на установках специальной электрометаллургии. Целью данных экспериментов являлось исследование влияния термодинамических и кинетических параметров на процесс азотирования стали марки 10Х8НМВФБ ЧМТУ 1154 – 64 газообразным азотом.

В данном разделе приведены описания лабораторных установок, на которых проводились эксперименты по легированию газообразным азотом с применением низкотемпературной плазмы.

Эксперименты проводили на установках вакуумно-дугового переплава (ВДП) и плазменно-дугового переплава (ПДП) с различным положением плазмотрона – горизонтальным и вертикальным.

Первая серия экспериментов была проведена на установке ВДП. Лабораторная установка включала в массивную медную водоохлаждаемую подложку, водоохлаждаемый верхний электрод, катод; нерасходуемый вольфрамовый электрод; сильфон; корпус печи; смотровые окна; водоохлаждаемый нижний электрод, анод; оборудование для переворачивания наплавляемого металла

В качестве защитной атмосферы, а также для создания минимально допустимого избыточного давления не менее 13,3 кН/м<sup>2</sup> (100 мм рт. ст.), обеспечивающего стабильное горение дуги, применяли азот.

В качестве катода использовали водоохлаждаемый нерасходуемый электрод, изготовленный из вольфрама. Не нарушая герметичности печи, с помощью специального оборудования слитки переворачивали и повторно переплавляли.

Шихту в виде кусков помещали на массивную медную водоохлаждаемую подложку в круглое углубление. Плавку проводили в азотной атмосфере. После расплавления шихты дугу выключали, и металл охлаждали в течение 15-20 мин. в

атмосфере азота. Следует 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.

Следующие серии экспериментов проводили на установках ПДП, которые отличались между собой положением плазмотрона.

Первая серия экспериментов с использованием плазменной дуги проводилась на ПДП №1 с горизонтальным положением плазмотрона.

Лабораторная установка включала в себя плазмотрон 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.

Давление потока газа на выходе из анода (сопла) составляло около 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.

Исследуемый образец помещали в механизм, подводящий пруток к плазмотрону. В качестве плазмообразующего газа использовали 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.

По окончании эксперимента металл извлекали из медной водоохлаждаемой подложки с последующим анализом на содержание азота

Следующую серию экспериментов проводили на установке ПДП № 2 с вертикальным положением плазмотрона.

Лабораторная установка включала плазмотрон, переплавляемую заготовку (диаметр 24 мм, длина 700 мм), медный водоохлаждаемый кристаллизатор, механизм протягивания заготовки, механизм подачи заготовки (рисунок 6).

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.  $S_{ad}/S = 1$ , а в ванне жидкого металла  $S_{ad}/S = 0,77$  для обеспечения благоприятных условий азотирования.



Рисунок 6 – Установка ПДП № 2

На установке ПДП №1, где плазменная дуга была направлена только на переплавляемый электрод, не обеспечивая поддержание процесса азотирования в ванне, что приводило к резкой смене термодинамических условий протекающих процессов и спровоцировало образование дефектов слитка, в том числе появление пузырей в металле, а также резкое снижение концентрации азота в металле. На установке ПДП №2 плазменная дуга закрывала не только переплавляемую заготовку, но и ванну металла, что поддерживало процесс переплава/азотирования на всех стадиях.

Эксперименты проводили при расходе плазмообразующего газа от 0,15 г/с до 0,37 г/с, время переплава изменяли от 15 до 180 с, мощность плазмотрона варьировали от 12 до 14 кВт. Готовый металл получали путем вытягивания слитка с помощью специального механизма. По окончании эксперимента в готовом металле определяли содержание азота методом экстракции в несущем газе на приборе “Лесо” ТС-600 с погрешностью не более + 0,0001 масс %. (результаты представлены в главе 4).

В четвертой главе приведены результаты лабораторных экспериментов по легированию азотом стальной заготовки в агрегатах СЭМ по ранее описанным методикам (глава 3). Для выполнения экспериментальных плавок в качестве модельного сплава был выбран сплав 10X8HMBФБ.

Основные результаты экспериментов по каждой из методик представлены в таблицах 2 – 5. В агрегате ВДП поведено 16 экспериментальных плавок, по в агрегате ПДП № 1 с горизонтальным положением плазмотрона – 15 экспериментов, в агрегате ПДП №2 с вертикальным положением – 18 экспериментов.

Первая серия экспериментов была проведена на установке ВДП с целью изучения процесса азотирования в агрегатах специальной электрометаллургии (СЭМ). Результаты приведены на рисунке 7.

С целью изучения влияния времени переплава заготовки на процесс азотирования содержание азота в переплавляемом слитке фиксировалось по окончании временных интервалов в диапазоне от 15 до 225 с (рисунок 7).

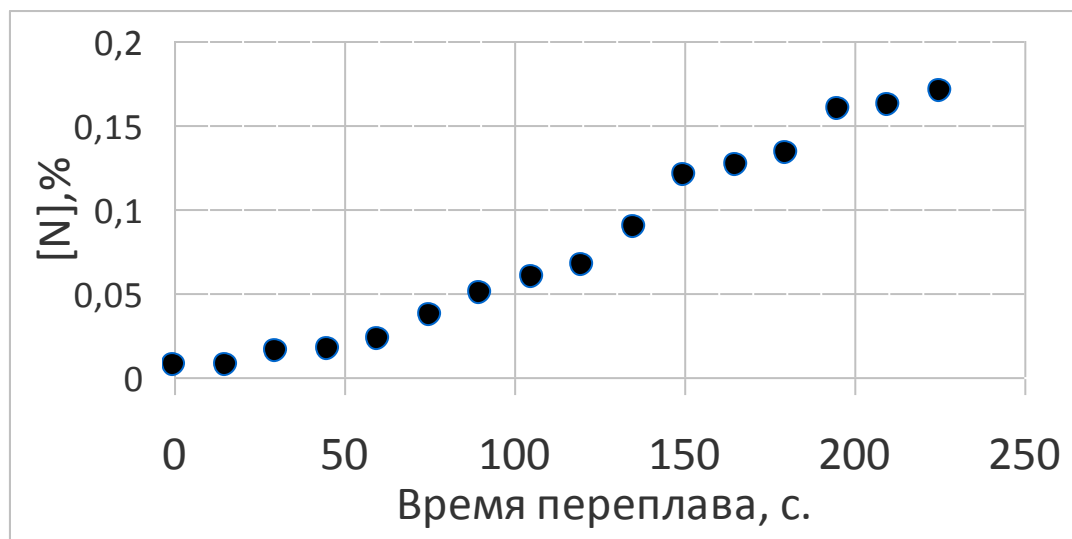


Рисунок 7– Зависимость концентрации азота в металле от времени переплава на установке ВДП

Как видно из данных, представленных на рисунке 7, полученных в результате лабораторных экспериментов, увеличение времени переплава на установке ВДП повышает содержание азота в металле. Однако у данного способа был выявлен ряд недостатков, а именно: неравномерное распределение азота в металле при разовом переплаве шихты и пузыри в наплавляемом слитке.

Для устранения этих дефектов потребовался двойной и тройной переплав металла. На основании чего дальнейшее исследования были сосредоточены на установках плазменно-дугового переплава.

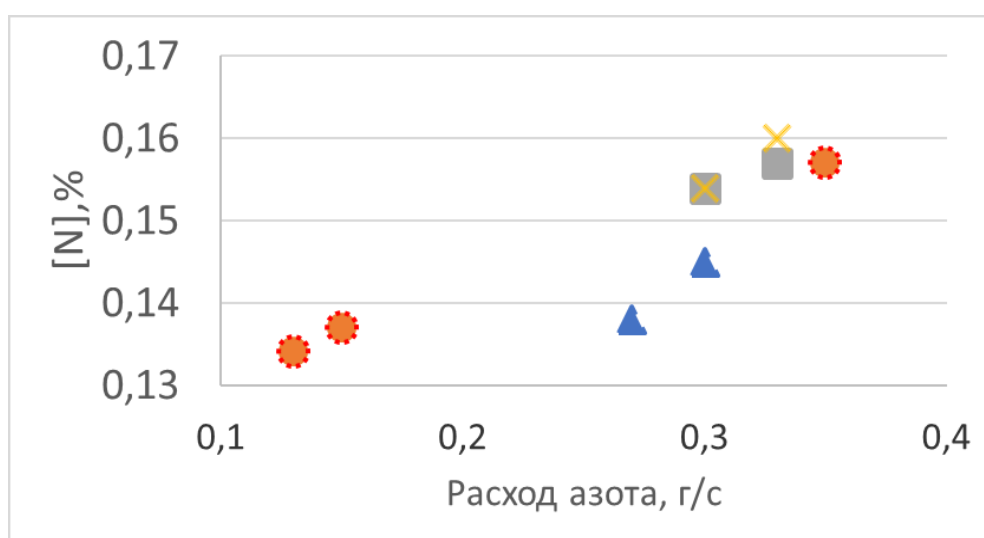
Следующую серию экспериментов проводили на установке ПДП №1 с горизонтальным положением плазмотрона (результаты эксперимента представлены в таблице 2).

При проведении экспериментов варьировали 2 технологических параметра: расход плазмообразующего газа – от 0,13 г/с до 0,35 г/с; мощность плазмотрона – от 11 кВт до 15 кВт, начальное содержание азота в исходной заготовке 0,0074%.



Таблица 2 – Содержание азота в металле при переплаве заготовки из стали марки 10X8HMBФБ 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



▲ –  $P = 11$  кВт, ★ –  $P = 13$  кВт; ■ –  $P = 14$  кВт; ✕ –  $P = 15$  кВт

Рисунок 8– Зависимость концентрации азота в металле от расхода плазмообразующего газа

Как видно из данных, представленных на рисунке 8, повышение расхода плазмообразующего газа прямо пропорционально влияет на содержание азота в наплавляемом слитке. При этом с увеличением мощности плазмотрона при повышенном расходе азота достигаемые значения по азотированию металла возрастают на 20 – 30 отн.%. При расходе газообразного азота 0,30 – 0,35 г/с содержание азота в стали выросло с 0,0074% до 0,160%. Причем увеличение расхода газа более 0,3 г/с к значительному повышению азота в стали не приводило.

Однако следует отметить, что на некоторых образцах появились дефекты в виде пузырей. Это можно связать с особенностью конструкции установки:

плазменная дуга горит только на переплавляемую заготовку, ванну металла она не закрывает. 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.

Следующую серию экспериментов проводили на установке ПДП №2 с вертикальным положением плазмотрона. На данной установке выявленную проблему постарались решить следующим образом: плазменная дуга закрывала не только переплавляемую заготовку, но и на ванну металла, чтобы поддерживать процесс переплава/азотирования на всех стадиях. Основные результаты проведенных экспериментов представлены в таблице 3.

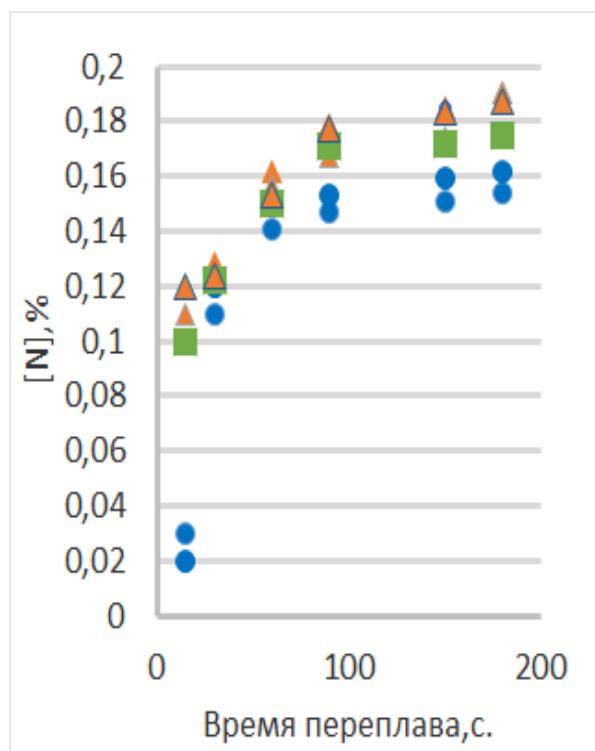
В ходе экспериментов мощность плазмотрона варьировали от 11 и 15 кВт, расход азота изменяли от 0,1 г/с до 0,37 г/с (удельный расход варьировался от 0,02 г/(с\*Г<sub>Ме</sub>) до 0,06 г/(с\*Г<sub>Ме</sub>)).

Таблица 3 – Содержание азота в металле при переплаве заготовки из стали марки 10Х8НМВФБ и на торце переплавляемого электрода при плавке на установке ПДП № 2 с вертикальным положением плазмотрона (параметры плазмотрона: Р = 14кВт, I = 200А, U = 70В; параметры переплавной заготовки Ø 24 мм, l = 700 мм)

Расход азота, г/с	Содержание азота в готовом металле [N] <sub>Ме</sub> , %	Содержание азота в пленке на торце заготовки [N] <sub>з</sub> , %
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

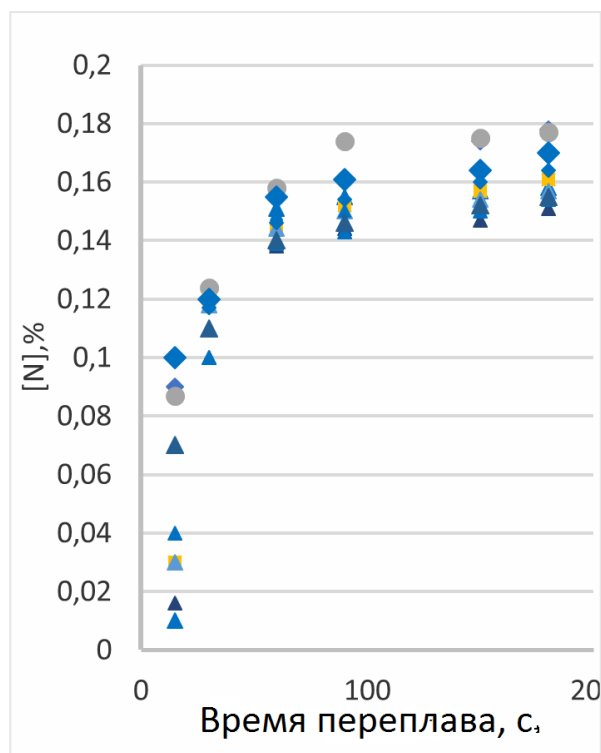
Для подбора режима легирования стали газообразным азотом в агрегате ПДП №2 было оценено влияние времени переплава под током на содержание азота в готовом металле. Результаты экспериментов приведены на рисунке 9.

Как видно из данных, полученных в результате лабораторных экспериментов (рисунок 9), 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.



удельный расход азота: ● – 0,03  
г/(с\*Γ<sub>Me</sub>), ■ – 0,05 г/(с\*Γ<sub>Me</sub>),  
▲ – 0,06 г/(с\*Γ<sub>Me</sub>)

а



удельный расход азота: ▲ – 0,03  
г/(с\*Γ<sub>Me</sub>), ■ – 0,04 г/(с\*Γ<sub>Me</sub>), ◆ – 0,05  
г/(с\*Γ<sub>Me</sub>), ● – 0,06 г/(с\*Γ<sub>Me</sub>),

б

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

Рисунок 9 – Зависимость концентрации азота в металле от времени переплава на установке ПДП №2 с вертикальным положением плазмотрона при разном удельном расходе плазмообразующего газа (г/с\*Γ<sub>Me</sub>)

В начале проведения процесса переплава на установке ПДП №2 с вертикальным положением плазмотрона наблюдается увеличение содержания азота в металле с исходной концентрации (0,0074%) до 0,1 — 0,12%, что отвечает большим значениям скорости азотирования при низких содержаниях азота в исходном металле. В дальнейшем содержание азота увеличивается плавно, т.е. скорость процесса азотирования снижается, что согласуется с кинетикой его поглощения. После 80 – 100с переплава процесс азотирования выходит на стабильный уровень. Это может быть связано с тем, что за это время температура заготовки в месте контакта с плазмой стабилизируется, причем при использовании более мощного плазмотрона прогрев электрода наступает раньше и выход на стабильное насыщение азота на стадии пленки также ускоряется. 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), что в 1,5 раза превышает его равновесную концентрацию в стандартных условиях.

На процесс азотирования помимо времени переплава оказывает влияние другой важный технологический параметр – расход плазмообразующего газа (рисунок 10).

Как видно из приведенных на рисунке 10 экспериментальных данных, содержание азота в металле с увеличением расхода газа возрастает с 0,0074% в среднем до 0,17% при мощности плазмотрона 12кВт и до 0,19% – при мощности 14Вт. Причем можно отметить, что наибольшее использование азота при азотировании наблюдается на этапе возрастания содержания азота в стали от исходного до  $\approx 0,15\%$ . Дальнейшее повышение расхода газа приводит к менее интенсивному поглощению металла азотом, что отражает кинетику процесса.

Все вышеописанные зависимости были оценены для третьей стадии процесса азотирования в ПДП №2 (ванны жидкого металла). Однако, исходя из многостадийности процесса ПДП, представлял интерес рассмотреть первую стадию процесса – зона контакта торца переплавляемой заготовки с плазмой.

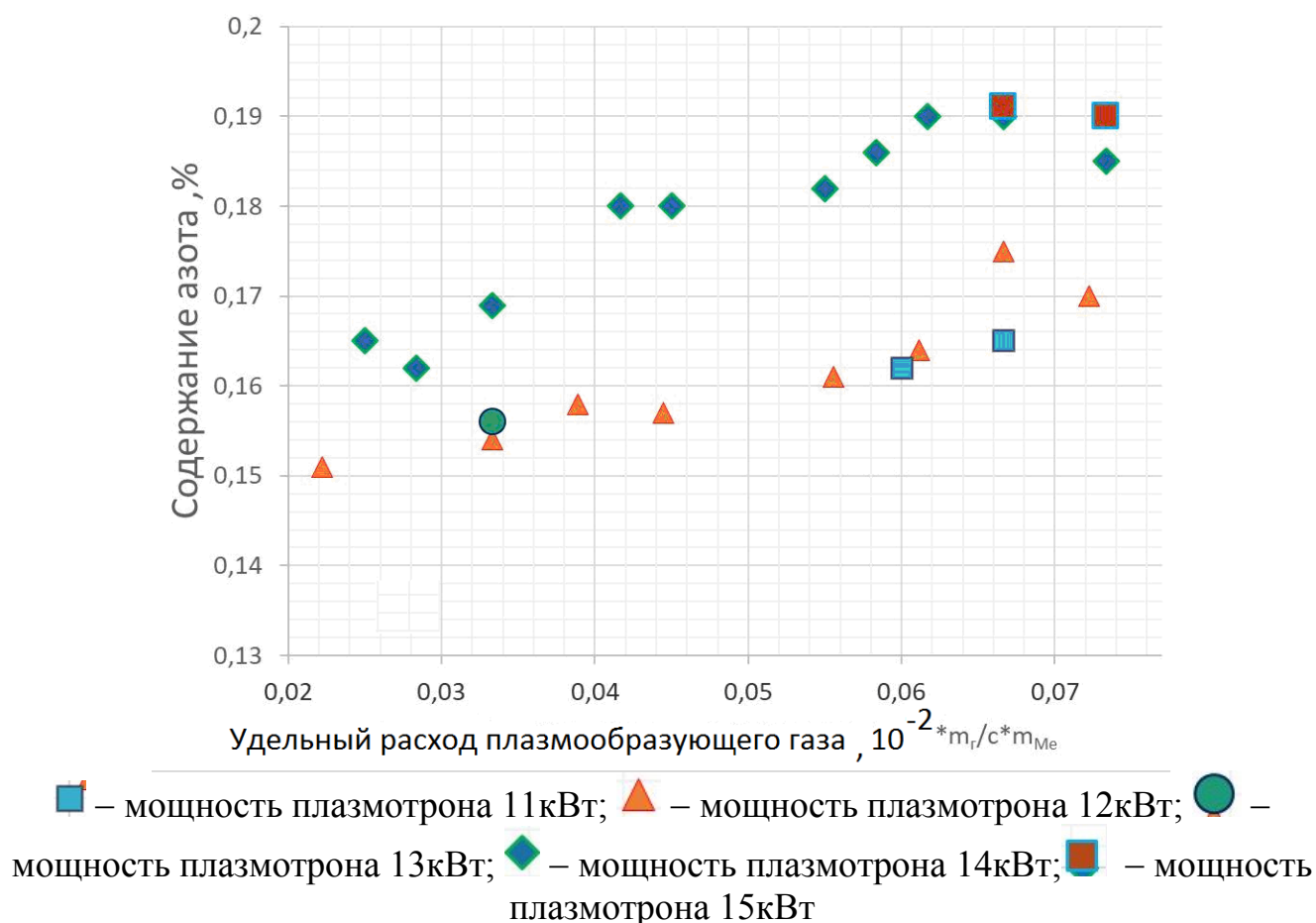
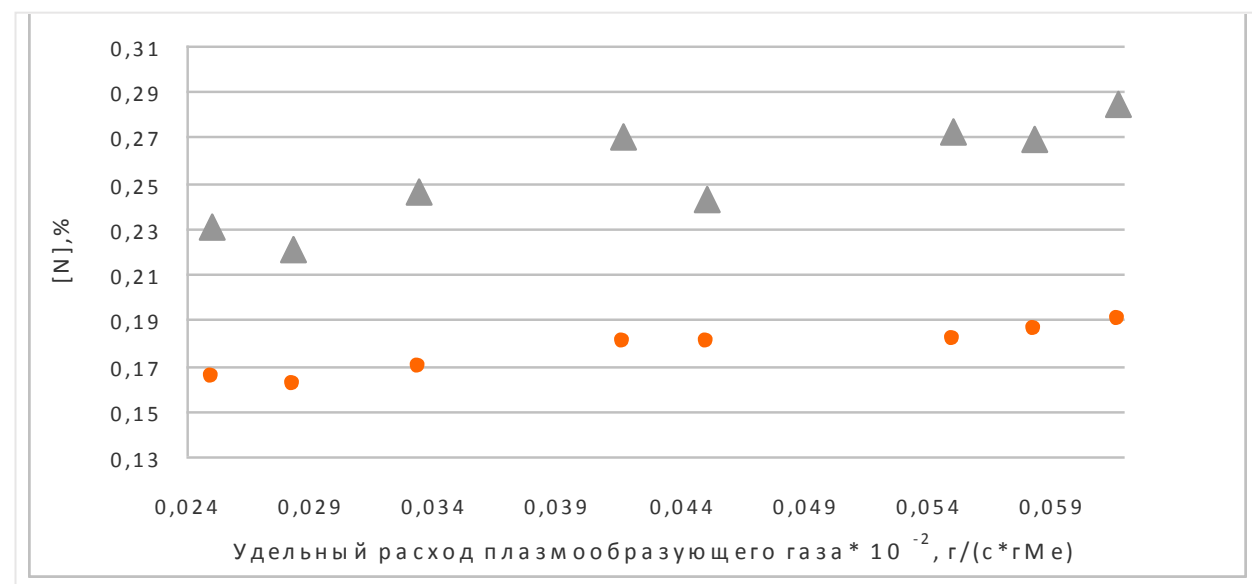


Рисунок 10 – Зависимость содержания азота в металле от удельного расхода плазмообразующего газа при разных мощностях плазмотрона

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. Для этого после охлаждения переплавляемой заготовки с его поверхности, а именно оставшуюся каплю металла анализировали на содержание азота.

Как видно из экспериментальных данных, приведенных на рисунке 11, содержание азота на торце переплавляемой заготовки на 30 –50% превышает содержание азота в готовом металле. Это позволяет заключить, что основное насыщение происходит именно в зоне контакта торца заготовки – плазма. Содержание азота на торце переплавляемой заготовки возрастает от 0,0074% до 0,22 – 0,29%. При увеличении удельного расхода азота с 0,024 до 0,044 г/(с\*г<sub>Ме</sub>) его содержание в металле на торце растет с 0,0074% до 0,24%, при этом дальнейшее повышение удельного расхода газа (до 0,06 г/(с\*г<sub>Ме</sub>)) не приводит к существенным изменениям содержания азота в пленке.



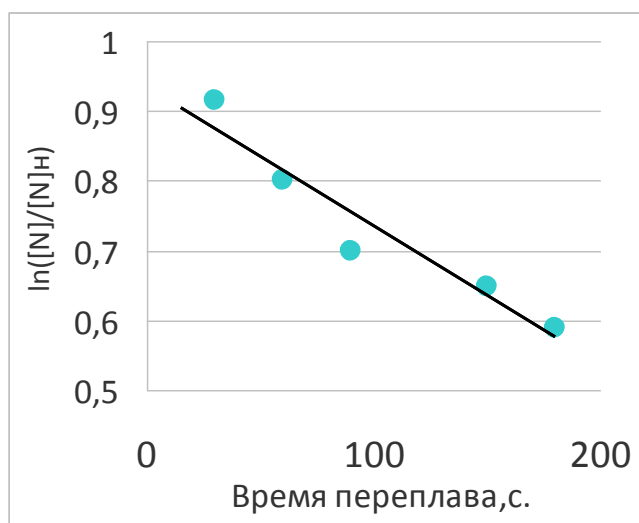
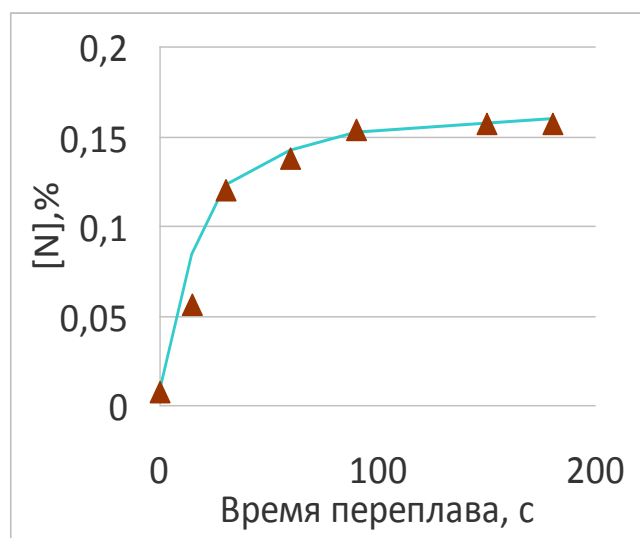
▲ – содержание азота на торце переплавляемого электрода, %; ● – содержание азота в готовом металле переплавляемого электрода, %;

Рисунок 11–Зависимость содержания азота в металле и на торце переплавляемого электрода от удельного расхода плазмообразующего газа (мощность плазмотрона 14кВт)

Особый интерес вызвало изучение влияния параметров, которые могут влиять на процесс насыщения сложнолегированной высокохромистой стали азотом именно на торце переплавляемой заготовки. Одним из них является температура плазмообразующего газа в зоне контакта с металлом. Температура в плазменной дуге в контакте с металлом (в ванне) составила ~3050 К, а в зоне торца переплавляемой заготовки — ~3150 К. Отличие температуры плазмы в зоне

контакта с металлом на разных стадиях процесса азотирования на 100 К привело к отличию содержания азота на 30 – 50% в торце и ванне.

Методика расчета кинетического уравнения процесса азотирования представлена в главе 2. При оценке порядка реакции выявлены следующие закономерности: при расходах плазмообразующего газа до 0,25 г/с порядок реакции равен 1, а при увеличении расхода выше данной величины порядок реакции смешанный в течение 60 – 90 с порядок реакции 1, а далее он меняется на 2, т.е. меняется лимитирующее звено реакции. На рисунке 12, в качестве примера, представлена зависимость содержания азота от времени переплава для третьей стадии процесса азотирования.



— — расчетные данные по выбранной методике,  $\Delta$  - Настоящая работа (лабораторные эксперименты)

Рисунок 12 – Зависимость содержания азота в металле (ванне) от времени переплава (расход плазмообразующего газа 0,1 г/с, порядок реакции 1)

$\beta'' = 5,1 \cdot 10^{-2}$  см/с-значение эффективного коэффициента массопереноса реакции адсорбции,  $\beta' = 2,7 \cdot 10^{-2}$  см/с-значение эффективного коэффициента массопереноса реакции десорбции. Точки – экспериментальные данные. Линии-расчетные значения

Рисунок 13 – Изменение содержания азота в стали  $[N]/[N]_н$  в зависимости от времени переплава

Результаты по азотированию металла в лабораторных условиях, представленные на рисунках 12 и 13, позволяют заключить, что первая стадия ПДП является ключевой стадией процесса азотирования, т.е. основное насыщение происходит в пленке жидкого металла на торце переплавляемой заготовки. Далее содержание азота в металле снижается до условий протекания процесса в лунке жидкого металла в кристаллизаторе, где в последствии и происходит затвердевание

заготовки. Для получения плотного слитка с равномерным содержанием азота в наплавляемой заготовке необходимо правильно подобрать режимы для соответствующих условий протекания процесса легирования стали азотом.

Именно поэтому особый интерес представлялся анализу содержания азота в наплавляемом слитке как по высоте, так и по диаметру, так как в ряде ранее приведенных работ отметили неравномерность распределения азота. Для этой цели полученный слиток был разрезан по вертикали и горизонтали, и из всех зон отобран металл для проведения анализа на содержание азота. Результат оценки распределения азота в наплавляемом слитке позволяет заключить, что содержание легирующего компонента по высоте и диаметру слитка является равномерным в пределах погрешности измерения прибора. Данный эффект обеспечивается верно подобранным режимом переплава заготовки. Скорость переплава поддерживалась на уровне 15 мм/мин, слиток в зону реакции подавался равномерно. И, как отмечали ранее, примерно 70 – 80% металла в лунке покрывалось азотосодержащей плазмой.

**Пятая глава** посвящена анализу свойств полученных образцов. Особое внимание уделялось анализу микроструктуры, её коррозионной стойкости в ряде сред, а также прочностным характеристикам стали.

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 замерены механические характеристики и износостойкость.

Сравнительные испытания марки стали 55X20Г9Н4 на износостойкость проводили на тработехническом комплексе ТК-1 по ГОСТ 23.216—84 на образцах размером 2х5х12 мм с шероховатостью поверхности 1,25. В результате испытаний отмечено, что глубина износа изменяется 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 стали марки 55X20Г9Н4 возрастает на 20 %.

Кроме того, был проведен анализ влияния азота на коррозионные свойства выбранных марок стали.

Коррозионные свойства стали марки 10X8НМВАБФ оценивались в средах: раствор 25 %-й азотной кислоты (представлено на рисунке 15); раствор (5 % NaCl и 3 % HCl); раствор 80 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (приведены в тексте диссертации).

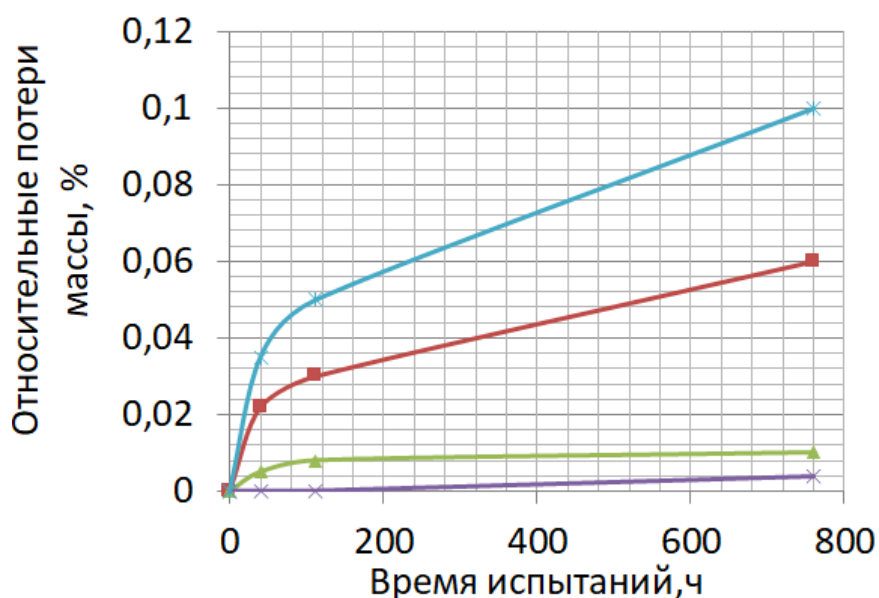


Рисунок 14 - Результаты испытаний образцов стали марки 10X8НМВФБ в растворах.

Как видно из результатов исследований металла ПДП лабораторных плавок, представленных на рисунке 14, образцы без азота показывают низкую коррозионную стойкость в выбранных средах, 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%) способствует повышению коррозионных свойств материала, что может быть связано с меньшим «обеднением» зерна хромом. 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.

Для марки стали 55X20Г9Н4 также наблюдалось повышение коррозионных свойств стали в среде 10%-ного водного раствора FeCl. В результате проведенных испытаний выявлено, что образцы с высоким содержанием азота (0,22 %) показали наилучшие свойства, а скорость коррозии снизилась на два порядка с 2,14 мм/год до 0,014 мм/год.

Было также проведено исследование микроструктуры полученных опытных образцов, а также проведено сравнительное исследование микроструктуры с исходными образцами. Образцы стали марки 10X8НМВФБ были взяты из центральной части полученной заготовки, а также по горизонтальному и вертикальному сечению с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6480LV с спектрометром EDX (по энергии).

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. Номер зерна материала без азота 4 (т.е. средний размер зерна порядка 70 мкм), а материала с высоким содержанием азота (0,190 – 0,192%) соответствует номеру 6-7 по ГОСТ 5639, (т.е. средний размер зерна порядка 30 мкм).

Для стали марки 55X20Г9Н4 также наблюдалось измельчение зерна с 50 мкм до 30 мкм при легировании стали азотом.

## 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 оплавленной 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 плазмотрона позволяет достичь более высокого содержания азота в наплавляемом слитке. Полученные экспериментальные данные при переплаве заготовок на установке ПДП с вертикальным положением плазмотрона позволяют заключить, что при увеличении длительности плавки конечное содержание азота в сложнолегированной высокохромистой стали растет, 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 образцах 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 коррозионные свойства исследуемой сложнолегированной высокохромистой стали после введения азота на уровне 0,19% существенно возрастают, так как относительная потеря массы образцов в испытательных средах снижается на 30 – 98 отн.%, что было отмечено и применительно к стали марки 55Х20Г9Н4.

## **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

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.