



УДК 621.745.5:669.15126

ПОВЕДЕНИЕ АЗОТА ПРИ ВЫПЛАВКЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ В ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ПЕЧИ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА С КЕРАМИЧЕСКИМ ПОДОМ

В. Р. Бурнашев

Предложены формулы для расчета стандартной растворимости азота в специальных сталях и никелевом сплаве. Построены политермы растворимости азота в исследуемых материалах. Экспериментально установлена зависимость механических свойств сталей 05X12H2M и 07X12NHMФБР от содержания в них азота.

Formulae are offered for calculation of standard solubility of nitrogen in special steels and nickel alloy. Polytherms of nitrogen solubility in materials being investigated are plotted. The dependence of mechanical properties of steels 05Kh12N2M and 07Kh12NMFBR on nitrogen content in them was established experimentally.

Ключевые слова: плазменно-дуговая плавка; растворимость азота; специальные стали; механические свойства

При разработке технологических процессов выплавки сталей, чистых металлов и сплавов необходима информация о стандартной растворимости в них газов, а также влиянии легирующих элементов на их растворимость. Эти данные требуются для расчета технологических режимов переплава с целью получения металла заданного состава.

Основопологающим уравнением для расчета растворимости газа в сплаве Me-*i* по известному значению абсорбционной емкости чистого металла K_i^{Me} и коэффициенту активности газа в сплаве f_i^i принято приведенное в работе [1]:

$$K_i^{Me-i} = \frac{K_i^{Me}}{f_i^i} \quad (1)$$

Из выражения (1) следует, что компоненты сплава, взаимодействующие с диатомным газом сильнее, чем основа, понижают активность газа, а контактирующие слабее — повышают ее.

В настоящее время растворимость азота изучена практически для всех основных двойных металлических сплавов. Для расчета растворимости диатомных газов в многокомпонентных металлических системах необходимо установить коэффициенты активности этих газов.

На активность газа воздействуют все составляющие сталей и сплавов. Поэтому при расчете коэффициентов активности необходимо учитывать влияние всех третьих элементов системы металл-газ-элемент. В работе [2] показано, что действие третьих элементов системы на активность второго элемента аддитивно и выражается следующей формулой:

$$\ln f_r^g = \ln f_r^{i_1} + \ln f_r^{i_2} + \ln f_r^{i_3} + \dots,$$

где $f_r^{i_j}$ — коэффициент активности газа в металле, легированном элементом i_j .

Для количественного учета влияния содержания компонента на коэффициент активности элемента введено понятие параметр взаимодействия [2]. Выражая массовую концентрацию в процентах, параметр взаимодействия первого порядка представлен в виде

$$e_r^R = \left. \frac{\partial \lg f_r^i}{\partial [i, \%]} \right|_{[i, \%] \rightarrow 0}, \quad (2)$$

где $[i, \%]$ — содержание легирующего элемента.

Тогда согласно формулам (1) и (2) логарифм активности газа в многокомпонентном сплаве следующий:

$$\lg f_r^Y = e_r^{i_1} [i_1, \%] + e_r^{i_2} [i_2, \%] + e_r^{i_3} [i_3, \%] + \dots$$

С учетом неоднозначности влияния третьих компонентов сплава на активность газа в растворе при



Влияние расхода алюминия в предварительный период раскисления на активность азота при различных температурах (расчет)

Марка сплава	Номер плавки	Расход алюминия, кг/т	Логарифм активности азота при разных значениях температуры, (К)				
			1723	1773	1823	1873	1923
XH55MBЦ	1	2,0	1,453	1,468	1,482	1,495	1,507
	2	2,5	1,430	1,445	1,460	1,473	1,486
	3	3,0	1,437	1,452	1,465	1,478	1,491
07X12НМФБР	1	0	0,711	0,736	0,760	0,782	0,803
	2	0,5	0,764	0,786	0,807	0,827	0,846
	3	1,0	0,711	0,735	0,759	0,781	0,802
	4	1,5	0,666	0,693	0,718	0,741	0,764
	5	2,0	0,665	0,691	0,716	0,739	0,761
	6	2,5	0,663	0,688	0,713	0,736	0,758
	7	3,0	0,748	0,770	0,790	0,809	0,828
	8	3,5	0,719	0,741	0,763	0,783	0,802
05X14Н15МЗЦ	71	1,0	0,712	0,737	0,760	0,783	0,804
	73	0,5	0,713	0,735	0,755	0,775	0,794
	74	2,0	0,686	0,712	0,736	0,759	0,780
	75	3,0	0,683	0,708	0,732	0,755	0,777
05X12Н2М	1	0	0,782	0,804	0,824	0,843	0,861
	2	0,5	0,773	0,795	0,816	0,836	0,855
	3	1,0	0,758	0,781	0,803	0,823	0,843
	4	1,5	0,758	0,780	0,802	0,822	0,841
	5	2,0	0,775	0,797	0,818	0,838	0,857
	6	2,5	0,772	0,795	0,816	0,836	0,855
	7	3,0	0,779	0,800	0,821	0,840	0,859

изменении в широких пределах концентрации этих компонентов зависимость логарифма активности газа в сплаве представляют в виде ряда Тейлора:

$$\lg f_r^\Sigma = e_r^{i_1} [i_1, \%] + \frac{1}{2} r_r^{i_1} [i_1, \%]^2 + \frac{1}{6} q_r^{i_1} [i_1, \%] + e_r^{i_2} [i_2, \%] + \frac{1}{2} r_r^{i_2} [i_2, \%]^2 + \frac{1}{6} q_r^{i_2} [i_2, \%] + \dots,$$

где $r_r^{i_1}$ и $q_r^{i_1}$ — параметры взаимодействия соответственно второго и третьего порядка.

Стандартную растворимость газа (изобару растворимости) представляют в следующем виде [3]:

$$\lg K_r^{Me} = \pm \frac{A}{T} - B, \tag{3}$$

где A и B — соответственно энтальпийный и энтропийный коэффициенты; T — температура, К.

Путем логарифмирования уравнения (1) и компоновки его с выражением (3) в работе [1] получено уравнение для расчета растворимости газа в сплаве следующего заданного состава:

$$\lg K_r^\Sigma = \pm \frac{A}{T} - B - \sum_{i_1}^{i_n} \{ e_r^{i_1} [i_1, \%] + \frac{1}{2} r_r^{i_1} [i_1, \%]^2 + \frac{1}{6} q_r^{i_1} [i_1, \%] + \dots \}.$$

С учетом приведенных теоретических предположений, а также расчетных и экспериментальных дан-

ных в работе [3] предложено для определения растворимости азота в многокомпонентном сплаве на основе железа в широком диапазоне температур и концентраций легирующих элементов следующее выражение:

$$\lg K_N^\Sigma = -\frac{293}{T} - 1,16 - \left\{ \left(\frac{3757}{T} - 0,81 \right) \sum e_{N,2073K}^R [R, \%] + \left(\frac{5132}{T} - 1,48 \right) \frac{1}{2} \sum r_{N,2073K}^R [R, \%]^2 + \frac{1}{6} \sum q_{N,2073K}^R [R, \%]^3 \right\}. \tag{4}$$

Для вычисления растворимости азота в сплавах никеля с хромом, содержащих до 21% хрома, использовали аналитические уравнения, полученные в работе [4]:

$$\lg K_N^{NiCr} = -\frac{2530}{T} - 1,668 - \left\{ \left(-\frac{324}{T} + 0,0525 \right) [Cr, \%] + \left(\frac{7}{T} - 0,002 \right) [Cr, \%]^2 \right\}, \tag{5}$$

где $-\frac{2530}{T} - 1,668 = \lg K_N^{Ni}$.

В настоящей работе проведены расчеты стандартной растворимости азота в исследуемых материалах (таблица). Добавка хрома в жидкое железо повышает растворимость азота и увеличивает положительный тепловой эффект смешения газа с металлом. Экспериментально полученное значение параметра взаимодействия первого порядка, отра-

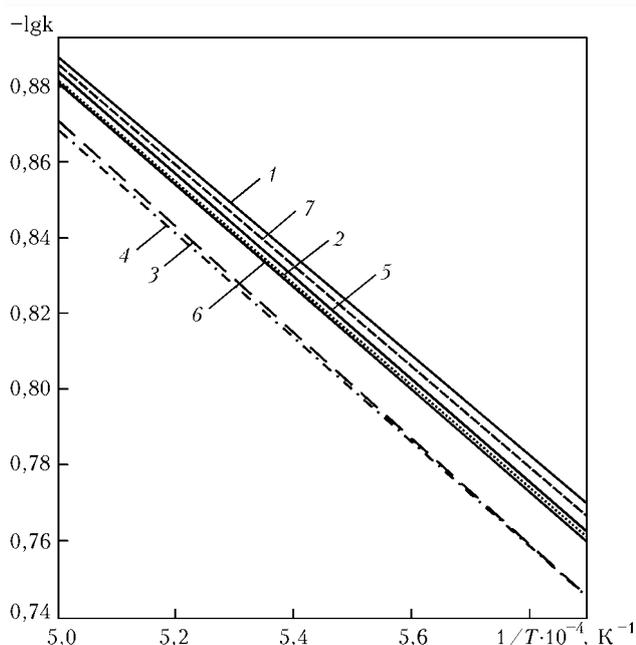


Рис. 1. Политермы растворимости азота при выплавке стали 05X12H2M по различным вариантам раскисления для плавков: 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 3; 4 – № 4; 5 – № 5; 6 – № 6; 7 – № 7

жающего влияние хрома на растворимость азота в железе, совпадает в большинстве работ: при температуре 1873 К $e_N^{Cr} = (4...4,7) \cdot 10^{-2}$ [1].

В процессе расчета растворимости и содержания азота в сплавах железо-хром с содержанием хрома до 10 % достаточно использовать только параметр взаимодействия первого порядка. В сплавах с массовой долей хрома выше 10 % растворимость описывается квадратным уравнением, поэтому необходимо установить значения параметра взаимодействия второго порядка. При температуре 1873 К $r_N^{Cr} = 7,6 \cdot 10^{-4}$. Никель незначительно повышает растворимость азота в жидком железе (при температуре 1873 К $e_N^{Ni} = 1 \cdot 10^{-2}$).

В результате подстановки параметров взаимодействия, приведенных в работах [1–6], в выражение (4) были получены формулы для определения растворимости азота в исследуемых материалах.

Для стали 05X12H2M растворимость азота рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} \lg k = & -\frac{293}{T} - 1,16 - \left\{ (0,042 - \frac{167}{T}) [\text{Cr} \%] - \right. \\ & - 0,5 \left(\frac{3,3}{T} - 0,001 \right) [\text{Cr} \%]^2 - \left(0,022 - \frac{73}{T} \right) [\text{Mn} \%] - \\ & - \left(0,0061 - \frac{34}{T} \right) [\text{Mo} \%] - \left(\frac{18,4}{T} + 0,00042 \right) [\text{Ni} \%] - \\ & - \left(\frac{171}{T} - 0,031 \right) [\text{Si} \%] - \left(\frac{274}{T} - 0,06 \right) [\text{C} \%] - \\ & \left. - \left(\frac{1640}{T} - 1,14 \right) [\text{O} \%] - \left(\frac{879}{T} - 0,487 \right) [\text{Al} \%] \right\}. \end{aligned}$$

По результатам расчетов построены политермы растворимости азота (рис. 1).

Для коррозионностойкой стали 07X12HMФБР растворимость азота определяли по формуле

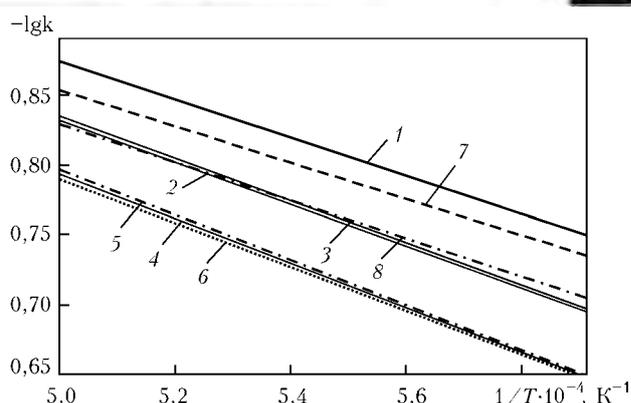


Рис. 2. Политермы растворимости азота при выплавке стали 07X12HMФБР по различным вариантам раскисления для плавков: 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 3; 4 – № 4; 5 – № 5; 6 – № 6; 7 – № 7; 8 – № 8

$$\begin{aligned} \lg k = & -\frac{293}{T} - 1,16 - \left\{ (0,07 - \frac{348}{T}) [\text{V} \%] - \right. \\ & - \left(0,056 - \frac{235}{T} \right) [\text{Nb}] - \left(0,042 - \frac{167}{T} \right) [\text{Cr} \%] - \\ & - 0,5 \left(\frac{3,3}{T} - 0,001 \right) [\text{Cr} \%]^2 - \left(0,022 - \frac{73}{T} \right) [\text{Mn} \%] - \\ & - \left(0,0061 - \frac{34}{T} \right) [\text{Mo} \%] - \left(\frac{18,4}{T} + 0,00042 \right) [\text{Ni} \%] - \\ & - \left(\frac{171}{T} - 0,031 \right) [\text{Si} \%] - \left(\frac{274}{T} - 0,06 \right) [\text{C} \%] - \\ & \left. - \left(\frac{1640}{T} - 1,14 \right) [\text{O} \%] - \left(\frac{879}{T} - 0,487 \right) [\text{Al} \%] \right\}. \end{aligned}$$

Политермы растворимости азота в стали 07X12HMФБР приведены на рис. 2.

Растворимость азота в хромоникелевой стали 05X14H15MЗЦ, легированной цирконием, определялась по формуле

$$\begin{aligned} \lg k = & -\frac{293}{T} - 1,16 - \left\{ (0,042 - \frac{167}{T}) [\text{Cr} \%] - \right. \\ & - 0,5 \left(\frac{3,3}{T} - 0,001 \right) [\text{Cr} \%]^2 - \left(0,022 - \frac{73}{T} \right) [\text{Mn} \%] - \\ & - \left(0,0061 - \frac{34}{T} \right) [\text{Mo} \%] - \left(\frac{18,4}{T} + 0,00042 \right) [\text{Ni} \%] - \\ & - \left(\frac{171}{T} - 0,031 \right) [\text{Si} \%] - \left(\frac{274}{T} - 0,06 \right) [\text{C} \%] - \\ & - \left(\frac{1640}{T} - 1,14 \right) [\text{O} \%] - \left(\frac{879}{T} - 0,487 \right) [\text{Al} \%] + \\ & \left. + e_N^{Zr} [\text{Zr} \%] \right\}. \end{aligned} \tag{6}$$

Политермы растворимости азота для стали 05X14H15MЗЦ приведены на рис. 3.

Растворимость азота в чистом никеле невелика. Легирование никеля различными элементами в основном повышает стандартную растворимость азота. Системы никель–металл исследованы намного хуже, чем аналогичные системы на основе железа.

В литературе часто приводятся молярные параметры взаимодействия e_i^j , которые переводятся в атомарные по формуле, приведенной в работе [7]:

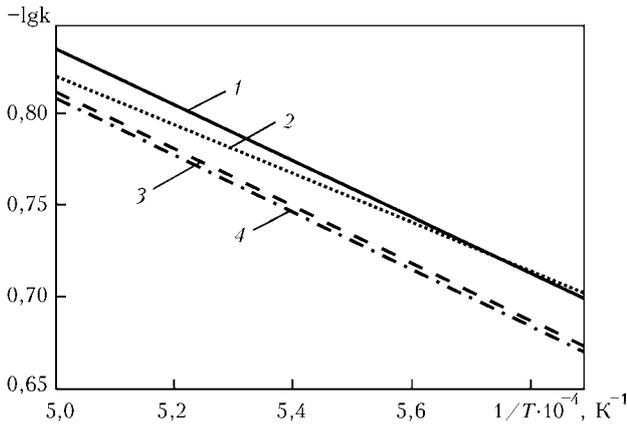


Рис. 3. Политермы растворимости азота при выплавке стали 05X14H15M3Ц по различным вариантам раскисления для плавки: 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 3; 4 – № 4

$$e_i^j = 4,342 \cdot 10^{-3} \left(\frac{M_1}{M_j} \varepsilon_i^j + \frac{m_j - M_1}{M_j} \right),$$

где M_1 – атомная масса основного металла растворителя; M_j – атомная масса добавляемого элемента.

Исходя из выражения (5) составлена формула для определения стандартной растворимости азота в сплаве ХН55МВЦ:

$$\begin{aligned} \lg k = & -\frac{2530}{T} - 1,668 - \left\{ (0,0522 - \frac{324}{T}) [\text{Cr} \%] - \right. \\ & - \left(\frac{7}{T} - 0,002 \right) [\text{Cr}, \%]^2 + e_{\text{N}}^{\text{Zr}} [\text{Zr} \%] + e_{\text{N}}^{\text{Mn}} [\text{Mn} \%] + \\ & + e_{\text{N}}^{\text{Mo}} [\text{Mo} \%] + e_{\text{N}}^{\text{W}} [\text{W} \%] + e_{\text{N}}^{\text{Si}} [\text{Si} \%] + \\ & + e_{\text{N}}^{\text{C}} [\text{C} \%] + e_{\text{N}}^{\text{O}} [\text{O} \%] + e_{\text{N}}^{\text{Al}} [\text{Al} \%] + \\ & \left. + e_{\text{N}}^{\text{Ce}} [\text{Ce} \%] + e_{\text{N}}^{\text{Hf}} [\text{Hf} \%] + e_{\text{N}}^{\text{Y}} [\text{Y} \%] \right\}. \end{aligned} \quad (6)$$

Параметры взаимодействия в уравнении (6) заимствованы в работах [1, 4, 6, 8, 9].

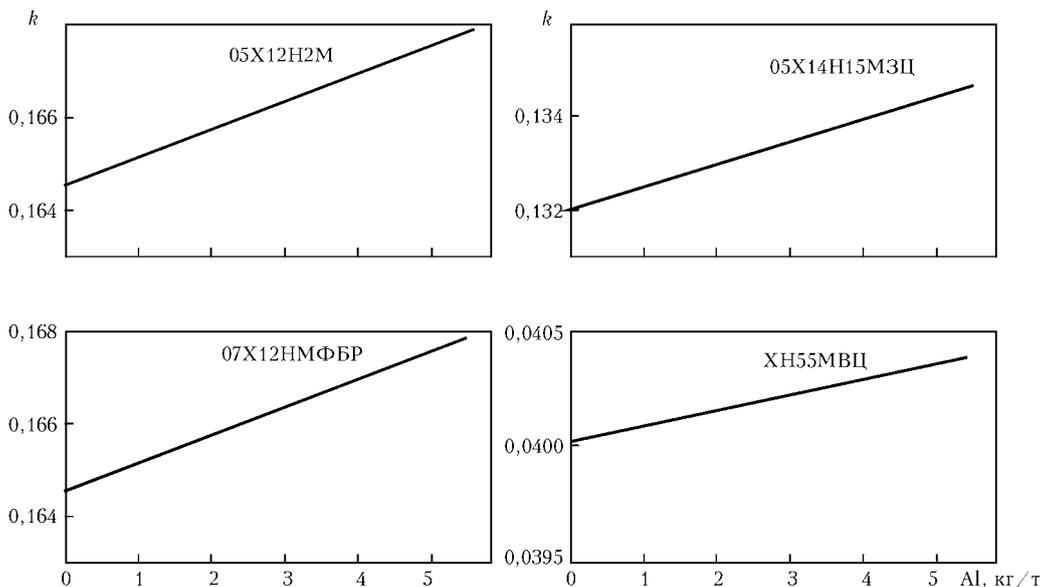


Рис. 5. Влияние расхода алюминия в предварительный период раскисления на стандартную растворимость k азота в исследуемых материалах

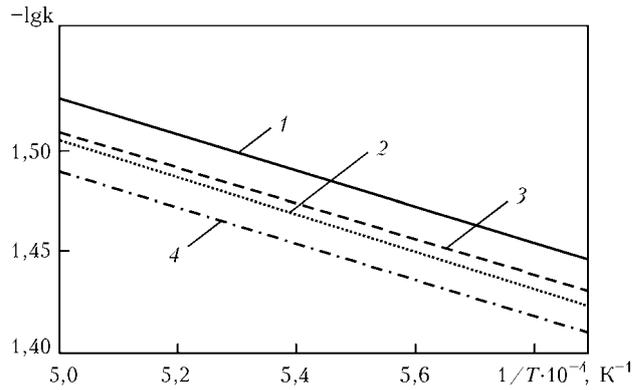


Рис. 4. Политермы растворимости азота при выплавке сплава ХН55МВЦ по различным вариантам раскисления для плавки: 1 – № 1; 2 – № 2; 3 – № 3; 4 – № 4

По формуле (6) рассчитаны значения $\lg k$ и построены политермы растворимости азота в никель-хромовом сплаве ХН55МВЦ (рис. 4).

Ход политерм на рис. 1–4 показывает, что с повышением температуры растворимости азота в исследуемых материалах ухудшается. В хромистых сталях этот процесс происходит интенсивнее, чем в сплаве ХН55МВЦ.

Установлено, что с увеличением расхода алюминия от 0,5 т до 5,0 кг/т возможно незначительное повышение растворимости азота в хромистых сталях. При этом растворимость азота в никелевом сплаве практически не меняется (рис. 5).

В данной работе приведены результаты экспериментов по определению оптимальной технологии выплавки специальных сталей и сплавов в плазменно-дуговой печи переменного тока с керамическим подом [10–14], показавшие, что снижение содержания азота в исследуемых материалах происходит в начале предварительного раскисления (рис. 6, 7). Степень рафинирования от азота при расходе алюминия 2 кг/т достигает 75 % для стали

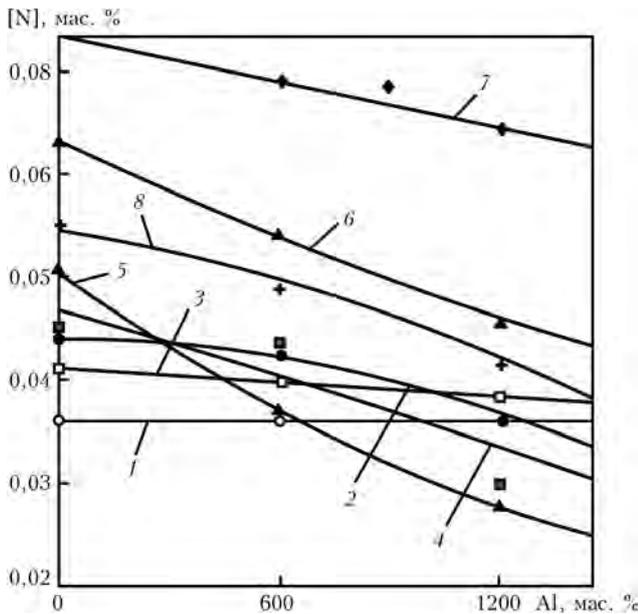


Рис. 6. Изменение содержания азота во времени в зависимости от расхода алюминия в период предварительного раскисления стали 05X12H2M, %: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – 2,0; 6 – 2,5; 7 – 5,0; 8 – базовая технология

07X12HMФБР и 45 % – для стали 05X12H2M. Степень рафинирования определяли по формуле

$$\frac{[N]_{\text{н}} - [N]_{\text{к}}}{[N]_{\text{н}}} \cdot 100 \%,$$

где $[N]_{\text{н}}$ и $[N]_{\text{к}}$ – соответственно начальное и конечное содержание азота в металле.

Исследовали механические свойства полученных образцов. Увеличение содержания азота в стали 07X12HMФБР более 0,02 % приводит к снижению значений механических свойств примерно на 15... 30 % (рис. 8).

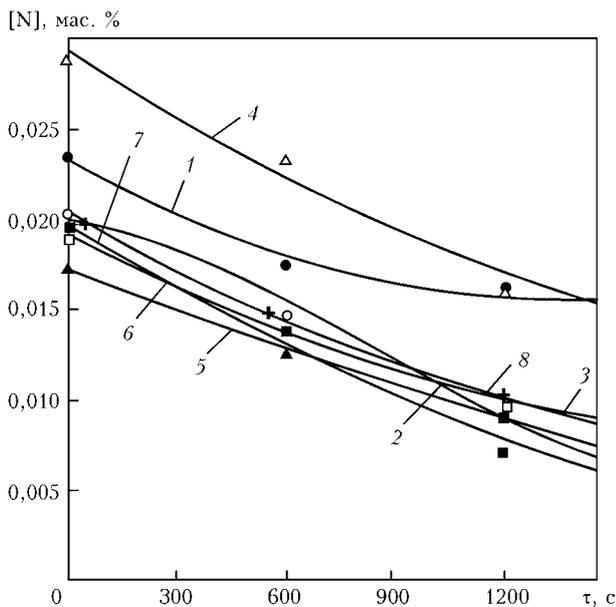


Рис. 7. Изменение содержания азота во времени в зависимости от расхода алюминия в период предварительного раскисления стали 07X12HMФБР, кг/т: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – 2,0; 6 – 3,0; 7 – 3,5; 8 – 4,0

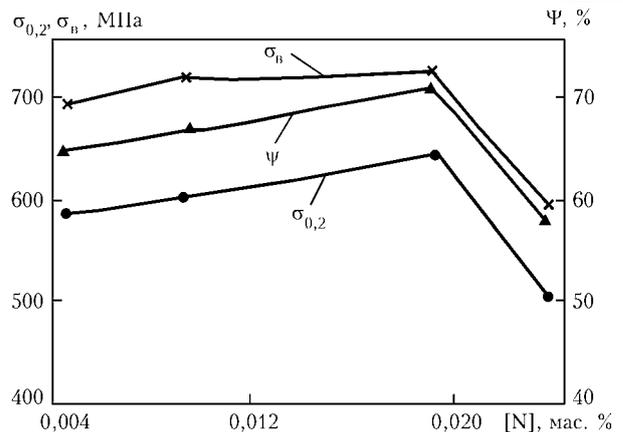


Рис. 8. Влияние азота на механические свойства стали 07X12HMФБР

Для стали 05X12H2M повышение содержания азота в чистом металле более 0,025 % способствует снижению предела текучести, ударной вязкости, временного сопротивления разрыву на 30 % (рис. 9).

При определении влияния содержания азота на механические свойства стали 05X14H15M3Ц и сплава ХН55МВЦ каких-либо закономерностей выявить не удалось.

Установлено, что в процессе плавки исследуемых материалов идет деазотация металла (интенсивная – в период раскисления предварительного и незначительная – окончательного). Степень рафинирования расплава от азота увеличивается с повышением расхода алюминия от 0 до 2 кг/т, достигает 48 % для стали 05X12H2M и 75 % – для стали 07X12HMФБР.

Получение металла с низким содержанием азота обеспечивается при поддержании температуры выплавки исследуемых материалов на уровне

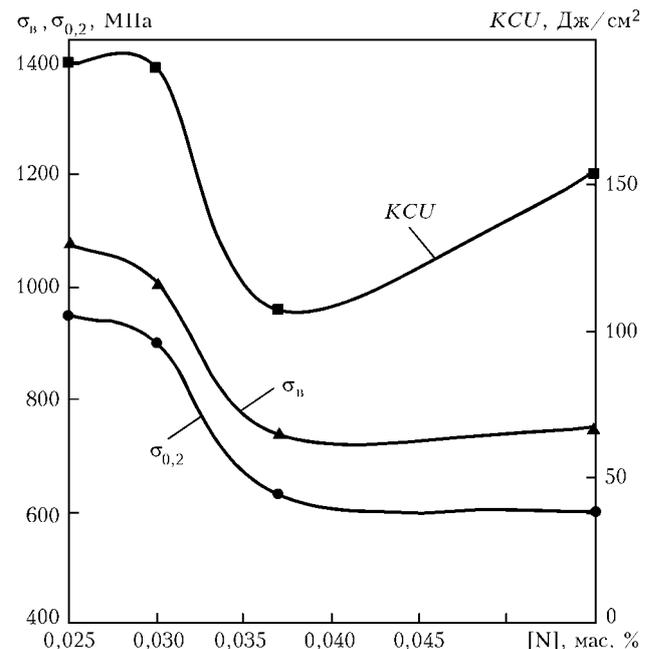


Рис. 9. Зависимость механических свойств стали 05X12H2M от содержания азота



1530... 1550 °С. Массовая доля азота в готовом металле не должна превышать для стали 05X12H2M 0,025 %, для стали 07X12HMФБР — 0,02 %.

1. *Лакомский В. И.* Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах // Под ред. Б. Е. Патона. — Киев: Наук. думка, 1992. — 232 с.
2. *Вагнер К.* Термодинамика сплавов. — М.: Металлургиздат, 1957. — 179 с.
3. *Григоренко Г. М., Помарин Ю. М.* Водород и азот в металлах при плазменной плавке. — Киев: Наук. думка, 1989. — 200 с.
4. *Костенко Ю. И.* Взаимодействие металла с газами при плазменно-дуговом переплаве поверхностного слоя заготовок меди, никеля и их сплавов: Дис... канд. техн. наук. — Киев: ИЭС им. Е. О. Патона НАНУ, 1986. — 257 с.
5. *Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я.* Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1979. — 256 с.
6. *Соколова С. А., Суевой Ю. Н., Филимонов М. А.* Взаимодействие азота с элементами IVa группы в расплавах никеля // Физико-химические основы выплавки сталей и сплавов: Сб. ст. — М.: Металлургия, 1985. — С. 8–12.
7. *Куликов И. С.* Раскисление металлов. — М.: Металлургия, 1975. — 504 с.
8. *Туров В. В., Мокров И. А., Котельников Г. И.* К расчету параметров взаимодействия компонентов в расплавах на основе никеля // Изв. вузов. Черн. металлургия. — 1990. — № 3. — С. 6–8.
9. *Азот* в жидких высокорекреакционных металлах и сплавах / Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарин, В. Ю. Орлов-

- ский, В. В. Лакомский. — Киев: Ин-т электросварки им. Е. О. Патона, 2003. — 156 с.
10. *Исследование* поведения кислорода и азота при выплавке высокохромистых сталей и жаропрочного высоконикелевого сплава в плазменно-дуговой печи переменного тока // Ю. В. Латаш, В. К. Грановский, В. Р. Бурнашев и др. // Современ. электрометаллургия. — 1987. — № 63. — С. 66–70.
 11. *Влияние* различных раскислителей на поведение газовых примесей и неметаллических включений при выплавке коррозионностойкой стали в плазменно-дуговой печи переменного тока // Ю. В. Латаш, Г. Ф. Торхов, В. Р. Бурнашев // Там же. — 1989. — № 68. — С. 77–84.
 12. *Выбор* оптимального режима раскисления хромистой стали плазменной выплавки // В. Р. Бурнашев, А. А. Жаров, А. Г. Игнатенко // Судостроит. пром-сть. Сер. Металловедение. Металлургия. — 1988. — Вып. 8. — С. 43–47.
 13. *Влияние* различных режимов раскисления на содержание газовых примесей и неметаллических включений в сплаве ХН55МВЦ, выплавленном в плазменно-дуговой печи переменного тока // Ю. В. Латаш, Г. Ф. Торхов, В. Р. Бурнашев и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1989. — № 1. — С. 55–60.
 14. *Бурнашев В. Р., Шаповалов В. А.* Предварительное раскисление хромистых сталей, выплавленных в плазменно-дуговой печи с керамическим подом // Современ. электрометаллургия. — 2010. — № 2. — С. 29–33.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 03.06.2010



ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОСВАРКИ

им. Е. О. ПАТОНА НАН Украины

объявляет ежегодный набор по следующим специальностям:

ДОКТОРАНТУРА

- ☞ сварка и родственные процессы и технологии
- ☞ автоматизация процессов управления
- ☞ металловедение и термическая обработка металлов
- ☞ металлургия черных и цветных металлов и специальных сплавов
- ☞ диагностика материалов и конструкций

АСПИРАНТУРА

- ☞ сварка и родственные процессы и технологии
- ☞ автоматизация процессов
- ☞ металловедение и термическая обработка металлов
- ☞ металлургия черных и цветных металлов и специальных сплавов
- ☞ диагностика материалов и конструкций

Прием в аспирантуру проводится в сентябре.

Контактный телефон: (044) 289-84-11.

Подробная информация на сайте института (раздел аспирантура): www.paton.kiev.ua

Документы направлять по адресу: 03680, Украина, Киев-150, ГСП, ул. Боженко, 11,

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, ученому секретарю