

# ПОГЛИНАННЯ АЗОТУ СТАЛІЮ 04X18N10 ПРИ ПЛАЗМОВО-ДУГОВІЙ ПЛАВЦІ ПІД ШЛАКОМ СИСТЕМИ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$

**В.О. Шаповалов<sup>1</sup>, В.Г. Могилатенко<sup>1,2</sup>, Р.В. Лютий<sup>2</sup>, Р.В. Козін<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11.

E-mail: [shapovalov@paton.kiev.ua](mailto:shapovalov@paton.kiev.ua)

<sup>2</sup>НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського».

03056, м. Київ, Берестейський проспект, 37. E-mail: [vmogilatenko@gmail.com](mailto:vmogilatenko@gmail.com)

Азот як легувальний елемент сталі є сильним аустенізатором та істотно впливає на механічні властивості сталей різного класу. Для легування азотом доцільно використовувати газові фази, а інтенсифікувати процес можливо використанням висококонцентрованих джерел енергії, наприклад, плазми. Одними з визначальних факторів легування металу є парціальний тиск азоту і температура процесу. Складно знайти роботи, які стосуються азотування металевих розплавів при плазово-шлаковому процесі. В статті наведено експериментальні дані щодо кінетики розчинення і розчинності азоту в сталі 04X18N10. Одержані математичні моделі розчинення азоту при плазовій плавці мають високу значимість, про що свідчать відповідні коефіцієнти детермінації. При парціальному тиску азоту над розплавом менше 0,1 атм температура в межах 1823...2323 К практично не впливає на вміст азоту в сталі, а при більшому парціальному тиску вміст азоту в сталі зменшується зі зростанням температури. Оцінено температуру розплаву в умовах експерименту як 2385 К. Визначено, що коефіцієнт розподілу азоту між металом і шлаком при парціальному тиску азоту до 1 атм змінюється слабо і становить 1,1...1,2. Бібліогр. 24, табл. 2, рис. 6.

*Ключові слова:* азотовмісні сталі, плазово-шлакова плавка, азот, кінетика поглинання, розчинність, коефіцієнт розподілення

**Вступ.** Сталь 04X18N10 поряд з іншими хромо-нікелевими сталями є однією з найбільш поширених конструкційних аустенітних сталей, що використовується в промисловості, оскільки вироби з неї можуть працювати в різних агресивних середовищах (розчинах солей, лугів, кислот) і має у звичайних умовах робочу температуру до 900 К, а в агресивних середовищах — до 600 К.

Будь-який високотемпературний металургійний процес одержання сталі — це процес взаємодії декількох фаз. Як правило це рідкий метал, рідкий шлак і газова фаза або вакуум. Основними газами, що взаємодіють зі шлаком і металом, є кисень, водень і азот. Присутність у газовій атмосфері перших двох газів при відсутності захисту розплаву неодмінно призводить до утворення дефектів у зливках і виливках: неметалевих включень, газової і газоусадкової поруватості, флокенів. І тільки азот може виконувати як негативну, так і позитивну функцію. Перша полягає в утворенні при певних умовах у сталі зміцнювальних включень, а друга — в тому, що азот є заміником нікелю.

Азот, що відомий давно [1, 2] як легувальний елемент хромо-нікелевих і хромоманганових сталей, поряд з нікелем є сильним аустенізатором. Дія азоту на  $\gamma$ -область заліза в декілька разів сильніша за дію

нікелю. Відомо, що 0,15 % азоту в хромо-нікелевих сталях еквівалентне 2...4 % Ni, а 0,25 % азоту — 2,5...6,0 % Ni. Враховуючи вартість нікелю, заміна його частини азотом значно підвищує економічність виробництва нержавіючих сталей [3].

Азотовмісні сталі з надрівноважним вмістом азоту доцільно виплавляти під надлишковим тиском азоту або способом плазово-дугового переплаву (ПДП) з легуванням металу азотом безпосередньо з газової фази. Дугошлаковий переплав (ДШП) [4] дозволяє проводити легування металу азотом з газової фази і обробку металу шлаком з формуванням зливок різного перерізу із задовільною поверхнею та хімічною і структурною однорідністю. Вміст азоту в сталі визначається складом шлаку і, залежно від способу плавки, змінюється і у металі, і у шлаку.

Характерним для процесу легування сталей азотом із плазми є велика швидкість абсорбції газу рідким металом, яка на порядок більша, ніж у традиційних металургійних агрегатах. Тому більш перспективним з точки зору одержання надрівноважного вмісту азоту в металі є плазово-шлаковий переплав (ПШП), який поєднує плазму, як джерело нагрівання металу і активації молекул азоту, зі шла-

В.О.Шаповалов — <https://orcid.org/0000-0003-1339-3088>, В.Г. Могилатенко — <https://orcid.org/0000-0002-6550-2058>,

Р.В. Лютий — <https://orcid.org/0000-0001-6655-6499>, Р.В. Козін — <https://orcid.org/0000-0002-8501-0827>

ковою обробкою для очищення розплаву від небажаних домішок і неметалевих включень.

Враховуючи те, що поглинання азоту рідкою сталлю у потрійній системі газ–шлак–метал залежить від передавальної здатності шлаку, постає питання вивчення кінетики процесу поглинання азоту шлаком і через шлак металом при плазмово-шлакової плавці на прикладі сталі 04X18H10.

**Стан питання.** Азот істотно впливає на механічні властивості, фазову стабільність, корозійні та жаростійкі властивості, тріщиностійкість і втомну міцність ледебуритних інструментальних та швидкорізальних сталей, нержавіючих сталей аустенітного, феритно-аустенітного, феритно-мартенситного та мартенситного класів [5–8]. Дія азоту на міцність аустенітних сталей сильніша за дію вуглецю (табл. 1).

Плавка у азотовмісному газовому середовищі, особливо при підвищеному тиску, дозволяє проводити легування азотом безпосередньо з газової фази. Плазмово-дуговий переплав забезпечує більш високу ефективність легування сталі азотом при низькому тиску газу порівняно з плавкою під тиском [9]. Для хромоманганових сталей, що економно леговані нікелем, типу X21Г10АН4 плазмово-дугова плавка при парціальних тисках азоту 60...120 кПа дозволяє одержати вміст азоту, який перевищує його стандартну розчинність. Вміст азоту в зливках під час ПДП регулюється зміною парціального тиску азоту у плазмоутворювальному газі, загального тиску у плавильній камері печі та швидкістю витягування зливка, тобто температурою розплаву [9].

Таким чином, одними з визначальних факторів легування металу в надрівноважній кількості азотом при ПДП є парціальний тиск азоту у плазмоутворювальному газі і температура процесу.

*Розчинність азоту у металевому розплаві.* Рівноважна розчинність азоту у металевому розплаві підпорядковується закону Сівертса або закону квадратного кореня:

$$[N]_{Me} = K_N \sqrt{P_{N_2}},$$

**Таблиця 1.** Вплив легувальних елементів (1 %) на межу плинності сталі типу X18H10 [2]

Легувальний елемент	Тип розчину	Межа плинності сталі, кг/мм <sup>2</sup>
N	Проникнення	70
C	—»—	40
Cr	Заміщення	0,4
Mo	—»—	1,5

де  $[N]_{Me}$  — рівноважна розчинність азоту, %;  $K_N$  — стала Сівертса,  $\% \cdot \text{атм}^{-1/2}$ ;  $P_{N_2}$  — рівноважний парціальний тиск азоту у газовій фазі, атм.

При плазмовому нагріванні також виконується закон квадратного кореня для поглинання азоту, але при цьому коефіцієнт пропорційності значно перевищує сталу Сівертса. Легування металу азотом відбуватиметься в разі дотримання нерівності [10]:

$$P_{N_2} > P_{N_2} = ([N]_{Me} / K_N)^2,$$

де  $P_{N_2}$  — парціальний тиск азоту у газовій фазі.

Температурну залежність константи розчинення азоту у рідкому залізі вивчали багато дослідників. Найбільш вірогідні результати задовільно описуються рівнянням [11]:

$$\lg K_{N_2} = (-293 / T) - 1,16.$$

Відповідно до вказаної залежності при 1600 °C  $K_{N_2} = 0,048$  %. Таким чином, для цієї температури можна записати:

$$[N]_{Me} = 0,048 \sqrt{P_{N_2}}.$$

Легувальні елементи та домішки в залізі змінюють здатність заліза розчиняти азот [12].

У реальних сталеплавильних процесах розчинення азоту відбувається паралельно з процесами окиснення. Потік кисню викликає зустрічний потік азоту. Встановлено [13], що поведження азоту в сплаві Fe–C і сталях 3сп та 15ГЮТ як і чистого заліза визначається швидкістю насичення металу киснем і коли досягається гранична концентрація кисню в металі поглинання азоту сталями припиняється. Чим більша швидкість поглинання кисню, тим раніше припиняється поглинання азоту і тим менша його концентрація досягається в сталях.

Розчинність азоту у сталях можна розрахувати теоретично при відомих значеннях параметрів взаємодії [10]. У роботі [14] наведено термодинамічну модель для прогнозування розчинності азоту в рідких нержавіючих сталях у залежності від концентрацій легувальних елементів, температури і тиску, в якій враховано новий фактор впливу тиску на коефіцієнт активності азоту. Результати розрахунків, що добре співпадають з експериментом, підкоряються закону Сівертса. Але при великому тиску ( $> 1$  атм) та особливо при високій концентрації легувальних елементів відбувається відхилення від закону Сівертса і тиск азоту починає негативно впливати на розчинність.

*Розчинність азоту в шлаках.* Щодо сорбційної здатності шлаку по відношенню до домішок, то вона залежить від окиснювально-відновлюваль-

ного потенціалу середовища, який може визначитися рівноважним парціальним тиском кисню ( $P_{O_2}$ ). На відміну від закону Сівертса для металів у випадку шлаку виконується залежність [15]:

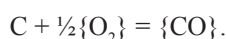
$$(\Gamma) = K_{(\Gamma)} p_{(\Gamma_2)}^{1/2} p_{(O_2)}^{V_{\Gamma}/4},$$

де  $V_{\Gamma}$  — ступінь окиснення або валентність елемента  $\Gamma$  у шлаку.

Оскільки валентність азоту в шлаку  $V_N = -3$ , то

$$(N) = K_{(N)} p_{(N_2)}^{1/2} p_{(O_2)}^{-3/4}.$$

Якщо шлак має у своєму складі вуглець, то відбувається реакція:



При цьому з 1 моля кисню утворюється 2 моля CO, які знижують парціальний тиск азоту над шлаком, що слід враховувати при розрахунках розчинності. В реальних умовах у присутності нітридоутворювальних елементів із-за утворення нітридів гранична розчинність азоту в шлаку завжди не перевищує 2 % [15].

На жаль у науковій літературі поглинання азоту шлаками найчастіше пов'язують з наявністю вуглецю в шлаку або в атмосфері над шлаком. Чисті експерименти без впливу вуглецю не зустрічаються. За даними робіт [16, 17] одночасне збільшення концентрацій вуглецю та азоту, а також досягнення насичення свідчать про те, що азот і вуглець у шлаку пов'язані в одну сполуку, наприклад, ціанід або ціанамід. Азот при різному вмісті CaO розчиняється у вигляді вільного азоту  $N^{3-}$  і зв'язується з іонами  $Ca^{2+}$  ( $Ca_3N_2$ ) або  $Al^{3+}$  (AlN). Механізм розчинення азоту дуже складний, оскільки відомо, що він реагує та заміщає всі три типи кисню шлаку: вільний ( $O^{2-}$ ), кінцевого типу ( $O^-$ ) та містковий або той, що поєднує ( $O^0$ ).

Коли вуглець і азот розчиняються одночасно у розплавлених шлаках [17] або в шлаку є вуглець, то вони можуть розчинятися у формі ціаніду  $CN^-$ . У роботі [17] проведено аналіз літературних даних щодо зв'язку розчинності азоту, ціаніду і вуглецю в шлаку  $CaO-Al_2O_3$  з парціальними тисками азоту, CO і аргону в системі та проведено модельні розрахунки розчинності азоту в різних формах існування у шлаку. На рис. 1 наведено графічні за-

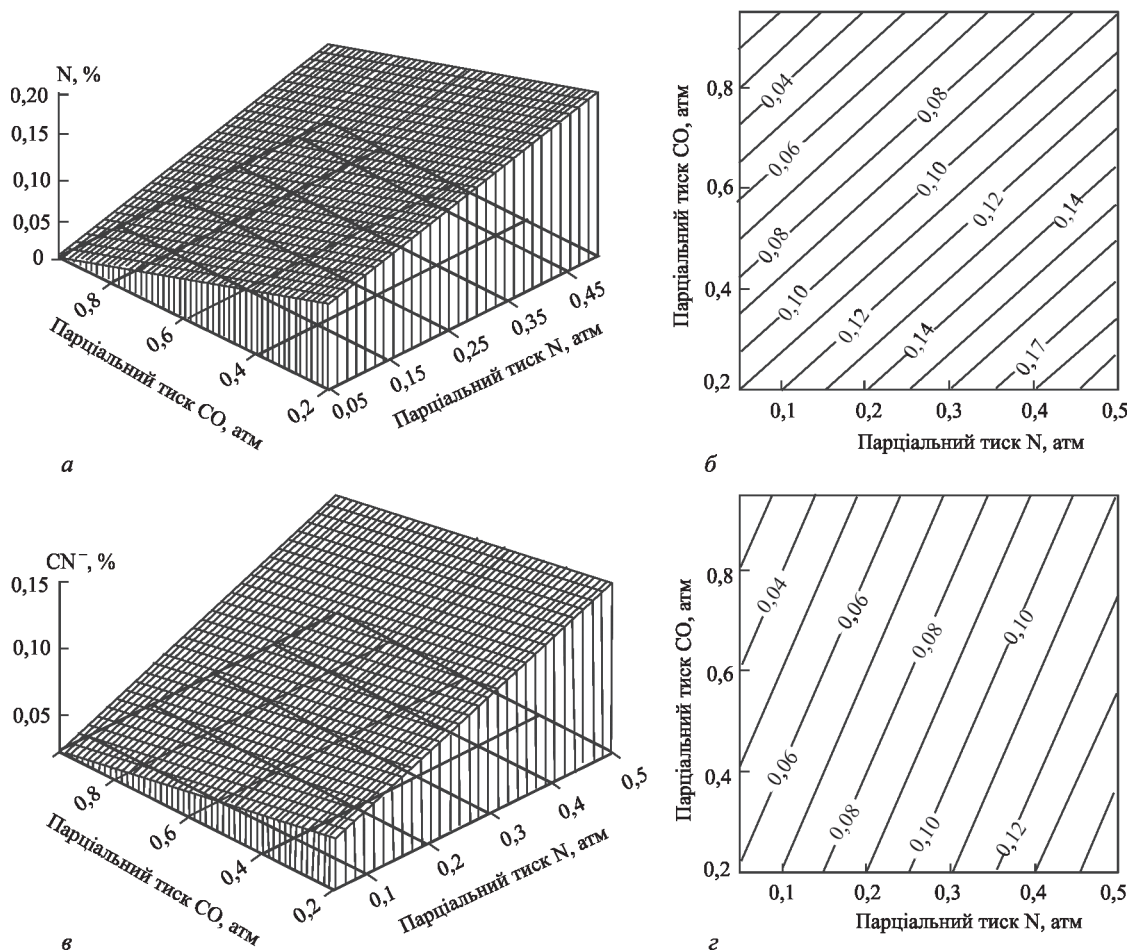


Рис. 1. Залежність загального вмісту азоту в шлаку (а, б) і  $CN^-$  (в, з) від парціального тиску азоту і CO над шлаком 50 % CaO–50 %  $Al_2O_3$  [17]: а, в — об'ємне зображення; б, з — топографія поверхні

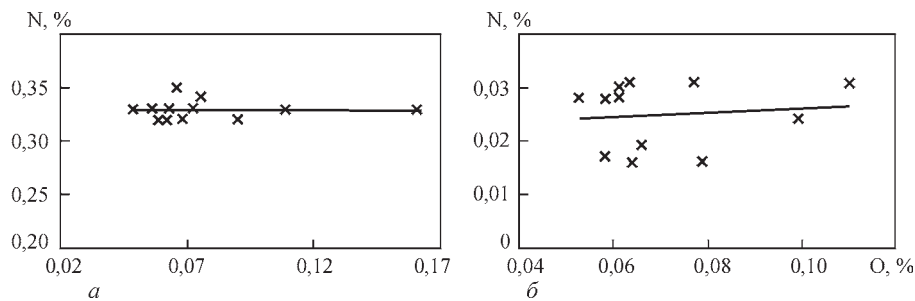


Рис. 2. Вплив вмісту кисню в сталі Х6ВФ, виплавленої під розкисненим шлаком, на вміст у ній азоту: а — шлак АНФ-1П + 7 % Са; б — АНФ-1П + 7 % АІ [19]

лежності, побудовані за результатами цієї роботи щодо шлаку 50 % СаО–50 % АІ<sub>2</sub>О<sub>3</sub>.

Основні висновки з цих графічних залежностей наступні:

як збільшення парціального тиску азоту, так і зменшення парціального тиску СО над шлаком веде до підвищення в ньому вмісту азоту і ціаніду CN<sup>-</sup>;

парціальні тиски азоту і СО сильніше впливають на загальний вміст азоту, ніж на вміст ціаніду;

чим більше парціальний тиск СО, тим, можливо, більший вміст кисню і менший вміст азоту у шлаку.

Відомо, що алюмінійкисневі аніони шлаку (АІО<sub>2</sub><sup>-</sup>, АІО<sub>3</sub><sup>3-</sup>, АІО<sub>4</sub><sup>5-</sup>) як і силіційкисневі здатні асоціювати між собою та утворювати складні аніони великих розмірів [10]. При розчиненні азоту він може вбудовуватися у складні аніони замість кисню [18].

Розчинність азоту в основних шлаках у два-три рази перевищує розчинність азоту в залізі. У кислих шлаках з підвищенням температури азот розчиняється майже втричі швидше [16], ніж у залізі, що, можливо, пов'язано з утворенням складних аніонів. Вивчення залежності між вмістом азоту та вуглецю у флюсі АНФ-7 (80 % СаF<sub>2</sub> + 20 % СаО) показало, що концентрація азоту у вихідному флюсі набагато нижче рівноважної і цей шлак не тільки не може стати джерелом збагачення металу азотом, але навіть може сприяти видаленню з нього цього газу.

*Азот у системі газ–шлак–метал.* Взаємодія в системі азот–шлак–метал складається з наступних ланок: конвекційне і дифузійне перенесення азоту до поверхні шлаку в газовій фазі; адсорбція, дисоціація, перехід атомів азоту через поверхню поділу газ–шлак; дифузійне, конвекційне і знову дифузійне перенесення азоту в шлаку до поверхні поділу шлак–метал; перехід через поверхню поділу шлак–метал; розподілення азоту по об'єму металу до вирівнювання хімічного потенціалу азоту в металевій фазі (розчинення).

У залежності від швидкості елементарних ланок та чи інша ланка може визначати загальну швидкість процесу.

Найбільша кількість інформації у науковій літературі стосується взаємодії азоту з розплавами на основі заліза, а на другому місці — взаємодія зі шлаками. Процесам насичення розплавів азотом з газової фази через шлак приділено небагато уваги. Встановлено [19], що азотація з газової фази можлива при розкисненні шлаку металічним кальцієм і алюмінієм, але чіткої залежності вмісту азоту в сталі Х6ВФ від вмісту кисню в металі автори не виявили (рис. 2). Більш того, можна сказати, що вміст кисню в сталі не впливає на вміст у ній азоту.

Вміст азоту в сталі Х6ВФ, що виплавлена під шлаком СаО–АІ<sub>2</sub>О<sub>3</sub>–15 % ТіО<sub>2</sub>, складає 0,035 %, а під шлаком АІ–295 — 0,026 %. Ці величини нижче рівноважного вмісту (0,17 %), розрахованого для умов взаємодії рідкого металу з азотом [19].

Кількість азоту, що розчиняється в металі, прямо пропорційна кількості азоту шлаку і обернено пропорційна коефіцієнту розподілення  $L = \frac{[N]}{[N]}$ .

Враховуючи практичну незмінність залежностей, що наведені на рис. 2, в умовах експерименту коефіцієнт розподілення азоту між шлаком і металом не змінюється.

Азотування металу, що знаходиться під шлаком, відбувається зі швидкістю меншою, ніж у разі контактування металевого розплаву безпосередньо з газовою фазою [20]. Найбільша швидкість азотування зафіксована в умовах дугової плавки (2,6 · 10<sup>-5</sup>...1,55 · 10<sup>-4</sup> м/с), а найменша — при плавці в печі опору ((1,5...3,0) · 10<sup>-6</sup> м/с).

На сьогодні дуже складно знайти роботи, які б об'єднали кінетичні залежності насичення шлаку і сталі азотом в одному процесі. Тому це і було метою цієї роботи.

**Методика дослідження.** У якості шлакової композиції було вибрано бінарний шлак складу 50 % АІ<sub>2</sub>О<sub>3</sub> та 50 % СаО. В області такої концентрації знаходяться легкоплавкі шлаки з евтектикою при температурі 1658...1668 К. Для приготування шлаку використовували порошки оксиду кальцію СаО і оксиду алюмінію АІ<sub>2</sub>О<sub>3</sub> класу ЧДА. Шлаки були виплавлені попередньо у графітовім

тиглі в індукційній печі з захисною атмосферою. У якості захисної атмосфери застосовували аргон першого гатунку: 0,002 % O<sub>2</sub>; 0,01 % N<sub>2</sub>; 0,03 г/м<sup>3</sup> пари H<sub>2</sub>O. Вміст вуглецю в шлаку склав 0,29 %, CaO — 49,3, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 50.

У якості металевго зразка використали сталь 04X18H10 наступного складу, %: 0,04 С, 18,1 Cr, 10,65 Ni, 0,8 Si, 1 Mn. Ця сталь не вміщує в собі нітридоутворювальних елементів, що дає можливість виявити азот, який знаходиться у розчиненому стані.

Визначення вмісту азоту в пробах шлаку і сталі проводили на устаткуванні за методикою К<sup>2</sup>ельдаля, яка була доопрацьована стосовно визначення азоту в шлаках, і її докладний опис наведено у роботі [21].

Вивчення кінетики поглинання азоту проводили на установці УП [22], яка дозволяє вивчати поглинання газу із плазми розплавом в умовах, коли вся його поверхня покрита плазмовим факелом і з рідкою ванною контактує активний газ.

Після розплавлення наважки сталі зі шлаком і необхідної витримки в азото-аргонній плазмі вимикали плазмотрон з одночасним розкриттям клинового кристалізатора для гартування розплаву з рідкого стану і фіксації кількості в ньому азоту.

**Експериментальні результати та їх обговорення.** Вихідні експерименти були проведені зі сталлю в контактi з газовою атмосферою за відсутності шлаку. Результати наведені на рис. 3.

Основні результати статистичної обробки одержаних результатів наступні. Поліноміальна регресія (залежність 1) має вигляд:

$$[\% \text{ N}] = 0,0604545 + 0,0436667P_{\text{N}_2} - 0,257576P_{\text{N}_2}^2.$$

Коефіцієнти детермінації ( $R^2$ ) дорівнюють 0, 0,845973 і 0,982467 для ступенів 0, 1 і 2 відповідно. Нульове значення означає, що перший коефіцієнт — це константа.

Залежність 2 на рис. 3 вказує на те, що вміст азоту в розплавi сталі 04X18H10 підкоряється закону Сівертса. Константа Сівертса для умов експерименту складає 0,277674, а одержана залежність наступна:

$$[\% \text{ N}] = 0,27764\sqrt{P_{\text{N}_2}}. \quad (1)$$

Коефіцієнт детермінації ( $R^2$ ) має значення 0,979081, а середньоквадратичне відхилення скла-

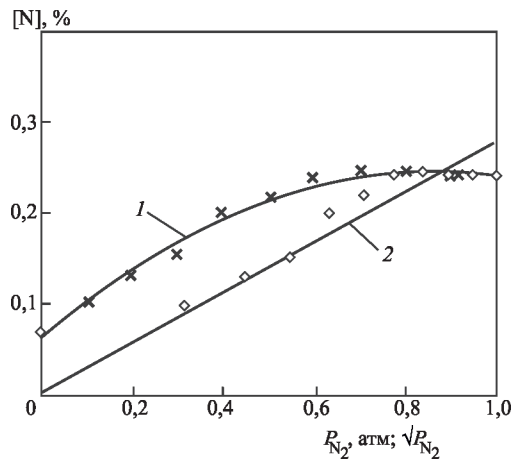


Рис. 3. Вміст азоту в сталі 04X18H10 у залежності від парціального тиску азоту над металом (1) і квадратного кореня від цього тиску (2)

дає 0,00091. Близькість коефіцієнта детермінації до 1 свідчить про те, що модель має високу значимість.

Проведені теоретичні розрахунки для визначення розчинності азоту в дослідженій сталі. Для цього використали рівняння Чіпмана–Корригана [23]. Розчинність азоту в залізі описується рівнянням

$$\lg K_{\text{N}} = -\frac{850}{T} - 0,905 + \frac{1}{2} \lg P_{\text{N}_2}. \quad (2)$$

Параметри взаємодії [14, 23] першого і другого порядку, які необхідні для розрахунку, наведені у табл. 2.

Константа рівноваги реакції розчинення азоту в рідкому залізі при температурі ( $T$ ) складає:

$$K_{\text{N}} = \frac{f_{\text{N}(T)} [\% \text{ N}]}{P_{\text{N}_2}^{1/2}}. \quad (3)$$

Після логарифмування маємо:

$$\lg [\% \text{ N}] = \frac{1}{2} \lg P_{\text{N}_2} + \lg K_{\text{N}} - \lg f_{\text{N}(T)}. \quad (4)$$

Коефіцієнти активності при певній температурі можна визначити за відомими даними при температурі 1873 К і за рівнянням

$$\lg f_{\text{N}(T)} = \left( \frac{3280}{T} - 0,75 \right) \times \left\{ \sum_j \left( e_{\text{N}(1873)}^j [j] \right) + \sum_j \left( r_{\text{N}(1873)}^j [j]^2 \right) + \sum_j \sum_k \left( r_{\text{N}}^{j,k} [j][k] \right) \right\}. \quad (5)$$

Таблиця 2. Параметри взаємодії елементів у залізі при температурі 1873 К

Легувальний елемент ( $j$ )	Cr	Ni	Mn	Si	C	Cr–Ni
Параметр взаємодії 1-го порядку ( $e_{\text{N}}^j$ )	-0,047	0,0063	-0,02	0,047	0,118	–
Параметр взаємодії 2-го порядку ( $r_{\text{N}}^j$ )	0,00032	0,00007	0,000032	–	–	-0,00008

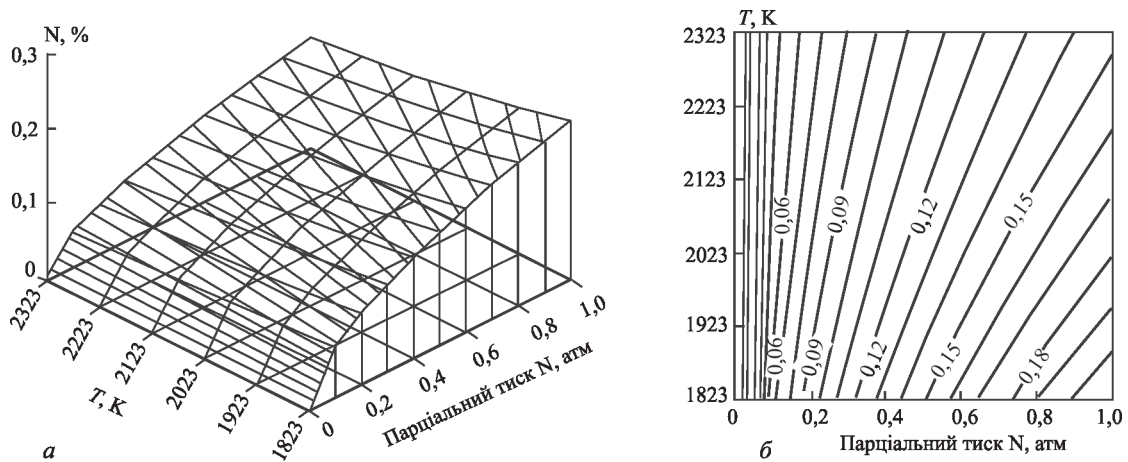


Рис. 4. Вплив температури і тиску азоту на його вміст у сталі 04X18N10 (а) і топографія поверхні (б)

Тоді після підстановки рівнянь (2) і (5) у рівняння (4) одержуємо:

$$\begin{aligned} \lg[\% N] = & \frac{1}{2} \lg p_{N_2} - \frac{850}{T} - 0,905 - \\ & - \left[ \left( \frac{3280}{T} - 0,75 \right) \left\{ \sum_j \left( e^j_{N(1873)} [j] \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + \sum_j \left( r^j_{N(1873)} [j]^2 \right) + \sum_j \sum_k \left( r^{j,k}_{N(1873)} [j][k] \right) \right\} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Після підстановки даних одержуємо рівняння:

$$[\% N]_{04X18N10} = \sqrt{p_{N_2}} \cdot 10^{\left( \frac{1328}{T} - 1,4029 \right)}. \quad (7)$$

При плазмовій плавці розподіл температур по поверхні розплаву дуже нерівномірний. Область найбільших температур концентрується всередині плазмового факела і може досягати 18000...19000 К [24]. На вісі зрізу сопла в залежності від електричного режиму плавки, тиску і складу газової атмосфери температура, як правило, перевищує 12000 К, а поверхня металеві ванни становить не менше 2000 К у зонах, що прилягають до анодної плями.

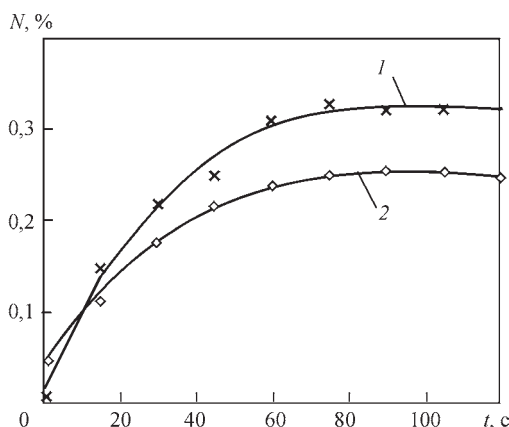


Рис. 5. Кінетична залежність поглинання азоту при ПШП ( $p_{N_2} = 0,7$  атм): 1 — для шлаку; 2 — для сталі

Одержана залежність (7) дала можливість оцінити температуру розплаву при ПШП. Експериментальна залежність вмісту азоту в сталі 04X18N10 описується залежністю (1), а залежність (7) показує розрахункову зміну розчинності азоту в сталі від температури.

Можна записати, що експериментальне та розрахункове значення з урахуванням температури дорівнюють одне одному:

$$\begin{aligned} [\% N] &= [\% N]_{04X18N10}, \\ 0,277674 \sqrt{p_{N_2}} &= \sqrt{p_{N_2}} \cdot 10^{\left( \frac{1328}{T} - 1,4029 \right)}, \end{aligned}$$

звідки температура розплаву сталі становить біля 2385 К.

Результати розрахунку за формулою (7) у графічному вигляді наведено на рис. 4.

Одержані дані показали, що в умовах плавки без використання плазми при невеликих парціальних тисках азоту, приблизно до 0,1 атм, температура в межах 1823...2323 К практично не впливає на вміст азоту в сталі; при більш високих парціальних тисках зі зростанням температури вміст азоту в розплаві сталі 04X18N10 зменшується; максимальний вміст азоту, якого можна досягти при тиску азоту 1 атм і температурі 2323 К складає 0,145 %, а при температурі 1823 К і тому ж тиску — 0,21 %.

Порівняння розрахункових і експериментальних даних показує, що одержані розрахункові дані менші за експериментальні, що може бути пов'язане з підвищенням енергії молекул у плазмовому факелі та появою активних атомів і іонів азоту. Це впливає на інтенсивність поглинання газу розплавом.

Приклад кінетичної залежності одночасного поглинання азоту рідкою сталлю 04X18N10 і шлаком при парціальному тиску азоту 0,7 атм в атмосфері печі наведено на рис. 5.

На всіх кінетичних залежностях при тисках до 1 атм вміст азоту у сталі менше ніж у шлаку і не

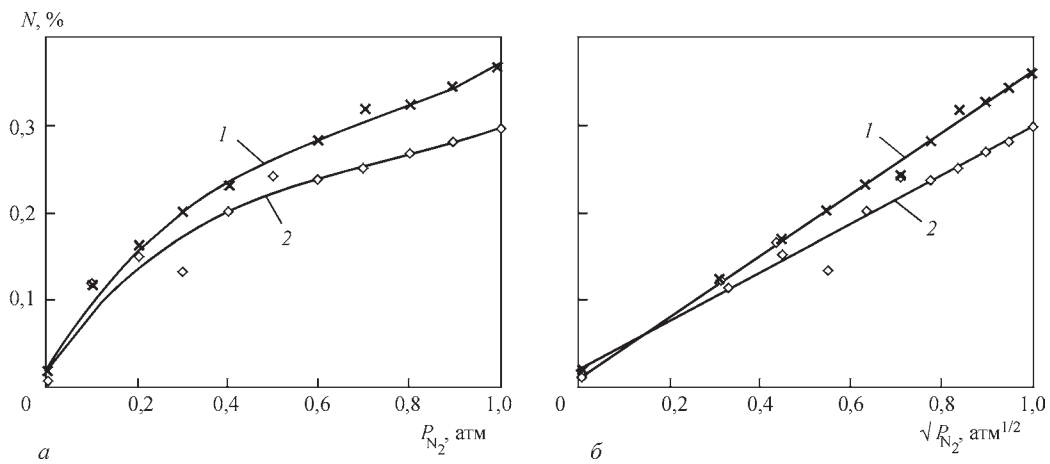


Рис. 6. Вплив тиску азоту на вміст азоту в шлаку і сталі 04X18H10 при ПШП: 1 — шлак; 2 — метал

більше ніж у сталі, яка одержана при безпосередньому контакті рідкого металу з плазмою.

Зведені залежності зміни вмісту азоту у розплавленій ПШП сталі від парціального тиску азоту і кореня квадратного від цього тиску наведено на рис. 6.

В умовах плазово-шлакової плавки вміст азоту в сталі збільшується зі зростанням тиску азоту в атмосфері над розплавом (рис. 6, а) і підкоряється закону Сівертса (рис. 6, б).

Лінійна залежність вмісту азоту в шлаку описується рівнянням

$$(\% N) = 0,360025 \sqrt{p_{N_2}} + 0,00336233 \quad (8)$$

з коефіцієнтом детермінації  $R^2 = 0,995207$  і середньоквадратичним відхиленням  $6,31644 \cdot 10^{-5}$ , що вказує на високу значимість моделі. Вільний член останнього рівняння вказує на вихідний (залишковий) вміст азоту у шлаку.

Те саме можна сказати і про залежність вмісту азоту в сталі під шлаком. Лінійна залежність набуває вигляду:

$$[\% N] = 0,286549 \sqrt{p_{N_2}} + 0,0129405, \quad (9)$$

коефіцієнт детермінації складає  $0,964987$ , а середньоквадратичне відхилення дорівнює  $3,01468 \cdot 10^{-4}$ . Порівняння константи Сівертса сталі при ПШП (1) з константою при ПДП (9) показує близькість їх значень. Різниця складає  $0,008875$ , що відповідає  $3,2\%$  похибки.

Визначений за одержаними даними коефіцієнт розподілу азоту між шлаком і металом  $\left( L = \frac{(N)}{[N]} \right)$  при парціальному тиску азоту до 1 атм змінюється слабо і дорівнює  $1,1 \dots 1,2$ .

### Висновки

1. Одержано кінетичні залежності поглинання азоту рідкою сталлю 04X18H10 із азот-аргонної

плазми у інтервалі парціального тиску азоту від 0,05 до 1,0 атм. У всіх випадках вміст азоту у шлаку перевищував його вміст у сталі. Визначено, що при плазово-шлаковій плавці поглинання азоту шлаком і сталлю 04X18H10 відбувається відповідно до закону Сівертса. Одержані математичні моделі розчинення азоту при плазовій плавці мають високу значимість і їх коефіцієнти детермінації близькі до 1. Експериментально встановлено значення константи Сівертса в умовах як плазово-шлакової плавки, так і розрахунковим шляхом у рівноважних умовах для сталі 04X18H10 із застосуванням рівняння Чипмана–Корригана.

2. Визначено, що при парціальних тисках азоту приблизно до 0,1 атм і температурі в межах  $1823 \dots 2323$  К вміст азоту в сталі практично не залежить від температури на відміну від більших парціальних тисків. З підвищенням температури кількість рівноважного розчиненого у сталі азоту зменшується.

3. Встановлено, що в умовах проведення експериментів, тобто коли плазовий факел повністю вкриває розплавлений зразок, досягається температура розплаву  $2385$  К. В умовах ПШП коефіцієнт розподілу азоту між шлаком і металом становить величину  $1,1 \dots 1,2$ .

### Список літератури

1. Гудремон Э. (1966) *Специальные стали*. Москва, Металлургия.
2. Лакомский В.И., Лакомский В.В. (2012) *Азот в жидких сталях и шлаках*. Киев, Наукова думка.
3. Королев М.Л. (1961) *Азот как легирующий элемент в стали*. Москва, Металлургиздат.
4. Paton B.E., Saenko V.Ya., Pomarin Yu.M. et al. (2004) Arc slag remelting for high strength steel & various alloys. *J. Mater: Sci.*, **39**, 7269–7274. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:JM-SC.0000048741.47509.b3>
5. Cieřla M., Ducki K.J. (2008) Effect of increased nitrogen content on the structure and properties of tool steels. *J. of Achievements in Materials and Manufacturing Eng.*, **29(1)**, July. <https://www.researchgate.net/publication/26872202>

6. Cieřla M., Ducki K.J. (2008) Influence of increased nitrogen content on tool steels structure and selected properties. *J. of Achievements in Materials and Manufacturing Eng.*, 27(2), July. <https://www.researchgate.net/publication/26872252>
7. Saeed Nabil Ghali, Mamdouh Eissa, Hoda El-Faramawy et al. (2013) Production and application of advanced high nitrogen steel. *Inter. Conf. on Sci. and Technology of Ironmaking and Steelmaking, November 2013. Jamshedpur, India*, 1. [https://www.researchgate.net/publication/262698868\\_Production\\_and\\_Application\\_of\\_Advanced\\_High\\_Nitrogen\\_steel](https://www.researchgate.net/publication/262698868_Production_and_Application_of_Advanced_High_Nitrogen_steel)
8. Григоренко Г.М., Помарин Ю.М., Лакомский В.В. и др. (2010) Свойства сталей типа X13, легированных азотом. *Современная электрометаллургия*, 4, 26–29.
9. Бурнашев В.Р., Никитенко Ю.О., Якуша В.В. та ін. (2020) Деякі аспекти виплавки високоазотистої сталі X21Г17АН2 у плазмово-дуговій печі. *Сучасна електрометаллургія*, 2, 23–26. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2020.02.04>
10. Шурхал В.Я., Ларін В.К., Чернега Д.Ф. та ін. (2000) *Фізико-хімія металургійних систем і процесів*: Підручник. Київ, Вища школа.
11. Помарин Ю.М., Бялік О.М., Григоренко Г.М. (2007) *Вплив газів на структуру та властивості металів і сплавів*. Київ, НТУУ «КПІ».
12. Шаповалов В.О., Біктагіров Ф.К., Могилатенко В.Г. (2023) *Позапічне оброблення сталі: способи, процеси, технології*: Підручник. Кривцун І.В. (ред.). Київ, Хімджест.
13. Эндерс В.В. (2002) Азот в сталеплавильных процессах. *Литье и металлургия*, 1, 95–100.
14. Zhouhua Jiang, Huabing Li, Zhaoping Chen et al. (2005). The nitrogen solubility in molten stainless steel. *Steel Research Int.*, 76(10), 730–735. <https://www.researchgate.net/publication/281642445>
15. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. (1987) *Теоретические основы электросталеплавильных процессов*. Москва, Металлургия.
16. Григоренко Г.М., Козин Р.В. (2018) Растворимость азота во флюсах для электрошлаковых технологий. *Современная электрометаллургия*, 2, 37–40. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/sem2018.02.04>
17. In-Ho Jung (2006) Thermodynamic modeling of gas solubility in molten slags (I)– carbon and nitrogen. *ISIJ Inter.*, 46(11), 1577–1586.
18. Eloy Martinez R., Victor Espejo O., Francisco Manjarrez (1993) The solubility of nitrogen in the CaO–CaF–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system and its relationship with basicity. *ISIJ International*, 33(1), 48–52.
19. Лакомский В.В., Помарин Ю.М., Рябцев А.Д., Григоренко Г.М. (2006) Азотирование металла при ЭШП из газовой фазы. *Современная электрометаллургия*, 4, 3–5.
20. Лакомский В.В., Григоренко Г.М. (2012) Кинетика взаимодействия азота газовой фазы с металлом, покрытым жидким шлаком. *Современная электрометаллургия*, 3, 35–37.
21. Козін Р.В., Кузнецова Л.В., Гуляницька Н.Е., Моссоковська І.А. (2019) Визначення вмісту азоту в шлакових системах CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом К'ельдаля. *Метрологія та прилади*, 3, 55–60.
22. Забаріло О.С., Лакомский В.И. (1968) Поведение углерода при плазменно-дуговом переплаве сплава 50Н и железа армо. *Специальная электрометаллургия*, 4, 78–85.
23. Григорян В.А., Стомахин А.Я., Уточкин Ю.И. и др. (2007) *Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов*: Сб. задач. Москва, МИСиС.
24. Григоренко Г.М., Помарин Ю.М. (1989) *Водород и азот в металлах при плазменной плавке*. Киев, Наукова думка.

## References

1. Houdremont, E. (1966) *Special steels*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
2. Lakomsky, V.I., Lakomsky, V.V. (2012) *Nitrogen in liquid steels and slags*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
3. Koroliov, M.L. (1961) *Nitrogen as an alloying element in steel*. Moscow, Metallurgizdat [in Russian].
4. Paton, B.E., Saenko, V.Ya., Pomarin, Yu.M. et al. (2004) Arc slag remelting for high strength steel & various alloys. *J. Mater. Sci.*, 39, 7269–7274. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:JM-SC.0000048741.47509.b3>
5. Cieřla, M., Ducki, K.J. (2008) Effect of increased nitrogen content on the structure and properties of tool steels. *J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 29(1), July. <https://www.researchgate.net/publication/26872202>
6. Cieřla, M., Ducki, K.J. (2008) Influence of increased nitrogen content on tool steels structure and selected properties. *J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 27(2), July. <https://www.researchgate.net/publication/26872252>
7. Saeed Nabil Ghali, Mamdouh Eissa, Hoda El-Faramawy et al. (2013) Production and application of advanced high nitrogen steel. In: *Proc. of Int. Conf. on Science and Technology of Ironmaking and Steelmaking (November 2013. Jamshedpur, India)*. 1. [https://www.researchgate.net/publication/262698868\\_Production\\_and\\_Application\\_of\\_Advanced\\_High\\_Nitrogen\\_steel](https://www.researchgate.net/publication/262698868_Production_and_Application_of_Advanced_High_Nitrogen_steel)
8. Grigorenko, G.M., Pomarin, Yu.M., Lakomskii, V.V. (2010) Properties of Kh13-type steels alloyed with nitrogen. *Advances in Electrometallurgy*, 4, 255–258.
9. Burnashev, V.P., Nikitenko, Yu.O., Yakusha, V.V. et al. (2020) Some aspects of melting high-nitrogen steel Kh21G17AN2 in plasma arc furnace. *Suchasna Elektrometal.*, 2, 23–26 [in Ukrainian]. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2020.02.04>
10. Shurkhal, V.Ya., Larin, V.K., Chernega, D.F. et al. (2000) *Physical chemistry of metallurgical systems and processes*: Manual. Kyiv, Vyscha Shkola [in Ukrainian].
11. Pomarin, Yu.M., Byalik, O.M., Grygorenko, G.M. (2007) *Influence of gases on structure and properties of metals and alloys*. Kyiv, NTUU KPI [in Ukrainian].
12. Shapovalov, V.O., Biktagirov, F.K., Mogylatenko, V.G. (2023) *Out-of-furnace processing of steel: Methods, processes, technologies*: Manual. Ed. by I.V. Krivtsun. Kyiv, Khimjst [in Ukrainian].
13. Enders, V.V. (2002) Nitrogen in steelmaking processes. *Litye i Metallurgiya*, 1, 95–100 [in Russian].
14. Zhouhua Jiang, Huabing Li, Zhaoping Chen et al. (2005). The nitrogen solubility in molten stainless steel. *Steel Research Int.*, 76(10), 730–735. <https://www.researchgate.net/publication/281642445>
15. Grigoryan, V.A., Belyanchikov, L.N., Stomakhin, A.Ya. (1987) *Theoretical fundamentals of electric steelmaking processes*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
16. Grigorenko, G.M., Kozin, R.V. (2018) Nitrogen solubility in fluxes for electroslag technologies. *Sovrem. Elektrometal.*, 2, 37–40 [in Russian]. DOI: <http://dx.doi.org/10.15407/sem2018.02.04>
17. In-Ho Jung (2006) Thermodynamic modeling of gas solubility in molten slags (I)–carbon and nitrogen. *ISIJ International*, 46(11), 1577–1586.
18. Eloy Martinez, R., Victor Espejo, O., Francisco, Manjarrez (1993) The solubility of nitrogen in the CaO–CaF–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system and its relationship with basicity. *ISIJ International*, 33(1), 48–52.



19. Lakomsky, V.V., Pomarin, Yu.M., Ryabtsev, A.D., Grigorenko, G.M. (2006) Metal nitriding from gas phase in ESR. *Advances in Electrometallurgy*, **4**, 2–4.
20. Lakomskii, V.V., Grigorenko, G.M. (2012) Kinetics of interaction of the nitrogen of the gas phase with the metal coated with liquid slag. *Advances in Electrometallurgy*, **3**, 195–197.
21. Kozin, R.V., Kuznetsova, L.V., Gulyanytska, N.E., Mosokovska, I.A. (2019) Determination of nitrogen content in CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems by Kjeldahl method. *Metrologiya ta Prylady*, **3**, 55–60 [in Ukrainian].
22. Zabarilo, O.S., Lakomsky, V.I. (1968) Carbon behavior in plasma-arc remelting of alloy 50N and Armco iron. *Spec. Elektrometallurgiya*, **4**, 78–85 [in Russian].
23. Grigoryan, V.A., Stomakhin, A.Ya., Utochkin, Yu.I. et al. (2007) *Physical- chemical calculations of electric steelmaking processes*: Coll. of Problems with Solutions. 2<sup>nd</sup> Ed. Moscow, MISiS [in Russian].
24. Grigorenko, G.M., Pomarin, Yu.M. (1989) Hydrogen and nitrogen in metals during plasma melting. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].

**NITROGEN ABSORPTION BY 04Kh18N10 STEEL IN PLASMA-ARC MELTING UNDER SLAG OF CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM**

V.O. Shapovalov<sup>1</sup>, V.G. Mogylatenko<sup>1,2</sup>, R.V. Lyutyi<sup>2</sup>, R.V. Kozin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: shapovalov@paton.kiev.ua

<sup>2</sup>National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute».

37 Prospect Beresteiskyyi (former Peremohy), 03056, Kyiv, Ukraine. E-mail: vmogilatenko@gmail.com

Nitrogen as an alloying element of steel is a strong austenitizer, and it has an essential influence on mechanical properties of steels of different classes. It is rational to use gas phases for nitrogen alloying, and the process can be intensified with application of highly-concentrated energy sources, for instance, plasma. One of the determining factors of metal alloying is partial pressure of nitrogen and process temperature. It is difficult to find works, dealing with nitriding of metal melts, in plasma-slag process. The paper gives experimental data on dissolution kinetics and nitrogen solubility in 04Kh18N10 steel. Derived mathematical models of nitrogen dissolution at plasma melting are highly significant, which is indicated by the respective determination coefficients. At less than 0.1 atm partial pressure of nitrogen above the melt, temperature in the range of 1823...2323 K practically does not influence the content of nitrogen in steel, and at higher partial pressure nitrogen content in steel decreases with temperature rise. Melt temperature under the experimental conditions was assessed as 2385 K. It was determined that the coefficient of nitrogen distribution between the metal and slag changes only slightly at up to 1 atm partial pressure of nitrogen, and it is equal to 1.1...1.2. 24 Ref., 2 Tabl., 6 Fig.

*Keywords: nitrogen-containing steels, plasma-slag melting, nitrogen, absorption kinetics, solubility, distribution coefficient*

Надійшла до редакції 31.08.2023

## ПЕРЕДПЛАТА 2024

Журнали	Вартість передплати на друковані версії журналів*, грн.			
	місяць	квартал	півроку	рік
«Автоматичне зварювання», видається з 1948 р., <b>6</b> випусків на рік. ISSN 0005-111X. Передплатний індекс 70031	–	–	900	1800
«Сучасна електрометалургія», видається з 1985 р., <b>4</b> випуски на рік. ISSN 2415-8445. Передплатний індекс 70693	–	300	600	1200
«Технічна діагностика та неруйнівний контроль», видається з 1989 р., <b>4</b> випуски на рік. ISSN 0235-3474 Передплатний індекс 74475	–	300	600	1200
«The Paton Welding Journal»**, видається з 2000 р., <b>12</b> випусків на рік. ISSN 0957-798X. Передплатний індекс 21971.	600	1800	3600	7200

\*Вартість з урахуванням доставки рекомендованою банделроллю.

\*\* Журнал «The Paton Welding Journal» містить статті, отримані від авторів з усього світу і вибірково переклади на англійську мову статей з журналів «Автоматичне зварювання», «Сучасна електрометалургія», «Технічна діагностика та неруйнівний контроль».

Передплату на журнали можна оформити по каталогам передплатних агенцій «УКРПОШТА», «Прес Центр» та у видавництві. Передплата через видавництво з любого місяця на любой термін, в т.ч. на попередні періоди та окремі статті, починаючи з першого року видання.

*Передплата на електронну версію журналів.*

Вартість передплати на електронну версію журналів дорівнює вартості передплати на друковану версію. Випуски журналу надсилаються електронною поштою у форматі pdf або для IP-адреси комп'ютера передплатника надається доступ до відповідних архівів журналу.

*Передплата через сайт видавництва:*

<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/as/subscription>

<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/sem/subscription>

<https://patonpublishinghouse.com/ukr/journals/tdnk/subscription>

<https://patonpublishinghouse.com/eng/journals/tpwj/subscription>

На сайті видавництва у 2024 р. доступні для вільного копіювання випуски журналів з 2007 по 2022 рр.