

РОЗЧИНЕННЯ АЗОТУ В АУСТЕНІТНІЙ СТАЛІ 10X14AГ15 ПРИ ЛЕВІТАЦІЙНІЙ ПЛАВЦІ

В.О. Шаповалов¹, В.Г. Могилаченко^{1,2}, Р.В. Лютий², Р.В. Козін¹

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України.

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: shapovalov@paton.kiev.ua

²НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

03056, м. Київ, Берестейський, просп., 37

Представлено порівняння різних методів розрахунку розчинності азоту в сталі 10X14AГ15. Виконано порівняння методів Вагнера, Чипмана і Корригана, розрахунків В.І. Лакомського із співавторами, аналітичного і експериментального матеріалу J. Pitkälä із співавторами та ін. Одержані розрахункові дані розчинності азоту в сталі 10X14AГ15 в температурному інтервалі 1873...2300 К показали найменшу розбіжність між методами Чипмана і Корригана та В.І. Лакомського і найменшу розбіжність експериментально визначеної розчинності азоту в сталі 10X14AГ15 при 1923 К з даними, що одержані В.І. Лакомським в ІЕЗ ім. Є.О. Патона. Рекомендовано при технологічних розрахунках плавки сталі 10X14AГ15 підтримувати тиск в системі 0,3...0,7 атм. Бібліогр. 21, табл. 5, рис. 3.

Ключові слова: азотовмісні сталі, хром-манганові сталі, азот, розрахунок розчинності, розчинність азоту

Вступ. Хром-нікелеві та хром-манганові сталі є одними з найбільш поширених корозійностійких аустенітних сталей. Вони можуть працювати при температурах до 600 К в таких агресивних середовищах, як розчини солей лугів і кислот. Хром-нікелеві та хром-манганові сталі мають високу пластичність у широкому діапазоні температур і можуть використовуватися в криогенній техніці. Нікель і манган є аустенізаторами сталі, тобто вони стабілізують аустенітну структуру при кімнатній і нижчих температурах. Манган — дешевший за нікель, але менш ефективний аустенізатор. Тому часто ці елементи використовуються разом, а для підвищення механічних властивостей їх додатково легують титаном, молібденом та ін. Замінюючи певну частку нікелю манганом, одержують або аустенітні (10X14Г14НЗ, 10X14Г14Н4Т, 08X18Г8Н2Т), або аустенітно-мартенситні корозійностійкі сталі (20X13Н4Г9).

Взагалі, переважна більшість корозійностійких сталей є стабільними аустенітними, причому приблизно половина з них — це нержавіючі хромо-нікелеві сталі. Прагнення знизити вміст або повністю виключити нікель зі складу нержавіючих сталей пов'язане як із високою вартістю нікелю, так і його властивістю викликати алергію при застосуванні сталей у якості медичних матеріалів. У зв'язку з цим безнікелеві аустенітні сталі на основі системи Fe–Cr–Mn набувають все більшого значення. Легування таких сталей азотом дозволяє підвищити як міцність хром-манганових сталей, так і їх корозійну стійкість.

Азот, як заміник нікелю, є значно сильнішим аустенізатором і його додавання у хром-нікель-манганові сталі допомагає заощаджувати дорогий нікель і навіть переводити аустенітно-мартенситні сталі у клас аустенітних. Причому навіть невеликий вміст азоту в сталях дозволяє вивільнити велику кількість нікелю. Так, вміст азоту в кількості 0,1 % в хромо-нікелевих сталях еквівалентний 1,5...2,5 % Ni [1].

Аустенітна нержавіюча сталь, що не містить нікелю, з високим вмістом азоту [2] системи Fe–Cr–Mn–Mo–N стала важливим медичним металевим матеріалом. Азот успішно використовується для заміни нікелю у нержавіючих сталях, тому що значно покращує механічні властивості, стійкість до корозії і, головне, підвищує біологічну сумісність. Така нержавіюча сталь може стати надійною заміною традиційній медичній нержавіючій сталі.

На сьогодні з'явилася велика кількість досліджень мікроструктури, властивостей, механізмів деформації, зміцнення та руйнування аустенітних хром-манганових сталей, у тому числі і легованих азотом [3–9].

Так, автори [8] показали, що за рахунок оптимізації співвідношення таких легувальних елементів, як Cr, Mn, Ni, Si, і зміцнення сталі за рахунок дисперсних нітридів можливе створення малонікелевих (3...7 % Ni) Cr–Mn–Ni аустенітних сталей як замінювачів аустенітних сталей з 18...24 % Ni. Такі сталі за жароміцністю, жаростійкістю та термостійкістю при температурах експлуатації не поступаються, а іноді і перевищують стандартні Cr–Ni сталі.

В.О. Шаповалов — <https://orcid.org/0000-0003-1339-3088>, В.Г. Могилаченко — <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>

Високоазотисті аустенітні хром-манганові сталі (22 % Cr–12 % Mn–1,0 % N і 19 % Cr–15 % Mn–0,8 % N) показують високу міцність, пластичність та ударну в'язкість при кімнатній температурі [9]. Однак при криогенних температурах збільшується границя плинності і міцність сталей, а в'язкість та пластичність помітно знижуються. Навіть спостерігається перехід від пластичного до крихкого руйнування. Але хром-манганові сталі, порівняно з хром-нікелевими, досить привабливі для використання, оскільки розчиняють у собі більшу кількість азоту. Подібні результати були отримані на сталі Fe–Cr–Mn–0,66 % N [6] при температурах 293...77 К.

Представлене дослідження присвячене вивченню поглинання азоту аустенітною хром-мангановою сталлю 10X14AГ15, яка призначена для роботи в слабо агресивних середовищах і є заміником хром-нікелевих сталей з високим вмістом нікелю. Легування азотом передбачає розробку або пристосування певної технології плавки до хімічного складу сталі, оскільки наявність тих чи інших легувальних елементів визначає розчинність азоту в металі. У зв'язку з цим метою дослідження було визначення можливості якомога точнішого термодинамічного розрахунку розчинності азоту в сталі 10X14AГ15, експериментальне визначення розчинності і порівняння одержаних результатів.

Стан питання. Розробці технології плавки азотованої сталі передують теоретичний розрахунок розчинності азоту в рідкому сплаві. Існує декілька способів розрахунку, хоча всі вони подібні один до одного, але з певними вдосконаленнями. Розрахунок розчинності будь-якого елемента, у даному випадку азоту, в матричному матеріалі пов'язаний з впливом кожного легувального елемента сталі і їх можливих комбінацій на поглинання цього елемента.

Метод Вагнера. Перші розрахунки були проведені із застосуванням параметрів взаємодії Вагнера. Якщо є розплав заліза і розплав сталі, які знаходяться в рівновазі з азотом при його тиску (P_N) над розплавом 1 атм і сталій температурі, то відносно активностей азоту в цих розплавах буде виконуватися рівняння [10]:

$$(f_N \cdot [\% N])_{Fe} = (f_N [\% N])_{стл}, \quad (1)$$

де f_N — коефіцієнт активності азоту; $[\% N]$ — вміст азоту в розплаві, %.

Зафіксуємо температуру на рівні 1873 К, тому що для цієї температури є багато експериментальних даних щодо параметрів взаємодії (Вагнера) для сталі. Врахуємо, що стандартним станом при цьому є розбавлений 1%-й розчин азоту в залізі і $f_{N(Fe)} = 1$. Після логарифмування одержимо, що

$$\lg [\% N]_{стл} = \lg [\% N]_{Fe} - \lg f_{N_{стл}}. \quad (2)$$

Виходячи з визначення параметрів взаємодії, які є коефіцієнтами ряду Тейлора, в який можна розкласти логарифм коефіцієнта активності i -го компонента розчину ($\lg f_i$) поблизу точки, що відповідає чистому розчиннику, не враховуючи другу і більш високі похідні.

Можна записати:

$$(\lg f_N)_{стл} = \left\{ \sum_j (e_N^j [\% j]) + \sum_j (r_N^j [\% j]^2) + \left\{ \sum_{j,k} (r_N^{j,k} [\% j][\% k]) \right\}_{стл} \right\}, \quad (3)$$

де e_N^j , r_N^j , $r_N^{j,k}$ — параметри взаємодії першого і другого порядку; $[\% j]$, $[\% k]$ — вміст компонентів розплаву.

Хоча урахування параметрів взаємодії 2-го порядку дає можливість підвищити точність розрахунків.

Але залишається не врахованим залежність параметрів взаємодії від температури і такий розрахунок може використовуватися тільки для умов конкретних температури і тиску. Для температури 1873 К для сталі при тиску 1 атм маємо рівняння:

$$\lg [\% N]_{стл} = \lg 0,044 - \left\{ \sum_j (e_N^j [\% j]) + \sum_j (r_N^j [\% j]^2) + \sum_{j,k} (r_N^{j,k} [\% j][\% k]) \right\}_{стл}, \quad (4)$$

Рівняння Чипмана–Корригана. Чипман і Корриган [11] припустили, що параметри взаємодії залежать від температури і мають однакову температурну залежність. Це було великим кроком уперед. Вони запропонували для визначення стандартної розчинності азоту (при тиску азоту 1 атм) в сталях формулу:

$$\lg [\% N]_{стл} = -\frac{188}{O} - 1,25 - \left[\left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right) \times \left\{ \sum_j (e_{N(1873)}^j [\% j]) + \sum_j (r_{N(1873)}^j [\% j]^2) + \sum_{j,k} (r_{N(1873)}^{j,k} [\% j][\% k]) \right\} \right] \quad (5)$$

Так, у [12] було показано, що визначення кількості азоту, яка додається в розплав сталі 30X14Г8Ю2Л при температурі 1873 К з метою забезпечення аустенітної структури, повинно проводитись за допомогою параметрів Вагнера або рівняння Чипмана–Корригана, що дає ідентичні результати. Дійсно, добуток $\left\{ \left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right) \right\}$, що враховує температуру у рівнянні Чипмана–Корригана, при 1873 К дорівнює одиниці, оскільки це вихідна точка для цього рівняння. Тобто одержуємо триви-

альний результат. Перевірити рівняння Вагнера при інших температурах не можна, якщо немає експериментальних даних для іншої температури.

Урахування температурних залежностей ($e_N^j, r_N^j, r_N^{j,k} = f(T)$). Надалі розрахунок розвивався у напрямку визначення впливу температури на окремі параметри взаємодії. Що стосується розчинності азоту в сталях, то великий внесок у це питання надали вчені ІЕЗ ім. Є.О. Патона. Зокрема це були: В.І. Лакомський, В.В. Лакомський, Г.М. Григоренко, Ю.М. Помарін та ін., результати досліджень яких наведено у монографіях [5, 10, 11].

Цим напрямком йшло достатньо багато дослідників. Наприклад, у [13] наводиться в якості термодинамічної моделі для прогнозування вмісту азоту в рідких нержавіючих сталях рівняння, яке має вигляд:

$$\lg[\%N] = \frac{1}{2} \lg P_{(N_2)} + \left(\frac{-175}{T} - 1,257 \right) - \left\{ \sum (e_N^j [\%j]) + \sum (r_N^j [\%j]) + \sum_j \sum_k (r_{N(1873)}^{j,k} [\%j][\%k]) \right\}, \quad (6)$$

де e_N^j — параметр взаємодії, який може бути як константою (за відсутності температурної залежності), так і залежним від температури у вигляді $\left(\frac{A}{T} - B \right)$; $P_{(N_2)}$ — парціальний тиск азоту над металом.

Рівняння (6), як вказують автори, можна використовувати у якості моделі для визначення розчинності тому, що його вірогідність оцінювалась для діапазонів складу до 27 % Cr, 35 % Ni, 16 % Mn і 7 % Mo при тиску азоту в одну атмосферу і в діапазоні температур 1723...2023 K [13].

У випадку відсутності температурних залежностей або при відомих значеннях параметрів взаємодії за температури, відмінної від 1873 K [14, 15], можна проводити приблизний їх розрахунок при будь-якій температурі за формулою

$$e_i^j(T) = \frac{T_0}{T} e_i^j(T_0), \quad (7)$$

де T_0 — температура, при якій є відомих значення параметра взаємодії $e_i^j(T_0)$; T — температура, при якій визначається параметр взаємодії $e_i^j(T)$; з наступним використанням методу Вагнера або Чипмана–Корригана для розрахунку розчинності азоту в сталях при необхідній температурі.

Детально розглянувши еволюцію методики розрахунку розчинності азоту в сталях у [16], автори дійшли висновку, що, незважаючи на можливість застосування різних формул для аналізу зміни розчинності азоту в звичайних нержавіючих і деяких високолегованих сталях, розбіжностям між розрахунковими і вимірними значеннями

розчинності сприяють низька температура розплаву (<1873 K), високий вміст Cr (>20 %), Mn (>5 %), Ni (>25 %) та особливо їх комбінації. На підставі уточнених коефіцієнтів активності для Cr, Ni, Mn, Mo, Si, C та аналізу великої кількості літературних даних автори запропонували наступну формулу для розрахунку розчинності:

$$\begin{aligned} \lg[\%N] = & \left(\frac{-175}{T} - 1,257 \right) - \left\{ \left(\frac{-81}{T} - 0,00709 \right) [\%Cr] + \right. \\ & + 0,000403 [\%Cr]^2 + \left(\frac{-65,1}{T} + 0,0264 \right) [\%Mo] - \\ & - 0,000048 [\%Mo]^2 + \left(\frac{-43,5}{T} + 0,01898 \right) \times \\ & \times [\%Mn] - 0,000958 [\%Mn]^2 + 0,00617 [\%Ni] + \\ & + 0,25 [\%C] + 0,025 [\%Si] + 0,009 [\%Cu] + 0,012 [\%Co] - \\ & - \{ 0,002 [\%W] - 0,123 [\%V] - 0,068 [\%Nb] \}. \end{aligned} \quad (8)$$

За даними авторів найбільша різниця між вимірами інших дослідників і наведеною (8) моделлю становить 0,03 % азоту.

Таким чином, ураховуючи можливість проведення розрахунків розчинності азоту різними способами, є сенс розрахувати, зіставити і проаналізувати одержані результати на прикладі конкретної сталі 10X14AГ15, провести експериментальне визначення розчинності та надати необхідні рекомендації для технологічних розрахунків з її одержання.

Методика дослідження. Плавка у зваженому стані. Для визначення розчинності азоту використовували левітаційну плавку (плавку у зваженому стані). Лабораторне обладнання для цього було розроблено в ІЕЗ ім. Є.О. Патона [1]. Метод плавки металів у зваженому стані має основні переваги, тому що крапля металу має малий об'єм і, відповідно, градієнт температур по перерізу краплі дуже малий, а сама крапля у металевій виливниці швидко твердіє і розчинений в краплі азот надійно фіксується. Окрім цього, немає контакту і взаємодії металу з матеріалом тигля і за рахунок поглинання газу усією поверхнею швидко досягається рівновага розплаву з газовою атмосферою.

На рис. 1 показано схему експериментального устаткування для плавки металів у зваженому стані.

В експериментах використовували циліндричний індуктор зі зворотним витком. Контроль температури рідкого металу є найбільш важким у технології плавки металу у зваженому стані. Використання термопар не тільки утруднене, але й просто не бажане через високу температуру рідкого металу і його високу хімічну активність, що призводить до взаємодії матеріалу термопари з рідким металом. Оптичні пірометри мало придатні для подібних вимірів, тому що в цьому випадку необхідно знати випромінювальну здатність рідкого металу. Тому застосували пірометр частко-

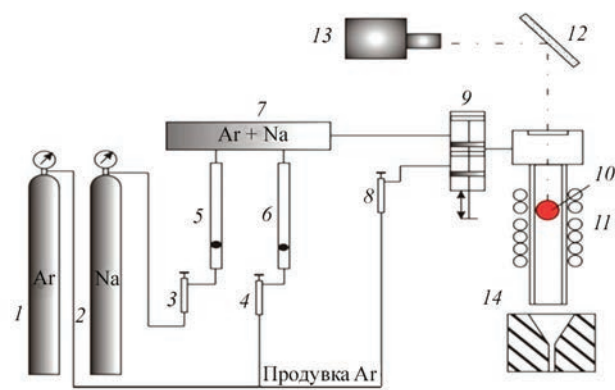


Рис. 1. Схема експериментального устаткування для плавки металів у зваженому стані: 1, 2 — балони з N₂ і Ar; 3, 4, 8 — вентилі регулювальні; 5, 6 — ротаметри; 7 — змішувач; 9 — перемикач газових потоків; 10 — зразок; 11 — індуктор; 12 — дзеркало; 13 — пірометр; 14 — мідна виливниця

вого випромінювання, який складається з датчика і блоку реєстрації. Діапазон виміру пірометра складає 1173...2673 К, принцип дії базується на використанні залежності енергетичної яскравості випромінювання в обмеженому діапазоні довжин хвиль від температури об’єкта вимірювання.

Дослідження проводили в атмосфері аргону з азотом при загальному тиску в системі 1 атм і парціальному тиску азоту 0...1 атм. Розплавлення зразка проводили із застосуванням захисного газу — аргону. По розплавленні металу й досягненні ним необхідного значення температури (1923 К) переходили на газову суміш (Ar + N₂) з витримкою протягом 60 с при температурі експерименту, що виявляється достатнім для встановлення рівноваги. Після закінчення експерименту вимикали індуктор і крапля металу падала у клиновий кокіль, що дозволяло швидко фіксувати розчин азоту в металі.

Визначення хімічного складу. Для проведення хімічного аналізу сталей спектральним методом використовували модернізований дифракційний фотоелектричний спектрометр з вакуумним поліхроматором і системою продувки аргонем ДФС-51. У ньому електронний пристрій для реєстрації було замінено контролером багатоканальних фотометричних систем КМС-1-1, який поєднаний з комп’ютером для здійснення автоматичного керування роботою спектрометра. Досліджувані проби порівнювали зі стандартними зразками з відомим хімічним складом.

Таблиця 1. Хімічний склад сталі 10X14AG15 [18] і результати хімічного аналізу, мас. %

Стандартний хімічний склад									
C	Mn	Cr	N	Si	Ni	S	P	Ti	Cu
до 0,1	14,5...16,5	13...15	0,15...0,25	до 0,8	до 0,6	до 0,03	до 0,045	до 0,2	до 0,3
Хімічний склад сталі 10X14AG15 за результатами хімічного аналізу									
0,1	16,5	14	—	0,49	0,46	—	—	—	—

Вміст азоту визначали як на аналізаторі TN-114 фірми Лесо, так і на устаткуванні за методикою К’ельдаля [17].

Матеріал для дослідження. Для проведення дослідів використали сталь 10X14AG15 аустенітного класу корозійностійку звичайну, яка призначена для роботи в слабо агресивних середовищах і є заміником хром-нікелевих сталей 12X18H9, 08X18H10, 12X18H9T, 12X18H10T. З неї виготовляють легкі конструкції, що з’єднуються точковим зварюванням, предмети домашнього вжитку, немагнітні деталі [18].

Стандартний хімічний склад сталі та результати хімічного аналізу дослідженої сталі наведено у табл. 1.

Експериментальні результати та їх обговорення. Розрахуємо розчинність азоту в розплаві сталі 10X14AG15 за допомогою параметрів взаємодії різними способами.

Метод Вагнера. Параметри взаємодії першого і другого порядку для компонентів сталі 10X14AG15 [10, 19] наведені у табл. 2.

Розчинність азоту в рідкому залізі за даними багатьох авторів наведено в [20] і рекомендовано прийняти за стандартну розчинність азоту величину 0,044 % при температурі 1873 К і тиску 1 атм. Тоді з рівняння (4), враховуючи дані табл. 1 і 2, одержимо:

$$\begin{aligned} \lg[\%N]_{10X14AG15} = & \lg 0,044 - e_N^C [\%C] - \\ & - e_N^{Mn} [\%Mn] - e_N^{Cr} [\%Cr] - e_N^{Si} [\%Si] - \\ & - e_N^{Ni} [\%Ni] - r_N^{Mn} [\%Mn]^2 - r_N^{Cr} [\%Cr]^2 - \\ & - r_N^{Ni} [\%Ni]^2 - r_N^{Cr, Ni} [\%Cr][\%Ni]. \end{aligned} \tag{9}$$

Розрахунок за формулою (9) дає наступний результат для температури 1873 К:

$$\lg[\%N]_{10X14AG15} = -0,4592 \text{ і } [\%N]_{10X14AG15} = 0,347 \text{ \%}.$$

Якщо враховувати тільки параметри взаємодії першого порядку, як було зроблено Вагнером, то одержуємо дещо вищу і, як ми вважаємо, менш вірогідну оцінку розчинності азоту:

$$\lg[\%N]_{10X14AG15} = -0,4063 \text{ і } [\%N]_{10X14AG15} = 0,392 \text{ \%}.$$

Рівняння Чипмана–Корригана [11]. Підстановка значень з табл. 1 і 2 у рівняння (5) дозволила одержати для температури 1873 К наступні дані:

Таблиця 2. Параметри взаємодії азоту з компонентами сталі при температурі 1873 К

Елемент j , розчинений в залізі	C	Mn	Cr	Si	Ni	Cr–Ni
Параметр взаємодії: 1-го порядку e_N^j	0,118	–0,02	–0,047	0,047	0,0063	–
2-го порядку $r_N^j(r_N^{j,k})$	–	0,000032	0,00032	–	0,00007	–0,00008

$$\lg[\%N]_{10X14AG15} = -0,4586 \text{ і } [\%N]_{10X14AG15} = 0,338 \text{ \%}.$$

Одержані ідентичні значення розчинності азоту в сталі 10X14AG15 пов'язані з тим, що розрахунок проводився для температури 1873 К і, як було показано вище, за цих умов рівняння Чипмана–Корригана переходить у рівняння Вагнера. Перевагою застосування рівняння Чипмана–Корригана залишається можливість розрахунку розчинності при будь-якій реальній температурі.

Порівняння результатів розрахунку з урахуванням використаної в [21] формули для розчинності азоту в чистому залізі при тиску газу 1 атм:

$$\lg[\%N] = -\frac{850}{T} - 0,905,$$

і врахованої залежності у рівнянні (5):

$$\lg[\%N] = -\frac{188}{T} - 1,25,$$

показало, що при температурі 1873 К різниці між одержаними результатами не спостерігається. Але при зростанні температури до 2300 К різниця у визначенні розчинності складає у найгіршому випадку 12,5 % (0,053 і 0,047 % N). Тому використання тієї чи іншої формули для визначення розчинності азоту в залізі визначається суб'єктивно і точністю експериментально одержаних формул.

Розрахунки В.І. Лакомського. Урахування температурних залежностей параметрів взаємодії було систематично проведено в ІЕЗ ім. Є.О. Патона у роботах В.І. Лакомського і В.В. Лакомського, що знайшло своє відображення у монографії [20]. Автори провели і проаналізували велику кількість досліджень, ретельно перевірили їх на практиці і у випадку вмісту хрому в аустенітній сталі до 10 % запропонували для розрахунку розчинності азоту використання рівняння першого порядку, що враховують температурну залежність параметрів взаємодії (табл. 3).

Таблиця 3. Температурні залежності параметрів взаємодії азоту з компонентами аустенітної сталі першого порядку [20]

Компонент сталі, j	C	Cr	Mn	Ni	Si	V
Параметр взаємодії, e_N^j	$\frac{274}{T} - 0,060$	$-\frac{167}{T} + 0,042$	$-\frac{73}{T} + 0,022$	$\frac{18,4}{T} + 0,00042$	$\frac{171}{T} - 0,031$	$-\frac{348}{T} + 0,070$

У випадку вмісту хрому в межах 10...40 % слід враховувати параметр взаємодії другого порядку $r_N^{Cr} = \frac{1}{2} \left(\frac{3,3}{T} - 0,0010 \right)$. Окрім цього, розчинність азоту в залізі автори розраховували за формулою $\lg[\%N]_{Fe} = -\frac{293}{T} - 1,16$.

Таким чином, за результатами [20] у випадку сталі 10X14AG15 розрахунок проводиться за формулою:

$$\lg[\%N]_{\text{спл}} = -\frac{293}{T} - 1,16 - \left[\sum_j \left(e_{N(T)}^j [j] \right) + \left(r_{N(T)}^{Cr} [j]^2 \right) \right]. \quad (10)$$

З рівняння (10) з урахуванням даних табл. 1 і 3 для температури 1873 К при тиску азоту 1 атм одержано:

$$\lg[N]_{10X14AG15} = -0,4936 \text{ і } [N]_{10X14AG15} = 0,321 \text{ \%}.$$

Порівняння результатів, одержаних за формулами (5, 9, 10) при температурі 1873 К, показує, що помилка визначення розчинності відносно середнього значення не перевищує ± 9 % і вони можуть використовуватися для технологічних розрахунків. Однак формула (10) дає можливість визначати температурний режим плавки при застосуванні азотації розплаву з газової фази.

Формула Вагнера з урахуванням температурної залежності параметрів взаємодії (7) для сталі 10X14AG15 має наступний вигляд:

$$\lg[\%N]_{10X14AG15} = -\frac{188}{T} - 1,25 - \left[\left(\frac{1873}{T} \right) \left(e_N^C [C] + e_N^{Mn} [Mn] + e_N^{Cr} [Cr] + e_N^{Si} [Si] + e_N^{Ni} [Ni] + r_N^{Mn} [Mn]^2 + r_N^{Cr} [Cr]^2 + r_N^{Ni} [Ni]^2 + r_{N,Ni}^{Cr,Ni} [Cr][Ni] \right) \right], \quad (11)$$

А розрахунок за результатами [16] проводився за формулою:

Таблиця 4. Розрахункова розчинність азоту в сталі 10X14AГ15 в інтервалі температур 1873...2300 К, %

Температура, К	Метод Вагнера з урахуванням впливу температури (9)	Метод Чипмана–Корригана (5)	Формули В.І. Лакомського (10) [20]	Формула (12) [16]
1873	0,392	0,348	0,321	0,368
2000	0,351	0,285	0,258	0,323
2300	0,281	0,188	0,168	0,254

$$\lg[\%N] = \left(\frac{-175}{T} - 1,257 \right) -$$
$$- \left\{ \left(\frac{-81}{T} - 0,00709 \right) [\%Cr] + 0,000403 [\%Cr]^2 + \right.$$
$$+ \left(\frac{-43,5}{T} + 0,01898 \right) [\%Mn] - 0,000958 [\%Mn]^2 +$$
$$0,00617 [\%Ni] + 0,25 [\%C] + 0,025 [\%Si] \}.$$
 (12)

Рівняння (12) було спрощено відносно [16] і відповідає хімічному складу сталі 10X14AГ15. Загальне рівняння, наведене в першоджерелі [16], було одержано шляхом регресійного аналізу даних, які є в науковій літературі та власних експериментальних даних авторів. Тобто автори одержали усереднену залежність.

Для визначення розбіжностей у значеннях розчинності, що одержані різними методами, провели розрахунок для температур 2000 і 2300 К, результати якого наведено у табл. 4, а температурні залежності розчинності азоту, розраховані різними методами, — на рис. 2.

Провели апроксимацію одержаних даних в інтервалі температур 1873...2300 К аналітичними залежностями, що відповідають графікам на рис. 2. Так, залежність 1 (рис. 2) має вигляд:

$$[N]_{10X14AГ15}^I = 1,65833e^{-0,000772768T};$$

залежність 2

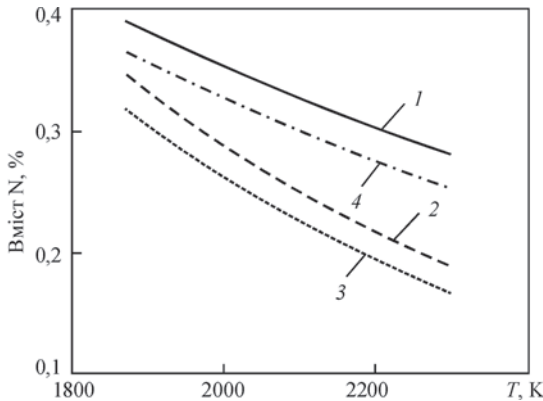


Рис. 2. Вплив температури на розрахункову розчинність азоту в сталі 10X14AГ15: 1 — метод Вагнера з урахуванням впливу температури за формулою (7); 2 — метод Чипмана–Корригана; 3 — розрахунок за формулами В.І. Лакомського [20]; 4 — за формулою (12) [16]

$$[N]_{10X14AГ15}^2 = 5,05034e^{-0,00143212T};$$

залежність 3

$$[N]_{10X14AГ15}^3 = 5,27609e^{-0,0015008T};$$

залежність 4

$$[N]_{10X14AГ15}^4 = 1,813e^{-0,000856172T}.$$

Як видно з рис. 2, використання методу Вагнера навіть з урахуванням температурного впливу (7) на параметри взаємодії дає явно завищені результати порівняно з іншими методами розрахунку. Розрахунків за даними Н. Wada і R.D. Pehlke, які були наведені в [16], дали дуже завищені результати. Зокрема при температурі 1873 К розчинність азоту в сталі 10X14AГ15 складала 0,78 %, а при 2300 К — 0,63 %. Тому усереднене значення розчинності (рис. 2, залежність 4) теж можна вважати завищеним. Окрім цього, у формулі (8) враховано вплив температури для параметрів взаємодії 1-го порядку тільки для мангану, хрому і молібдену, а в параметрах взаємодії 1-го і 2-го порядку всіх інших елементів не враховується вплив температури.

Аналіз одержаних результатів показав, що різниця між залежностями 2 і 3 (рис. 2) у температурному інтервалі 1873...2300 К знаходиться в межах 10...12 % і збільшення різниці до 12 % пов'язано, скоріш за все, з різними температурними залежностями параметрів взаємодії. Привабливим є те, що характер впливу температури, як впливає

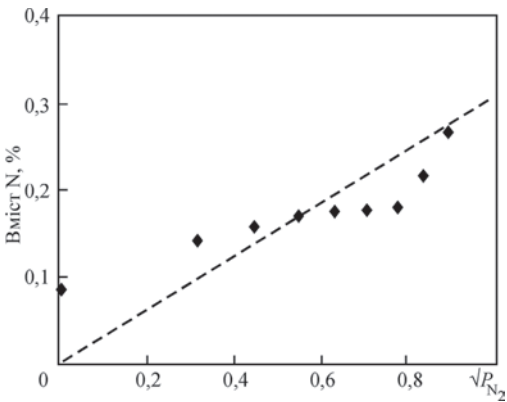


Рис. 3. Вплив тиску на вміст азоту в рідкій сталі 10X14AГ15 при левітаційній плавці

Таблиця 5. Вміст азоту [N] в рідкій сталі 10X14AG15 при різному парціальному тиску азоту P_{N_2} над розплавом

P_{N_2} , атм	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
[N], %	0,085	0,144	0,158	0,17	0,176	0,177	0,182	0,217	0,267	0,348	0,35

з рис. 2, для цих залежностей однаковий. Це дає можливість застосовувати для розрахунків з достатньою точністю як метод Чипмана–Корригана, так і В.І. Лакомського. Залежність 4 знаходиться ближче до 1 і за абсолютними величинами розчинності, і за характером впливу температури, але, оскільки метод Вагнера на сьогодні вважається найменш точним з відомих причин, слід віддавати перевагу методам Чипмана–Корригана і В.І. Лакомського. Хоча останню крапку у цьому питанні може поставити тільки статистика у вигляді розрахунку і паралельного експериментального визначення розчинності азоту в різних марках сталей при різних температурах.

Результати проведених експериментальних досліджень розчинності азоту в сталі 10X14AG15 в умовах левітаційної плавки при температурі 1923 К наведено у табл. 5 і на рис. 3.

Виходячи з того, що кількість азоту, який розчиняється в сталях, що не вміщують нітридоутворювальні легувальні елементи, визначається законом Сівертса, провели апроксимацію одержаних даних. Основні результати статистичної обробки наступні. Константа Сівертса для умов експерименту складає 0,307, а одержана залежність має вигляд:

$$[\%N] = 0,307 \sqrt{P_{N_2}}. \quad (13)$$

Коефіцієнт детермінації (R^2) має значення 0,959898, а середньоквадратичне відхилення складає 0,00216. Близькість коефіцієнта детермінації до 1 свідчить про те, що модель має високу значимість.

Нульова точка на рис. 3 і у табл. 5 відповідає вихідному металу. Вміст азоту 0,085 % наведено для характеристики вихідної сталі і певний вміст азоту при його нульовому парціальному тиску не має фізичного сенсу. Тому апроксимація експериментальних точок графіку проведена функцією, яка проходить через початок координат. Оскільки в умовах проведених експериментів відбувалося розплавлення і витримка розплаву в аргоні, то для малих наважок сталі за декілька хвилин підготовчого процесу дегазація відбувається швидко. Таким чином, кожний експеримент з азотом починався за його відсутності в розчиненому стані в розплавленій сталі. Слід зауважити, що за нульового вихідного вмісту азоту апроксимація результатів залежністю $y = ax$ (13) і $y = ax + b$ дає

практично однаковий результат з дещо меншим коефіцієнтом детермінації (0,851124), але і меншим середньоквадратичним відхиленням (0,00159463). Одержана залежність має вигляд:

$$[\%N] = 0,300 \sqrt{P_{N_2}} + 0,005. \quad (14)$$

Залежність (14) на графіку не наводиться, тому що вона практично співпадає з залежністю (13). Відхилення точок від апроксимуючої лінії можуть бути пов'язані зі складностями підтримання сталої температури невеликої краплі металу, яка швидко як нагрівається, так і охолоджується.

Відповідно до моделі (13) розчинність азоту в сталі 10X14AG15 при температурі 1873 К і його тиску 1 атм дорівнює 0,307 %. Таким чином, цілком виправдано можна оцінювати розчинність азоту в сталі 10X14AG15 за формулами В.І. Лакомського (див. табл. 4). Похибка розрахунку в цьому випадку знаходиться на рівні 5 %.

Висновки

1. На прикладі сталі 10X14AG15 показано, що при розробці технологій азотування краще визначати розчинність азоту в сталях за формулами В.І. Лакомського, оскільки вони більш точно враховують температурну залежність параметрів взаємодії. При відсутності деяких таких залежностей можна використовувати у формулах В.І. Лакомського приблизний розрахунок параметра взаємодії за формулою (7). Застосування методу Вагнера навіть з поправкою на температуру дає значно завищені результати.

2. Установлено, що розчинність азоту в сталі 10X14AG15 у рівноважних умовах при 1923 К при парціальному тиску азоту 1 атм складає 0,307 %.

3. Застосування температурних залежностей, одержаних В.І. Лакомським із співробітниками в ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України, дає найменшу розбіжність з експериментом у 5 % для сталі 10X14AG15.

4. Для одержання сталі 10X14AG15 з вмістом азоту 0,15...0,25 % при азотуванні розплаву з газової фази при температурі плавки 1923 К достатньо підтримувати парціальний тиск азоту в системі на рівні 0,3...0,7 атм.

Список літератури/References

1. Grigorenko, G.M., Pomarin, Yu.M. (1989) *Hydrogen and nitrogen in metals during plasma melting*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].

2. Talha, Mohd, Behera, C.K., Sinha, O.P. (2013) A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications. *Materials Sci. and Eng.: C*, 33(7), 3563–3575. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2013.06.002>
3. Kamali Hamidreza, Xie Haibo, Bi Hongyun et al. (2022) Void formation and crack propagation in a Cr–Mn–N metastable austenitic stainless steel during bending. *Advanced Eng. Materials*. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adem.202200891>. <https://www.researchgate.net/publication/365583982>
4. Lefor, K., Walter, M., Weddeling, A. et al. (2015) Influence of the PM-processing route and nitrogen content on the properties of Ni-free austenitic stainless steel. *Theisen. Metallurgical and Materials Transact. A*, 46, 1154–1167. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-014-2701-7>
5. Minha Park, Moon Seok Kang, Geon-Woo Park et al. (2019) The effects of recrystallization on strength and impact toughness of cold-worked high-Mn austenitic steels. *Metals*, 9, 948. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/met9090948>
6. Wei Wang, Wei Yan, Ke Yang et al. (2010) Temperature dependence of tensile behaviors of nitrogen-alloyed austenitic stainless steels. *J. Materials Eng. and Perform.*, 19, 1214–1219. DOI: <http://doi.org/10.1007/s11665-010-9603-7>
7. Syahwira Taqwa Triadi, Cherly Selindiana, Hermawan Judawisastra, Aditianto Ramelan (2022) Dynamic plastic deformation induced by repetitive hammering on Cr–Mn austenitic stainless steel. *Metalurgi*, 37(1), 7–14. DOI: <http://dx.doi.org/10.14203/metalurgi.v37i1.618>
8. Shypytsyn, S.Y., Kirchu, I.F., Stepanova, T.V., Kucherenko, P.M. (2019) Mechanical and functional properties of Cr–(Ni)–Mn–N austenitic high-strength and heat-resistant steels. *Metalloznavstvo ta Obrobka Materialiv*, 91(3), 23–29. DOI: <http://doi.org/10.15407/mom2019.03.023>
9. Risto Juhani Ilola, Hannu Eelis Hanninen, Kari Martti Ullakko (1996) Mechanical properties of austenitic high-nitrogen Cr–Ni and Cr–Mn steels at low temperatures. *ISIJ Inter.*, 36(7), 873–877. DOI: <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.36.873>
10. Grigoryan, V.A., Stomakhin, A.Ya., Utochkin, Yu.I. et al. (2007) *Physico-chemical calculations of electric steel-making process*: Coll. of Problems with Solutions. Moscow, MISiS [in Russian].
11. Chipman J., Corrigan, D.A. (1965) Prediction of the solubility of nitrogen in molting steel. *Transact. AIME*, 233(7), 1249–1252.
12. Panchenko, A.N., Suslo, N.V. (2015) To problem of improvement of operational properties of 30Kh14G8Yu2L steel. *Teoriya i Praktika Metallurgii*, 3(6), 13–15 [in Russian].
13. Pitka Jyrki, Holappa Lauri, Jokilaakso Ari (2024) Nitrogen control in production of N-alloyed stainless steels in AOD converter: Application of sieverts law. *Metall. Transact. B*, 55, 524–536. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-023-02974-3>
14. Kengo Kato, Hideki Ono (2023) Thermodynamic analysis on slag/metal reactions in steelmaking process using direct reduced iron and steel scraps. *ISIJINT*, 64(6), 398. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2023-398>
15. Kengo Kato, Hiroki Ito, Hideki Ono (2022) Interaction coefficients of Cu and Sn with Mn in molten iron at 1873 K. *ISIJ Inter.*, 62(12), 2599–2609. DOI: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-112>
16. Pitkala, J., Holappa, L., Jokilaakso, A. (2022) A study of the effect of alloying elements and temperature on nitrogen solubility in industrial stainless steelmaking. *Metallurgical and Materials Transact. B: Process Metallurgy and Materials Proc. Sci.*, 53(4), 2364–2376. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11663-022-02534-1>
17. GOST 12359–99 (ISO 4945–77): *Carbon, alloyed and high-alloyed steels. Methods for determination of nitrogen*. <https://dnaop.com/get/71394/>
18. http://www.splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=318
19. Zhouhua Jiang, Huabing Li, Zhaoping Chen et al. (2005) The nitrogen solubility in molten stainless steel. *Steel Research Inter.*, 76(10), 730–735. DOI: <http://doi.org/10.1002/srin.200506090>
20. Lakomsky, V.I., Lakomsky, V.V. (2012) *Nitrogen in liquid steels and slags*. Kyiv, Naukova Dumka [in Russian].
21. Shapovalov, V.O., Mogylatenko, V.G., Lyutyi, R.V., Kozin, R.V. (2023) Nitrogen absorption by 04Kh18N10 steel in plasma-arc melting under slag of CaO–Al₂O₃ system. *Suchasna Elektrometal.*, 3, 35–43. DOI: <https://doi.org/10.37434/sem2023.04.05>

NITROGEN DISSOLUTION IN AUSTENITIC STEEL 10Kh14AG15 AT LEVITATION MELTING

V.O. Shapovalov¹, V.G. Mogylatenko^{1,2}, R.V. Ljutyi², R.V. Kozin¹¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: shapovalov@paton.kiev.ua²National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute».37 Prospect Beresteiskiy, 03056, Kyiv, Ukraine. E-mail: vmogilatenko@gmail.com

The paper presents a comparison of different methods of calculation of nitrogen solubility in steel 10Kh14AG15. A comparison of Wagner, Chimpan, and Corrigan methods, calculations by V.I. Lakomsky with co-authors, analytical and experimental material of J. Pitkala with co-authors, etc, was made. Obtained calculation data of nitrogen solubility in steel 10Kh14AG15 in the temperature range of 1873...2300 K showed the smallest discrepancy between Chimpan and Corrigan and V.I. Lakomsky methods and the smallest discrepancy of experimentally determined nitrogen solubility in steel 10Kh14AG15 at 1923 K with the data derived by V.I. Lakomsky at PWI. At technological calculations for melting steel 10Kh14AG15 it is recommended to maintain the pressure of 0.3...0.7 atm in the system. 21 Ref., 5 Tabl., 3 Fig.

Keywords: nitrogen-containing steels, chromium-manganese steels, nitrogen, solubility calculation, nitrogen solubility

Отримано 22.03.2024

Отримано у переглянутому вигляді 17.07.2024

Прийнято 09.09.2024