



УДК 669.117.56

АЗОТИРОВАНИЕ МЕТАЛЛА ПРИ ЭШП ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

**В. В. Лакомский, Ю. М. Помарин,
А. Д. Рябцев, Г. М. Григоренко**

Рассмотрена возможность азотирования металла при электрошлаковом переплаве непосредственно из газовой фазы. Подтверждено высказанное ранее предположение о зависимости процесса азотирования от степени окисленности шлаковой и газовой фаз. Показано, что азотирование из газовой фазы возможно при раскислении шлака металлическим кальцием и алюминием.

Feasibility of metal nitriding in electroslag remelting directly from gas phase is considered. The earlier assumption about nitriding process dependence on degree of oxidizing of slag and gas phases is confirmed. It is shown that nitriding from gas phase is possible in slag deoxidizing by metal calcium and aluminium.

Ключевые слова: азот; газопроницаемость; электрошлаковый переплав; растворимость

Вследствие разработки большого количества азотсодержащих сталей возникла необходимость в создании технологий их получения как при первичном производстве металла, так и при вторичных переплавах. Эта проблема успешно решена путем использования плазменно-дугового переплава (ПДП), при котором азотирование металла происходит из газовой фазы благодаря непосредственному контакту металлического расплава с газом, ионизированным плазменным факелом [1, 2]. Но ПДП довольно дорогой способ переплава, пригодный не для всех марок сталей. Поэтому целесообразно применение более дешевого электрошлакового переплава (ЭШП).

По мнению многих исследователей, шлак является непроницаемым для азота. При наличии жидкого шлака, используемого в процессе ЭШП, невозможно легирование металла азотом непосредственно из газовой фазы. Поэтому легировать металл азотом следует путем введения в металлический расплав азотированных ферросплавов или нитридов легирующих элементов [3, 4]. Однако некоторые исследования свидетельствуют о возможности азотирования металла при ЭШП в зависимости от условий плавки [5].

Следовательно, для установления возможности азотирования металла, покрытого слоем жидкого шлака, непосредственно из газовой фазы необходи-

мо рассмотреть процесс плавки металла с определением условий передачи азота через шлак.

Транспорт азота через шлак называют газопроницаемостью, определяемой произведением предельной растворимости азота в шлаке C_N и коэффициента диффузии азота в шлаке D_N [6–8]:

$$I_N = C_N D_N.$$

Растворимость азота в шлаках все исследователи устанавливали при изучении двойной системы газ–шлак. Азотопроницаемость предполагает передачу азота газовой фазы через шлак металлу в тройной системе газ–шлак–металл. Изучение тройной системы свидетельствует о том, что транспортные свойства шлаков определяются термодинамическими условиями, созданными не только на границе раздела фаз газ–шлак, но и на границе шлак–металл [9–11]. Поэтому следует учитывать не столько растворимость азота в шлаке, сколько движущую силу всего процесса передачи азота от газа к металлу, заключающуюся в разности значений химического потенциала азота в различных областях системы газ–шлак–металл [12].

По-нашему мнению, проницаемость среды в малой степени связана с растворимостью какого-либо компонента в ней, поскольку растворимость — это свойство поглощать компонент в объеме фазы, а проницаемость — перемещать компонент от одной границы раздела фаз к другой.



Массовая доля азота и кислорода в металле Х6ВФ после ЭШП, %			
Вид шлака	Место вырезки проб	[N]	[O]
АНФ-1П с 7% Са	Низ:		
	край	0,032; 0,032	0,058; 0,062
	центр	0,033; 0,035	0,056; 0,066
	Середина:		
	край	0,033; 0,032	0,049; 0,068
	центр	0,032; 0,033	0,091; 0,063
АНФ-1П с 7% Al	Верх:		
	край	0,033; 0,033	0,109; 0,161
	центр	0,033; 0,034	0,072; 0,076
	Низ:		
	край	0,017; 0,019	0,058; 0,066
	центр	0,016	0,079; 0,064
АНФ-6	Середина:		
	край	0,028; 0,028	0,053; 0,058
	центр	0,031	0,063; 0,077
	Верх:		
	край	0,024; 0,03	0,099; 0,061
	центр	0,028; 0,031	0,061; 0,110
АНФ-6	Низ:		
	край	0,018; 0,018	0,064; 0,070
	центр	0,018; 0,018	0,068; 0,070
	Середина:		
	край	0,021; 0,021	0,093; 0,095
	центр	0,020; 0,021	0,070; 0,079
АНФ-6	Верх:		
	край	0,019; 0,02	0,087; 0,100
	центр	0,020; 0,021	0,070; 0,073

С целью подтверждения теоретических предположений других авторов нами проведены сравнительные эксперименты (две серии плавок в азотной атмосфере в печи сопротивления с использованием графитовых тиглей). В первой серии плавляли шлак, а во второй — металл под слоем шлака. Использовали фторидно-оксидные шлаки ЭШП и (для сравнения) оксидные смеси из чистых компонентов. Количество азота в шлаке и металле определяли методом Кьельдаля. Установлено, что содержание азота в шлаке больше в случае взаимодействия азота газовой фазы со шлаком без участия металла, чем азота со шлаком в присутствии металла. Так, например, при контактировании газовой фазы со шлаком без металла растворимость азота в шлаке CaO–Al₂O₃–15 % TiO₂ составляет 0,13 %, во флюсе АН-295 (16 % CaF₂–51 % Al₂O₃–31 % CaO) 0,119 %, а с металлом соответственно 0,026 и 0,052 %. Содержание азота в металле 0,035 % (шлак CaO–Al₂O₃–15 % TiO₂) и 0,026 % (шлак АН-295) при этом ниже равновесного (0,17 %), рассчитанного для условий взаимодействия жидкого металла в азотом.

По всей видимости, для выяснения причин такого поведения азота в тройной системе газ–шлак–металл следует определить, в каком виде (атом, ион или соединение) перемещается компонент. Для этого необходимо на основе литературных данных

представить себе механизм транспорта азота через шлаковый расплав, предварительно рассмотрев строение последнего.

Шлаки являются растворами ионов [13] со свободными электронами в них [12]. Конструктивно шлаковый расплав представляет собой набор плотно упакованных сфер, состоящих из одиночных или комплексных ионов [14, 15], среди которых в соответствии с «дырочной» моделью жидкости Я. И. Френкеля имеются полости («дырки») [16]. В них (в зависимости от размера) может размещаться растворимый в шлаке одиночный или комплексный ион. Количество «дырок» определяет значение таких структурно-чувствительных свойств шлаковых расплавов, как плотность и поверхностное натяжение.

Растворимость азота в шлаках подчиняется закону Сиверта и, согласно теории строения шлаков как сред с коллективизированными электронами, зависит от степени окисленности шлака и газовой фазы над шлаковым расплавом [11, 12]:

$$\lg(N) = kP_{N_2}^{1/2}P_{O_2}^{-3/4}.$$

Этим объясняется хорошая растворимость азота в шлаках, выплавленных в графитовых тиглях.

Растворенный в шлаке азот может переходить к границе раздела шлак–металл и затем растворяться в металлическом расплаве либо оставаться в шлаке, не переходя в другую фазу. Условием перехода азота из шлака в металл будет разность его химического потенциала в этих расплавах. Путем создания необходимых термодинамических условий в контактируемых фазах можно регулировать перемещение азота в тройной системе газ–шлак–металл [17]. Причем эти условия обеспечиваются раскислением шлака и металла сильными раскислителями, как зафиксировано в процессе наших плавок в графитовых тиглях.

Но углерод не всегда можно использовать в качестве раскислителя, поскольку не во всех металлах желательна его присутствие. Кроме углерода, активными раскислителями являются кальций и алюминий, применение которых при ЭШП позволяет не только раскислять металл, но и способствовать активному удалению других вредных примесей (серы, фосфора и т. д.). Металлический кальций, в отличие от алюминия, уже опробован при ЭШП для активизации азотирования металла [18, 19]. Поэтому нами решено использовать в качестве добавок во фторидный шлак при ЭШП металлические кальций и алюминий для сравнения их действия на тройную систему газ–шлак–металл.

Электрошлаковый переплав на твердом старте осуществляли в камерной печи, созданной на основе установки А-550, в азоте под давлением 1,5·10⁴ Па. Переплаву подвергали сталь Х6ВФ. В качестве шлаков использовали флюс АНФ-1П с добавками 7 % металлических кальция или алюминия, а также стандартный флюс АНФ-6 (70 % CaF₂–30 % Al₂O₃).



Последний использовали для получения контрольного сравнительного слитка. Флюс АНФ-1П (практически чистый фторид кальция) выбран из-за непроницаемости фторидов для азота. Из полученных слитков вырезали пробы для определения содержания азота и кислорода на приборах фирмы «Лесо». Исходное количество газов в металле электрода составляло $[N]_{исх} = 0,02 \%$ и $[O]_{исх} = 0,09 \%$.

Равновесное содержание азота в стали Х6ВФ, рассчитанное из условия непосредственного контакта жидкого металла с газовой атмосферой и параметров наших плавов ($T = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 1,5 \cdot 10^4 \text{ Па}$), составляет $[N]_p = 0,109 \%$.

Результаты проведенных исследований (таблица) свидетельствуют о том, что при ЭШП под флюсом АНФ-6 без добавок активных металлов не происходит поглощения металлом азота газовой фазы и не изменяется концентрация кислорода. Присадки кальция и алюминия в шлак АНФ-1 (практически чистый фторид кальция) приводят к раскислению металла и, как следствие, к его азотированию.

Как видно из таблицы, кальций оказывает наиболее сильное воздействие, по сравнению с алюминием, на процессы удаления кислорода и азотирования металла из газовой фазы. Связано это, по-видимому, с высокой упругостью пара у кальция, который раскисляет не только шлак и металл, а и газовую фазу. Алюминий же раскисляет только расплавы шлака и металла.

Таким образом, азотировать металл в процессе ЭШП можно при достижении определенных условий.

1. *Лакомский В. И.* Плазменно-дуговой переплав. — Киев: Техника, 1974. — 336 с.
2. *Григоренко Г. М., Погарин Ю. М.* Водород и азот в металлах при плазменной плавке. — Киев: Наук. думка, 1989. — 200 с.
3. *Исследование* возможностей улучшения высокопрочной строительной стали марки 16Г2АФ // Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. Я. Саенко и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1975. — Вып. 1. — С. 34–40.
4. *Stein G., Menzel I., Dorr H.* Industrial manufacture of massively nitrogen-alloyed steels // Steel Research. — 1987. — № 1. — P. 32–38.
5. *Процессы азотирования при дуговом шлаковом переплаве* // Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, Г. М. Григоренко и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1991. — № 3. — С. 14–16.
6. *Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н.* Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1986. — 463 с.
7. *Камышов В. М., Есин О. А., Чучмарев С. К.* Азотопроницаемость жидких шлаков // Изв. вузов. Черн. металлург. — 1965. — № 2. — С. 57–61.
8. *Новохатский И. А.* Газы в окисных расплавах. — М.: Металлургия, 1975. — 216 с.
9. *Пономаренко А. Г., Козлов Ю. Е.* О некоторых особенностях переноса в оксидных фазах // Изв. вузов. Черн. металлург. — 1975. — № 5. — С. 20–25.
10. *Пономаренко А. Г., Каршин В. П., Морозов А. Н.* Стехиометрическая разупорядоченность и свойства жидких шлаков, образованных прочными окислами // Физико-химические основы производства стали. — М.: Наука, 1968. — С. 71–76.
11. *Влияние окислительного потенциала на растворимость азота в шлаковых расплавах* // Ю. И. Уточкин, А. В. Павлов, Т. Фройде, В. Г. Гугля // Изв. вузов. Черн. металлург. — 1993. — № 3. — С. 10–15.
12. *Григорян В. А., Беляничков Л. Н., Стомахин А. Я.* Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1986. — 256 с.
13. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. — М.: Металлургия, 1966. — Ч. 11. — 703 с.
14. *Жмюидин Г. И., Чаттерджи А. К.* Шлаки для рафинирования металла. Динамика свойств системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$. — М.: Металлургия, 1986. — 296 с.
15. *Сокольский В. Э., Казимиров В. П., Кузьменко В. Г.* Модель структуры оксидно-фторидных расплавов на основе плотной упаковки атомов кислорода // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2000. — № 4. — С. 63–73.
16. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. — Л.: Наука, 1975. — 592 с.
17. *Снижение содержания азота при выплавке стали в сверхмощной ДСП* // Е. Л. Корзун, А. Г. Пономаренко, А. В. Гальченко и др. // Электрометаллургия. — 2001. — № 11. — С. 3–8.
18. *Производство аустенитной нержавеющей стали высокой чистоты методом ЭШП с использованием флюса Ca-CaF_2* // Н. Токумицу, И. Накамура, К. Каджиока, Н. Ишикава // Электрошлаковый переплав. — Киев: Наук. думка, 1983. — Вып. 6. — С. 233–245.
19. *О возможности транспорта азота через фторидные шлаки с металлическим кальцием при ЭШП* // Г. М. Григоренко, В. В. Лакомский В. В., А. Д. Рябцев // Современ. электрометаллургия. — 2003. — № 4. — С. 12–14.

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

Донецк. гос. техн. ун-т

Поступила 14.07.2006