

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(Национальный исследовательский университет)
Политехнический институт
Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент

_____ Шахин Е.А.
_____ 2018 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

_____ Г.Г. Михайлов
_____ 2018 г.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ
АЗОТА В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Fe-Mn-Si-C-Ni

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–22.04.02.2018.175. ПЗ ВКР

Руководитель работы,
доцент, к.т.н.

_____ В.Н. Власов,
_____ 2018 г.

Автор работы
студент группы П – 243

_____ А.С. Прохорова,
_____ 2018 г.

Нормоконтролер, доцент, к.т.н.

_____ В.Н. Власов,
_____ 2018 г.

АННОТАЦИЯ

Прохорова А.С. Термодинамическое моделирование растворимости азота в расплавах системы Fe-Mn-Si-C-Ni. – Челябинск: ЮУрГУ, МиМТ; 2018, 57 с. 17 ил., 4 табл., библиогр. список – 57 наим.

В работе сформирован массив экспериментальных данных, характеризующих растворимость азота в металлических расплавах системы Fe-Mn-Si-C-Ni в широком диапазоне концентрации компонентов и температур. На основе обобщенной термодинамической модели металлического расплава и сформированного массива экспериментальных данных получена модель растворимости азота в расплавах исследуемых систем. Проанализировано влияние различных компонентов расплава на растворимость азота в различных расплавах. Результаты работы могут быть полезны для специалистов в области черной металлургии.

Цель работы – получить обобщенную термодинамическую модель металлического расплава различного состава, находящихся в равновесии с азотсодержащей газовой фазой. Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

- собрана и проанализирована информация о растворимости азота в расплавах системы Fe-Mn-Si-C-Ni;
- проведено моделирование собранных экспериментальных данных с целью создания термодинамической модели растворимости азота в этих расплавах;
- оценили адекватность модели;
- определили влияние легирующих элементов на растворимость азота в сплавах на основе Ni, Cr, Mn, Fe;

- оценили влияние состава сложных расплавов на растворимость в них азота.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	9
1 АЗОТ КАК ЛЕГИРУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ	11
1.1 Классификация сталей легированных азотом	12
1.2 Влияние легирующих элементов на растворимость азота	15
1.3 Влияния азота на свойства стали	20
1.4 Метод и оборудование для исследования растворимости газов	22
1.5 Основные источники поступления азота в металлические расплавы в процессе производства	24
1.6 Растворимость азота в металлах и сплавах	25
1.6.1 Растворимость азота в чистых металлах	25
1.6.2 Растворимость азота в бинарных расплавах	28
1.7 Растворимость азота в железных расплавах	32
1.8 Методы определения растворимости азота в металлических расплавах	34
1.9 Расчет растворимости азота в многокомпонентных сплавах	35
ВЫВОДЫ ПО ОБЗОРУ	38
2 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ	39
2.1 Термодинамическое моделирование растворимости азота в расплавах системы Fe-Mn-Si-C-Ni	39
2.2 Определение параметров модели для бинарных систем	40
2.2.1 Оценка работоспособности (адекватности) термодинамической модели	45
2.3 Применение полученной модели для определения влияния состава металлического расплава и его температуры на растворимость азота	50
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	54
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	55

ВВЕДЕНИЕ

Система Fe-Mn-Si-C-Ni составляет основу большой группы нержавеющих и жаропрочных сталей и сплавов. Практический и научный интерес к термодинамике растворения азота в расплавах этой системы весьма существенен. Он обусловлен несколькими причинами: 1) сильным воздействием азота на служебные характеристики сплавов и их стабильность, 2) легирующей способностью азота, позволяющей снижать при производстве сплавов расход таких дорогостоящих компонентов как хром и марганец, 3) недостаточной изученностью поведения азота в процессах азотирования и деазотирования металлических расплавов. Экспериментальные данные о растворимости азота в расплавах указанной системы и ее подсистемах относительно немногочисленны, разрознены, что требует проведения их анализа и обобщения.

В связи с необходимостью производства сплавов со строго регламентированным содержанием азота, в последнее десятилетие существенно возрос интерес к методам количественного описания растворимости азота в расплавах различного состава, находящихся в различных условиях. Относительно удачное практическое применение этого метода для описания особенностей растворимости азота было реализовано лишь для расплавов на основе железа [1]. Впоследствии различными авторами предпринимались попытки распространить область практического применения этого метода на концентрированные растворы. Проводилось это за счет введения в уравнения поправочных слагаемых, содержащих дополнительные параметры взаимодействия (второго, третьего порядка), придания этим параметрам температурной зависимости. Подобные поправки приводили к существенному усложнению моделей и снижению их предсказательных возможностей.

Данная работа является продолжением ранее начатого исследования [1, 33] по обобщению и моделированию экспериментальных данных о

растворимости азота в металлических расплавах различного состава, находящихся в равновесии с азотсодержащей газовой фазой.

Для выполнения цели необходимо решить следующие задачи:

- сбор и анализ информации о растворимости азота в расплавах системы Fe-Mn-Si-C-Ni;
- проведение моделирование собранных экспериментальных данных с целью создания термодинамической модели растворимости азота в этих расплавах;
- оценка адекватности модели;
- определение влияния легирующих элементов на растворимость азота в сплавах на основе Ni, Cr, Mn, Fe;
- оценка влияния состава сложных расплавов на растворимость в них азота.

1 АЗОТ КАК ЛЕГИРУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ В СТАЛЯХ И СПЛАВАХ

В настоящее время металлурги уделяют особое внимание азоту, как перспективному легирующему элементу, для производства как коррозионностойких высокохромистых сталей, так и низколегированных сталей с карбонитридным упрочнением. При этом в первом случае азот вводят в качестве аустенитообразующего элемента, что позволяет экономить часть дорогостоящего никеля и заменить его на более доступный марганец [2, 3].

Для легирования аустенитной хромомарганцевой и хромоникельмарганцевой стали с низким содержанием никеля, как и традиционной хромоникелевой и хромоникельмолибденовой стали с аустенитной или феррито-аустенитной структурой применяют азот, при этом он выполняет функции добавки, упрочняющей и стабилизирующей аустенит, также увеличивающий общую коррозионную стойкость. Продуктивно воздействие азота на стойкость против локальных видов коррозии. Коррозионно-стойкая сталь, легированная азотом, заметно превосходит по прочности и вязкости традиционную коррозионно-стойкую сталь [4].

Применение азота в коррозионно-стойкой стали предоставляет возможность:

- снизить содержание никеля и остальных аустенитообразующих элементов при сохранении заданной структуры;
- повысить содержание элементов – ферритообразователей (Mo, V, W и др.) без изменения фазового состава, положительно воздействующих на механические и коррозионные характеристики;
- упрочнить γ - и α -твердые растворы при практической не изменчивости уровня пластической вязкости, увеличить прочность в результате деформационного упрочнения при наклепе;

- повысить коррозионную стойкость (сопротивление питтинговой и
ножевой коррозии, коррозионному растрескиванию под напряжением,
уменьшить интеркристаллитную коррозию);
- усовершенствовать характеристики технологической
пластичности вследствие увеличения интервала существования аустенита в
высокотемпературной области [5-7].

1.1 Классификация сталей легированных азотом

При каждом методе введения азота в сталь содержание его в металле будет измеряться давлением газовой фазы. Вследствие чего давление азота вероятно положено в основу преимущественно общей классификации сталей с азотом. Легированные азотом стали можно разбить на три группы в зависимости от давления азота при их выплавке (рис. 1.1): микролегированные азотом стали (область 1), азотистые стали (область 2), высокоазотистые стали (область 3). Эта классификация предоставляет информацию и об уровне содержания азота в сталях (таким образом, о степени его воздействия на свойства стали), и о технологиях их производства.

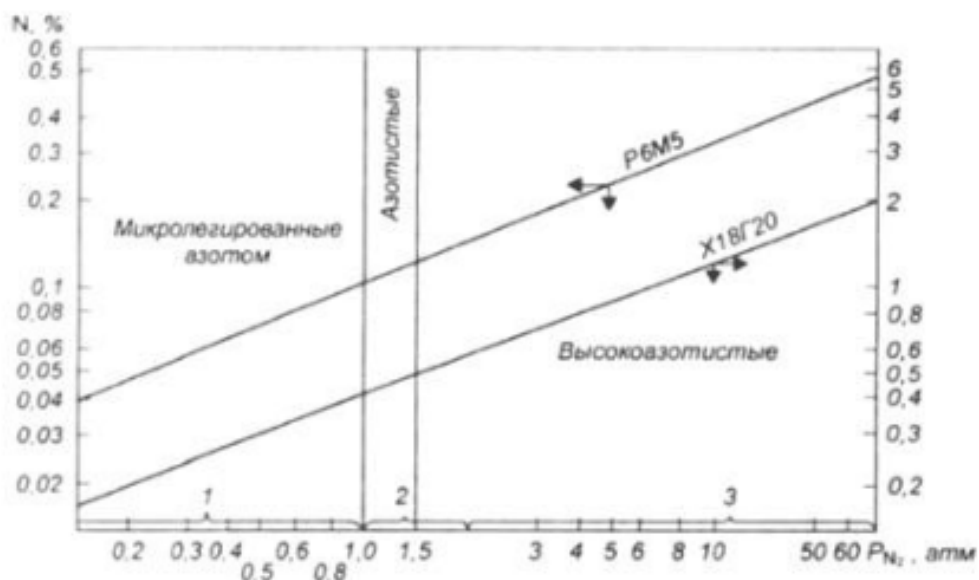


Рисунок 1.1– Равновесное содержание азота в быстрорежущей и хромоникелевой сталях при 1600 °С, области составов стали:

1 – микролегированные азотом,

2 – азотистые, 3 - высокоазотистые стали [8]

При нормальном давлении могут выплавляться азотистые и микролегированные азотом стали. Отличие между ними определяется химическим составом стали. Микролегированные стали обладают ферритной матрицей. Растворимость азота в феррите гораздо меньше, чем в жидком металле (рис. 1.2). Если при кристаллизации стали образуется феррит, то часть растворенного в металле азота выделяется в газовую фазу, при этом образуются пузыри в слитке. Возникновение пузырей увеличивается благодаря положительной ликвации азота в таких сталях. Центральная часть слитка кристаллизуется при заметно большем содержании азота, нежели исходный металл. Азотные пузыри не завариваются при горячей деформации и формируют внутренние дефекты в готовом металле. Вследствие чего, чтобы избежать возникновения пузырей, в микролегированных азотом сталях содержание азота перед разливкой (см.рис. 1.2) должно быть меньше, чем равновесное с $P_{N_2} = 0,1 \text{ МПа}$. Например, в микролегированных сталях содержится как правило не более 0,02–0,03 % азота [8]. Влияние азота на свойства этих сталей производится через нитридную фазу.

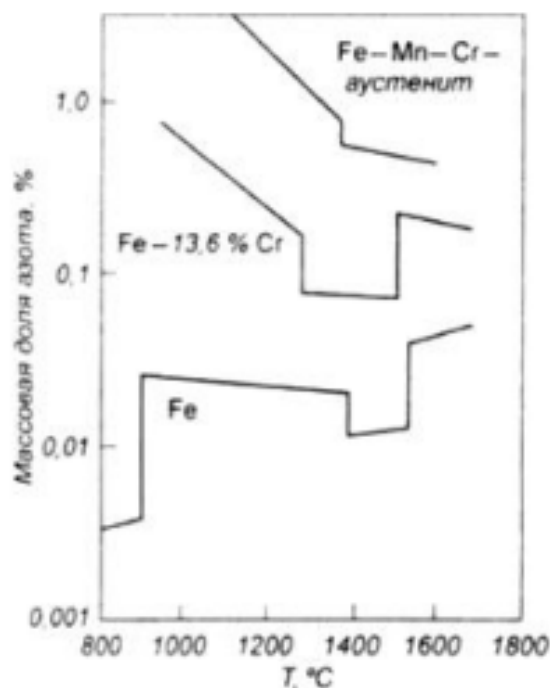


Рисунок 1.2– Растворимость азота в железе и сталях при $P_{N_2} = 0,1 \text{ МПа}$ [8]

Азотистые стали содержат Cr, Ni, Mn и кристаллизуются по аустенитному механизму. В легированном аустените растворимость азота намного выше, чем в жидком металле (рис. 1.2). Тогда в слитке сохраняется весь растворенный при температуре выплавки азот без возникновения пузырей. Возникший при кристаллизации аустенит обогащен азотом, порции металла, кристаллизующиеся последними, заключают в себе азота поменьше, чем исходный металл. Следовательно, для аустенитных сталей, выплавляемых при нормальном давлении, вероятно получение в слитке содержания азота, слегка превышающего равновесное с $P_{N_2} = 0,1 \text{ МПа}$. Содержание азота в азотистых сталях может быть 0,4–0,5 % (рис. 1.1). При таком содержании азот уже существенно меняет свойства стали.

Высокоазотистые стали (ВАС), имеют содержание азота выше равновесного с $P_{N_2} = 0,1 \text{ МПа}$, (рис. 1.1); для разработки таких сталей необходимы специальные гипербарические реакторы, разработку ВАС вероятно также выполнить процессом плазменно-дугового переплава при

атмосферном давлении. Содержание азота в высокоазотистых аустенитных сталях может быть более 1 %.

1.2 Влияние легирующих элементов на растворимость азота

Основные легирующие элементы для коррозионностойких сталей это Cr, Ni и Mn. Их растворимость в твердых растворах на основе железа составляет десятки процентов. Следовательно, влияние этих элементов на растворимость азота является особенно значительным. У сплавов Fe-Cr-N в изученном интервале концентраций хрома (12-60%) растворимость азота как в расплаве, так и в твердой фазе значительно выше, чем у сплава Fe-N. В чистом жидком железе при 1600°C и давлении 1 атм. растворимость азота составляет лишь $0,0438 \pm 0,0007$ мас.%. В этом случае с увеличением температуры расплава она повышается, тогда в жидких сплавах железа с нитридообразующими элементами (Mn, Cr, V, Nb и др.) рост температуры вызывает уменьшение растворимости азота. Данные о влиянии хрома, никеля, марганца и других легирующих элементов, в т.ч. – нитридообразующих, на содержание азота в расплавах на основе железа при 1600°C и давлении 1 атм., изображены на рис. 1.3. Нитридообразующие металлы - V и Nb - оказывают наиболее значительное влияние на повышение растворимости азота в расплавах на основе железа. Из основных элементов, применяемых для коррозионностойких сталей - Cr, Mn, Ni - два элемента (хром и марганец) также увеличивают растворимость азота. Никель - не нитридообразующий элемент – уменьшает растворимость азота в стали.

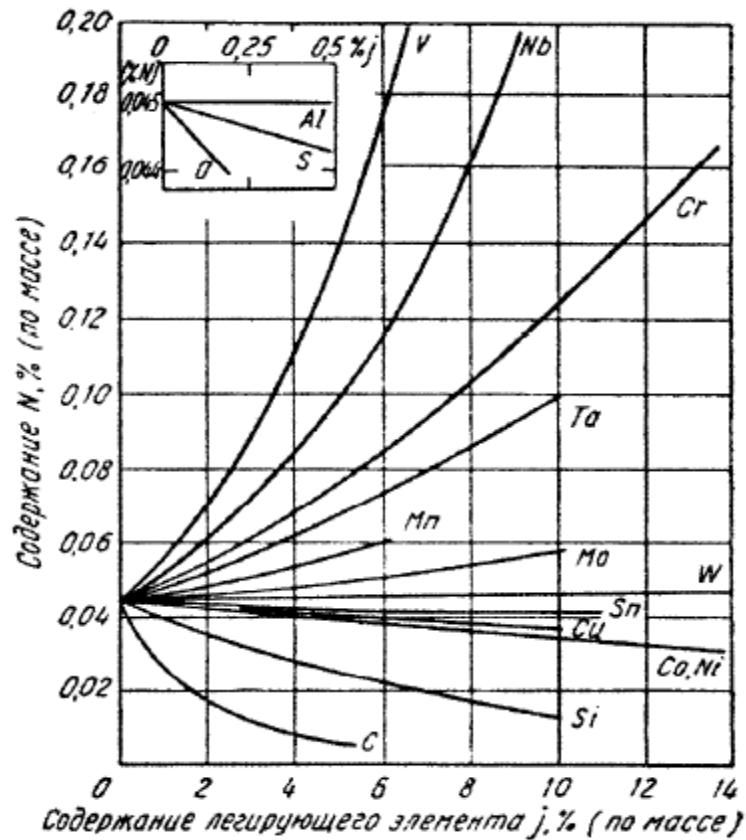


Рисунок 1.3 – Влияние концентрации легирующих элементов на равновесную растворимость азота в жидком железе [9]

Растворение азота в стали любого химического состава через газовую фазу описывается реакцией:



Константа равновесия которой имеет вид:

$$K_1 = \frac{a_N}{P_{N_2}^{\frac{1}{2}}} = \frac{[N] \cdot f_N}{P_{N_2}^{\frac{1}{2}}}, \quad (2)$$

где a_N – активность азота в стали;

P_{N_2} – парциальное давление азота;

$[N]$ – равновесное содержание азота в стали;

f_N – коэффициент активности азота в стали.

Хром в количестве 20% увеличивает растворимость азота почти в 10 раз по сравнению с чистым железом, и имеет отличие меньшей склонности к образованию нитридов в твердом состоянии по сравнению с титаном, цирконием, ванадием, ниобием. Нитриды хрома меньшей меретермодинамически стабильны, чем нитриды и могут растворяться и выделяться в процессе термической обработки. Отрицательное воздействие никеля, важнейшего легирующего элемента нержавеющей сталей, на растворимость азота, а также его высокая стоимость и дефицитность привели к тенденции снижения его уровня в большинстве промышленных высокоазотистых сплавов.

При P_N свыше 0,5 МПа имеют место отклонения от закона Сивертса, огромное значение имеют результаты прямых экспериментов, которые стали допустимы вследствие развития технологий выплавки под давлением азота. Из рис. 1.4 наблюдается, что хром более эффективно увеличивает растворимость азота, чем марганец, при обоих давлениях азота. Из этого следует также отметить, что увеличение давления азота вдвое вызывает повышение растворимости азота при 1800°C в расплавах, легированных хромом, чем в расплавах, легированных марганцем.

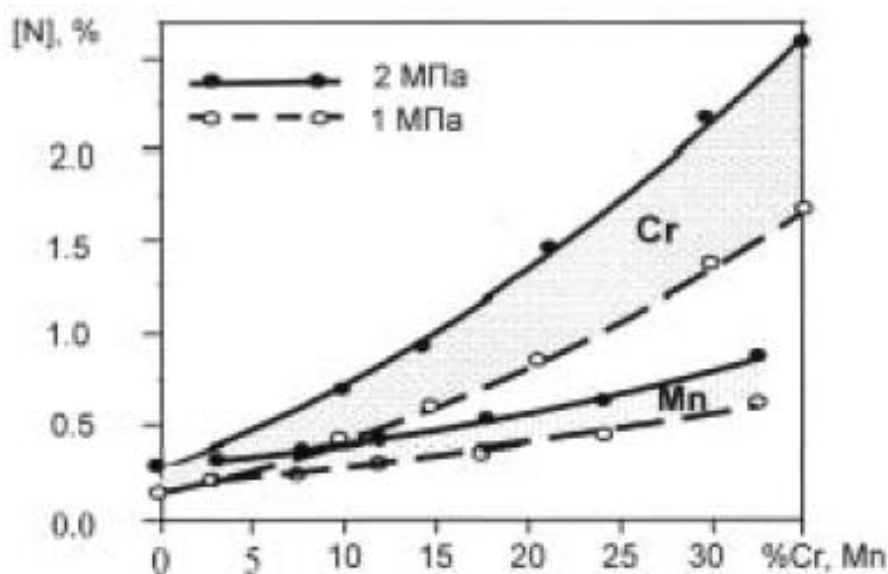
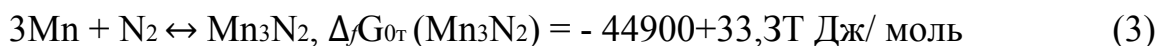


Рисунок 1.4– Зависимость растворимости азота в расплавах Fe-Cr и Fe-Mn при 1800°С от концентрации хрома и марганца, и величины давления азота в газовой фазе над расплавом (1 и 2 атм.) [10]

Сродство марганца к азоту значительно выше, чем железа в сочетании с отсутствием химического взаимодействия между марганцем и железом, образующих идеальные растворы [12], приводит к существенному влиянию марганца на активность растворенного азота. В жидком железе при $P_{N_2} = 0,1$ атм. и концентрациях, встречающихся в стали, марганец нитридов не образует [11]. Марганец имеет наполовину заполненную 3d-оболочку. Это приводит к понижению прочности металлической решетки, снижению температуры плавления, кипения и к увеличению упругости пара, по сравнению с другими металлами.

При взаимодействии жидкого марганца с азотом соблюдается закон квадратного корня в широком интервале давлений азота до 6 атм. При 1800°С. Марганец с азотом может образовывать нитриды: Mn_7N_2 , Mn_3N_2 , Mn_5N_2 , Mn_8N_2 , Mn_4N . И.И.Жуковым [13] было показано, что фактически марганец с азотом образует фазу переменного состава, а не определенное соединение, поэтому тяжело охарактеризовать тепловой эффект образования одного моля соединения. В работе [11] приводятся данные изменения свободной энергии $\Delta_f G^0_T$ при образовании Mn_3N_2 в интервале температур 298-800°К.



Экспериментальные данные, полученные Г. Фукке и М. Мерле [14] показывают, что нитриды марганца обладают более высокой термической и химической устойчивостью, чем нитриды железа. Разложение нитридов

марганца в вакууме происходит при нагреве в интервале температур от 500 до 1000°C с пиком разложения при 700°C.

Для растворов азота в марганце закон Сиверта соблюдается в интервале давлений до 6 атм., при более высоких давлениях отмечали отрицательное отклонение от этого закона Сиверта.

Растворимость азота в никеле подчиняется закону Сиверта. Влияние температуры и давления на растворимость азота в никеле изображены на рис. 1.5.

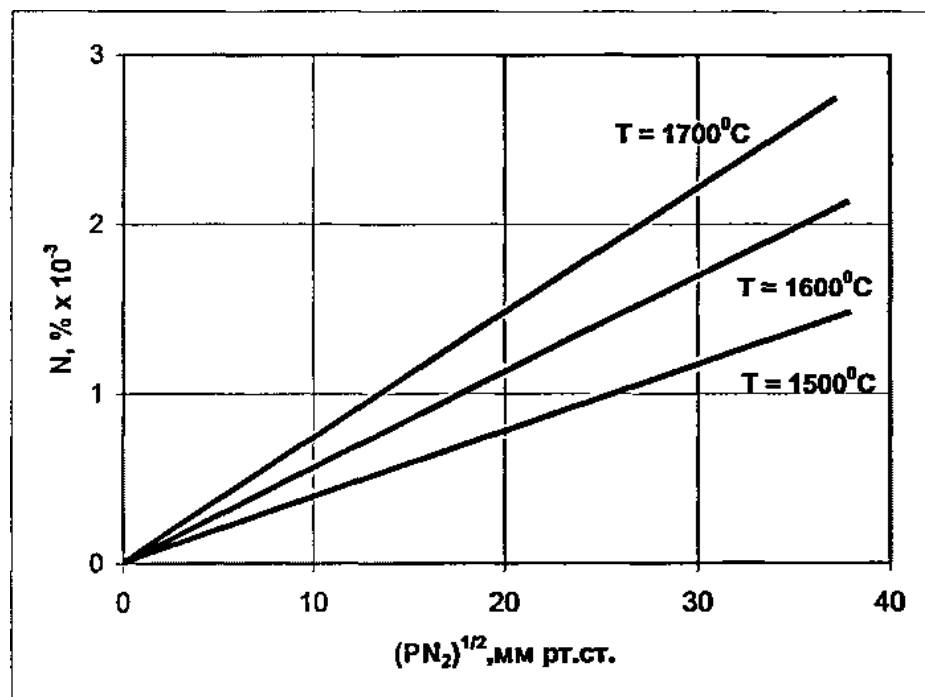


Рисунок 1.5 – Растворимость азота в жидком никеле в зависимости от температуры и давления

Температурная зависимость растворимости азота в никеле характеризуется уравнениями:

$$\frac{1}{2} N_2 = [N]_{Ni} \sqrt{G^0} = 69000 = 18,62T,$$

$$\lg[N] = (-3610/T) - 0,973 + 0,5 \lg P_{N_2}. \quad (4)$$

Отсюда следует, что при давлении $P_{N_2} = 1$ атм. и температуре 1873К растворимость азота в никеле 0,0015 % [15]. Большая часть теплоты растворения азота в никеле говорит о более ярко выраженной температурной зависимости и о том, что растворение азота в никеле намного затруднено, чем в железе. Влияние легирующих элементов на растворимость азота в никеле больше, чем в железе, т.к. химическое сродство азота к никелю меньше, чем к железу [16]. В сплавах железа никель уменьшает растворимость азота. По данным одних исследователей параметр взаимодействия никеля по азоту 0,011 [14, 17], а по данным других [18, 19] - 0,010.

Примеси углерода и фосфора сильно уменьшают растворимость азота. Вопрос о влиянии этих элементов был исследован Колодцем, а позднее Пелке и Элиотом [12]. При 100% содержания в растворе карбида (6,69% C) или фосфида (15,6% P) кривая растворимости азота доходит до нуля. Параметры взаимодействия для углерода $eN^C = 0,118$ [17], а для фосфора – $eN^P = 0,0432$ при температуре 1873К [13].

Растворимость азота в твердом и жидком железе при небольших концентрациях кремния немного изменяется [12], параметр взаимодействия, по данным работы [17], $eN^{Si} = 0,048$.

1.3 Влияния азота на свойства стали

Воздействие азота на свойства сталей обусловлено зависимостью от концентрации азота в стали, формы присутствия, состава стали и других факторов.

Отрицательное влияние азота, связано с тем, что его содержание в металле больше растворимости в твердом металле. Это формирует условие для выделения азота из твердого раствора. Уменьшается пластичность и

прочность стали за счет выпадения азота из такого пересыщенного раствора [20].

Наряду с естественным процессом старения охрупчивающей сталь, известен технологический процесс старения стали [21] который связан с выделением из раствора благоприятных дисперсных фаз.

Азот в присутствие легирующих элементов образует нитриды, так как азот имеет большее сродство, чем железо. К таким элементам, особенно часто, имеет отношение титан, который является важным легирующим элементом в коррозионноустойчивых сталях. При температурах вблизи кристаллизации и при реально встречающихся концентрациях в некоторых сталях возникают нитриды титана или фазы на его основе [22]. Причиной ряда дефектов является образование в такой стали грубых нитридов. Значительный брак по заворотам корок и рванинам характерен для плавок с относительно высоким содержанием титана.

С другой стороны, азот порой является полезным легирующим элементом. С помощью азота есть вероятность получить сталь со свойствами, которую невозможно получить с другими легирующими элементами. В зависимости от потребности, легированием азота можно увеличивать те или иные функциональные свойства.

Известно, что азот, как и углерод расширяет γ -область диаграммы Fe – C и стабилизирует аустенит. К тому же может быть обеспечено упрочнение металла за счет образования растворов внедрения, а также за счет выделения нитридных и карбонитридных фаз, затрудняющих движение дислокаций [23]. Иногда при введении азота может уменьшиться прочность металла, это обусловлено тем, что вследствие стабилизации аустенита в стали уменьшается содержание α -фазы с более высокой прочностью, чем аустенит.

Емельяновым В.С. была проведена работа по изучению влияния азота на свойства аустенитной хромоникелевой стали типа 18-8 [24]. В этой работе было обнаружено, что добавка 0,2% азота повышает предел текучести и

предел прочности и уменьшает ударную вязкость этой стали. Так же были проведены более детальные исследования в этом направлении, в которых было отмечено, что азот является сильным аустенитообразующим элементом и может частично заместить никель. При этом при сохранении аустенитной структуры повышаются прочностные свойства стали. Есть работы, в которых выявлено, что в зависимости от содержания хрома 0,15% N могут заместить от 2 до 4% Ni, а 0,25% N могут заменить от 2,5 до 6% Ni.

При легировании жидкой стали азотом возникают такие проблемы как выделение азота в газовую фазу при затвердевании расплава, образование азотных пузырей и пористости в слитке. Для того чтобы получить необходимую структуру и свойства без указанных дефектов необходимо выбирать рациональные режимы.

Твердофазное азотирование — известный метод обработки металла, который применяется в промышленно – развитых странах постоянно распространяется. Для того чтобы повысить твердость изделий из стали и сплавов применяют процессы объемного азотирования. В результате этого процесса повышаются прочность, твердость, износостойкость, сопротивление усталости, коррозионная стойкость сталей и сплавов. Но сведений об успешном применении в промышленности процессов объемного твердофазного азотирования аустенитных сталей неизвестны [24].

1.4 Метод и оборудование для исследования растворимости газов

В 1960 г. В. Лакомским разработан метод изучения растворимости газов в жидких металлах с помощью плавки металла во взвешенном состоянии [41]. Метод плавки металла во взвешенном состоянии обладает следующими преимуществами: расплав не взаимодействует с материалом тигля; вероятно изучение растворимости газов в жидких металлах при температуре, когда упругость пара газов в жидких металлах интенсивно

перемешивается, поэтому градиент температуры по сечению капли незначительный; практически мгновенная кристаллизация жидкого металла, а также доступность всей поверхности расплава для газа, в следствие чего обеспечивается самое высокое отношение площади поверхности жидкого металла к его объему.

На рис. 1.6 приведена схема установки для исследований растворимости газов в жидких металлах во взвешенном состоянии. Камера выполнена из кварцевой трубки диаметром 18 мм. В ней создается направленный ламинарный поток газа, полностью исключая разбавление газовых смесей испаряющимися компонентами сплавов и, как следствие, ошибки в определении парциального давления исследуемого газа у поверхности раздела газ - металл. Система газоснабжения включает блоки очистки, сушки и дозирования газовых смесей. Установка имеет систему регулирования и регистрации температуры металла [28].

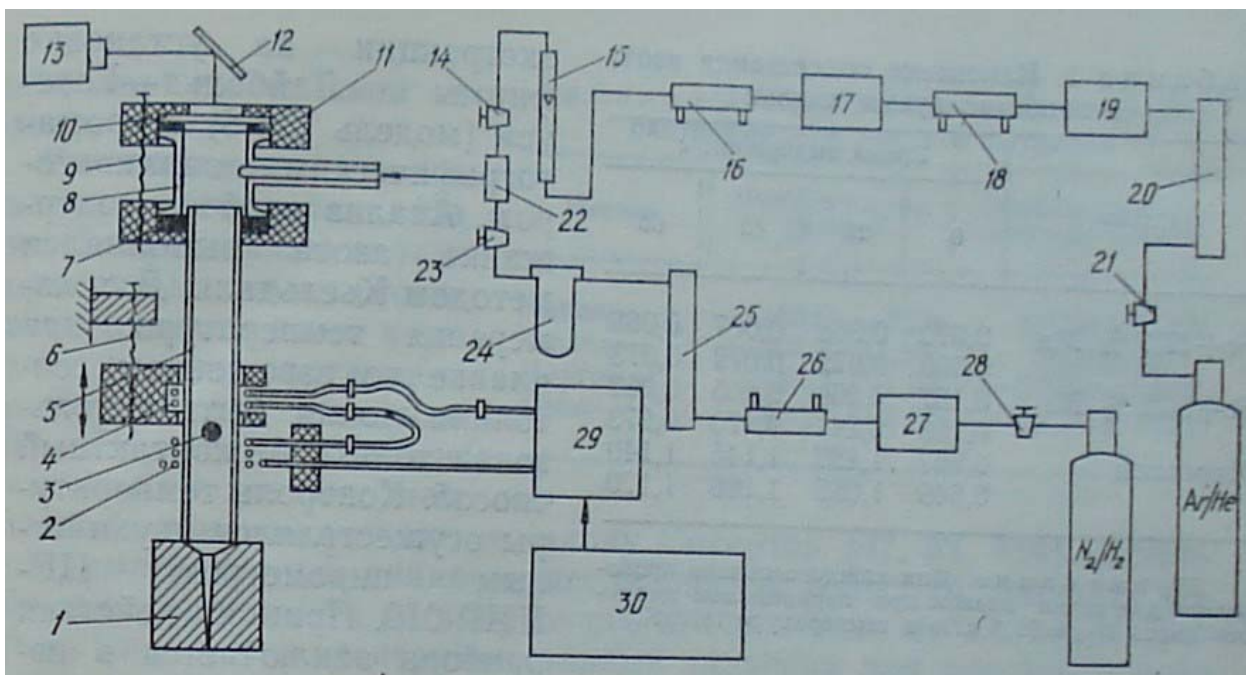


Рисунок 1.6 – Схема экспериментальной установки для исследования взаимодействия газов с металлами:

1 – изложница; 2 – основные витки индуктора; 3 – образец; 4 – обратные, подвижные витки индуктора; 5 – кварцевая трубка; 6 – привод перемещения

обратных витков индуктора; 7, 11 – уплотнения; 8 – штуцер; 9 – винт-стяжка; 10 – оптическое стекло; 12 – зеркало; 13 – автоматический пирометр ЦЕПИР-010; 14, 21, 23, 28 – краны; 15 – ротаметр; 16, 18, 26 – холодильники; 17 – печь с магниевой стружкой ($T = 450^{\circ}\text{C}$); 19 – печь с титановой губкой ($T = 700^{\circ}\text{C}$); 20, 25 – осушители (P_2O_5); 22 – смеситель газов; 24 – реометр дибutilфтолатовый; 27 – печь с платиновой проволокой ($T = 800^{\circ}\text{C}$); 29 – понижающий высокочастотный трансформатор; 30 – высокочастотный генератор.

Анализ проб на содержание азота выполняется методом Кьельдаля. Для измерения температуры при плавке во взвешенном состоянии может быть использован только бесконтактный способ. Контроль температуры осуществляется двухцветным пирометром ЦЕПИР – 010. Принцип действия прибора заключается в измерении логарифма отношения спектральных яркостей в двух участках спектра. Измерение проводится при двух длинах волн в области красного и синего излучения. Показания прибора не зависят от степени черноты тела, а общая инструментальная ошибка не превышает 1% измеряемой величины. Температура регулировалась перемещением обратных витков [26], заменой инертного газа (аргона на гелий), изменением скорости потока газа [27], формой индуктора.

1.5 Основные источники поступления азота в металлические расплавы в процессе производства

В основные источники поступления входят:

- 1) шихтовые материалы;
- 2) атмосфера плавильного агрегата, как и подаваемое на поверхность или вглубь ванны дутье (технический кислород или воздух);
- 3) ферросплавы и различные добавки, вводимые в металл или шлак по ходу плавки и разливки;
- 4) атмосфера, окружающая жидкий металл при выпуске и разливке.

Шихта вносит большое количество газов в металл несмотря на то, что эти газы в значительной мере удаляются из металла по ходу плавки, обращают особое внимание на насыщенность шихтовых материалов газами [25].

1.6 Растворимость азота в металлах и сплавах

Взаимодействие металла с азотом в плазменно – дуговых печах представляет особый интерес. В последнее время получают распространение в железохромоникель – марганцевые стали, обладающие высокой прочностью и пластичностью, которые применяются в качестве немагнитных, конструкционных, а также нержавеющей, жаростойких и жаропрочных материалов. Наличие в этих сталях азота позволяет стабилизировать аустенитную структуру, при этом 0,1 % азота может заменить примерно 2 % никеля [29]. При плазменных процессах можно вводить в металлах повышенное количество азота [29, 30]. Но чтобы получить количество азота, которое легко зафиксировать в слитке, не опасаясь пор, необходимо знать абсорбционную способность металлов и сплавов к азоту [28].

1.6.1 Растворимость азота в чистых металлах

На рис. 1.7 представлены температурные зависимости растворимости азота в никеле, железе, марганце и хrome при давлении 100 кПа. Все изученные системы, за исключением чистого хрома, подчиняются закону Сивертса [31, 32]. Широкий температурный диапазон исследований позволил получить надежные зависимости растворимости азота в этих металлах.

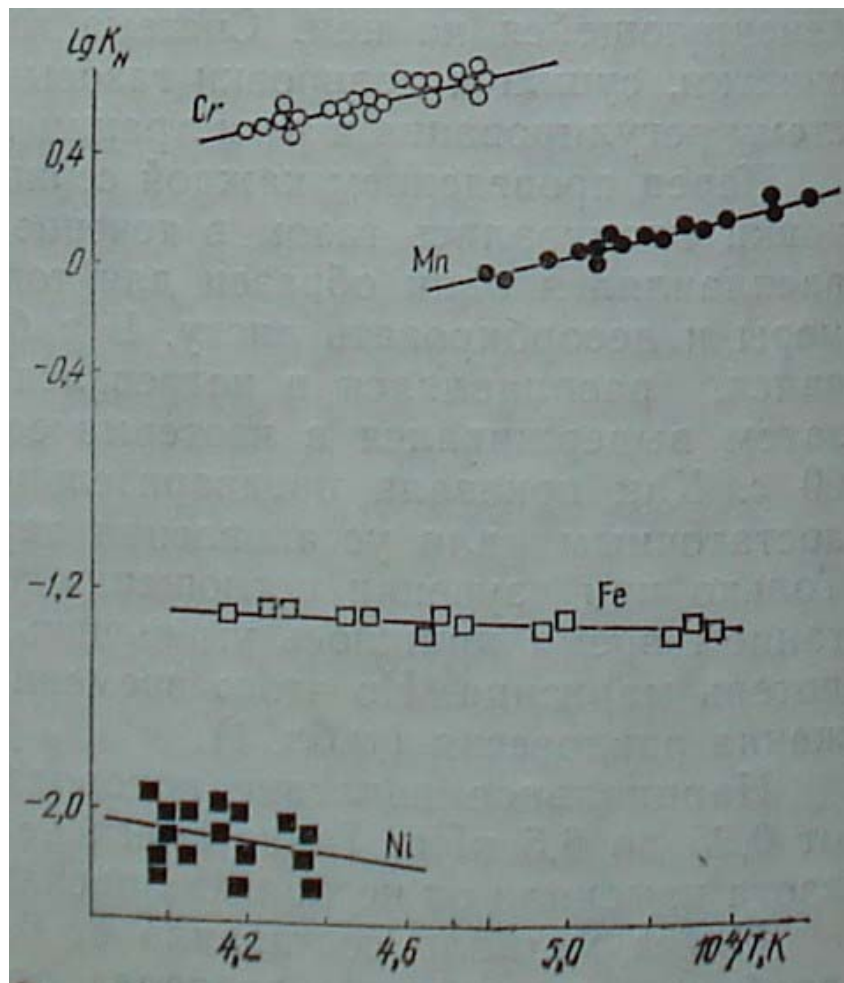


Рисунок 1.7 – Изобары азота в жидких никеле, железе, марганце и хrome, $P_{N_2} = 100$ кПа

Из рисунка видно, что экспериментальные значения для рассмотренных металлов, кроме никеля, укладываются на прямые линии. В случае никеля, в связи с низкими абсолютными значениями растворимости азота разброс опытных данных выше. В железе и никеле с повышением температуры растворимость увеличивается, а в хrome и марганце – снижается.

Установленные экспериментальные термодинамические зависимости приведены в таблице 1.1. Теплота растворения азота в железе согласуется с данными, приведенными в [34], значения теплоты растворения в хrome и никеле, близки к результатам работ [35,36], а в марганце – [37, 38].

Таблица 1.1– Термодинамические константы растворимости азота в металлах

Металл	Изобара растворимости	Теплота растворения, Дж/г·атом
Никель	$-1965/T - 1,29$	37630 ± 24460
Железо	$-293/T - 1,16$	5611 ± 2076
Марганец	$2785/T - 1,33$	-53330 ± 6400
Хром	$3250/T - 0,87$	-62237 ± 10580

На рис. 1.8 представлены зависимости растворимости азота от температуры, экстраполированные в область, где $1/T \rightarrow 0$, а по оси ординат отложены значения логарифма растворимости в атомных долях.

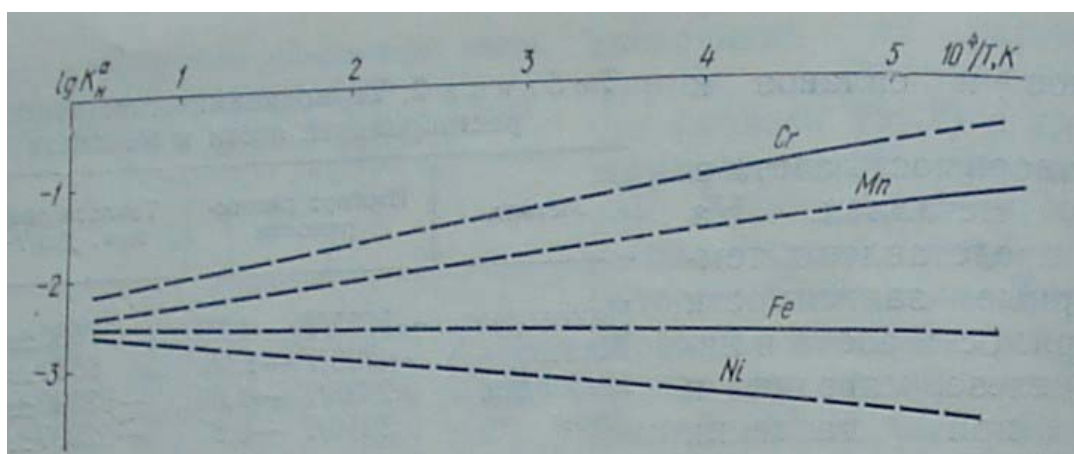


Рисунок 1.8 – Политермы растворимости азота в чистых металлах,
 $P_{N_2} = 100$ кПа, K_N^a (ат. доли)

Из рисунка видно, что политермы растворимости азота в хроме, марганце, железе и никеле сходятся в одну узкую область. Таким образом, стандартная парциальная энтропия растворенного в металле азота так же не зависит от вида металла, как и в случае с водородом. Чем ниже растворимость азота в металле, тем выше значение теплоты растворения у металлов, характеризующихся эндотермическим растворением, а для экзотермических

растворителей – наоборот. Зависимости, приведенные на рисунке, можно использовать при анализе термодинамических данных систем металл – газ. Они позволяют прогнозировать по небольшому числу экспериментальных данных тепловой эффект реакции растворения [28].

1.6.2 Растворимость азота в бинарных расплавах

В литературе имеется достаточно много данных о растворимости азота в бинарных сплавах железа. Наиболее полные данные представлены в [29,34, 35, 36]. Но все они относятся, как правило, к узкому температурному интервалу вблизи точки плавления железа. А также ограничены 5 – 10 % легирующего элемента. В работах [28] температурный интервал значительно расширен и охватывает диапазон температур, характерных для жидкой стали при плазменно – дуговой плавке. Кроме того, изучены бинарные расплавы с основными легирующими элементами нержавеющей стали – хромом, марганцем, никелем – при содержании последних до 100 %, и другими наиболее часто встречающимися легирующими элементами в пределах концентраций, которые характерны для современных марок сталей и сплавов.

Температурные зависимости растворимости азота в бинарных сплавах железа, а также термодинамические константы растворимости азота представлены в таблице 1.2 Все данные приведены к парциальному давлению 100 кПа. Справедливость этого показана нами в ряде работ [31, 39, 40], в которых установлено, что изученные системы подчиняются закону квадратного корня (Сиверста) во всем температурном интервале. Анализируя экспериментальные данные, приведенные в таблице и на рисунке, легко увидеть, что наибольшей абсорбционной способностью обладают сплавы с ванадием, а наименьшей – с никелем.

Углерод снижает растворимость азота в железе, а кислород – повышает. Интересно отметить, что существуют сплавы, имеющие нулевую теплоту растворения.

Процесс абсорбции азота железоникелевыми и железоуглеродистыми сплавами становится более эндотермичным с увеличением в расплавах углерода и никеля и требует больших энергетических затрат для растворения одного грамм – атома азота по сравнению с железом[28].

Таблица 1.2 – Термодинамические константы растворимости азота в бинарных сплавах железа

Состава сплава, % мас.		Изобара растворимости, lg[N]	Теплота растворения, Дж/г·атом
Железо	Легирующий элемент		
100	–	$-293/T - 1,160$	$+5611 \pm 2076$
Хром			
97,70	2,30	$5/T - 1,206$	-96 ± 20
95,26	4,74	$424/T - 1,300$	-8120 ± 2192
93,80	6,20	$628/T - 1,480$	-12026 ± 2718
80,60	19,40	$2290/T - 1,850$	-43856 ± 10963
61,35	38,65	$3550/T - 1,950$	-67982 ± 14956
38,10	61,90	$3280/T - 1,350$	-62812 ± 14400
20,60	79,40	$3160/T - 1,003$	-60514 ± 13300
Марганец			
96,42	3,58	$-2/T - 1,27$	$+38 \pm 14$
92,02	7,98	$457/T - 1,43$	-78750 ± 1664
82,30	17,70	$806/T - 1,48$	-15434 ± 2620
61,50	38,50	$1370/T - 1,40$	-26235 ± 3930
40,80	59,20	$1830/T - 1,34$	-35040 ± 4900

Продолжение табл. 1.2

Состава сплава, % мас.		Изобара растворимости, lg[N]	Теплота растворения, Дж/Г·атом
Железо	Легирующий элемент		
Ванадий			
99,05	0,95	18/Г – 1,22	–345 ± 68
97,95	2,05	400/Г – 1,31	–7650 ± 2300
94,80	5,20	1500/Г – 1,55	–28725 ± 6310
92,56	7,44	2200/Г – 1,70	–42130 ± 10100
88,86	11,14	3190/Г – 1,95	–61088 ± 14050
Ниобий			
96,29	3,71	514/Г – 4,35	–9843 ± 3150
95,45	5,55	1060/Г – 1,54	–20300 ± 6500
93,07	6,98	1400/Г – 1,58	–26810 ± 8500
90,30	9,70	2000/Г – 1,67	–38300 ± 10340
Молибден			
90,3	9,7	150/Г – 1,26	–2870 ± 747
80,0	20,0	340/Г – 1,26	–8511 ± 1563
71,6	28,5	590/Г – 1,30	–11490 ± 1950
Вольфрам			
95,39	4,61	–300/Г – 1,13	+5745 ± 1670
90,74	9,26	–270/Г – 1,12	+5170 ± 1550
81,60	18,40	–288/Г – 1,0	+4558 ± 1500
Углерод			
99,04	0,96	–576/Г – 1,095	+11030 ± 4080
97,89	2,11	–789/Г – 1,140	+14018 ± 5480
96,92	3,08	–1019/Г – 1,196	+19513 ± 8780

96,03	3,97	-1242/T - 1,175	+28784 ± 13506
-------	------	-----------------	----------------

Окончание табл. 1.2

Состава сплава, % мас.		Изобара растворимости, lg[N]	Теплота растворения, Дж/г·атом
Железо	Легирующий элемент		
Кислород			
99,94	0,06	-410/T - 1,08	+7851 ± 2355
99,84	0,16	-540/T - 0,983	+10341 ± 3100
99,77	0,23	-618/T - 0,931	+11835 ± 3550
Никель			
78,50	21,50	-407/T - 1,26	-7794 ± 2650
40,36	59,65	-1257/T - 1,27	+24070 ± 10800

1.7 Растворимость азота в железных расплавах

Первыми кто исследовал взаимодействие азота со сталью, были Н.П. Чижевский и И.И. Жуков в 1909 – 1914 гг [47]. Подробное аналитическое обобщение данных о растворимости азота в нержавеющей сталях, их структуре и свойствах, данных по термодинамике растворов азота в расплавах на основе железа, в т.ч. в зависимости от концентрации примесей и легирующих элементов от температур, давлений; реакций в жидком металле, параметров диффузии и других факторов, связанных с особенностями выплавки, по состоянию на 60-е годы было сделано М.В. Приданцевым, Н.П. Таловым и Ф.Л. Левиным [32]. Диаграмма состояния железо - азот к 80-м годам была несколько дополнена (рис. 1.9), но существенных изменений в ней не возникло. Значительная доля исследований азотосодержащих сплавов на основе железа посвящена выявлению факторов, влияющих на растворимость азота в расплавах и твердых фазах - аустените, феррите, мартенсите. Описание растворимости азота в стали законом Сиверса:

где S_0 - предэкспоненциальный множитель, ΔH° - тепловой эффект реакции, при постоянном давлении; T - абсолютная температура, R - газовая постоянная, не является универсальным для широкого спектра сплавов на основе железа.

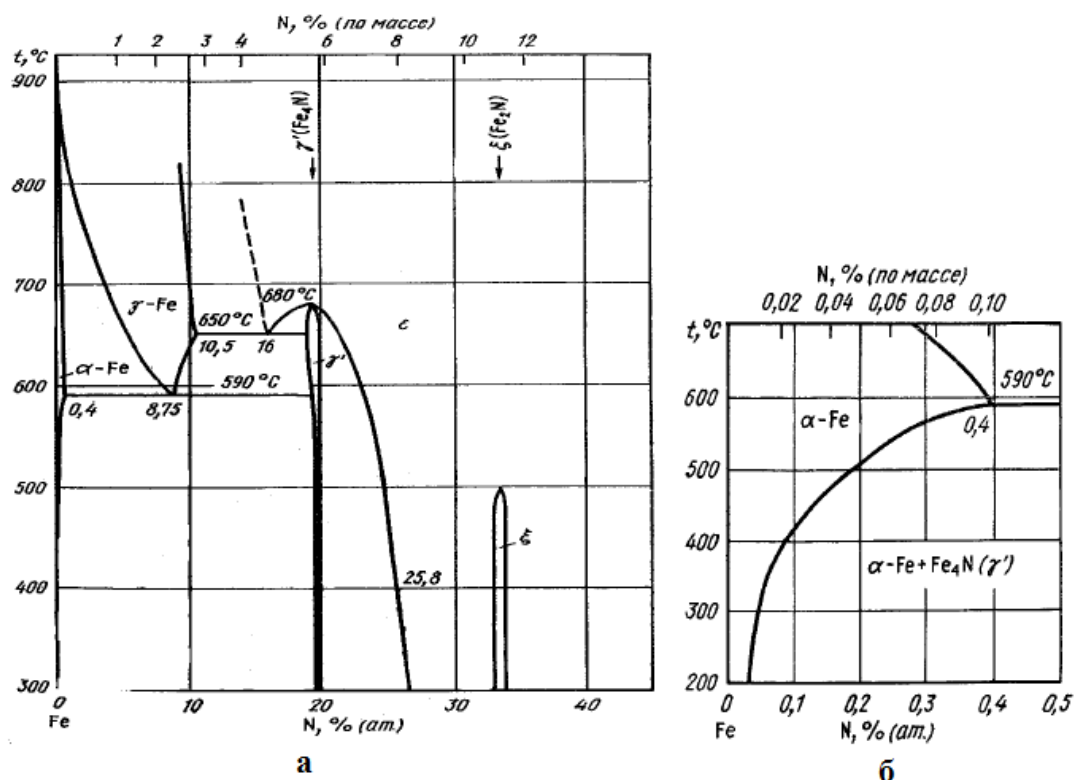


Рисунок 1.9 – Диаграммы состояния Fe-N (а), участок диаграммы состояния Fe-N (б) [10]

Основываясь на обработке сведений о растворимости азота в расплавах на основе железа, с учетом гипотезы А.М. Самарина о возможном различии в температурных зависимостях теплоты растворения азота в железе для

различных температурных интервалов [9], получены два уравнения, связывающие давление, температуру и концентрацию азота:

$$\text{При } T < 1973 \text{ K: } \frac{\lg[N]}{\sqrt{P_{N_2}}} = -\frac{560}{T} - 1,06; \quad (6)$$

$$\text{при } T > 1973 \text{ K: } \frac{\lg[N]}{\sqrt{P_{N_2}}} = -\frac{1100}{T} - 0,79. \quad (7)$$

Выражение для описания температурной зависимости коэффициентов активности азота f_{N_B} легированных расплавах железа:

$$\lg f_{N(T)} = \left(\frac{2600}{T} - 0,39\right) \cdot \lg f_{N(1873)} - \left(\frac{700}{T} - 0,37\right) \quad (8)$$

При равных температурах уровень растворимости азота в расплавах на основе железа может быть заметно увеличен, по сравнению с растворимостью в чистом железе за счет: легирования элементами, понижающих коэффициент активности азота в расплаве; повышения давления при выплавке.

1.8 Методы определения растворимости азота в металлических расплавах

Два основных метода определения растворимости азота:

- метод Сивертса;
- метод отбора (закалки) проб.

Метод Сивертса назвали в честь его первого разработчика немецкого ученого А. Сивертса. Этот метод построен на измерении объема газа, поглощенного исследуемым металлом при известных температуре и давлении. Для определения концентрации растворенного азота в металле необходимо найти разность между введенным в камеру объемом азота и

объемом, который остался в газовой фазе. Так же вся аппаратура и методика опытов Сивертса изъяснена в монографиях [22, 43], учебниках [42, 44] и разных статьях [45, 46].

Минусы такого метода заключены в необходимости создания разрежения в системе перед началом эксперимента.

Метод Сивертса требует знания «горячего» объема прибора. Необходимо принять к сведению что «горячий» объем зависит от массы и свойств металла, геометрии системы, температуры окружающего воздуха и других факторов. Определяется в специальных холостых опытах, при этом применяется инертный по отношению к изучаемому металлу газ.

Положительные стороны этого метода лежат в надежности и наглядности достижения равновесия [41].

Смысл метода отбора (закалки) проб заключается в том, что исследуемый металл выдерживают в контролируемой атмосфере в течение времени, достаточного для установления равновесия, после чего отбирают пробу металла и быстро ее закаливают. Следовательно, при недостаточной скорости закалки возможно сильное искажение результатов. Так же следует проведение специальных опытов для того, чтобы с уверенностью судить о достижении равновесия. Плюсы такого метода в том, что не требуется применение сложной аппаратуры [42].

1.9 Расчет растворимости азота в многокомпонентных сплавах

Исследования растворимости азота в сплавах необходимы для практического применения и прогнозирования его растворимости. Экспериментальным путем сложно определить значения коэффициентов активности для большого числа сталей и сплавов. Многие исследователи предлагали уравнения для определения растворимости азота в многокомпонентных жидких сплавах железа. Теоретическое решение для разбавленных растворов было дано Вагнером, которое основано на ряде

Тейлора и усечении этого ряда при использовании параметров взаимодействия только первого порядка.

Таблица 1.3–Параметры взаимодействия первого порядка

Элемент	$e^N_R(1600^\circ\text{C})$	$e^N_R(1200^\circ\text{C})$
Углерод	0,13	0,11
Кислород	0,00	0,00
Кремний	0,048	0,044
Титан	-0,45	
Хром	-0,045	-0,095
Марганец	-0,02	-0,035
Никель	0,010	0,015

Используя табличные значения e^N_R , можно вычислить по формуле коэффициент активности азота в соответствующих сплавах Fe-R:

$$\lg f^N_R = e^N_R(\% R). \quad (9)$$

Графический метод для определения растворимости азота в многокомпонентных сплавах при 1600°C из логарифмов коэффициента активности был разработан Лангенбергом. Так же Чипман [38] показал, что для жидких бинарных железных сплавов теплота растворения пропорциональна 1-ому параметру взаимодействия. Он применял эту пропорциональность как основу метода для прогнозирования растворимости азота при любой температуре, если известен параметр взаимодействия при

1600°C или, если известна растворимость при какой любой другой температуре, в соответствии с уравнением:

$$\lg[N] = -188/T - 1,25 - [3280/T - 0,75] \sum e_N^R(\%R). \quad (10)$$

Метод является ограниченным и подходящий лишь для относительно разбавленных сплавов. Таким образом, при известном составе сплава растворимость азота может быть теоретически рассчитана различными методами [33].

ВЫВОДЫ ПО ОБЗОРУ

В обзоре проведен анализ использования азота в качестве легирующего элемента в сталях, рассмотрены механизмы влияния азота на свойства сталей. Рассмотрено влияния различных компонентов на растворимость азота, а также влияние термодинамических факторов. Азот является вредной примесью в зависимости от состава сплава и его назначения, но стоит отметить, что азот так же является полезным легирующим элементом улучшающим, свойства стали.

2 РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Термодинамическое моделирование растворимости азота в расплавах системы Fe-Mn-Si-C-Ni

Моделирование растворимости азота в металлических расплавах проводилось на основе рассмотрения условия равновесия реакции:



Условием равновесия является соотношение:

$$\mu[N] = \frac{1}{2} \mu_{N_2}. \quad (12)$$

Величина химического потенциала в газовой фазе:

$$\mu_{N_2} = \mu_{N_2}^0 + RT \ln P_{N_2}. \quad (13)$$

Для описания концентрационной и температурной зависимости химического потенциала азота в жидком металле применялась разработанная ранее функциональная многоуровневая термодинамическая модель металлических расплавов, опыт практического применения которой [55, 56,

57] показал ее высокие возможности. Исходя из этого химический потенциал произвольного «s» компонента определяется уравнением:

$$\begin{aligned} \mu_s = \overline{G}_s = H_s^g - T \cdot S_s^g + RT \ln(x_s) + \\ + \sum_{i=1}^{s-1} x_i [(A_{is}^{(0)} - T \cdot B_{is}^{(0)}) + (x_i - 2 \cdot x_s) \cdot (A_{is}^{(1)} - T \cdot B_{is}^{(1)})] + \\ + \sum_{i=s+1}^k x_i [(A_{si}^{(0)} - T \cdot B_{si}^{(0)}) - (x_i - 2 \cdot x_s) \cdot (A_{si}^{(1)} - T \cdot B_{si}^{(1)})] + \\ - \sum_{i=1}^{k-1} x_i \sum_{j=i+1}^k x_j [(A_{is}^{(0)} - T \cdot B_{is}^{(0)}) + 2(x_i - x_j) \cdot (A_{ij}^{(1)} - T \cdot B_{ij}^{(1)})]. \quad (14) \end{aligned}$$

где x_i – атомные доли компонентов, $A_{ij}^{(0)}$ и $A_{ij}^{(1)}$ – энтальпийные параметры модели, $B_{ij}^{(0)}$ и $B_{ij}^{(1)}$ – энтропийные параметры модели, T – температура расплава, R – универсальная газовая постоянная.

2.2 Определение параметров модели для бинарных систем

Для проведения моделирования растворимости азота в металлических расплавах был сформирован сводный массив экспериментальных данных, основанный на материалах исследований известных специалистов: Д.Эллиотта с сотр., Д. Уимбера с сотр. А.Н. Морозова с сотр., А.Ф. Вишкарёва, В.И. Явойского, Г.М. Григоренко с сотр., П.Е. Нижельского с сотр., А.Г. Пономаренко с сотр., И. Кутца, С.И. Попеля с сотр. и др. Массив объединил в себе информацию о растворимости азота в расплавах 17 подсистем (Fe, Mn, Fe-Mn, Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Mn-Cr, Fe-Mn-Si, Fe-Si-Cr, Fe-Cr, Fe-Mn-Si-C, Fe-Mn-Si-Cr, Fe-Mn-Si-C-Cr, Ni, Fe-Ni, Cr-Ni, Fe-Mn-Si-C-Cr-Ni), общее число составов в массиве – 586. Область изменения состава

расплавов характеризуют интервалы изменения концентраций компонентов: [Fe] = 0 – 100%, [Mn] = 0 – 100%, [Si] = 0 – 100%, [C] = 0 – 3,3%; [Cr] = 0 – 69,7%, [Ni] = 0 – 100%, [N] = 0,006 – 3,23%. Диапазон изменения температуры 1414 – 2300 °С, диапазон изменения $P_{N_2} = 0,04 – 1,0$ атм.

Характеристики объединенного массива экспериментальных данных о растворимости азота в металлических расплавах различного состава представлены в таблице 2.1 [20, 28, 35, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54].

Таблица 2.1 – Массив экспериментальных данных

Расплавы систем	Диапазоны изменения концентраций компонентов, давления азота в газовой фазе, температуры системы	Авторы исследований	Кол-во составов
Fe	[N] = 0.0423-0.0539 % мас. $P_{N_2} = 1$ атм. 1530-2300 °С	Вишкарев А.Ф. с сотр. Григоренко Г.М. с сотр. Эллиот Д.Ф. с сотр.	87
Mn	[N] = 0.913-1.893 % мас. $P_{N_2} = 1$ атм. 1530 – 1796°С	Григоренко Г.М. с сотр.	16
Si	[N]=0.006-0.007% мас. 1414-1416°С	Кайзер и Турмонд Итсуруги, Акияма	3
Fe-Mn	[Fe] = 94,01 – 99.96 % [Mn] = 0 – 5.93%, [N]= 0.045-0.0586 % $P_{N_2} = 1$ атм. 1620°С	Эллиот Д.Ф. с сотр.	6
Fe-Si	[Fe] = 90,007 – 97.965 % [Si] = 2 – 9.98%, [N]= 0.016-0.035 % $P_{N_2} = 0.63-1.0$ атм. 1600 - 1620°С	Нижельский П.Е. с сотр. Эллиот Д.Ф. с сотр.	8
Fe-Cr	[Fe] = 27.096 – 85.75 %; [Cr] =14.02 – 69.70%;	Уимбер Д., Эллиотт Д.	17

	[N]= 0.239-3.23 % P _{N2} = 1.0 атм. 1600°С	Кутц И. Морозов А.Н. с сопр. Пономаренко А.Г с сопр.	
--	--	--	--

Продолжение табл. 2.1

Расплавы систем	Диапазоны изменения концентраций компонентов, давления азота в газовой фазе, температуры системы	Авторы исследований	Кол-во составов
Fe-Mn-Cr	[Fe] = 64.5 – 78.90%; [Mn] = 1 – 15% [Cr] = 19 – 20%; [N] = 0.091-0.71%. P _{N2} = 0.04-1.0 атм. 1550-1700°С	Нижельский П.Е. с сопр.	32
Fe-Mn-Si	[Fe] = 23 – 73%; [Mn] = 26-75.4%; [Si] = 0.88%; [N] = 0.15-0.76% мас. P _{N2} = 1.0 атм. 1550°С	Немченко В.П., Малкин И.П., Попель С.И.	4
Fe-Si-Cr	[Fe] = 51 – 77%; [Si] = 0.9% [Cr] = 21.4-46.6%; [N] = 0.39-1.33% P _{N2} = 1.0 атм. 1600°С	Немченко В.П., Малкин И.П., Попель С.И..	3
Fe-C-Cr	[Fe] = 28.2 – 29.7%; [C] = 1.8-3.31% [Cr] = 66.3.4-67.4%; [N] = 0.95-2.57% P _{N2} = 1.0 атм. 1600-1800°С	Григоренко Г.М., Помарин Ю.М.	6
Fe-Mn-Si- C	[Fe] = 87.5%; [Mn] = 10%; [Si] = 2%; [C] = 0.4%; [N] = 0.0134-0.0634% мас.	Нижельский П.Е. с сопр.	10

	$P_{N_2} = 0.08-1.0$ атм. 1550-1700°C		
Fe-Mn-Si- Cr	<p>[Fe] = 53.15-73.8%;</p> <p>[Mn] = 3.65-19.9%</p> <p>[Si] = 0.8-5.98%;</p> <p>[Cr] = 15.3-26.3%</p> <p>[N] = 0.222-0.88 %</p> <p>$P_{N_2} = 0.5-1.0$ атм. 1550-1700°C</p>	<p>Нижецкий</p> <p>П.Е. с сотр.</p> <p>Немченко В.П.,</p> <p>Малкин И.П.,</p> <p>Попель С.И.</p>	43

Продолжение табл. 2.1

Расплавы систем	Диапазоны изменения концентраций компонентов, давления азота в газовой фазе, температуры системы	Авторы исследований	Кол-во составов
Fe-Mn-Si-C-Cr	[Fe] = 51.4-87.6%; [Mn] = 9.5% [Si] = 1.8-1.9%; [C] = 0.1-0.6% [Cr]=3.95-35.7%; [N]= 0.015-1.20% $P_{N_2} = 0.05-1.0$ атм. 1450-1700°C	Нижельский П.Е. с сотр.	102
Ni	[N] = 0.0005-0.0018 % мас. $P_{N_2} = 0.127-1.0$ атм. 1547-1850°C	Аверин с сотр. Латаш Ю.В. с сотр. Стомахин с сотр.	48
Fe-Ni	[Fe] = 40,95 – 98.60 % [Ni] = 1.39– 59%, [N]= 0.009-0.0440 % $P_{N_2} = 0.06-1.0$ атм. 1477-2190°C	Пелке Р.Д. и Эллиот Д. Шурман Е. и Катлиц В. Вада Х. и Пелке Р. Ишие Ф. и Бань-Я Лакомский В. С сотр. Хамберт с сотр. Помарин Ю.М. и Григоренко Г.М.	152
Cr-Ni	[Cr] = 5-22.2 % [Ni] = 78– 95 %, [N]= 0.009-0.0440 % $P_{N_2} = 0.02-0.377$ атм. 1850°C	Латаш Ю.В. с сотр.	19

Окончание табл. 2.1

Расплавы систем	Диапазоны изменения концентраций компонентов, давления азота в газовой фазе, температуры системы	Авторы исследований	Кол-во составов
Fe-Mn-Si-C-Cr-Ni	[Fe] = 66.95-75.2%; [Mn] = 1.76-5.94% [Si] = 0.3-1.38%; [C] = 0.10-0.16%; [Cr] = 15.9-17.6%; [Ni] = 4.37-5.0% [N] = 0.100-0.367 % $P_{N_2} = 0.79-1.0$ атм. 1450-1740°C	Косма Д. Такеи Т. с сотр.	30

Неизвестные в настоящее время параметры модели, характеризующие свойства бинарных систем Me-N, были определены в результате комплексного анализа входящих в указанный массив. Значение этих параметров представлены ниже:

$$A_{Ni-N}^0 = +194,67 \pm 13 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$B_{Ni-N}^0 = +67,7 \pm 6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$A_{Ni-N}^1 = -159,2 \pm 15 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$B_{Ni-N}^1 = -85,7 \pm 8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

2.2.1 Оценка работоспособности (адекватности) термодинамической модели

Оценка работоспособности модели выполнена путем сопоставления расчетных и экспериментальных концентраций азота в металлических расплавах см. рис. 2.1.

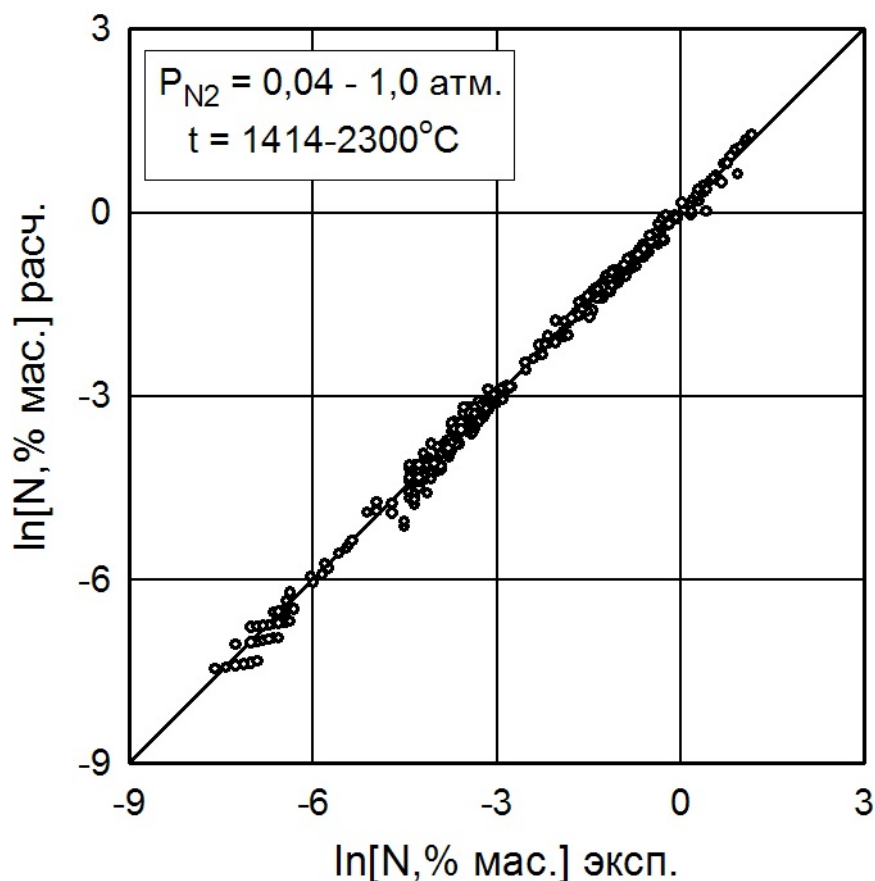


Рисунок 2.1 – Соотношение экспериментальных и расчетных концентраций азота в металлических расплавах системы Fe-Mn-Si-C-Cr-Ni, находившихся в равновесии с газообразным азотом при $P_{N_2} = 1$ атм.

Из рисунка видно, что созданная термодинамическая модель позволяет хорошо описывать данные о растворимости азота в расплавах различного состава и сложности. Сопоставление показало, что средняя величина отклонения расчетных концентраций азота от экспериментальных концентраций составила 12 %, коэффициент корреляции равен 0,995.

Достаточно высокая степень достоверности расчета растворимости азота в металлических расплавах даёт основания использовать полученную модель для уточнения информации о растворимости азота в слабоизученных областях и системах, а также проведения прогнозных расчетов.

На рис. 2.2 показано влияние различных легирующих элементов на растворимость азота в жидком железе.

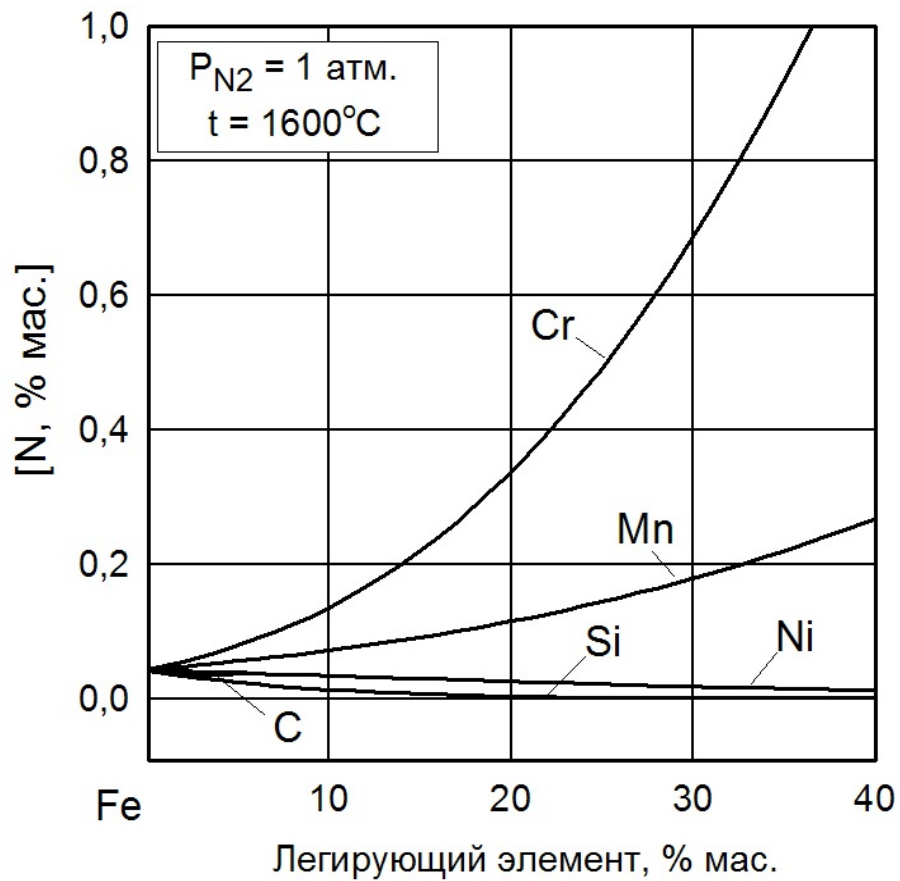


Рисунок 2.2 – Влияние различных элементов на растворимость азота в жидком железе при $P_{N_2} = 1$ атм. и $T = 1600^\circ\text{C}$

Из рисунка видно, что элементы Mn и Cr увеличивают растворимость азота, причем сильное влияние на растворимость оказывает Cr. Так же элементы Ni, Si и C уменьшают растворимость азота в жидком железе.

Влияние различных элементов на растворимость азота в металлических расплавах на основе жидкого марганца показано на рис. 2.3.

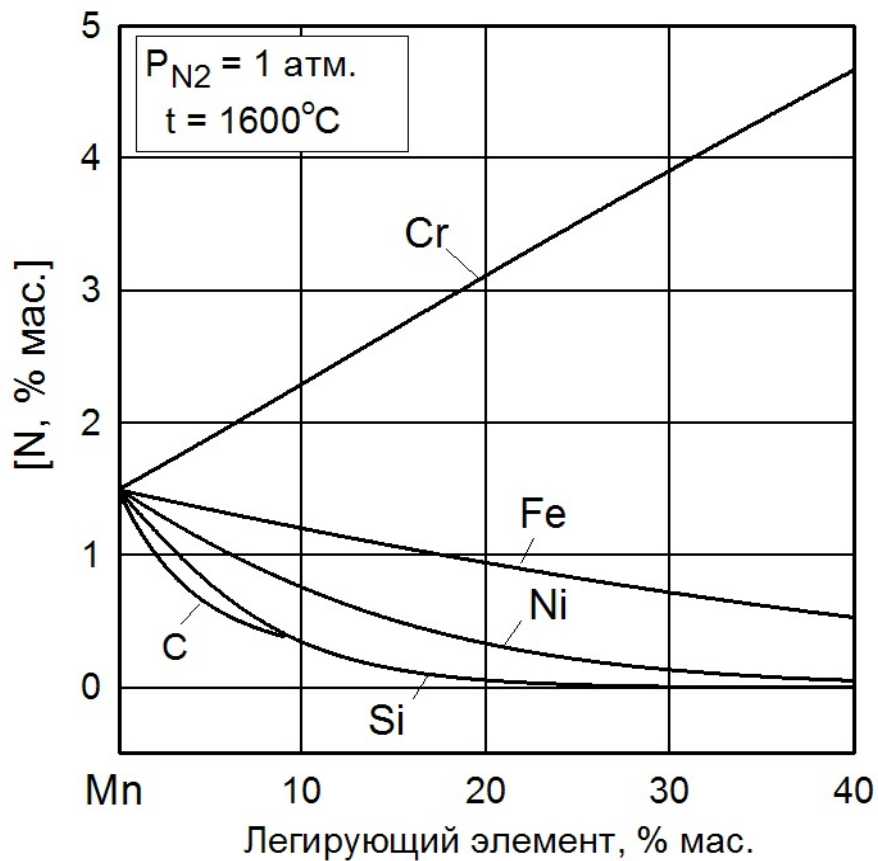


Рисунок 2.3 – Влияние различных элементов на растворимость азота на основе жидкого марганца при $P_{N_2} = 1 \text{ атм.}$ и $T = 1600^\circ\text{C}$

Из рисунка видно, что Cr увеличивает растворимость азота, а элементы Fe, Ni, Si – уменьшают.

На рис. 2.4 представлено влияние различных элементов на растворимость азота в металлических расплавах на основе жидкого хрома.

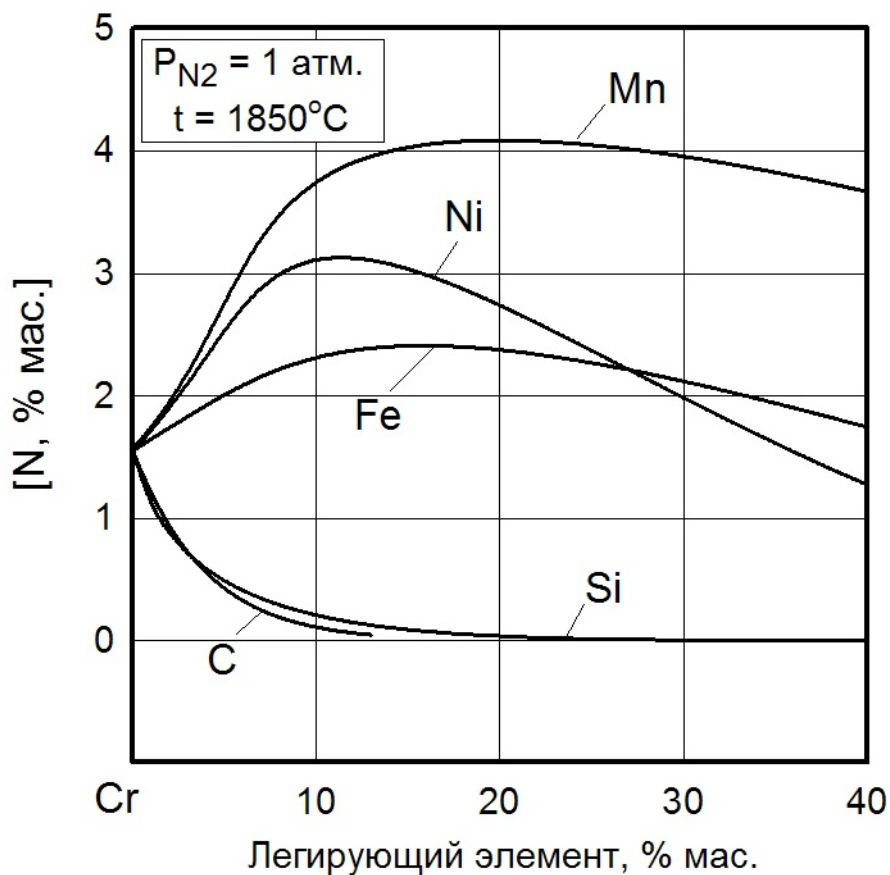


Рисунок 2.4 – Влияние различных элементов на растворимость азота на основе жидкого хрома при $P_{N_2} = 1$ атм. и $T = 1850^\circ\text{C}$

Из рисунка видно, что элементы Mn, Ni и Fe увеличивают растворимость азота, а затем медленно его уменьшают, при чем наибольшее влияние на растворимость оказывает Mn. Элементы Si и C уменьшают растворимость азота в металлических расплавах.

На рис. 2.5 изображено влияние различных элементов на растворимость азота в металлических расплавах на основе жидкого никеля.

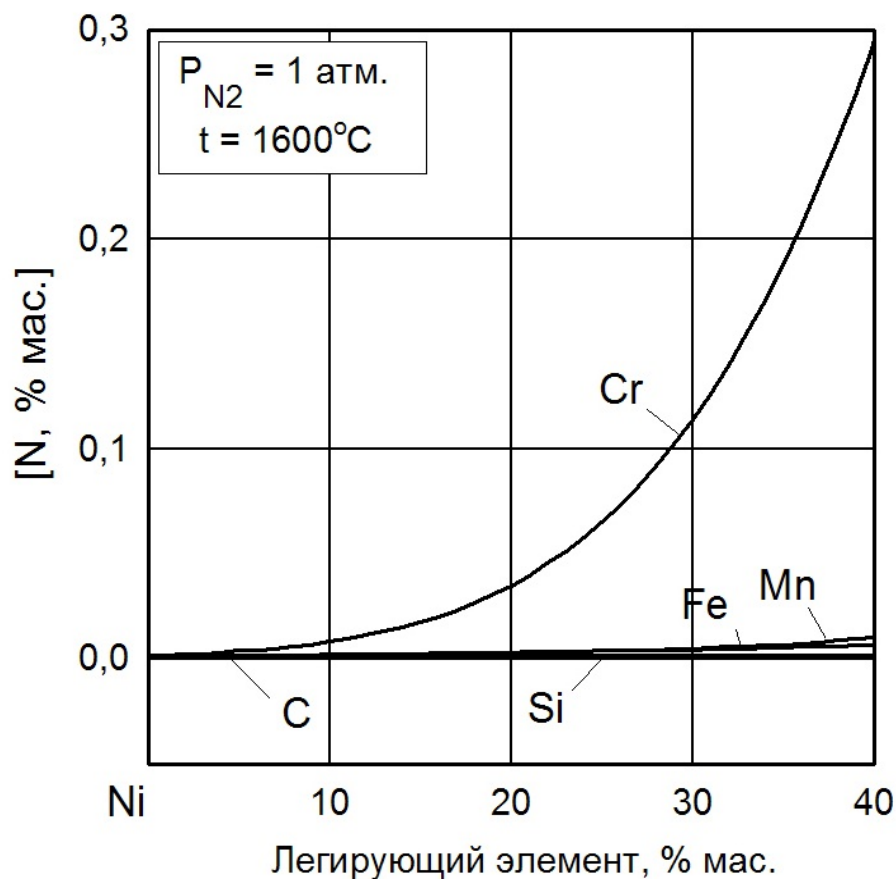


Рисунок 2.5 – Влияние различных элементов на растворимость азота на основе жидкого никеля при $P_{N_2} = 1$ атм. и $T = 1600^\circ\text{C}$

Из рисунка видно, что элементы Mn, Fe, Si и C уменьшают растворимость азота, а Cr оказывает наибольшее влияние на растворимость азота в металлических расплавах на основе никеля.

2.3 Применение полученной модели для определения влияния состава металлического расплава и его температуры на растворимость азота

Полученная модель позволяет нам оценить растворимость азота в расплавах сложного состава. Проводилось моделирование растворимости азота в расплавах систем: Fe-Si-Ni, Mn-Si-Ni, Fe-Mn-Ni. На рис. 2.6, 2.7 и 2.8

отражено влияние состава на растворимость азота в тройных металлических расплавах.

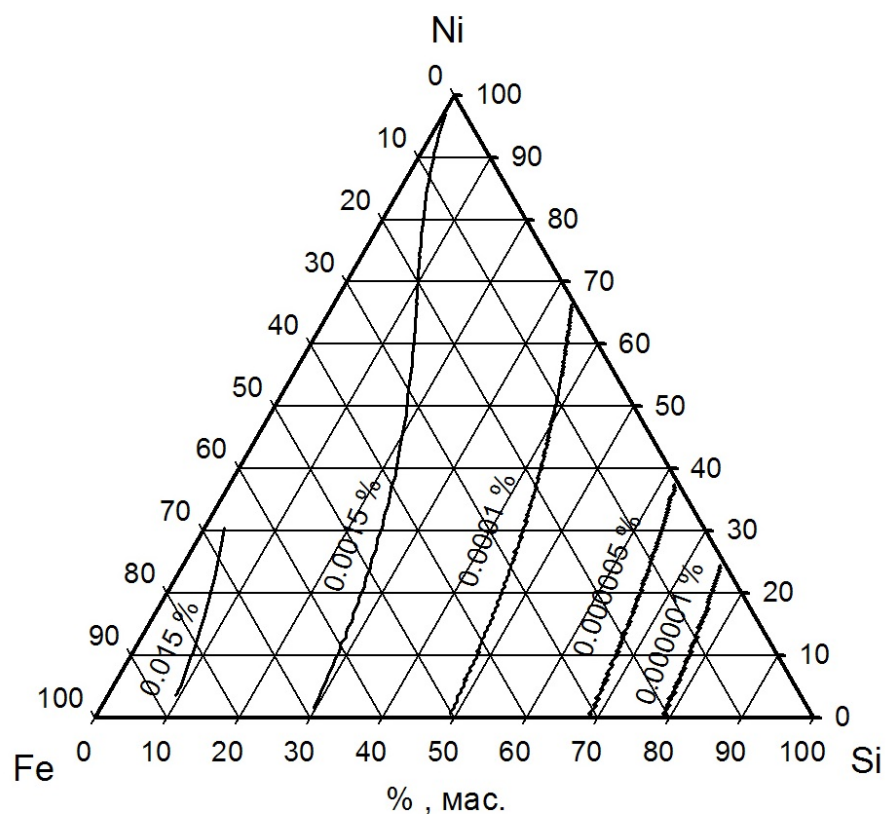


Рисунок 2.6 – Растворимость азота в расплавах системы Fe-Si-Ni при $P_{N_2} = 1$ атм. и $T = 1600$ °C

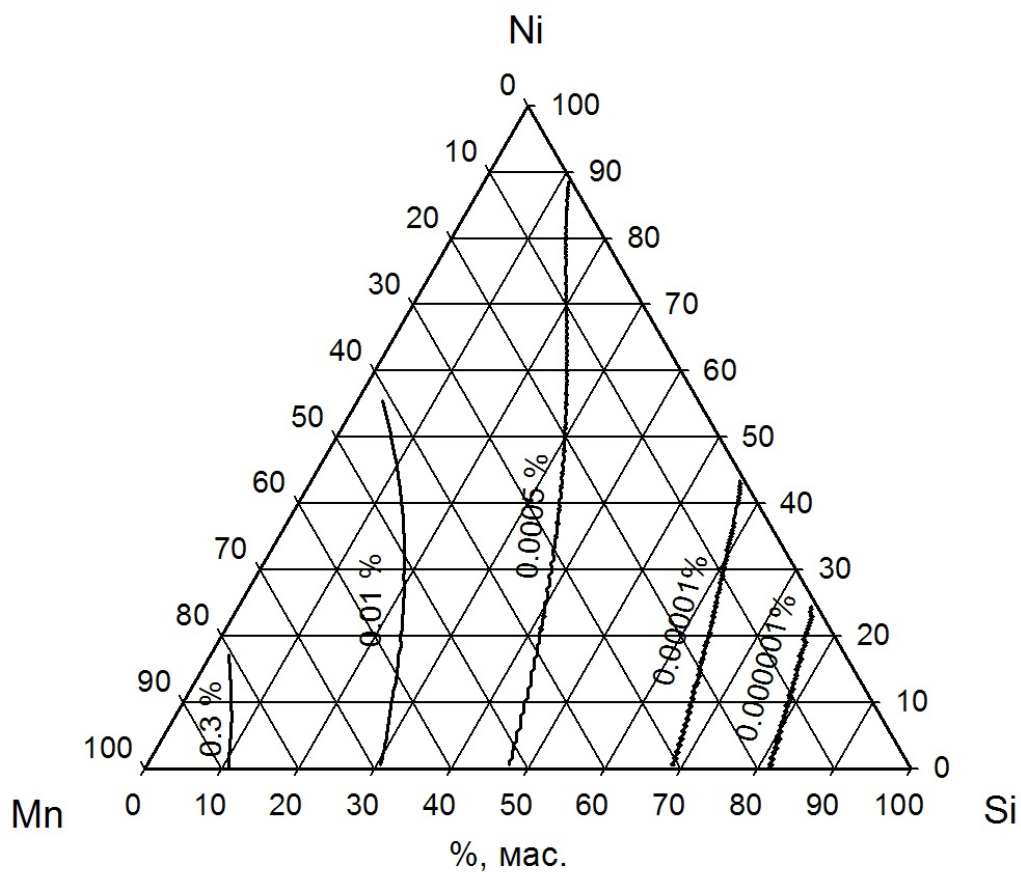


Рисунок 2.7 – Растворимость азота в расплавах системы Mn-Si-Ni при $P_{N_2} = 1$ атм. и $T = 1600$ °C

Из рис. 2.6 и 2.7 видно, что в сплавах обогащенных кремнием растворимость ниже, чем в сплавах обогащенных никелем.

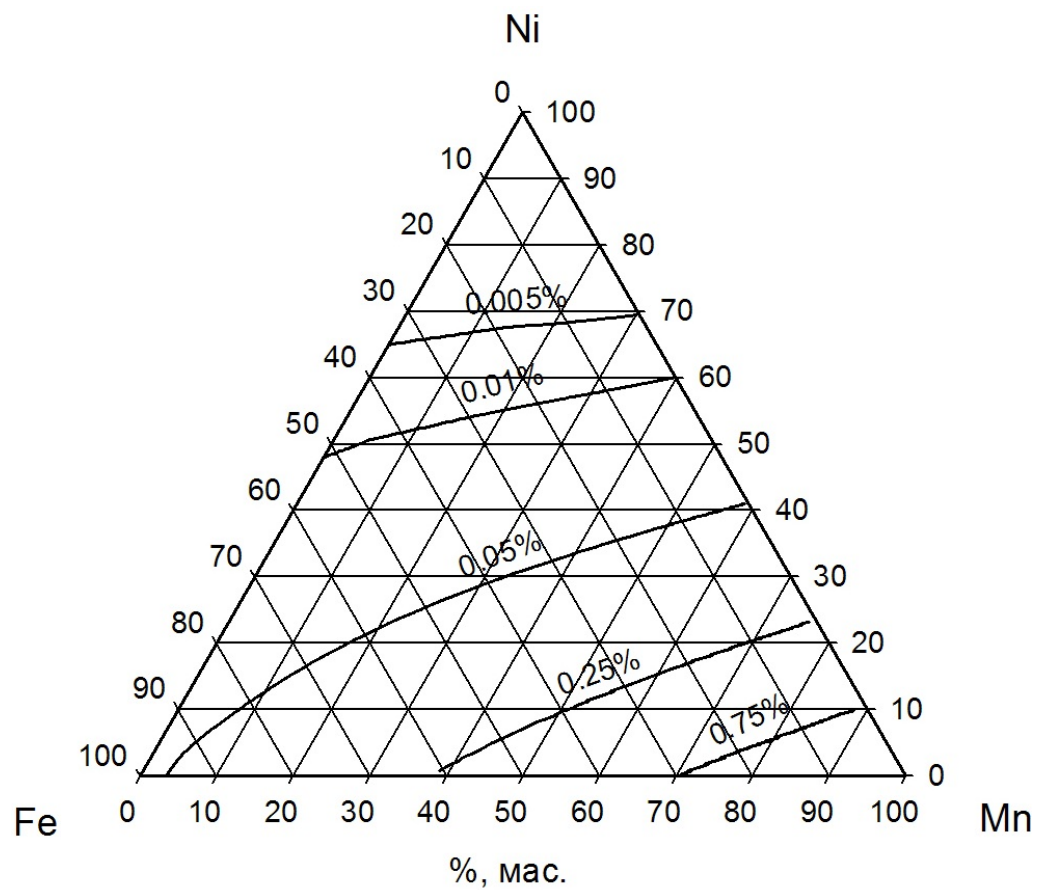


Рисунок 2.8 –Растворимость азота в расплавах системы Fe-Mn-Ni при $P_{N_2} = 1$ атм. и $T = 1600$ °C

Из рисунка видно, что в сплавах обогащенных марганцем растворимость выше, чем в сплавах обогащенных никелем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученная термодинамическая модель обобщает имеющиеся в литературе экспериментальные данные о растворимости азота в расплавах системы Fe-Mn-Si-C-Ni. Позволяет с высокой достоверностью проводить расчет равновесных концентраций азота в металлических расплавах исследованной системы в широких диапазонах изменения концентраций ее компонентов и температуры.

Неоднократно предпринимались попытки обобщения экспериментальных данных и построения термодинамических моделей, необходимых для проведения прогнозных расчетов растворимости азота в металлических расплавах. В основном они базировались на использовании метода параметров взаимодействия Вагнера, изначально предложенного для описания свойств разбавленных растворов.

Недостаточная точность и предсказательная способность существующих методов вызывает необходимость создания более универсальных моделей растворимости азота в металлических расплавах, последовательно и адекватно обобщающих в себе информацию не только о растворимости азота в металлических расплавах, но и о термодинамических свойствах всех простых и сложных систем входящих в состав исследуемой системы. Применение такого комплексного подхода к исследованию растворимости азота в металлических расплавах обеспечит более высокую достоверность описания термодинамического поведения азота и создаст базу для проведения дальнейших исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Власов, В.Н. Термодинамическое моделирование растворимости азота в металлических расплавах на основе железа, марганца, хрома / В.Н. Власов // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: Труды XIII Российского семинара – Курган: Изд-во КГУ, 2016. – 30–32 с.
2. Ригина, Л.Г. Легирование стали азотом / Л.Г. Ригина, Я.М. Васильев, В.С. Дуб, Э.Ю. Колпишон // Электromеталлургия. – 2005. – № 2. – С. 14–21.
3. Костина, М.В. Развитие принципов легирования Cr – N сталей и создание коррозионностойких сталей нового поколения со структурой азотистого мартенсита и аустенита для высоконагруженных изделий современной техники: автореферат дис. д-ра техн. наук. / М.В. Костина. – М.: ИМЕТ РАН, 2003. – 376 с.
4. Костина, М.В. Легированные азотом хромистые коррозионностойкие стали нового поколения / М.В. Костина, О.А. Банных, В.М. Блинов, А.А. Дымов // Материаловедение. – 2001. – № 2. – С. 35–39.
5. Устиновщиков, Ю.И. Структура и свойства высокоазотистых аустенитных сплавов Fe-18%Cr, содержащих до 2%Ni / Ю.И. Устиновщиков, А.В. Рац, О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, Е.И. Морозова // Металлы. – 1998. – № 2. – С. 38–43.
6. Торхов Г.Ф. Структура и свойства высокоазотистых коррозионностойких аустенитных сталей / Г.Ф. Торхов, В.А. Слышанкова, Е.А. Ульянин, А.В. Шеревера // МиТОМ. – 1978. – №11. – С. 8–11.
7. Gavriljuk, V.G. Atomic scale mechanisms of strengthening of nitrogensteels / V.G. Gavriljuk // Mater. Sci. Forum Vols. – 1999. – V. 318, №32. – P. 3–12.
8. Свяжин, А.Г. Стали, легированные азотом / А.Г. Свяжин, Л.М. Капуткина // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2005. – № 10. – С. 36–46.

9. Лякишев, Н.П. Новые конструкционные стали со сверхравновесным содержанием азота / Н.П. Лякишев, О.А. Банных // Перспективные материалы. – 1995. – № 1. – С. 73–82
10. Рашев, Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. / Ц. Рашев. – София: Изд. Болгарской А.Н, 1995. – 270 с.
11. Douglass, D.L. Ordering, stacking faults and stress corrosion cracking in austenitic alloys / D.L. Douglass, G. Thomas, W.R. Roser // Corrosion. – 1964. – V. 20. – P. 15–28.
12. Сотников, В.И. Влияние азота на параметр кристаллической решётки аустенита сплава железа марганец / В.И. Сотников и др // ФММ. – 1978. Т. 45, № 5. – С. 1120.
13. Гудремон, Э. Специальные стали / Э. Гудремон. М.: Metallurgia, 1966. – 734 с.
14. Капуткина, Л.М. Влияние азота на склонность к образованию дефектов упаковки и температурную зависимость термоэлектродвижущей силы в сплаве Fe – Cr / Л.М. Капуткина, В.В. Сумин, К.О. Базалеева // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25, № 24. – С. 50–55.
15. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, – № 3. – С. 203–216.
16. Банных, О.А. Структура и свойства высокоазотистых аустенитных сталей для высоконагруженных сварных конструкций / О.А. Банных, В.М. Блинов, М.В. Костина, С.А. Черногорян // Металлы. – 2001. – № 5. – С. 79.
17. Афанасьев, И.Д. Старение холоднодеформированных азотосодержащих аустенитных сталей / И.Д. Афанасьев и др // ФММ. – 1990. – №7. – С. 853–859.
18. Штремель, М.А. Прочность сплавов. Ч. I: Дефекты решетки / М.А. Штремель. – М.: Metallurgia, 1982.
19. Горынин, И.В. Создание перспективных принципиально новых коррозионностойких корпусных сталей, легированных азотом / И.В.

Горынин, В.В. Рыбин, В.А. Малышевский, Г.Ю. Калинин, С.Ю. Мушкина, Н.В. Малахов, В.Д. Ямпольский // Вопросы материаловедения. – 2005.

– № 2. С. 40–54.

20. Бугаев, А.М. Metallургия стали / А.М. Бугаев, В.А. Бигеев. – Магнитогорск: МГТУ, 2000. – 544 с.

21. Химушин, Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы / Ф.Ф. Химушин. – М.: Metallургия, 1964. – 672 с.

22. Аверин, В.В. Азот в металлах / В.В. Аверин, А.В. Ревякин, В.И. Федорченко. – М.: Metallургия, 1976. – 224 с.

23. Приданцев, М.В. Высокопрочные аустенитные стали / М.В. Приданцев, Н.П. Талонов, Ф.Л. Левин. – М.: Metallургия, 1969. – 248 с.

24. Емельянов, В.С. Влияние азота на свойства стали / В.С. Емельянов // Качественная сталь – 1935. – №5. – С. 40–48.

25. Банных, О.А. Дисперсионно-твердеющие немагнитные ванадий содержащие стали / О.А Банных, В.М Блинов. – М.: Наука, 1980. –192 с.

26. А. с. 476318 СССР, МКИ С21с 5/56 27Д11/06. Устройство для плавки металлов во взвешенном состоянии / Г. М. Григоренко, В.И. Лакомский, М. П. Коржов. – Оpubл. 25.11.75, Бюл. №25.

27. А. с. 885776 СССР, МКИ F27Д11/06. Способ плавки металлов и сплавов / Г. М. Григоренко, Ю. В. Латаш, Ю. М. Помарин и др. – Оpubл. 30.11.81, Бюл. № 44.

28. Григоренко, Г.М. Водород и азот в металлах при плазменной плавке / Г.М. Григоренко., Ю.М. Помарин. – Киев: Наукова думка, 1989. С. 84–121, 124–134.

29. Лакомский, В.И. Плазменно-дуговой переплав / В.И. Лакомский. – Киев: Техніка, 1974. – 336 с.

30. Ерохин, А.А. Плазменно-дуговая плавка металлов и сплавов / А.А. Ерохин. – М: Наука, 1975. – 188 с.

31. Григоренко, Г.М. Температурная зависимость растворимости азота в жидких сплавах железо – марганец / Г.М. Григоренко, Ю.М. Помарин, В.И. Лакомский и др // Изв. АН СССР. Металлы. – 1974. – № 6. – С. 11–15.
32. Григоренко, Г.М. О температурной зависимости азота в жидком железе / Г.М. Григоренко, Г.Ф. Торхов, В.И. Лакомский // Докл. АН СССР. – 1970. – 194, № 4. – С. 881–882.
33. Потешкин, Г.С. Термодинамическое моделирование растворимости азота в расплавах на основе железа: ВКР студ. / Г.С. Потешкин. – Челябинск, 2016. – 51 с.
34. Humbert, J. The Solubility of Nitrogen in Liquid Fe – Cr – Ni Alloys / J. Humbert, J. Elliott // Trans. Met. Soc. AIME. – 1961. – V. 218. – P. 1076–1085.
35. Пелке, Р. Растворимость азота в жидких расплавах на основе железа / Р. Пелке, Дж. Эллиот // Пробл. совр. электрометаллургии. – 1960. – 54, № 6. – С. 3–14.
36. Wada, H. Solubility of Nitrogen in Molten Fe – Ni and Fe – Cr Alloys / H. Wada, K. Gunji, T. Wada // Trans. Iron and Steel Institute of Japan. – 1968. – V. 1, № 5. – P. 329–336.
37. Бараташвили, И.Б. Растворимость азота в жидком марганце / И.Б. Бараташвили, А.М. Самарин, В.М. Бережиани // Докл. АН СССР. – 1961. – 139, № 6. – С. 1312–1313.
38. Перепелкин, В.П. О растворимости азота в расплавах стандартного металлического марганца / В.П. Перепелкин // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1966. – № 3. – С. 88–92.
39. Лакомский, В.И. Влияние хрома и никеля на растворимость азота в сплавах железа при высоких температурах / В.И. Лакомский, Г.М. Григоренко, Ю.М. Помарин и др. // Взаимодействие газов с металлами. – М.: Наука, 1973. – С. 125–134.
40. Помарин, Ю.М. Растворимость азота в сплавах железа с ванадием и ниобием / Ю.М. Помарин, Г.М. Григоренко, В.И. Лакомский // Изв. АН СССР. Металлы. – 1972. – № 4. – С. 32–36.

41. Аверин, В.В. Азот в металлах / В.В Аверин, А.В Ревякин, В.И Федорченко. – М.: Metallurgy, 1976. – 224 с.
42. Линчевский, Б.В. Техника металлургического эксперимента / Б.В Линчевский – М.: Metallurgy, 1979. – 256 с.
43. Явойский, В.И. Газы в ваннах сталеплавильных печей / В.И. Явойский – М.: Metallurgy, 1952. – 246 с.
44. Явойский, П. П. Физико–химические методы исследования металлургических процессов / П.П. Явойский, В.В. Крашенинников, М.Г. Арсентьев и др. – М.: Metallurgy, 1988.
45. Humbert, J.C. Thermodynamics of Inclusion Formation in Fe-Cr-Ti-N Alloys / J.C. Humbert, J.F. Elliott // Transactions of Met. Soc. of AIME. – 1960. – V. 218, № 6 – P. 1076–1088.
46. Pehlke, R.D. Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys, I. Thermodynamics / R.D. Pehlke, J.F. Elliott // Transactions of Met. Soc. of AIME. – 1960. – V. 218, №12. – P. 1088–1101.
47. Банных, О.А. Высокопрочная немагнитная коррозионно-стойкая свариваемая сталь / О.А Банных, В.М Блинов, М.В Костина, Н.П Лякишев // Патент РФ №2205889 – 2002.
48. Латаш, Ю.В. Растворимость азота в жидких меди, никеле и сплавах Cu-Cr, Ni-Cr / Ю.В Латаш, Г.Ф Торхов, Ю.И Костенко // Известия АН СССР. Металлы. – 1986. – №1. – С. 45
49. Григоренко, Г.М. Исследование процессов взаимодействия азота с металлом при ПДП / Г.М Григоренко, Г.Ф Торхов, В.И Лакомский // ДАН СССР. – 1970. – №1. – С. 194–201.
50. Чурсин, Г.М. Измерение растворимости и скорости растворения азота в жидком железе / Г.М Чурсин, А.Г Свяжин, А.Ф Вишкарев. и др // Исследование и пути совершенствования процессов производства стали. М.: Metallurgy, 1970 – С. 51–57.
51. Нижельский, П.Е. Растворимость азота в жидких сплавах Fe-Cr-Mn-

Si-C и его влияние на свойства стали / П.Е Нижельский, С.Г Рыскина // Изв. Вузов. Черная металлургия. – 1968. – №12. – С. 47-50.

52. Безобразов, С.В. Растворимость азота в высокохромистых расплавах

системы железо–хром / С.В Безобразов, А.Г Пономаренко, Е.И Иноземцева // Известия АН СССР. Металлы. – 1980. – №3. – С. 53–59.

53. Немченко В.П. К термодинамике растворов азота в расплавах Fe-Cr, Fe-Mn и Fe-Cr-Mn / В.П. Немченко, И.П. Малкин, С.И. Попель // Изв. вузов. Чер. металлургия. – 1968. – №12. – С. 5–8.

54. Безобразов, С.В. Растворимость водорода в жидком феррохроме / С.В. Безобразов, Ю.А. Данилович, Г.В. Чарушников и др. // Изв. АН СССР. Металлы. – 1968. – №3. – С. 65–69.

55. Vlasov, V.N. Simulation of phase equilibria and thermodynamic characteristics of melts in the magnesium-nickel system / V. N. Vlasov, S. V. Buldygin, V. I. Shkurkin, Yu. A. Ageev // Steel in Translation. – 2009. – V. 39. – №2. – P. 97–102.

56. Власов, В.Н. Активность и давление пара магния в сплавах Ni-Mg-Si-Fe и Cu-Mg-Si-Fe / В.Н. Власов. С.В. Булдыгин, Ю.А. Агеев, В.И. Шкуркин // Литье и металлургия. – 2010. – №3 (57). – С. 22–24.

57. Власов, В.Н. Фазовые равновесия и термодинамические свойства фаз в системе магний-кремний / В.Н. Власов, С.В. Булдыгин, А.А. Лыкасов, Ю.А. Агеев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2011, – № 2, – С. 6–11.