



## О ТРАНСПОРТЕ АЗОТА ЧЕРЕЗ ЖИДКИЙ ШЛАК

**В. В. Лакомский, Ю. М. Помарин,  
Г. М. Григоренко, В. Ю. Орловский**

На основе анализа литературных источников рассмотрена возможность транспорта азота через жидкие оксидные и фторидно-оксидные шлаки. Высказано предположение о том, что азотопроницаемость может определяться не растворимостью азота в шлаке, а, по всей видимости, значением химического потенциала газа в шлаке и металле.

The feasibility of nitrogen transportation through the molten oxide and fluoride-oxide slags is considered on the basis of analysis of literature sources. Assumption is made that nitrogen permeability can be defined not by the solubility of nitrogen in slag, but, probably, by a value of chemical potential of gas in slag and metal.

**Ключевые слова:** азот; шлак; проницаемость; химический потенциал

Азот в сталях рассматривается не только как вредная примесь, но и как самостоятельный легирующий элемент. Таким образом, при выплавке или вторичном переплаве необходимо в одних случаях удалять азот из металла, а в других — удерживать его в металле или легировать металл азотом. Считают, что при наличии жидкого шлака, присутствующего во многих металлургических процессах, невозможно легировать металл азотом непосредственно из газовой фазы. Поэтому легирование металла азотом следует осуществлять путем введения в металлический расплав азотированных феррославоов [1, 2] или нитридов легирующих элементов [3]. Удаление азота из металла происходит только в результате ассимиляции шлаком нитридных включений, а не вследствие транспорта азота к металлу через шлак в газовую фазу [4].

Изучение поведения азота при выплавке стали в дуговых электропечах и при электрошлаковом переплаве показало, что возможны деазотация и азотирование металла в зависимости от создаваемых условий плавки [5, 6]. Следовательно, чтобы ответить на вопрос о возможности азотировать металл, покрытый слоем жидкого шлака, непосредственно из газовой фазы, необходимо рассмотреть процесс плавки металла с целью определения условий транспорта азота через шлак.

Транспорт азота через шлак называют газопроницаемостью, которая определяется как произведение предельной растворимости азота в шлаке  $C_N$  и коэффициента диффузии азота в шлаке  $D_N$  [7–9]:

$$P_N = C_N D_N.$$

В толще шлака присутствуют два вида диффузии (молекулярная и конвективная), однако по-

ка не выяснено, какая из них лимитирует процесс транспорта азота. С учетом методики оценки по значению критерия Пекле [10, 11] можно утверждать, что в процессе массопереноса азота в шлаке доля молекулярной диффузии, по сравнению с конвективной, ничтожно мала.

Растворимость азота в шлаках определяли при исследовании двойной системы газ–шлак. А азотопроницаемость предполагает передачу азота газовой фазы через шлак металлу в тройной системе газ–шлак–металл. При изучении последней установлено, что транспортные свойства шлаков определяются термодинамическими условиями, созданными не только на границе раздела фаз газ–шлак, но и на границе шлак–металл [12–14]. Поэтому необходимо 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. Таким образом, азотопроницаемость, как и диффузия, является энергезависимым процессом и происходит интенсивнее при воздействии дополнительных энергетических импульсов, поступающих извне, например при дуговом воздействии на систему газ–шлак–металл [6].

С целью проверки изложенных предположений нами проведены сравнительные эксперименты — две серии плавки в печи Таммана в азоте с использованием графитовых тиглей. В первой серии плавки шлак, а во второй — металл (сталь X18H10) под слоем шлака. Использовали шлаки оксидных и фторидно-оксидных систем. Содержание азота в шлаке и металле определяли методом Кельдаля.



Результаты исследований показали, что массовая доля азота в шлаке больше при взаимодействии азота газовой фазы со шлаком без участия металла, чем азота со шлаком в присутствии металла. Так, например, в случае контактирования газовой фазы со шлаком без металла растворимость азота в шлаке  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-15\% \text{ TiO}_2$  составляет 0,136, во флюсе АН-295 (16 %  $\text{CaF}_2-51\% \text{ Al}_2\text{O}_3-31\% \text{ CaO}$ ) — 0,119 %, а в присутствии металла растворимость в них равняется соответственно 0,026 и 0,052 %. Содержание азота в металле равно 0,035 (шлак  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-15\% \text{ TiO}_2$ ) и 0,026 % (шлак АН-295), что ниже равновесной концентрации 0,17 %, рассчитанной для условий взаимодействия жидкого металла с атмосферой азота. Следовательно, шлак в описанных условиях передает азот из газовой фазы к металлу, а не оставляет его в своем объеме.

Для объяснения отмеченных неясностей процесса газопроницаемости шлаковых расплавов необходимо на основе литературных данных представить механизм транспорта азота через шлаковый расплав, а для этого рассмотреть строение последнего.

Существует несколько моделей строения шлаков, возникших не одновременно, а в соответствии с развитием теории строения жидкости. Согласно современным предположениям, шлаки представляют собой раствор ионов [15] с присутствующими в растворе свободными электронами [16]. Ионы могут быть в виде малоподвижных многоатомных комплексов, а также свободно перемещающихся многоатомных и свободных. В оксидных системах наличие свободных ионов маловероятно, но возможно во фторидных и фторидно-оксидных системах, где могут протекать обменные реакции с образованием летучих фторидных соединений и свободных ионов [17–19]. Конструктивно шлаковый расплав является набором плотно упакованных сфер (одно- или несколькоатомных ионов) [20, 21], среди которых, в соответствии с «дырочной» моделью, жидкости Я. И. Френкеля имеются полости («дырки»). В них (в зависимости от размера) может размещаться растворяемый в шлаке одиночный или комплексный ион. Эти полости, в отличие от вакансий в кристаллических телах, могут иметь различные размеры и изменяемые параметры [22].

Количество «дырок» определяет значение таких структурно-чувствительных свойств шлаковых расплавов, как плотность и поверхностное натяжение. В соответствии с «дырочной» моделью, вероятный объем «дырки»  $V$  и поверхностное натяжение  $\sigma$  связаны следующей зависимостью:

$$V = 0,68 \left( \frac{kT}{\sigma} \right)^{3/2}, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Определив радиус «дырки», можно оценить размер частиц, способных размещаться в «дырках».

Вязкость жидкости зависит как от значения энергии активации вязкого течения, так и от уровня

свободного объема. Эта зависимость выражена в формуле А. И. Бачинского [9]:

$$\eta = \frac{A}{V_S}, \quad (2)$$

где  $A$  — константа;  $V_S$  — свободный объем жидкости, равный разности ее собственного и удельного объемов.

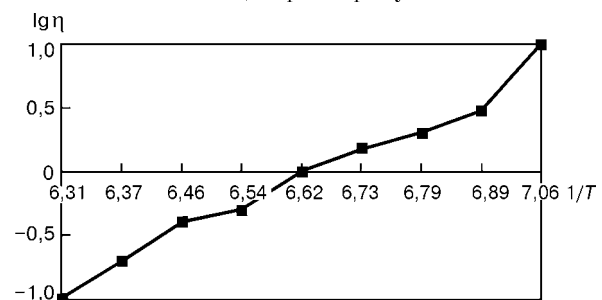
Таким образом, свободный объем жидкости равен сумме объемов всех «дырок»  $V_S = nV$ , а ее вязкость связана с поверхностным натяжением выражением, полученным в результате объединения зависимостей (1) и (2):

$$\eta = \frac{A}{0,68n} \left( \frac{\sigma}{kT} \right)^{3/2}.$$

Чем больше «дырок», тем меньше вязкость, и чем больше поверхностное натяжение, тем больше вязкость. В описаниях некоторых исследований [23, 24] утверждается, что при насыщении шлаковых расплавов азотом увеличивается вязкость и поверхностное натяжение шлаков. Следовательно, при растворении азот или его соединения заполняют «дырки», уменьшая свободный объем, что и приводит к росту значения структурно-чувствительных свойств.

Об указанных изменениях структуры свидетельствует следующее. Если, например, построить зависимость вязкости шлаковых расплавов от температуры в координатах  $\lg \eta - 1/T$  (на рисунке приведена зависимость для шлака 50 %  $\text{CaF}_2$ , 25 %  $\text{CaO}$ , 25 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), то зафиксированные изломы на графиках соответствуют температуре структурного изменения расплавов, приводящего к варьированию количества и (или) размеров «дырок» [24, 25]. Подобные закономерности обнаружены при обработке результатов исследований электропроводности шлаков [26].

Растворимость азота в шлаках, согласно мнению многих исследователей, подчиняется закону Сиверта и зависит от степени окисленности газовой фазы над шлаковым расплавом [16, 27]. Движущей силой перемещения азота является разность его концентраций в соответствии со степенью окисленности различных слоев шлакового расплава. И в то же время следует отметить, что азот присутствует в шлаковом расплаве не как самостоятельный ион, а в виде соединений с катионом, характеризующимся высоким



Зависимость вязкости шлака 50 %  $\text{CaF}_2$ , 25 %  $\text{CaO}$ , 25 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от температуры в координатах  $\lg \eta - 1/T$



средством к азоту. Из всего набора часто встречаемых компонентов шлаков можно выделить такие катионы с высоким средством к азоту, как титан, алюминий, кальций и кремний, а также углерод.

Кремний присутствует в шлаках в виде термодинамически прочного диоксида, участвующего в создании прочных оксидных комплексов. Поэтому кремний, по-видимому, не может связываться с азотом. Титан, как и кремний, присутствует в шлаках в виде термодинамически прочных оксидов и, вероятно, не может образовывать нитридные соединения. Кальций (при определенных условиях, возможно, и алюминий) в результате обменных реакций может выделяться в свободном состоянии и образовывать нитридные соединения в шлаковом расплаве [28, 29].

Добавляемый в шлаки при переплаве металлический кальций не только раскисляет шлаковый расплав, но и, испаряясь (вследствие высокой упругости пара его), снижает окислительный потенциал газовой фазы, способствует улучшению транспорта азота из газа в металл [30, 31].

По мнению многих исследователей, углерод с азотом в шлаковых расплавах может образовывать радикалы типа цианидов  $CN^-$  или цианамидов  $CN_2^-$  [32, 33]. Но эти радикалы сами по себе, по всей видимости, существовать не могут и должны иметь связи с катионами металлов.

Поэтому наши дальнейшие исследования будут направлены на изучение транспортных свойств фторидно-оксидных шлаковых систем.

1. О рациональной технологии азотирования металла при производстве трансформаторной стали // А. Г. Кузьменко, Е. Ф. Мазуров, В. Т. Черненко и др. // Электротехнология. — 2003. — № 3. — С. 16–20.
2. Исследование возможностей улучшения высокопрочной строительной стали марки 16Г2АФ // Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. Я. Саенко и др. // Пробл. спец. электротехнологии. — 1975. — Вып. 1. — С. 34–40.
3. Stein G., Menzel I., Dorr H. Industrial manufacture of massively nitrogen-alloyed steels // Steel Research. — 1987. — № 1. — P. 32–38.
4. Включения и газы в сталях // В. И. Явойский, С. А. Близнюков, А. Ф. Вишкарев и др. — М.: Металлургия, 1979. — 272 с.
5. Снижение содержания азота при выплавке стали в сверхмощной ДСП // Е. Л. Корзун, А. Г. Пономаренко, А. В. Гальченко и др. // Электротехнология. — 2001. — N 11. — С. 3–8.
6. Процессы азотирования при дуговом шлаковом переплаве // Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, Г. М. Григоренко и др. // Пробл. спец. электротехнологии. — 1991. — № 3. — С. 14–16.
7. Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1986. — 463 с.
8. Камышов В. М., Есин О. А., Чуцмарев С. К. Азотопроницаемость жидких шлаков // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1965. — № 2. — С. 57–61.
9. Новохатский И. А. Газы в окисных расплавах. — М.: Металлургия, 1975. — 216 с.
10. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. — М.: Изд-во АН СССР, 1952. — 432 с.
11. Жмойдин Г. И. Кинетика рафинирования электродного металла шлаком // Восстановление и рафинирование железа: Сб. ст. — М.: Наука, 1968. — С. 105–117.
12. Пономаренко А. Г., Козлов Ю. Е. О некоторых особенностях переноса в оксидных фазах // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1975. — № 5. — С. 20–25.
13. Пономаренко А. Г., Каршин В. П., Морозов А. Н. Стехиометрическая разупорядоченность и свойства жидких шлаков, образованных прочными окислами // Физико-химические основы производства стали: Сб. ст. — М.: Наука, 1968. — С. 71–76.
14. О возможности деазотации стали при внепечном рафинировании шлаковыми смесями // Ю. И. Уточкин, А. В. Павлов, В. А. Менделев, В. Г. Гугля // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1987. — № 3. — С. 43–47.
15. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. — М.: Металлургия, 1966. — Ч. 11. — 703 с.
16. Григорян В. А., Беляничков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 256 с.
17. Капранов Г. И., Яковлев Н. Ф., Соха Ю. С. Поведение азота в шлаках ЭШП // Высоколегированные азотные стали: Сб. докл. — Варна, 1989. — С. 120–122.
18. Iwamoto N. Structure of slag. Review 2. The Role of  $CaF_2$  in slag // Trans. of JWRI. — 1975. — 4, № 1. — P. 91–99.
19. Sohn I., Min D. J., Park J. H. Thermodynamic study on the effect of  $CaF_2$  on the nitrogen and carbon solubility in the  $CaO-Al_2O_3-CaF_2$  slag system // Steel Research. — 1999. — 70, № 6. — P. 215–220.
20. Жмойдин Г. И., Чаттерджи А. К. Шлаки для рафинирования металла. Динамика свойств системы  $CaO-Al_2O_3-CaF_2$ . — М.: Металлургия, 1986. — 296 с.
21. Сокольский В. Э., Казимиров В. П., Кузьменко В. Г. Модель структуры оксидно-фторидных расплавов на основе плотной упаковки атомов кислорода // Пробл. спец. электротехнологии. — 2000. — № 4. — С. 63–73.
22. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. — Л.: Наука, 1975. — 592 с.
23. Влияние газов на поверхностное натяжение окисных расплавов // А. М. Коваленко, И. А. Новохатский, А. К. Петров, Г. С. Ершов // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах: Сб. ст. — Киев: Наук. думка, 1971. — С. 186–189.
24. Жмойдин Г. И., Молдавский О. Д. Вязкость фторсодержащих расплавов // Изв. АН СССР. Металлы. — 1971. — № 1. — С. 70–73.
25. Жмойдин Г. И. Плавкость фторсодержащих шлаков // Там же. — 1969. — № 6. — С. 9–16.
26. Жмойдин Г. И. Электропроводность фторсодержащих расплавов // Там же. — 1970. — № 3. — С. 69–74.
27. Влияние окислительного потенциала на растворимость азота в шлаковых расплавах // Ю. И. Уточкин, А. В. Павлов, Т. Фройде, В. Г. Гугля // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1993. — № 3. — С. 10–15.
28. Поволоцкий Д. Я., Кричевец М. И., Кожеуров В. А. Распределение кальция между сталью и шлаком, содержащим два аниона разной валентности // Изв. АН СССР. Металлы. — 1966. — № 2. С. 5–8.
29. Филиппов С. И., Дедушев Л. А., Кловев М. М. Анализ процесса восстановления кальция алюминием из фторидных шлаков // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1972. — № 3. — С. 19–24.
30. Легирование азотом из газовой фазы в процессе ЭШП // А. Д. Рябцев, А. А. Троянский, Е. Л. Корзун и др. // Пробл. спец. электротехнологии. — 2002. — № 4. — С. 3–8.
31. О возможности транспорта азота через фторидные шлаки с металлическим кальцием при ЭШП // Г. М. Григоренко, В. В. Лакомский, А. Д. Рябцев и др. // Современ. электротехнология. — 2003. — № 4. — С. 12–14.
32. Камышов В. М., Есин О. А., Чуцмарев С. К. Растворимость азота в безжелезистых шлаках // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1964. — № 7. — С. 24–28.
33. Ершов Г. С., Орлов Ю. Г. Поведение азота в шлаковой и металлической фазах при выплавке легированных сталей // Изв. АН СССР. Металлы. — 1965. — № 6. — С. 28–37.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
Поступила 31.03.2006