



УДК 669.187.2.001.2

РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА В ЖИДКИХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА*

Л. П. Мойсов, Б. П. Бурылев

На основании ранее полученной формулы для растворимости газов в бинарных и многокомпонентных системах показана ее применимость к растворам азота в расплавах и обоснованы существующие уравнения для расчета. Проверка выражения выполнена при сопоставлении результатов расчета с опытными данными для систем Fe-Ni-N, Fe-Co-N, Fe-Cu-N, Co-Ni-N и прогнозированы зависимости для неизученных систем Co-Cu-N и Ni-Cu-N.

The present equation for the calculation is based on the basis of the formula for the gas dissolubility in binary and multi-component systems its adaptability to nitrogen solutions in melts. The checking of the expression was made in comparison with the calculation results with the experimental data for the systems: Fe-Ni-N, Fe-Co-N, Fe-Cu-N, Co-Ni-N and the dependence for the not studied systems Co-Cu-N, Ni-Cu-N was predicted.

Ключевые слова: железо и его сплавы; азот; растворимость; избыточная энергия Гиббса; коэффициенты взаимодействия

Азот в разных количествах присутствует в металлургических расплавах, но может быть не только вредной примесью, но и элементом, улучшающим строение и свойства сталей с повышенным содержанием хрома [1].

Очень важна, наряду с получением экспериментальных данных, разработка методов расчета растворимости азота в сплавах. В работе [2] предложено уравнение для расчета растворимости азота в расплавах железа в широком диапазоне температур, концентраций легирующих элементов и парциальных давлений азота на основе выражений Вагнера [3] и введенных позднее Люписом с Эллиоттом и Десре с Бонье [4] коэффициентов взаимодействия первого, второго и третьего порядка и их зависимости от температуры.

В исследованиях [5, 6] показано и на примере многих бинарных и более сложных систем подтверждено, что для растворимости газа в смешанных растворителях из компонентов 1 и 2 уравнение растворимости для бинарного сплава имеет вид

$$\ln x_3 = x_1 \ln x_3^{-1} + x_2 \ln x_3^2 + \frac{\Delta G_{1-2}^{\text{изб}}}{RT}, \quad (1)$$

где x_3 , x_3^1 и x_3^2 — растворимость газа в сплаве и чистых компонентах 1 и 2; x_1 и x_2 — молярные доли растворителей; $\Delta G_{1-2}^{\text{изб}}$ — избыточная молярная энергия Гиббса для бинарной

системы из чистых растворителей; T — абсолютная температура, К; R — универсальная газовая постоянная.

Для любых многокомпонентных систем из k компонентов уравнение приводится к виду

$$\ln x_3 = \sum_{i=1}^k x_i \ln x_3^i + \frac{\Delta G^{\text{изб}}}{RT}. \quad (2)$$

С помощью этих уравнений прогнозированы значения растворимости водорода и азота в разных сплавах и результаты сопоставлены с опытными данными разных авторов [7 – 9].

В данной работе эти соотношения и их производные применены для растворов азота в разных сплавах. Как следует из уравнений (1) и (2), для определения влияния разных элементов на растворимость и активность азота необходимы сведения о растворимости азота в чистых металлах и термодинамических свойствах сплавов-растворителей.

Растворение азота в металлах и сплавах можно представить уравнением

$$1/2N_2 = [N]_{\text{p-p}}. \quad (3)$$

В состоянии равновесия

$$\mu_N^{\text{p-p}} = \frac{1}{2} \mu_{N_2}^{\text{газ}}. \quad (4)$$

При не слишком высоких давлениях (когда фугитивность можно заменить на парциальные давления) для химического потенциала азота в газовой фазе получим

$$\mu_{N_2}^{\text{газ}} = \mu_{N_2}^0 + RT \ln P_{N_2}, \quad (5)$$

* Статья не редактировалась и публикуется в точном соответствии с авторским оригиналом.



а для химического потенциала азота в сплаве

$$\mu_N^{p-p} = \mu_{N_2}^* + RT \ln \alpha_N. \quad (6)$$

Из уравнений (4) – (6) находим

$$RT \ln \alpha_N = 1/2 RT \ln P_{N_2} - \left(\mu_N^* - \frac{1}{2} \mu_{N_2}^0 \right). \quad (7)$$

Так как

$$\mu_N^* = \bar{H}_N^* - T \bar{S}_N^* \quad (8)$$

и

$$\mu_{N_2}^0 = H_{N_2}^0 - T S_{N_2}^0, \quad (9)$$

то

$$\begin{aligned} - \left(\mu_N^* - \frac{1}{2} \mu_{N_2}^0 \right) &= - \left[\left(\bar{H}_N^* - 1/2 H_{N_2}^0 \right) - T \left(\bar{S}_N^* - \frac{1}{2} S_{N_2}^0 \right) \right] = \\ &= - \Delta \bar{H}_N + T \Delta \bar{S}_N \end{aligned} \quad (10)$$

и из уравнения (7) получим для активности растворенного азота

$$\ln \alpha_N = - \frac{\Delta \bar{H}_N}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_N}{R} + \ln P_{N_2}^{1/2}. \quad (11)$$

Из этого выражения для растворимости азота находим

$$\ln x_N = - \frac{\Delta \bar{H}_N}{RT} + \frac{\Delta \bar{S}_N}{R} + \ln P_{N_2}^{1/2} - \ln f_N. \quad (12)$$

По Вагнеру [3] для бинарного сплава 1 – 2 получим

$$\ln f_N = \ln f_N^0 f_N^{(2)} = \ln f_N^0 + \ln f_N^{(2)}, \quad (13)$$

где

$$\ln f_N^{(2)} = \epsilon_N^{(2)} x_2. \quad (14)$$

Применяя уравнение (2) для растворов азота, находим

$$\ln x_N = x_1 \ln x_N^{(1)} + x_2 \ln x_N^{(2)} + \frac{\Delta G_{1-2}^{изб}}{RT}. \quad (15)$$

Для невысокой растворимости азота в металлах и сплавах можно принять $x_1 + x_2 \approx 1$, тогда

$$\ln x_N = \ln x_N^{(1)} + x_2 \ln \frac{x_N^{(2)}}{x_N^{(1)}} + \frac{\Delta G_{1-2}^{изб}}{RT}. \quad (16)$$

Из формул (12) и (16) получим

$$\ln f_N = x_2 \ln \frac{x_N^{(1)}}{x_N^{(2)}} - \frac{\Delta G_{1-2}^{изб}}{RT}. \quad (17)$$

Даже если принять, что

$$\Delta G_{1-2}^{изб} = Q (1 - x_2) x_2, \quad (18)$$

то

$$\epsilon_N^{(2)} = \ln \frac{x_N^{(1)}}{x_N^{(2)}} - \frac{Q}{RT} + \frac{Q}{RT} x_2 = M + r N x_2 \quad (19)$$

отсюда следует, что параметр взаимодействия линейно изменяется в зависимости от концен-

трации добавляемого элемента. Это случай Люписа, Эллиотта, Бонье и др. [4], улучшающих соотношение Вагнера [3] в направлении введения коэффициентов взаимодействия второго и третьего порядка.

Для оценки избыточной энергии Гиббса выражения, приведенные в работе [10]

$$\Delta G_{1-2}^{изб} = Q_1 (1 - x_2) x_2 + Q_2 (1 - x_2) x_2^2, \quad (20)$$

то получим соотношение

$$\begin{aligned} \epsilon_N^{(2)} = \ln \frac{x_N^{(1)}}{x_N^{(2)}} - \frac{Q_1}{RT} + \left(\frac{Q_1}{RT} - \frac{Q_2}{RT} \right) x_2 + \\ + \frac{Q_2}{RT} x_2^2 = \epsilon + p x_2 + \tau x_2^2. \end{aligned} \quad (21)$$

Более того, независимо от аналитической формы уравнения для $\Delta G_{1-2}^{изб}$, можно по независимым опытными данным для $\Delta G_{1-2}^{изб}$ и значениям растворимости азота в чистых металлах рассчитать по уравнениям (16) и (17) растворимость и активность азота.

Проверку полученных соотношений выполним при сопоставлении результатов расчета с опытными данными для систем Fe–Ni–N, Fe–Co–N, Ni–Co–N, Fe–Cu–N, Co–Cu–N и Ni–Cu–N.

Качественное согласие типа изотерм растворимости [5, 6] с опытными данными [11, 12] наблюдается для систем с отрицательными отклонениями (например Fe–Ni, где кривая растворимости вогнута к оси концентрации [11], практически линейна для систем, близких к идеальным, например Co–Ni [13] и для систем с положительными отклонениями (например Fe–Cu, где кривая растворимости выпукла по отношению к оси концентрации [11]).

Для количественных расчетов необходимы отобранные значения растворимости азота в чистых металлах, которые на основании обзора многих данных для $P_{N_2} = 1$ атм (101325 Па) можно принять следующими: $N^{Fe} = 0,044$ %, $N^{Co} = 0,0048$ %, $N^{Ni} = 0,0014$ % при 1873 К. Опытные данные о растворимости азота в чистой меди отсутствуют. Построив зависимость $\lg (\% N^{Me})$ от порядкового номера Me четвертого периода, методом экстраполяции получим $\lg (\% N^{Cu}) = -3,35$ или $\% N^{Cu} = 0,00045$.

Для сопоставления с экспериментальными данными о растворимости азота в сплавах Fe–Ni–N необходимы сведения об избыточной энергии Гиббса в системе Fe–Ni. Из

* Редакция может указать на одну из работ по растворимости азота в жидкой меди, а именно: Ю. И. Костенко, Н. Н. Калинюк, Г. Ф. Торхов, Ю. В. Латаш. Растворимость азота в жидкой меди // Пробл. спец. электрометаллургии – 1984. – Вып. 21. – С. 74 – 78.



данных измерения активности компонентов [13] при 1873 К находим:

x_{Ni}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\Delta G_{Fe-Ni}^{изб}$	500	1000	1460	1880	2300	2680	2590	2050	1380
Дж/моль									

Расчет по уравнению (15) для $x_{Ni} = 0,5$ дает величину $N = 0,006 \%$, что несколько ниже имеющихся данных. Использование же величины $N^{Ni} = 0,024 \%$ по [11] приводит к значению $N = 0,008 \%$ для $x_{Ni} = 0,5$, что хорошо согласуется с данными многих авторов. Поэтому для получения точных результатов необходимы прецизионные данные для бинарных систем.

Хорошее совпадение расчетных и опытных данных [11, 12] для системы Fe-Co-N получается, если предположить небольшие отрицательные отклонения от идеальности [6].

Для системы Co-Ni-N получаем практически линейную зависимость изменения растворимости азота с составом сплава, что обусловлено незначительными отклонениями от идеальности и малым различием в растворимостях азота в чистых кобальте и никеле. Данные работы [12] подтверждают эти результаты.

Для системы Fe-Cu из данных Морриса и Зелларса [14] по активности компонентов находим для $x_{Cu} = 0,217$ избыточную энергию Гиббса $\Delta G_{Fe-Cu}^{изб} = 5440$ Дж/моль при 1823 К. Из уравнения (15) для $x_{Cu} = 0,217$ с учетом определенной выше методом экстраполяции величины $x_N^{Cu} = 0,000020$ находим $N = 0,034 \%$, что хорошо совпадает с данными работы [11].

Хорошее совпадение результатов расчета с опытными данными позволяет прогнозировать растворимость азота в неизученных системах Co-Cu-N и Ni-Cu-N. Данные о термодинамических свойствах систем Co-Cu и Ni-Cu, в которых наблюдаются положительные отклонения, можно найти в работе [6].

Применение уравнения (12) позволит рассчитывать растворимость азота в сплавах при любых температурах и давлениях азота в газовой фазе. С помощью уравнения (2) можно рассчитывать растворимость азота в многокомпонентных системах. Проведение эксперимента будет оправдано для контроля результатов в отдельных точках и использования опытных данных для корректировки расчетных констант.

Величины растворимости азота в жидких металлах и сплавах имеют значения при оценке максимально возможного количества растворенного азота при данных внешних условиях (температура, давление и состав легирующих элементов), а также для кинетики

адсорбции и десорбции азота, где градиент фактического количества и растворимости газа является движущей силой растворения или удаления азота в пирометаллургическом процессе, включая и электродугую сварку.

Выводы

1. На основании ранее полученной формулы для растворимости газов в бинарных и многокомпонентных системах показана ее применимость к растворам азота в расплавах и обоснованы существующие уравнения для расчета.

2. Проверка выражения выполнена при сопоставлении результатов расчета с опытными данными для систем Fe-Ni-N, Fe-Co-N, Fe-Cu-N, Co-Ni-N, и прогнозированы зависимости для неизученных систем Co-Cu-N и Ni-Cu-N.

1. Королев М. Л. Азот как легирующий элемент стали. — М.: Metallurgizdat, 1961. — 162 с.
2. Помарин Ю. М., Григоренко Г. М. Уравнение для расчета растворимости азота в сплавах железа // Металлы. — 1989. — № 4. — С. 40–45.
3. Вагнер К. Термодинамика сплавов / Пер. с англ. под ред. А. А. Жуховицкого. — М.: Metallurgizdat, 1957. — 179 с.
4. Жуков А. А. Некоторые вопросы геометрической термодинамики спиноподобного распада пересыщенных твердых растворов // Термодинамические свойства расплавов. Матер. конф. под ред. Б. П. Бурылева. — Новокузнецк: Изд. Сиб. металлургического института, 1969. — С. 36–48.
5. Бурылев Б. П. О растворимости водорода в жидких сплавах // Журн. прикл. химии. — 1966. — 39, № 2. — С. 460–462.
6. Бурылев Б. П. Термодинамика сплавов на основе металлов группы железа. Дисс. на соискание уч. степени д-ра техн. наук. Новокузнецк, 1967. — 504 с.
7. Бурылев Б. П. Растворимость водорода в твердых сплавах железа // Журн. физ. химии. — 1966. — 40, № 4. — С. 822–825.
8. Бурылев Б. П., Мойсов Л. П. Термодинамика растворов азота в железе и его сплавах // Журн. физ. химии. — 1977. — 51, № 11. — 475 с. Деп. от 23 июня 1977 г. № 2450-77. — 66 с. Ред. Журн. физ. химии.
9. Бурылев Б. П. Прогнозирование термодинамических свойств растворов азота в сплавах металлов // Физико-химические исследования металлургических процессов. Межвузовский сб. Вып. 5. — Свердловск: Изд. УПИ, 1977. — С. 67–70.
10. Бурылев Б. П. Метод расчета термодинамических свойств бинарных растворов на основе никеля // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 1964. — № 4. — С. 65–72.
11. Schenck H., Froberg M. G., Graf H. Untersuchungen über die Beeinflussung der Gleichgewichte von Stickstoff mit flüssigen Eisenlösungen durch den Zusatz weiterer Elemente (II) // Arch. Eisenhüttenw. — 1959. — 30, N 9. — S. 533–537.
12. Blossey R. G., Pehlke R. D. The solubility of nitrogen in liquid Fe-Ni-Co alloys // Trans. AJME. — 1966. — 236, N 4. — P. 566–569.
13. Belton G. R., Fruehan R. J. The determination of activities by mass spectrometry. I. The liquid metallic systems iron-nickel and iron-cobalt // J. Phys. Chem. — 1967. — 71, N 5. — P. 1403–1409.
14. Цемехман Л. Ш., Милиц В. П., Бурылев Б. П. Термодинамические свойства расплавов системы железо-медь // Изв. вузов. Черн. металлургия. — 1984. — № 6. — С. 1–4.

ОАО НИИМонтаж, Краснодар
Поступила 14.12.2000