

Федеральное агентство по образованию

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

А.А. Казаков С.В. Рябошук

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Методические указания к лабораторным работам

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1.РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В ЖИДКОЙ СТАЛИ.....	4
1.1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ.....	4
1.2. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ. ВЛИЯНИЕ «ТРЕТЬИХ» ЭЛЕМЕНТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В СТАЛИ.....	4
1.3. ПРОВЕДЕНИЕ РАСЧЕТОВ, ИХ ОБРАБОТКА И ОБСУЖДЕНИЕ	9
1.4. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ.....	12
2.РАСКИСЛЕНИЕ ЖИДКОГО ЖЕЛЕЗА МАРГАНЦЕМ, КРЕМНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ	15
2.1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ.....	15
2.2. РАСКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ. АНАЛИЗ КРИВОЙ РАСКИСЛЕНИЯ.....	15
2.3. ПРОВЕДЕНИЕ РАСЧЕТОВ, ИХ ОБРАБОТКА И ОБСУЖДЕНИЕ	22
2.4. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ.....	28
3.РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В ЖИДКОЙ СТАЛИ.....	31
3.1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ.....	31
3.2. РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА В ЖИДКОЙ СТАЛИ. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В ЖИДКОЙ СТАЛИ.....	31
3.3. ПРОВЕДЕНИЕ РАСЧЕТОВ, ИХ ОБРАБОТКА И ОБСУЖДЕНИЕ	36
3.4. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ.....	40
ЛИТЕРАТУРА	44

ВВЕДЕНИЕ

Исторически сложившееся понятие «газы в металлах» включает в себя растворение в сталях трех элементов: водорода, кислорода и азота, которые могут находиться в твердых и расплавленных металлах в виде растворов и включений избыточных фаз. При определенных условиях эти элементы могут образовывать в металле истинные газовые включения. Благодаря этому обстоятельству водород, кислород и азот стали называть «газами в металлах», а также «газообразующими элементами».

В целом, газы ухудшают качество стали. В связи с уменьшением растворимости элементов в стали при понижении температуры, особенно при переходе из жидкого состояния в твердое при кристаллизации слитка или отливки, газы выделяются в виде избыточных фаз (газовых пузырей, твердых или жидких включений), как правило, снижающих эксплуатационные характеристики металла.

В данном пособии студенты знакомятся с основными термодинамическими зависимостями, описывающими эти процессы, в рамках выполнения трех работ: растворимость водорода в жидкой стали; раскисление жидкого железа марганцем, кремнием и алюминием; растворимость азота в жидкой стали. Каждая работа выполняется в два этапа. На первом занятии (коллоквиуме) преподаватель проверяет у студентов знание теории вопроса, после этого каждому студенту выдается индивидуальное задание. На втором занятии студенты работают на персональных компьютерах, выполняя свои задания.

Проведение расчетов осуществляется в программной среде MathCAD. Предполагается, что студенты знакомы с основами работы на персональном компьютере и имеют начальный опыт работы в среде MathCAD. Исходные тексты программы предоставляются преподавателем.

1. РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В ЖИДКОЙ СТАЛИ

1.1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Освоить методики расчета растворимости водорода в легированных расплавах на основе железа при 1450-1700°C в зависимости от:

- влажности атмосферного воздуха при плавке в открытых сталеплавильных агрегатах;
- остаточного давления в вакуумной камере при вакуумной плавке и внепечной обработке жидкой стали;
- концентрации легирующих элементов, входящих в состав стали.

Приобрести опыт использования результатов физико-химических расчетов для совершенствования технологии производства стали.

1.2. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТАЛИ. ВЛИЯНИЕ «ТРЕТЬИХ» ЭЛЕМЕНТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В СТАЛИ

Растворимость водорода в жидком железе описывается уравнением:

$$1/2 \{H_2\}_{(газ)} = [H], \quad (1.1)$$

где $\{H_2\}_{(газ)}$ и $[H]$ - водород в газовой фазе и водород, растворенный в жидком железе, соответственно.

Растворимость водорода в жидком железе подчиняется закону Сивертса:

$$[H] = K_H \sqrt{P_{H_2}} \quad (1.2)$$

где K_H - константа растворимости; P_{H_2} - парциальное давление водорода.

При 1873К растворимость водорода в чистом жидком железе при атмосферном давлении равна:

$$[H]_{Fe}^{1873K} = 0,0024\% = 27 \text{ см}^3/100 \text{ г} = 24 \text{ ppm}. \quad (1.3)$$

В выражении (1.3) использованы массовые проценты, а также другие внесистемные единицы измерения растворимости водорода: $\text{см}^3/100\text{г}$ - наиболее распространенная внесистемная единица измерения ($0,001\% = 11,2 \text{ см}^3/100$); ppm - единица измерения, обозначающая количество частей на миллион ($1\text{ppm} = 10^{-4} \% = 1,12 \text{ см}^3/100\text{г}$).

С понижением температуры жидкого железа растворимость водорода монотонно падает в соответствии с выражением:

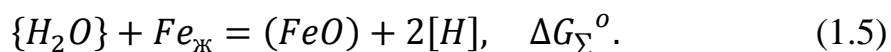
$$\lg[H]_{Fe} = \left(-\frac{1750}{T}\right) - 1,677. \quad (1.4)$$

Однако при переходе от жидкого железа к твердому (при температуре кристаллизации) имеет место скачкообразное уменьшение растворимости водорода с 25 см³/ 100 г до 8 см³/ 100г. Поэтому водород значительно ликвирует, выделяясь в процессе кристаллизации из твердого раствора стали. Если водород не успеет удалиться до концентраций более низких, чем предел растворимости в твердом металле, то образуется пористость или другой дефект, связанный с водородом - флокены (микротрещины).

Водород, имея малый атомный радиус и обладая высокой диффузионной подвижностью при температуре окружающей среды, может быть причиной быстрого разрушения нагруженных стальных конструкций. Поглощенный водород понижает пластичность стали и при определенных условиях приводит к образованию по всему объёму металла множественных микротрещин, связанных со структурными неоднородностями, такими как неметаллические включения, границы зёрен, скопления дислокаций и др. Скапливаясь вблизи структурных неоднородностей, атомарный водород молизуется, в результате чего в объёме стали образуются микропустоты и микротрещины, содержащие молекулярный водород под высоким давлением.

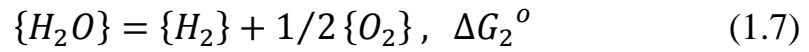
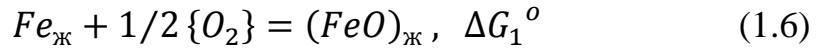
Таким образом, для многих марок стали, водород является вредной примесью, а его содержание для целого ряда легированных сталей во многом определяет их качество.

Уравнение (1.1) пригодно для расчета растворимости водорода и жидком железе, находящемся в равновесии с газовой фазой, содержащей молекулярный водород. Однако в реальных условиях плавки парциальное давление молекулярного водорода в печной атмосфере ничтожно мало, а содержание водорода в расплаве определяется парциальным давлением паров воды:



Пары воды взаимодействуют с жидким железом, которое окисляется до FeO и переходит в шлак, а водород растворяется в расплаве железа.

Чтобы рассчитать изменение энергии Гиббса этой реакции $\Delta G_{\Sigma}^{\circ}$, представим её, как сумму нескольких стандартных реакций, для которых известны ΔG_i° .



Тогда в соответствии с законом Гесса определим изменение свободной энергии Гиббса суммарной реакции:

$$\Delta G_{\Sigma}^{\circ} = \sum_{i=1}^3 \Delta G_i^{\circ}. \quad (1.9)$$

Считая, что шлак состоит только из FeO ($a_{FeO}=1$), можно записать уравнение изотермы, характеризующее равновесие реакции (1.5):

$$\Delta G_{\Sigma}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{[H]^2}{P_{H_2O}} \right) \quad (1.10)$$

Откуда найдем растворимость водорода в железе:

$$\ln[H]_{Fe} = \frac{1}{2} \left(\ln P_{H_2O} - \frac{\Delta G_{\Sigma}^{\circ}}{RT} \right) \quad (1.11)$$

Чтобы найти взаимосвязь растворимости водорода в чистом жидком железе $[H]_{Fe}$ с растворимостью водорода в легированном расплаве $[H]_{Fe-j}$, рассмотрим равновесие в системе, состоящей из двух тиглей с этими расплавами, помещенных в герметичной камере с постоянным парциальным давлением P_{H_2} . В условиях равновесия активность водорода во всех сосуществующих фазах одинакова, тогда:

$$a_H^{газ} = a_H^{Fe} = a_H^{Fe-j} \text{ или } [H]_{Fe} f_H^{Fe} = [H]_{Fe-j} f_H^{Fe-j}, \quad (1.12)$$

где f_H^{Fe} и f_H^{Fe-j} - коэффициенты активности водорода в железе и в сплаве $Fe-j$.

С учетом $f_H^{Fe} = 1$ из (1.12) найдем искомое соотношение:

$$\lg[H]_{Fe-j} = \lg[H]_{Fe} - \lg f_H^{Fe-j} \quad (1.13)$$

Для расчета коэффициента активности водорода в легированных расплавах железа ($\lg f_H^{Fe-j}$) используют аппарат параметров взаимодействия, известный из теории растворов (по Вагнеру), тогда окончательно получим:

$$\lg[H]_{Fe-j} = \lg[H]_{Fe} - \left(\frac{6945}{T} - 2,48 \right) \cdot \sum_{j=2}^n e_{H(1873)}^j \cdot [j], \quad (1.14)$$

где $[H]_{Fe-j}$ - растворимость водорода в легированном расплаве;
 $e_{H(1873)}^j$ - параметры взаимодействия (табл. 1.1); $[j]$ - концентрации легирующих элементов в стали.

Таблица 1.1

Параметры взаимодействия первого порядка $e_{H(1873)}^j \cdot 100$ в железе при 1600°C

j	Al	B	C	Co	Cr	Cu	H	Mn	Mo
$e_{H(1873)}^j \cdot 100$	1.30	5.00	6.00	0.18	-0.22	0.05	0.00	-0.14	0.22
j	Nb	Ni	O	P	S	Si	Ti	V	W
$e_{H(1873)}^j \cdot 100$	-0.23	0	-19.00	1.10	0.80	2.70	-1.90	-0.74	0.48

Изменение растворимости водорода в жидком железе в присутствии «третьего» элемента, то есть элемента не участвующего непосредственно в химической реакции, определяется соотношением сил химического взаимодействия между атомами растворителя (железа), растворенного вещества (водорода) и легирующей добавки.

Гидридообразующие элементы (*Zr, Ti, Nb, V, Ce*) увеличивают растворимость водорода в железе, поэтому $e_{H(1873)}^j$ для этих элементов отрицательные по знаку и достаточно большие по абсолютной величине. При этом необходимо отметить, что гидриды при температурах сталеплавильных процессов не образуются.

Элементы, не образующие гидридов (*Cr, Ni, Mn, Co, Mo*), слабо влияют на растворимость водорода в стали, поэтому $e_{H(1873)}^j$ этих элементов малы по абсолютной величине и колеблются по знаку.

Такие элементы, как *C, Si, S, P, Al*, уменьшают растворимость водорода в стали, поэтому $e_{H(1873)}^j$ этих элементов положительные по знаку и достаточно большие по абсолютной величине, что связано с сильным взаимодействием этих элементов с железом. В результате такого взаимодействия снижается термодинамическая активность железа и, как следствие, уменьшается растворимость в нем водорода.

При плавке в открытых сталеплавильных агрегатах парциальное давление паров воды при общем атмосферном давлении $P_{H_2O}^{1атм}$ определяется относительной влажностью окружающего воздуха В%:

$$B\% = \frac{P_{H_2O}^{1atm}}{P_{H_2O}^{t^o}} \cdot 100\%; \quad (1.15)$$

$$P_{H_2O}^{1atm} = \frac{B\% \cdot P_{H_2O}^{t^o}}{100}, \quad (1.16)$$

где $P_{H_2O}^{t^o}$ - давление насыщенных паров воды при заданной температуре.

Величину $P_{H_2O}^{t^o}$ можно рассчитать из равновесия реакции испарения воды:

$$H_2O_{ж} = \{H_2O\}_{газ}, \quad \Delta G_4^o \quad (1.17)$$

$$\ln P_{H_2O}^{t^o} = -\frac{\Delta G_4^o}{RT_{H_2O}}, \quad (1.18)$$

где T_{H_2O} - температура, при которой измеряется парциальное давление паров воды.

Если плавка проводится в вакууме, который характеризуется общим остаточным давлением воздуха в камере $P_{ост}$, то парциальное давление паров воды P_{H_2O} находим из соотношения:

$$P_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}^{1atm}}{P_{атм}} \cdot P_{ост}, \quad (1.19)$$

где $P_{атм}$ - атмосферное давление.

Таким образом, при известных значениях ΔG_i^o (табл.1.2), с помощью уравнений (1.9)-(1.11) и (1.14)-(1.19) можно рассчитать растворимость водорода в жидкой легированной стали в зависимости от влажности атмосферного воздуха, остаточного давления в вакуумной камере печи и состава стали при различных температурах.

Таблица 1.2

Стандартные свободные энергии реакций

I	Реакция	$\Delta G_i^o = A + B \cdot T$, Дж/моль	
		A	B
1	$Fe_{ж} + 1/2 \{O_2\} = (FeO)_{ж}$	-257316	54,39
2	$\{H_2O\} = \{H_2\} + 1/2 \{O_2\}$	251458	-57,91
3	$\{H_2\} = 2[H]$	72969	60,92
4	$H_2O_{ж} = \{H_2O\}_{газ}$	40873	-109,59

1.3. ПРОВЕДЕНИЕ РАСЧЕТОВ, ИХ ОБРАБОТКА И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера, ниже представлены результаты расчетов растворимости водорода в стали 08X18H10T при различных температурах в зависимости от относительной влажности воздуха В% (Рис.1.1), остаточного давления в вакуумной камере $P_{ост}$ (Рис.1.2), содержания хрома [Cr] (Рис.1.3) и углерода [C] (Рис. 1.4) в жидкой стали.

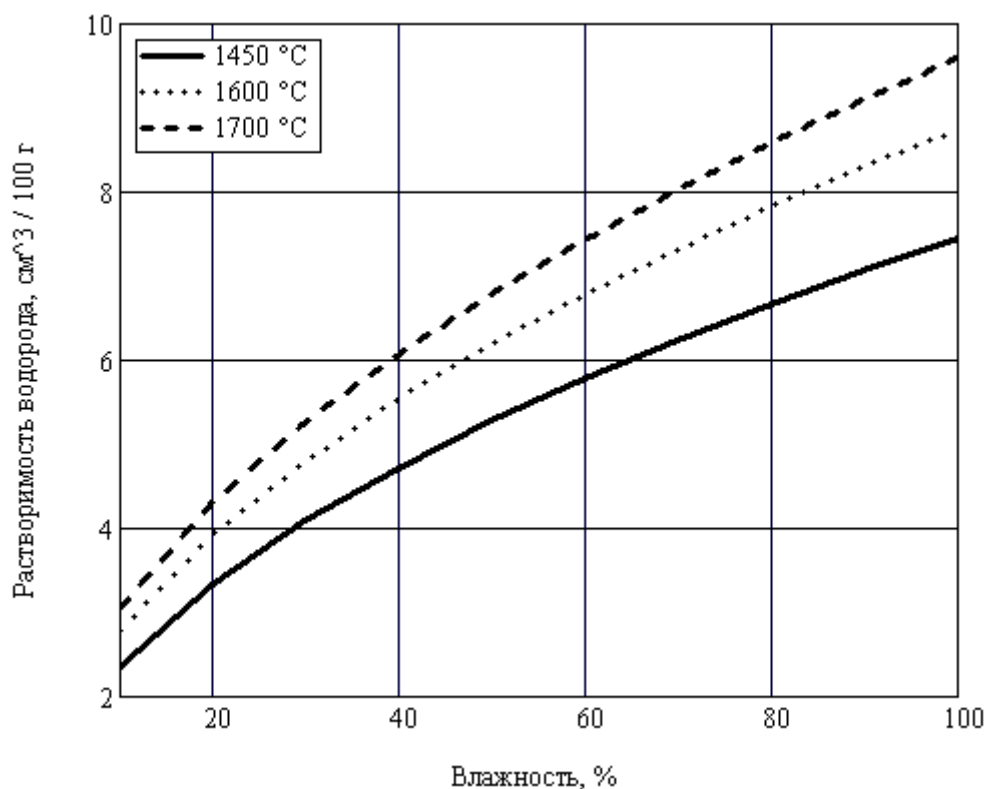


Рис.1.1. Влияние относительной влажности воздуха на растворимость водорода в стали 08X18H10T

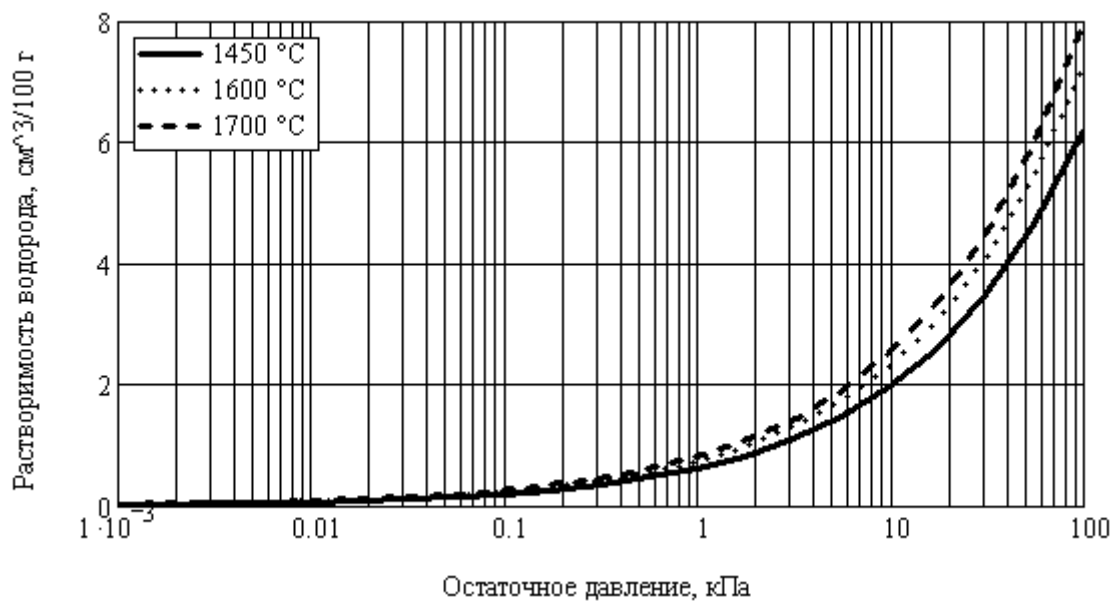


Рис.1.2. Влияние остаточного давления в вакуумной камере на растворимость водорода в стали 08X18H10T

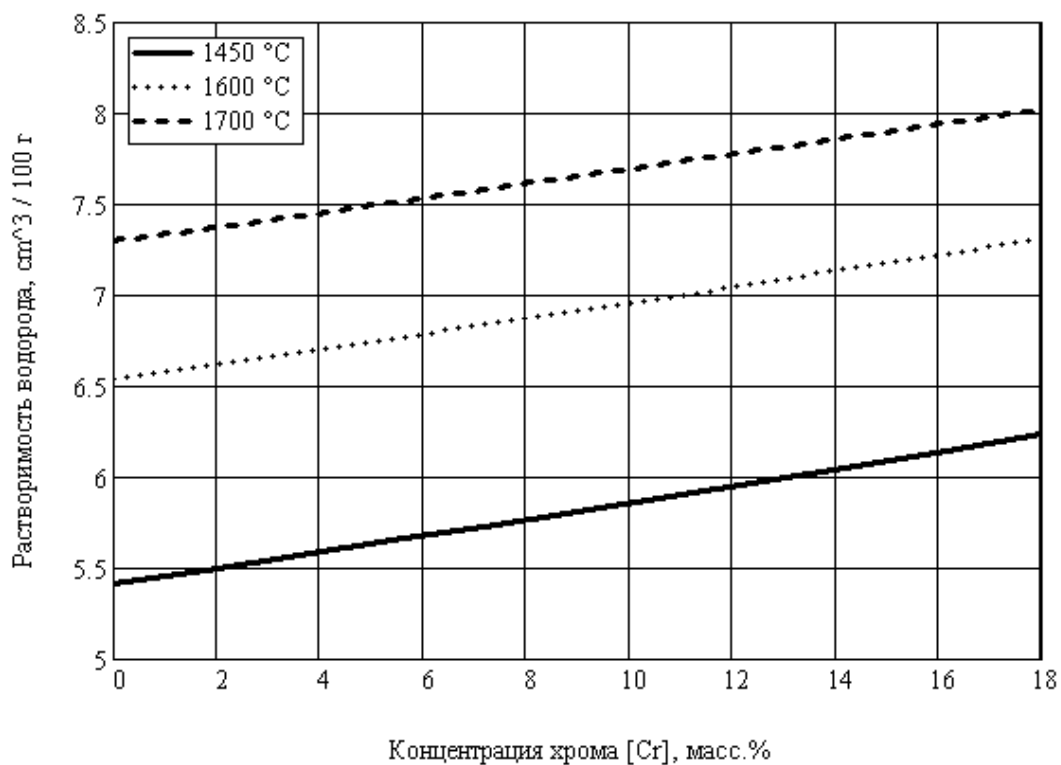


Рис.1.3. Влияние содержания хрома на растворимость водорода в стали 08X18H10T

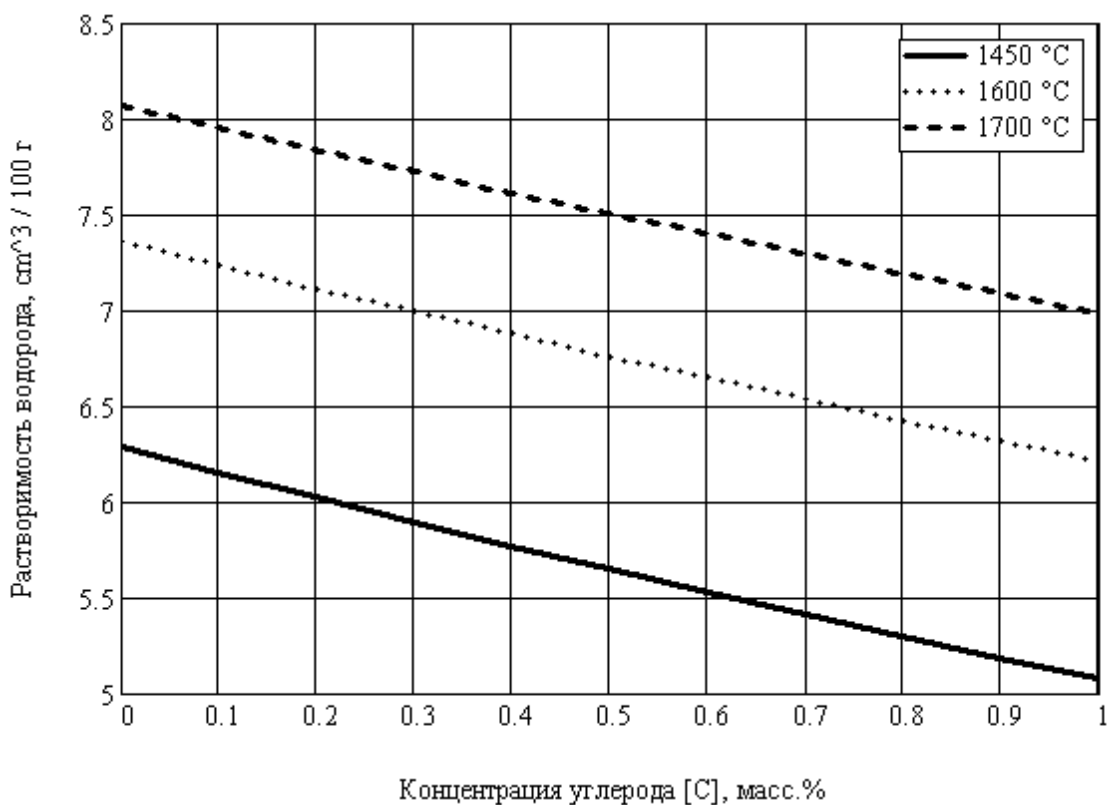


Рис.1.4. Влияние содержания углерода на растворимость водорода в стали 08X18H10T

Как следует из рис.1.1, относительная влажность воздуха при плавке в открытом сталеплавильном агрегате оказывает значительное влияние на растворимость водорода в стали 08X18H10T при 1600 °C. С увеличением влажности от 10% до 100% растворимость водорода повышается, соответственно, с 2,76 до 8,74 см³/100г, т.е. более чем в три раза. При постоянной влажности (например, равной 70%) растворимость водорода повышается от 6,23 до 8,02 см³/100г, соответственно при увеличении температуры расплава от 1450 до 1700 °C.

Еще более сильное влияние на растворимость водорода в стали 08X18H10T оказывает остаточное давление в вакуумной камере при плавке или обработке жидкого расплава в вакууме. Например, при 1600 °C растворимость водорода в стали уменьшается до 0,02 см³/100г (при P=10⁻³ кПа), что более чем в 300 раз меньше, чем при давлении P=100 кПа (7,26 см³/100г). Однако, как следует из рис.1.2, эффективное снижение растворимости водорода наблюдается при понижении остаточного давления в вакуумной камере до 10⁻¹ кПа. Это давление обеспечивает растворимость водорода 0,23 см³/100г, что позволяет

получать плотный металл без газовой пористости. Дальнейшее понижение давления связано с использованием дорогостоящих и дефицитных средств откачки, затраты на которые не оправданы.

Влияние некоторых легирующих элементов в стали на растворимость в ней водорода иллюстрируется на рис.1.3-1.4.

Хром незначительно повышает растворимость водорода в стали типа 08X18H10T. Увеличение его концентрации от 0 до 18% приводит к повышению растворимости водорода при 1600°C от 6,53 до 7,31 см³/100г. Такое влияние связано с тем, что хром не образует гидридов и его параметр взаимодействия ($e_{H(1873)}^{Cr} = -0,0022$) мал по абсолютной величине.

Углерод значительно понижает растворимость водорода в стали. Повышение его концентрации от 0 до 1% приводит к уменьшению растворимости водорода при 1600°C с 7,36 до 6,21 см³/100г, что связано со свойством этого элемента образовывать сильные связи с железом. Параметр взаимодействия ($e_{H(1873)}^C = 0,06$) положителен по знаку и имеет большое абсолютное значение.

1.4. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Каждый студент получает задание в соответствии с таблицей 1.3, расположенной ниже. Во всех вариантах рассчитывают растворимость водорода для конкретной марки стали в диапазоне температур 1450-1700°C в зависимости от влажности воздуха (10-100%), остаточного давления в вакуумной камере (0,001-100 кПа) и концентрации в стали четырех элементов.

Исследуется влияние трех элементов, указанных в таблице 1.3 (графа 8) и углерода. Максимальные концентрации легирующих, до которых проводятся расчеты и строятся графики: [Al]=1,0%; [Cr]=10,0%; [Mo]=5,0%; [Si]=3,0%; [Ti]=1,0%; [V]=10,0%; [C]=1,0%.

Состав исследуемых сталей по основным элементам представлен в таблице 1.3 (графы 3-7). Кроме указанных элементов во всех сталях содержатся следующие элементы: (0,015-0,035)% серы и фосфора; (0,005-0,020)% кислорода; (0,25-0,30)% меди и (0,25-0,30)% никеля в сталях.

Содержание отчета:

- краткое теоретическое обоснование полученной задачи, включая физико-химическое обоснование механизма влияния различных элементов на растворимость водорода в стали;
- результаты вычислений своего варианта задания;
- графические иллюстрации результатов вычислений;
- анализ полученных данных и их возможность практического использования.

Таблица 1.3

Варианты заданий по работе «Растворимость водорода в жидкой стали»

Вариант	Марка стали	Состав стали, масс.%					Дополнительные легирующие элементы
		C	Si	Mn	Cr	Другие элементы	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	15X	0,12-0,15	0,17-0,37	0,4-0,7	0,7-1,0	-	Al, Cr, Mo
2	20X	0,17-0,23	0,17-0,37	0,5-0,8	0,7-1,0	-	Si, Ti, V
3	35X	0,31-0,39	0,17-0,37	0,5-0,8	0,8-1,1	-	Mo, Si, Cr
4	40X	0,36-0,44	0,17-0,37	0,5-0,8	0,8-1,1	-	Cr, Al, V
5	50X	0,46-0,54	0,17-0,37	0,5-0,8	0,8-1,1	-	V, Ti, Si
6	18XГ	0,15-0,21	0,17-0,37	0,9-1,2	0,9-1,2	-	V, Ti, Mo
7	18XГТ	0,17-0,23	0,17-0,37	0,8-1,1	1,0-1,3	(0,03-0,09)Ti	V, Si, Mo
8	25XГТ	0,22-0,29	0,17-0,37	0,8-1,3	1,0-1,3	(0,03-0,09)Ti	V, Si, Al
9	35XГФ	0,31-0,38	0,17-0,37	0,95-1,25	1,0-1,3	(0,06-0,12)V	V, Si, Cr
10	25XГМ	0,23-0,29	0,17-0,37	0,9-1,2	0,9-1,2	(0,20-0,30)Mo	V, Al, Cr
11	15XM	0,11-0,18	0,17-0,37	0,4-0,7	0,8-1,2	(0,40-0,55)Mo	V, Al, Ti
12	30XM	0,26-0,34	0,17-0,37	0,4-0,7	0,8-1,1	(0,15-0,25)Mo	Ti, Al, Si
13	38XM	0,35-0,42	0,17-0,37	0,35-0,65	0,9-1,3	(0,2-0,3)Mo	Cr, Ti, Si
14	30X3MФ	0,27-0,34	0,17-0,37	0,30-0,60	2,3-2,7	(0,20-0,30)Mo (0,06-0,12)V	Cr, Mo, Ti
15	40XMФА	0,37-0,44	0,17-0,37	0,4-0,7	0,8-1,1	(0,20-0,30)Mo (0,10-0,18)V	Cr, Si, Ti
16	15H2M	0,10-0,18	0,17-0,37	0,4-0,7	-	(1,5-1,9)Ni (0,2-0,3)Mo	Al, Ti, V

2.РАСКИСЛЕНИЕ ЖИДКОГО ЖЕЛЕЗА МАРГАНЦЕМ, КРЕМНИЕМ И АЛЮМИНИЕМ

2.1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

- Рассчитать равновесные концентрации кислорода, а также состав образующихся продуктов раскисления в зависимости от температуры и содержания в стали различных элементов - раскислителей (Mn, Si, Al).

- Рассчитать состав продуктов раскисления, расход раскислителей и остаточные концентрации растворенного в стали кислорода при раскислении в изотермических условиях с образованием первичных неметаллических включений, а также при охлаждении жидкой стали с образованием вторичных неметаллических включений.

- Провести сравнительный анализ раскислительной способности разных раскислителей.

- Дать физико-химическое и формально-аналитическое обоснование вида кривой раскисления.

2.2. РАСКИСЛИТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ. АНАЛИЗ КРИВОЙ РАСКИСЛЕНИЯ

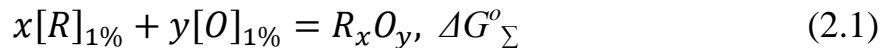
Раскисление стали является завершающей операцией плавки, от которой в большой степени зависит качество готового металла. Задачами раскисления являются:

- снижение в стали растворенного кислорода с помощью присадок элементов - раскислителей, имеющих большее сродство к кислороду по сравнению с железом, до уровня, обеспечивающего получение плотного металла без газовой пористости;
- создание условий для наиболее полного удаления образующихся продуктов раскисления из жидкой стали, а также формирование благоприятной морфологии неметаллических включений, остающихся в готовом металле.

Эти задачи решаются оптимизацией состава и количества раскислителей, а также рациональными способами их ввода в жидкий металл на определенном этапе выплавки, разливки или внепечной обработки. Решению задач раскисления во многом способствует

развитие научных основ этого процесса, центральное место среди которых занимает термодинамика.

Рассмотрим реакцию раскисления:



где: $[R]$ – элемент – раскислитель, растворенный в жидком железе; $[O]$ – кислород, растворенный в жидком железе; x, y – стехиометрические коэффициенты продукта раскисления; ΔG_{Σ}^o – изменение энергии Гиббса реакции раскисления.

Равновесие этой реакции определяется уравнением изотермы:

$$\Delta G_{\Sigma}^o = -RT \ln \frac{a_{R_xO_y}}{a_{[R]}^x a_{[O]}^y}; \quad (2.2)$$

Исходя из правила фаз (в данном случае система содержит три компонента: железо, раскислитель и кислород ($K=3$) и две фазы ($\Phi=2$): жидкую – расплав и твердую - R_xO_y), при постоянном давлении число независимых переменных составит:

$$C = K - \Phi + 1 \quad (2.3)$$

Это означает, что при фиксированной температуре в системе можно выбрать произвольно только один параметр, остальные параметры при этом будут определены. Таким образом, при постоянной температуре каждому значению концентрации элемента – раскислителя соответствует определенное значение концентрации растворенного кислорода. Для расчета этой концентрации воспользуемся правилом Гесса, выразив ΔG_{Σ}^o из уравнения (2.2) через сумму ΔG_i^o реакций, для которых изменения энергий Гиббса известны (табл.2.1):

$$xR_{ж} + \frac{y}{2}\{O_2\} = R_xO_y, \Delta G_1^o \quad (2.4)$$

$$[O]_{1\%} = \frac{1}{2}\{O_2\}, \Delta G_2^o \quad (2.5)$$

$$[R]_{1\%} = R_{ж}, \Delta G_3^o \quad (2.6)$$

$$\Delta G_{\Sigma}^o = \Delta G_1^o + y\Delta G_2^o + x\Delta G_3^o \quad (2.7)$$

Таким образом, определяется левая часть уравнения (2.2). Для расчета активностей реагентов, входящих в правую часть уравнения (a_R, a_O), воспользуемся методом параметров взаимодействия, предложенным К.Вагнером и связывающим активности элементов в расплаве с их концентрациями и составом раствора:

$$\lg a_i = \lg [i] + \sum_{j=2}^n e_i^j \cdot [j] + \sum_{j=2}^n r_i^j \cdot [j]^2, \quad (2.8)$$

где a_i - активность i -ого элемента; $[i]$ – концентрация i -ого элемента; $[j]$ – концентрация элементов в растворе (индекс 1 относится к растворителю); e_i^j, r_i^j - параметры взаимодействия элементов в растворе (температурные зависимости приведены в табл.2.2 и 2.3).

Таблица 2.1
Стандартные свободные энергии реакций, ΔG_i^o

I	Реакция	$\Delta G_i^o = A + BT$, Дж/моль	
		A	B
1	$Mn_{ж} + 1/2 \{O_2\} = MnO $	-402626	87,78
2	$Si_{ж} + \{O_2\} = SiO_2 $	-949487	196,44
3	$2Al_{ж} + 3/2 \{O_2\} = Al_2O_3 $	-1697992	337,69
4	$Mn_{ж} = [Mn]_{1\%}$	5523	-39,12
5	$Si_{ж} = [Si]_{1\%}$	-131796	-17,32
6	$Al_{ж} = [Al]_{1\%}$	-62760	-23,85
7	$1/2 \{O_2\} = [O]_{1\%}$	-117152	-2,89

Таблица 2.2
Параметры взаимодействия первого порядка в железе (e_i^j)

i \ j	O	Mn	Si	Al
O	$-\frac{1750}{T} + 0,734$	-0,021*	-0,1	-0,96
Mn	-0,072	0	0,06	0,017
Si	-0,176	0,03	$\frac{34,5}{T} + 0,089$	0,056
Al	-1,62	0,0065	0,058	$\frac{63}{T} + 0,011$

*) в таблицах 2.2 и 2.3 некоторые данные приведены для температуры 1873К, для расчета их температурных зависимостей использовали выражение: $e_{i(T)}^j = e_{i(1873)}^j \cdot \frac{1873}{T}$.

Таблица 2.3

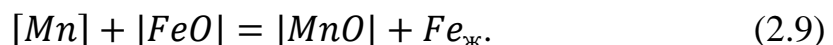
Параметры взаимодействия второго порядка в железе (r_i^j)

i \ j	O	Si	Al
O	-	-	1,7
Si	-	$\frac{6,5}{T} - 0,0055$	-
Al	-	-	$\frac{0,17}{T} - 0,0011$

Расчет активности продуктов раскисления $a_{R_xO_y}$, входящей в правую часть уравнения (2.2), необходимо рассмотреть индивидуально для каждого из раскислителей.

Раскисление марганцем.

Марганец является сравнительно слабым раскислителем ($|\Delta G_{MnO}^o| < |\Delta G_{SiO_2}^o| < |\Delta G_{Al_2O_3}^o|$, табл.2.1). При введении марганца в сталь возможно формирование жидких и твердых продуктов раскисления, состоящих из FeO и MnO . Рассмотрим случай образования твердых продуктов раскисления, состав которых зависит от концентрации марганца и температуры стали и может быть рассчитан из равновесия реакции:



Учитывая, что рассматриваемые оксиды образуют практически совершенные растворы ($a_{MeO} = N_{MeO}$; $N_{FeO} + N_{MnO} = 1$), можно записать уравнение для константы равновесия реакции (2.9):

$$\lg \frac{N_{MnO}}{N_{FeO} \cdot a_{[Mn]}} = \frac{7110}{T} - 3.375 \quad (2.10)$$

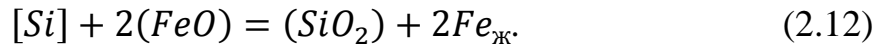
Отсюда после преобразований находим:

$$a_{MnO} = N_{MnO} = \frac{a_{[Mn]}}{a_{[Mn]} + \exp\left(\left(-\frac{7110}{T} + 3.375\right) \cdot 2.303\right)}. \quad (2.11)$$

Раскисление кремнием.

Кремний – более сильный раскислитель, чем марганец. При малых концентрациях кремния в стали и высоком содержании кислорода продуктом раскисления являются силикаты $(FeO)_xSiO_2$ различного состава. Если раскисление проводят в кислой печи или в основной, но с

небольшим временем контакта стали с футеровкой, то количественные соотношения $N_{(FeO)}$ и $N_{(SiO_2)}$ можно вычислить, рассмотрев равновесие реакции:



Константа равновесия этой реакции:

$$\lg K_{SiO_2} = \lg \left(\frac{N_{(SiO_2)}}{N_{(FeO)}^2 \cdot a_{[Si]}} \right) = \frac{14775}{T} - 6.34. \quad (2.13)$$

Откуда находим (FeO) в продуктах раскисления:

$$N_{(FeO)} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4a_{[Si]}K_{SiO_2}}}{2a_{[Si]}K_{SiO_2}}. \quad (2.14)$$

Что соответствует концентрации (FeO) по массе:

$$(FeO) = \frac{600N_{(FeO)}}{5 + N_{(FeO)}}. \quad (2.15)$$

Расчет по уравнениям (2.13)-(2.15) показывает, что при реальных концентрациях кремния в стали ($[Si] > 0,1\%$) в составе продуктов раскисления содержание $(FeO) \leq 10\%$. Вместе с тем, известно, что при 1600°C в системе $FeO - SiO_2$ насыщение кремнеземом достигается при $(SiO_2) \geq 48\%$, т.е. при $(SiO_2) \geq 48\%$ имеем $a_{SiO_2} = 1$. Поэтому при расчете раскисления кремнием принимаем $a_{SiO_2} = 1$.

Раскисление алюминием.

Алюминий является одним из самых сильных раскислителей и потому находит широкое применение в производстве стали и сплавов для снижения в расплаве кислорода. При очень низких концентрациях алюминия $[Al] < 5 \cdot 10^{-4}\%$ образуются сложные включения герценита ($FeO \cdot Al_2O_3$) или раствора оксидов Al_2O_3 и FeO . При более высоких концентрациях алюминия, что справедливо для большинства сталеплавильных процессов, образуется чистый Al_2O_3 . Поэтому принимаем $a_{Al_2O_3} = 1$.

Таким образом, определены все составляющие уравнения изотермы (2.2), что позволяет при постоянной температуре и заданной концентрации раскислителя рассчитать равновесное с ним содержание кислорода (Рис.2.1).

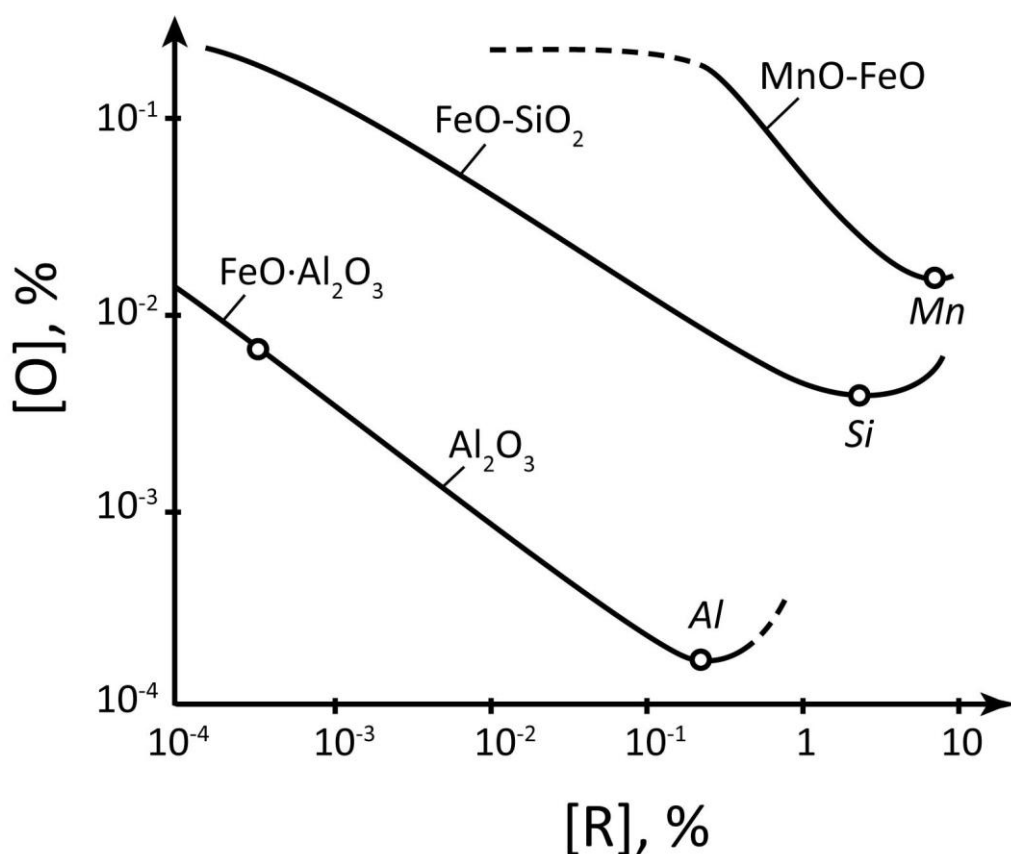


Рис.2.1.Изотермы раскисления железа марганцем, кремнием и алюминием при 1600 °С

Анализ кривых показывает существенное снижение концентрации растворенного кислорода, находящегося в равновесии с раскислителем при переходе от марганца к кремнию и, особенно, к алюминию. С возрастанием концентрации раскислителя уменьшается содержание растворенного кислорода. Кривые раскисления имеют минимум, связанный со снижением активности кислорода при высоких концентрациях раскислителя ($[Al] > 0,1\%$; $[Si] > 2,7\%$; $[Mn] > 8\%$).

Существуют два взаимосвязанных подхода для объяснения такого поведения кривой раскисления.

Первый – физико-химический, второй – формально-аналитический. С точки зрения первого подхода, с повышением концентрации раскислителя в соответствии с принципом Ле-Шателье реакция раскисления протекает в сторону образования продуктов раскисления. С другой стороны, чем больше концентрация раскислителя в стали, тем больше связанность кислорода в стальном расплаве и меньше его активность, поэтому менее вероятно протекание реакции раскисления. То есть эти факторы действуют в противоположных направлениях. Пока

концентрация раскислителя невелика, вклад второго фактора в подавление реакции раскисления незначителен и изотерма имеет ниспадающий характер по мере увеличения концентрации раскислителя. Однако, начиная с некоторого значения концентрации раскислителя, вклад второго фактора, связанный с подавлением активности кислорода в расплаве, становится определяющим и изотерма имеет всходящую ветвь по мере увеличения концентрации раскислителя. Чем выше сродство раскислителя к кислороду, тем сильнее он снижает активность кислорода в стальном расплаве, тем при меньшей концентрации раскислителя наблюдается минимум на кривой раскисления.

Второй подход к объяснению наличия минимума на кривой раскисления основан на формальном анализе аналитических зависимостей (2.2) и (2.8), входящих в состав уравнений, описывающих эту кривую. Концентрация раскислителя входит в состав двух функций: логарифмической в уравнении изотермы (2.2) и линейной функции, как множитель параметров взаимодействия в растворе, в уравнении (2.8). По существу, эти функции формально отражают влияние двух вышерассмотренных факторов. Точка пересечения этих двух функций и характеризует минимум на кривой раскисления.

2.3. ПРОВЕДЕНИЕ РАСЧЕТОВ, ИХ ОБРАБОТКА И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве примера, представлены расчетные зависимости равновесного содержания кислорода в стали от концентрации марганца (Рис.2.2), кремния (Рис.2.3) и алюминия (Рис.2.4) при температуре 1600 °С. Для случаев раскисления стали кремнием и марганцем также приведены зависимости содержания оксидов железа в образующихся включениях.

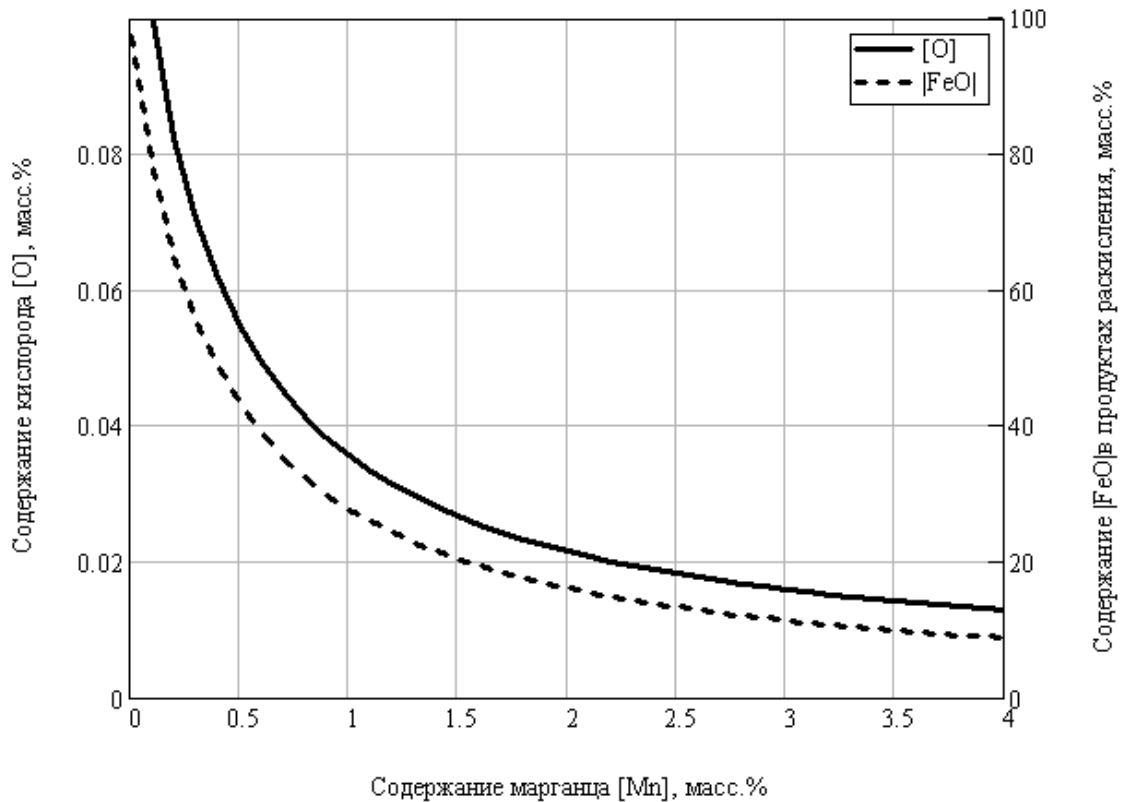


Рис.2.2. Расчетные зависимости содержания кислорода в стали и $|FeO|$ в продуктах раскисления от концентрации марганца при 1600 °С

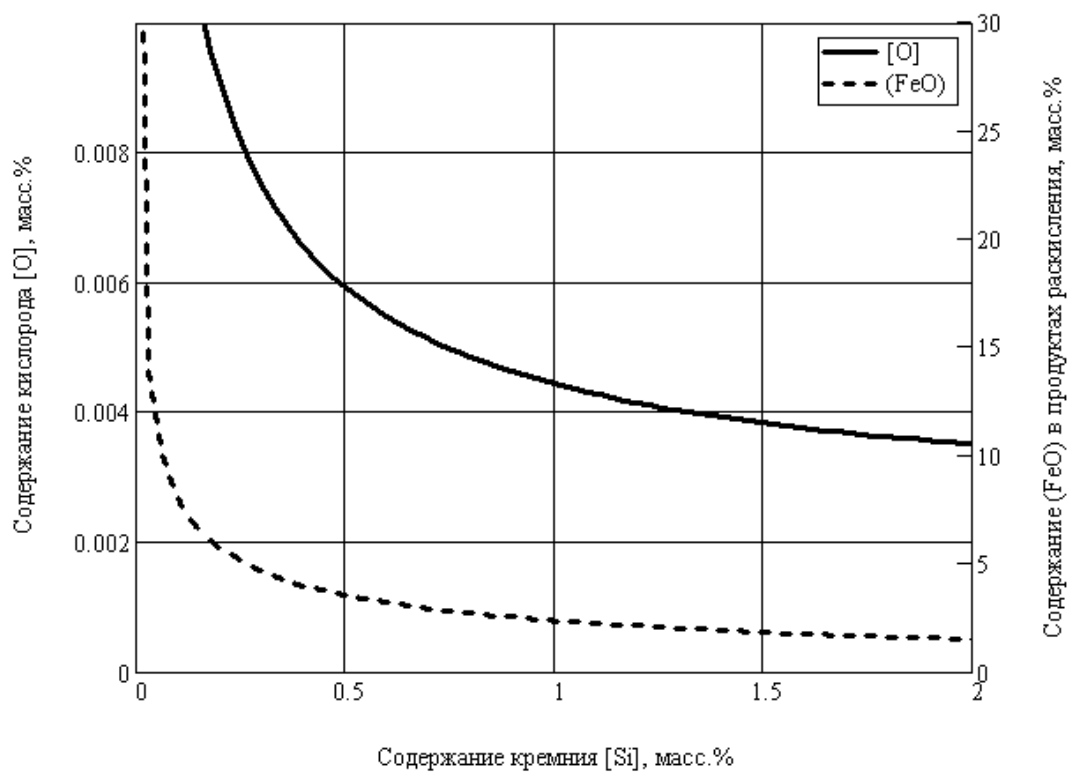


Рис.2.3. Расчетные зависимости содержания кислорода в стали и (FeO) в продуктах раскисления от концентрации кремния при 1600 °С

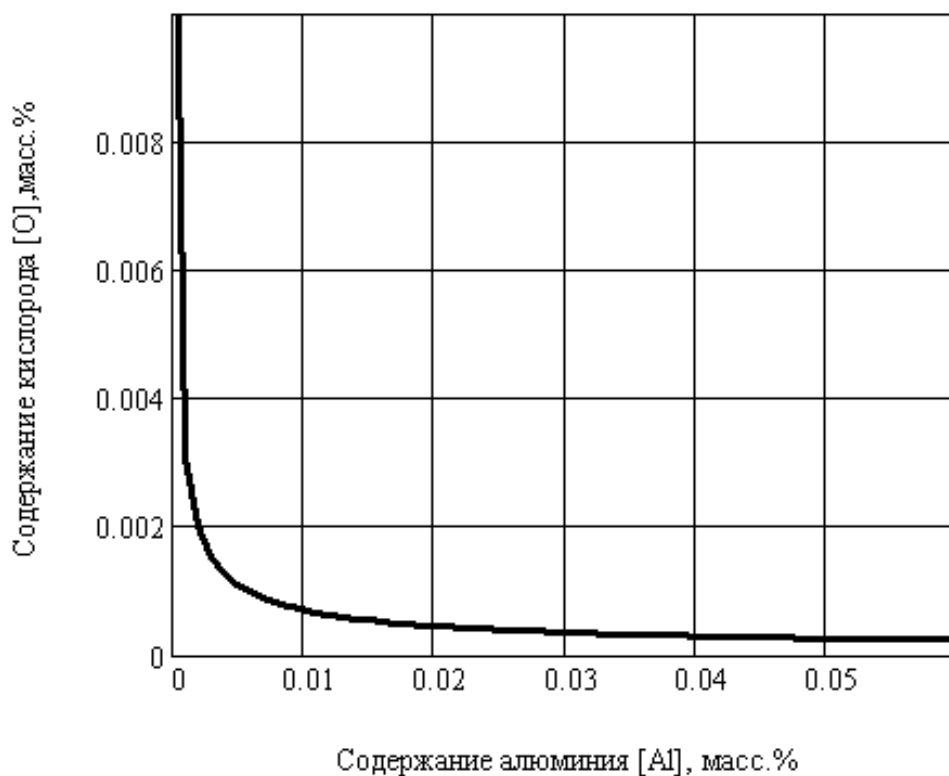


Рис.2.4. Зависимость содержания кислорода в стали от концентрации алюминия при 1600 °С

Произведем расчет состава продуктов раскисления, расхода раскислителей и остаточных концентраций растворенного кислорода для первичных и вторичных неметаллических включений.

В случае образования первичных неметаллических включений раскисление реализуется в изотермических условиях при присадке раскислителей сверх равновесных концентраций при данной температуре (фигуративная точка состава стали расположена над соответствующей изотермой). Пусть при 1600 °С в расплав железа, содержащий растворенный кислород в количестве $[O]_H = 0,07\%$, ввели марганец так, что его концентрация в растворе составила $[Mn]_H = 0,8\%$. Графическое отображение процесса образования первичных включений представлено на рис.2.5.

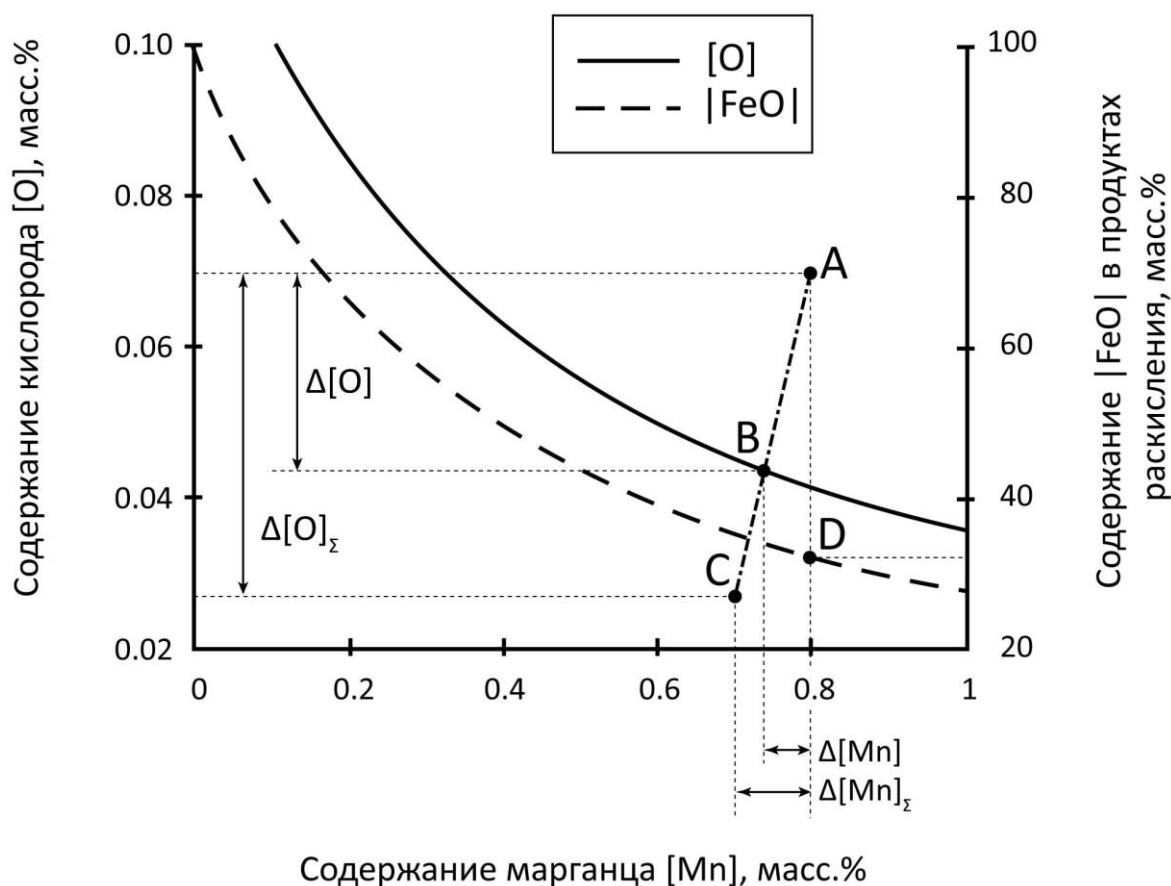


Рис.2.5.Расчет процесса раскисления

Из стали заданного состава будут выделяться продукты раскисления, имеющие состав $32\%|FeO| + 68\%|MnO|$, который найден на пересечении вертикали $[Mn]_H = 0,8\%$ с кривой $|FeO|$ в точке D (Рис.2.5).

Предположим, что при образовании продуктов раскисления их состав не изменяется и в ходе раскисления израсходовалось $\Delta[Mn]_{\Sigma} = 0,1\%$ тогда в $|MnO|$ связалось кислорода:

$$\Delta[O]_{Mn} = 0,1 \frac{A_O}{A_{Mn}} = 0,1 \frac{16}{55} = 0,029\%[O] \quad (2.16)$$

В соответствии с составом продуктов раскисления $\Delta[O]_{Mn} = 0,029\%$ составляет только 68% связанного во включения кислорода. Весь кислород, связанный во включения состава 32% $|FeO|$ + 68% $|MnO|$, определим из соотношения ($A_{Mn} \approx A_{Fe}$):

$$\Delta[O]_{\Sigma} = \Delta[O]_{Mn} \cdot \frac{100}{|MnO|} = 0,029 \cdot \frac{100}{68} = 0,0426\% \quad (2.17)$$

Так как согласно предположению израсходовалось 0,1% Mn при раскислении, то концентрация растворенного кислорода, соответствующего 0,7% Mn определится разностью:

$$[O]_k = [O]_n - \Delta[O]_{\Sigma} = 0,0700 - 0,0426 = 0,0274\%. \quad (2.18)$$

Однако точка С (Рис.2.5) с координатами $[Mn] = 0,7\%$, $[O] = 0,027\%$ лежит ниже изотермы, поэтому процесс раскисления при данной температуре завершится в точке пересечения отрезка АС с изотермой в точке В. Таким образом, в ходе раскисления стали, имеющей состав точки А, израсходуется $\Delta[Mn] = 0,06\%$ раскислителя, содержание растворенного кислорода уменьшается до $[O] = 0,044\%$ и образуются продукты раскисления, содержащие 32% $|FeO|$ + 68% $|MnO|$.

Аналогично можно рассчитать остаточную концентрацию кислорода при охлаждении жидкой стали с одной температуры, при которой раскислитель и кислород находятся в равновесии, до другой более низкой температуры. В этом случае будут образовываться вторичные неметаллические включения, а фигуративная точка состава стали, расположенная изначально на соответствующей изотерме, будет перемещаться вместе с ней по мере охлаждения жидкой стали.

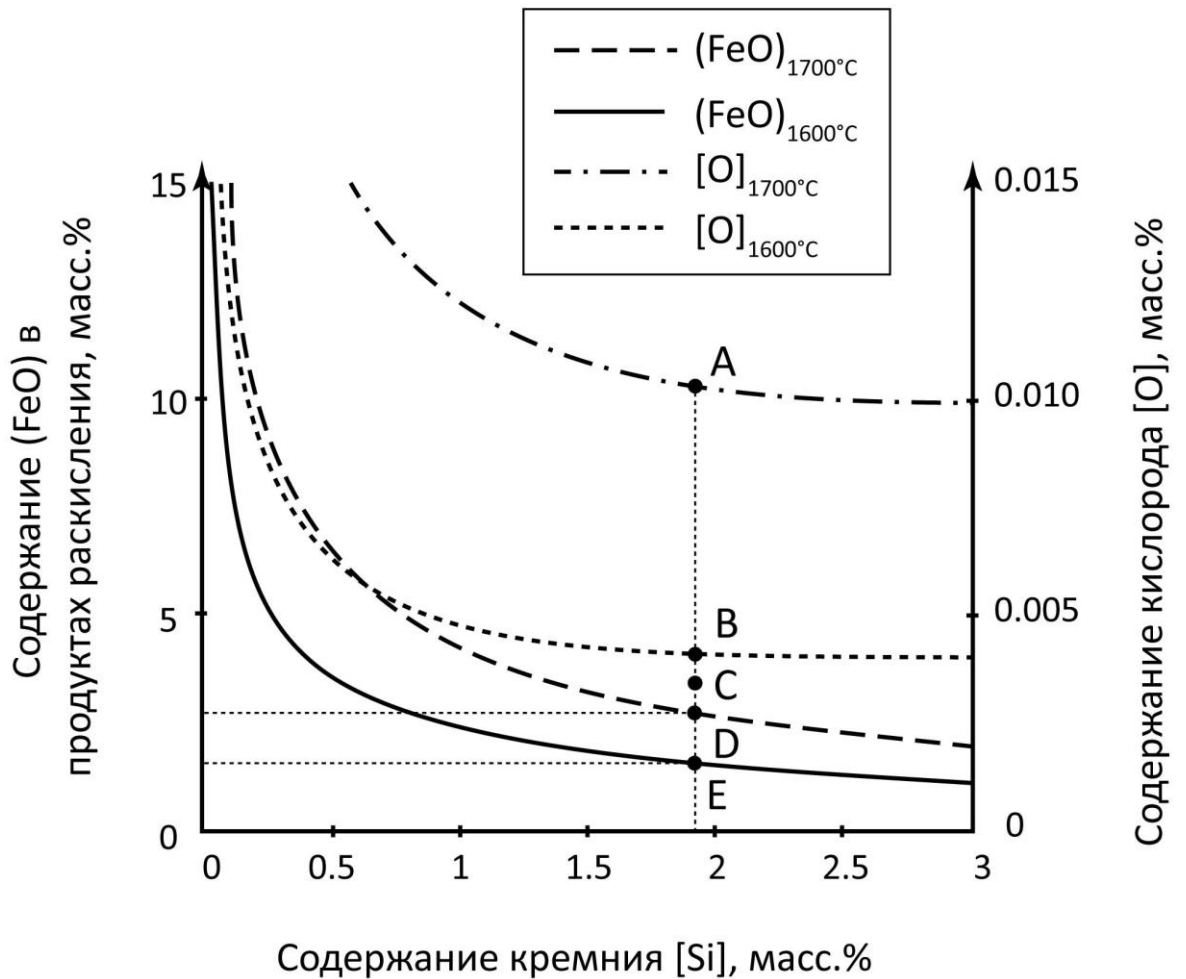


Рис.2.6. Изотермы раскисления железа кремнием при 1600 °С,1700 °С и состав продуктов раскисления

Пусть имеем результаты расчета раскисления железа кремнием при 1600 °С и 1700 °С (Рис.2.6). При охлаждении стали, имеющей состав точки А, будут образовываться продукты раскисления (FeO) – (SiO_2), имеющие состав: (FeO) = 1,68% при 1700°С, (FeO) = 0,95% при 1600°С (точки D и E соответственно). Предположим, что состав продуктов раскисления не меняется и составляет в среднем (FeO) = 1,3%, а при охлаждении стали от 1700 до 1600 °С израсходовалось $\Delta[Si]_{\Sigma} = 0,006\%$, тогда кремний свяжет в SiO_2 кислорода:

$$\Delta[O]_{Si} = \Delta[Si]_{\Sigma} \cdot \frac{2A_O}{A_{Si}} = 0,006 \cdot \frac{2 \cdot 16}{27} = 0,00711\%, \quad (2.19)$$

где: A_{Si} , A_O – атомные массы кремния и кислорода.

С учетом состава продуктов раскисления (FeO) = 1,3% весь удаленный кислород определим из соотношения:

$$\Delta[O]_{\Sigma} = \Delta[O]_{Si} \left(1 + \frac{(FeO) \cdot M_{SiO_2}}{(100 - (FeO)) \cdot 2M_{FeO}} \right) =$$

$$= 0,00711 \left(1 + \frac{1,3 \cdot 60}{(100 - 1,3) \cdot 2,72} \right) = 0,00714\%, \quad (2.20)$$

где: M_{SiO_2}, M_{FeO} - молекулярные массы SiO_2 и FeO .

Масштаб рисунка 2.6 не позволяет отобразить результаты расчета, поэтому фрагмент этого рисунка в окрестности концентрации $[Si] = 1,89 - 1,90\%$ представим подробнее (Рис.2.7). Тогда аналогично вышерассмотренному примеру найдем точку С с координатами ($[Si]_H - \Delta[Si]_\Sigma; [O]_H - \Delta[O]_\Sigma$). Соединим точки А и С до пересечения с изотермой $1600^\circ C$ в точке В. Координаты этой точки позволяют рассчитать конечный состав стали после её охлаждения до $1600^\circ C$ и удаления образовавшихся продуктов раскисления:

$$[O]_K = 0,0041\%; [Si]_K = 1,8947\%. \quad (2.21)$$

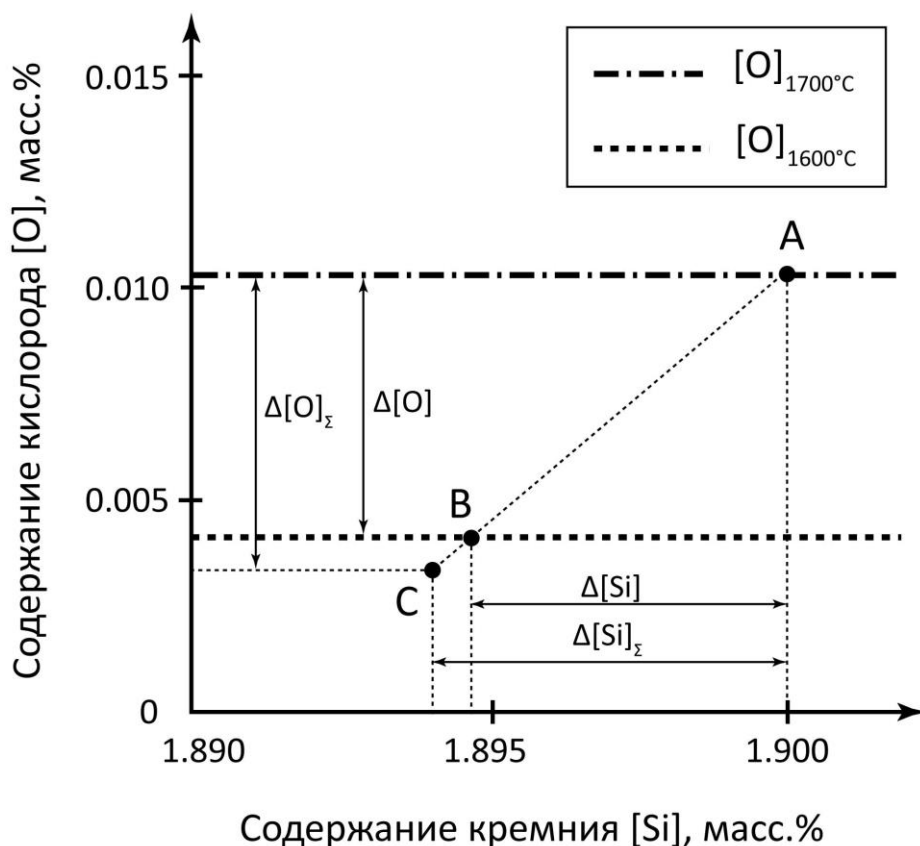


Рис.2.7. Расчет процесса раскисления при охлаждении жидкой стали от $1700^\circ C$ до $1600^\circ C$

В данном случае, когда фигуративная точка состава стали при её охлаждении в процессе раскисления перемещается почти параллельно оси кислорода, приведенное уточнение не является существенным и можно ограничиться анализом результатов, изображенных на рис.2.6.

При охлаждении жидкой стали (точка А, рис.2.6) из расплава удаляется кислород в количестве:

$$\Delta[O] = [O]_{1700} - [O]_{1600} = 0,01036 - 0,00411 = 0,00625\%, \quad (2.22)$$

где: $[O]_{1700}$ и $[O]_{1600}$ – равновесные с $[Si] = 1,9\%$ концентрации кислорода при 1700°C и 1600°C соответственно.

Состав образующихся продуктов раскисления изменяется от $(FeO) = 1,68\%$ до $(FeO) = 0,95\%$, соответственно, при понижении температуры стали от 1700°C до 1600°C (точки D и E на рис.2.6). Пренебрегая кислородом, связанным в (FeO) , рассчитаем расход раскислителя:

$$\Delta[Si] = \Delta[O] \cdot \frac{A_{Si}}{2A_O} = 0,0063 \cdot \frac{27}{2 \cdot 16} = 0,0053\%. \quad (2.23)$$

Это значение соответствует конечной концентрации кремния в равновесии с кислородом при 1600°C :

$$[Si]_к = [Si]_н - \Delta[Si] = 1,9 - 0,0053 = 1,8947\%. \quad (2.24)$$

Это значение совпадает с результатами уточненного расчета (2.21).

2.4. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Во всех вариантах заданий изотермы рассчитывают для следующих диапазонов изменения концентраций раскислителей:

$$[Mn] = 0,1 \div 3,0\%; \quad [Si] = 0,1 \div 3,0\%; \quad [Al] = 0,002 \div 0,200\%$$

при температурах $1500-1700^\circ\text{C}$.

Индивидуальные задания различаются исследуемыми температурами и составом стали, для которого рассчитываются состав продуктов раскисления, остаточные концентрации кислорода и расход раскислителя при его присадке сверх равновесного значения, а также при охлаждении жидкой стали с температуры, которая на $50-100^\circ\text{C}$ отличается от исследуемой (Табл.2.4).

При решении задачи формирования первичных включений конкретные концентрации $[O]$ и $[R]$ задаются преподавателем после построения графика. Для задачи, связанной с образованием вторичных включений, рассчитываются две изотермы, отличающиеся по температуре на ΔT . При раскислении элементом "R", оценивается состав продуктов раскисления и конечные $[R]_к$ и $[O]_к$ при охлаждении стали на ΔT градусов (исходный состав стали выбирается на высокотемпературной изотерме).

Содержание отчета:

- краткое теоретическое обоснование полученной задачи;
- результаты вычислений на компьютере своего варианта задания;
- графическая иллюстрация результатов вычислений;
- расчет состава продуктов раскисления, расхода раскислителей и остаточных концентраций растворенного в стали кислорода при раскислении в изотермических условиях с образованием первичных неметаллических включений, а также при охлаждении жидкой стали с образованием вторичных неметаллических включений;
- сравнительный анализ раскислительной способности разных раскислителей;
- физико-химическое и формально-аналитическое обоснование вида кривой раскисления.

Таблица 2.4

Варианты заданий по работе «Раскисление жидкого железа
марганцем, кремнием и алюминием»

Вариант	Температура раскисления, °С			Присадка сверх равновесного значения	Охлаждение стали	
	Mn	Si	Al		R	ΔT
1	1550	1550	1550	Al	Mn	70
2	1600	1600	1600	Si	Mn	50
3	1650	1650	1650	Mn	Al	50
4	1700	1700	1700	Al	Mn	60
5	1550	1600	1600	Si	Mn	50
6	1550	1650	1650	Mn	Al	70
7	1550	1700	1700	Al	Mn	50
8	1600	1550	1550	Si	Mn	70
9	1600	1700	1700	Mn	Al	50
10	1600	1650	1650	Al	Mn	70
11	1700	1550	1550	Si	Al	60
12	1700	1600	1600	Mn	Si	70
13	1700	1650	1650	Al	Mn	50
14	1650	1550	1550	Si	Al	50
15	1650	1600	1600	Mn	Al	70
16	1650	1700	1700	Al	Mn	70
17	1550	1600	1550	Si	Al	50
18	1550	1650	1550	Mn	Si	70
19	1550	1700	1550	Al	Mn	50
20	1600	1550	1600	Si	Mn	60

3. РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В ЖИДКОЙ СТАЛИ

3.1. ЦЕЛЬ РАБОТЫ

- рассчитать растворимость азота в легированном расплаве на основе железа при различных температурах ($T = 1450 - 1700$ °С), парциальных давлениях азота ($P_{N_2} = 0,001 - 101,3$ кПа), а также при различных концентрациях легирующих элементов, входящих в состав стали.

- оценить возможность образования нитридов циркония, титана, алюминия и ванадия в жидкой стали и рассчитать растворимость азота в расплавах, содержащих эти нитридообразующие элементы.

- проанализировать состояние трехфазного равновесия «стальной расплав – газ - нитрид» и показать пути достижения равновесия при различных исходных концентрациях нитридообразующих элементов и азота.

3.2. РАСЧЕТ РАСТВОРИМОСТИ АЗОТА В ЖИДКОЙ СТАЛИ. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В ЖИДКОЙ СТАЛИ

В поведении азота имеется аналогия с поведением водорода: при кристаллизации железа растворимость азота уменьшается более чем в три раза (от 0,040 до 0,013% [N]). Однако концентрация азота в различных сталях, выплавленных современными промышленными способами, составляет не более 10-15% от растворимости азота в жидком железе при температуре ликвидус. Поэтому, как правило, выделение азота в газообразную фазу в процессе кристаллизации и образования каких-либо дефектов слитка в промышленных условиях не наблюдается. Исключением являются хромсодержащие марки стали, выплавленные в открытых сталеплавильных агрегатах. Кристаллизация таких сталей начинается с δ -феррита, поэтому большая разница в растворимости азота в жидкой хромсодержащей стали и в δ -феррите вызывает рослость слитка, связанную с выделениями азота при кристаллизации.

При комнатной температуре растворимость азота в железе близка к нулю, поэтому даже при содержании азота в стали $[N] = 0,005 - 0,007\%$, если не приняты специальные меры (присадка таких нитридообразующих элементов, как алюминий или ванадий), возможно выделение азота из пересыщенного раствора в микрообъемах стали, где имеются несовершенства её кристаллической решетки. Последнее является причиной напряженности кристаллической решетки, вызывающей повышение твердости и понижение пластических свойств металла. Это явление называют старением стали.

В настоящее время качественная металлургия производит значительное количество марок стали с регламентированным содержанием азота, а также имеющих в своем составе добавки нитридообразующих элементов (Ti, Zr, Al, V). Эти экономнолегированные стали при оптимальном соотношении нитридообразующих элементов и азота имеют высокие эксплуатационные свойства.

Таким образом, расчеты растворимости азота в металлических расплавах в зависимости от их состава, температуры и парциального давления азота в газовой фазе, а также оценка возможности образования нитридов в стали имеют большое практическое значение.

Растворимость азота в железе описывается реакцией:



и подчиняется закону Сиверта (закону квадратного корня):

$$[N] = K_N \cdot \sqrt{P_{N_2}}, \quad (3.2)$$

где: $[N]$ – растворимость азота в железе при P_{N_2} , K_N - константа растворимости, численное значение которой зависит от температуры и способа выражения концентрации и давления.

Если концентрация выражается в масс.%, а давление в атм, то:

$$\lg(K_N) = -\frac{188}{T} - 1,25. \quad (3.3)$$

Растворимость азота в железе при любом парциальном давлении азота определим из уравнений (3.2) и (3.3):

$$\lg[N]_{Fe} = -\frac{188}{T} - 1,25 + 0,5 \cdot \lg P_{N_2}. \quad (3.4)$$

С точки зрения термодинамики растворение азота в жидком железе происходит в две стадии: диссоциация азота на атомы и растворение атомарного азота. Энтальпия процесса в целом представляет собой алгебраическую сумму двух противоположных по знаку величин:

энтальпии диссоциации молекулярного азота на атомы $\Delta H_{\text{дис}}$ и энтальпии растворения атомарного азота в жидком железе $\Delta H_{\text{р}}$. Первый процесс является эндотермическим, второй – экзотермическим. Так как для железа $|\Delta H_{\text{дис}}| > |\Delta H_{\text{р}}|$, то суммарный процесс протекает с поглощением тепла, то есть с повышением температуры растворимость азота в чистом жидком железе увеличивается.

Однако, если в железо ввести легирующие компоненты, то $\Delta H_{\text{р}}$ будет изменяться. Например, в жидких сплавах системы $Fe - Cr$ температурный коэффициент растворимости азота при увеличении концентрации хрома изменяет знак: в сплавах, содержащих хрома менее 2.3%, с повышением температуры растворимость растёт, а в сплавах, содержащих хрома более 2.3%, уменьшается.

По характеру влияния на растворимость азота в сплавах на основе железа элементы можно разделить на группы:

- элементы, образующие прочные нитриды, значительно увеличивают растворимость азота (Ti, Zr, V, Nb и др.);
- элементы, обладающие большим сродством к азоту, чем железо, но не образующие в жидкой стали нитридов, увеличивают растворимость азота в сплавах с железом (Cr, Mn, Mo);
- элементы, снижающие растворимость азота в сплавах с железом (C, P, Ni, Cu);
- элементы, мало влияющие на растворимость азота в железе (O, S), однако существенно влияющие на кинетику процесса.

Формально, влияние этих элементов на растворимость азота в стали отражено в абсолютной величине и знаке соответствующих параметров взаимодействия (табл.3.1), с помощью которых можно рассчитать растворимость азота в стали, содержащей легирующие элементы:

$$\lg[N]_{\text{ст}} = \lg[N]_{\text{Fe}} - \sum_{i=2}^n e_N^i [i] - \sum_{i=2}^n r_N^i [i]^2, \quad (3.5)$$

где: e_N^i и r_N^i – параметры взаимодействия легирующих компонентов с азотом первого и второго порядка, соответственно.

Температурные зависимости параметров взаимодействия рассчитываются по уравнению Чипмана-Корригана:

$$e_{N(T)}^i = e_{N(1873)}^i \cdot \left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right). \quad (3.6)$$

Таблица 3.1

Параметры взаимодействия e_N^i в железе при 1600 °С

i	Zr	Ti	Al	V	Nb	C	Co	Cu
e_N^i	-0,63	-0,45	-0,028	-0,093	-0,06	0,13	0,011	0,009

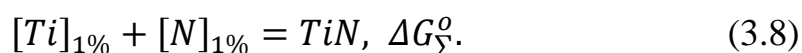
i	Mn	Si	Mo	W	Ce	P	S
e_N^i	-0,02	0,047	-0,011	-0,0015	-0,89	0,045	0,007

Для хрома и никеля в широких пределах изменения их концентраций используются специальные температурные зависимости параметров взаимодействия первого и второго порядка:

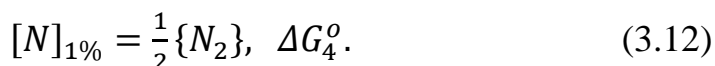
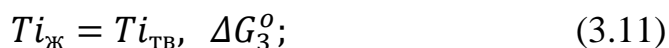
$$\begin{aligned}
 e_{N(T)}^{Cr} &= -\frac{164}{T} + 0,0415; & e_{N(T)}^{Ni} &= \frac{8,33}{T} + 0,0019; \\
 r_{N(T)}^{Cr} &= \frac{1,68}{T} - 0,0006; & r_{N(T)}^{Ni} &= -\frac{1,83}{T} + 0,0011; \\
 r_{N(T)}^{Ni,Cr} &= \frac{1,6}{T} - 0,0009.
 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Если в стали имеется сильный нитридообразующий элемент (Zr, Ti и др.), то в этом случае увеличение растворимости азота с повышением P_{N_2} в соответствии с законом Сивертса наблюдается лишь до определенного предела.

Рассмотрим растворимость азота в стали 08X18H10T, содержащей 0,5% Ti . В этой стали, возможно образование нитрида титана по реакции:



Чтобы рассчитать равновесие реакции (3.8), представим её в виде суммы реакций:



Тогда для реакции (3.8) уравнение изотермы, характеризующее её равновесие, имеет вид:

$$\Delta G_{\Sigma}^0 = \sum_{i=1}^4 \Delta G_i^0 = RT \ln(f_{Ti}[Ti]f_N[N]), \quad (3.13)$$

где f_{Ti}, f_N – коэффициенты активности титана и азота в стали соответственно.

Логарифмы коэффициентов активности титана и азота определяются по правилу Вагнера:

$$\lg(f_{Ti}) = \left(\frac{3280}{T} - 0,75 \right) \sum_{i=2}^n e_{Ti(1873)}^i [i]; \quad (3.14)$$

$$\lg(f_N) = \sum_{i=2}^n e_{N(T)}^i [i] + \sum_{i=2}^n r_{N(T)}^i [i]^2. \quad (3.15)$$

Таким образом, при известных значениях ΔG_i^0 (табл.3.2), с помощью уравнений (3.14)-(3.15) определяются все составляющие изотермы (3.13) реакции (3.8). Полученное трансцендентное уравнение решается итерационным методом (например, делением отрезка пополам) относительно неизвестного равновесного содержания азота в стали $[N]_{\text{равн}}$ при заданном ряде значений концентраций титана $[Ti]$.

Таблица 3.2

Стандартные свободные энергии реакций

I	Реакция	$\Delta G_i^0 = A + B \cdot T$, Дж/моль	
		A	B
1	$Ti_{\text{ТВ}} + \frac{1}{2} \{N_2\} = TiN$	-334500	93
2	$V_{\text{ТВ}} + \frac{1}{2} \{N_2\} = VN$	-207500	78
3	$Zr_{\text{ТВ}} + \frac{1}{2} \{N_2\} = ZrN$	-360200	90
4	$Al_{\text{Ж}} + \frac{1}{2} \{N_2\} = AlN$	-330000	117
5	$[Ti]_{1\%} = Ti_{\text{Ж}}$	69500	27,28
6	$[V]_{1\%} = V_{\text{Ж}}$	42300	29,2
7	$[Zr]_{1\%} = Zr_{\text{Ж}}$	80300	34,9
8	$[Al]_{1\%} = Al_{\text{Ж}}$	62800	23,8
9	$Ti_{\text{Ж}} = Ti_{\text{ТВ}}$	-15500	7,99
10	$V_{\text{Ж}} = V_{\text{ТВ}}$	-17600	8,05
11	$Zr_{\text{Ж}} = Zr_{\text{ТВ}}$	-16700	7,87
12	$Al_{\text{Ж}} = Al_{\text{ТВ}}$	-2580	2,76

3.3. ПРОВЕДЕНИЕ РАСЧЕТОВ, ИХ ОБРАБОТКА И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.3.1 и 3.2 представлены зависимости растворимости азота в расплаве от парциального давления азота в газовой фазе p_{N_2} и температуры соответственно.

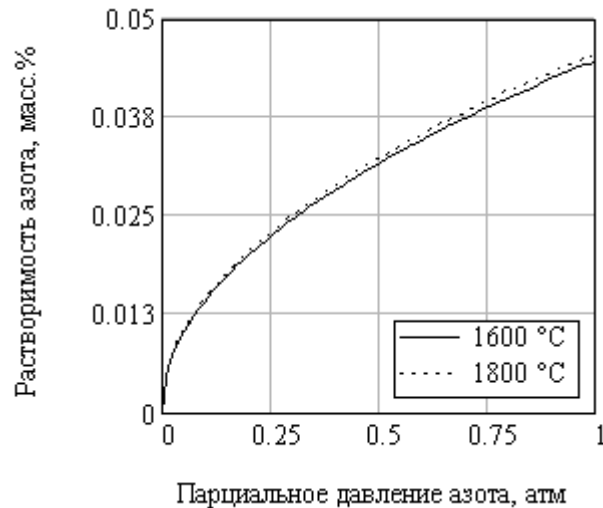


Рис.3.1. Влияние парциального давления азота на растворимость азота в чистом железе

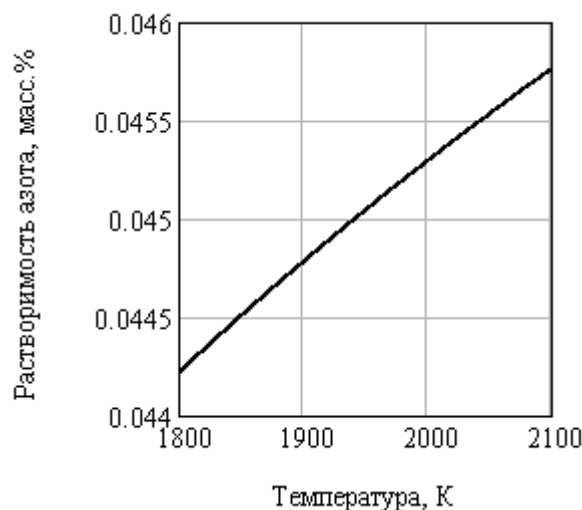


Рис.3.2. Влияние температуры на растворимость азота в чистом железе при $p_{N_2} = 1$ атм

Как следует из рис.3.1-3.2, растворимость азота в чистом железе незначительно увеличивается с повышением температуры: при изменении температуры с 1600 °C до 1800 °C растворимость азота повысилась с $[N] = 0,044\%$ лишь на 0,001%.

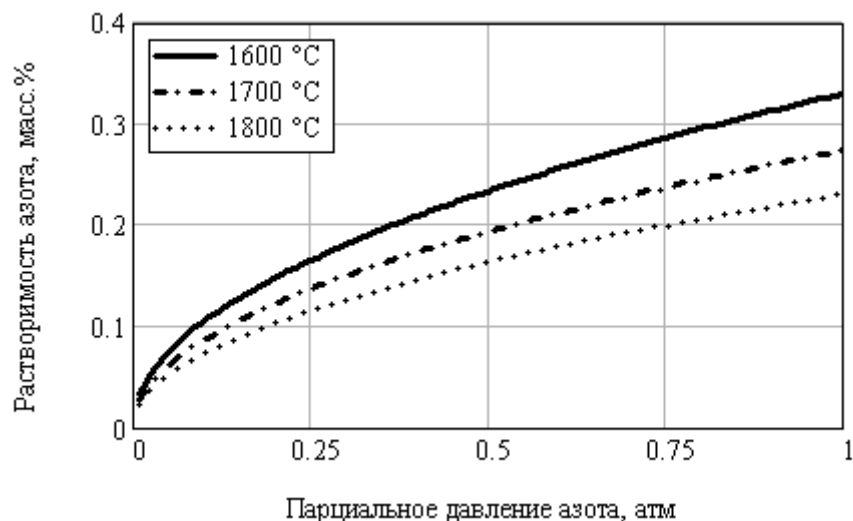


Рис.3.3. Влияние парциального давления азота на растворимость азота в жидкой стали марки 08X18N10T

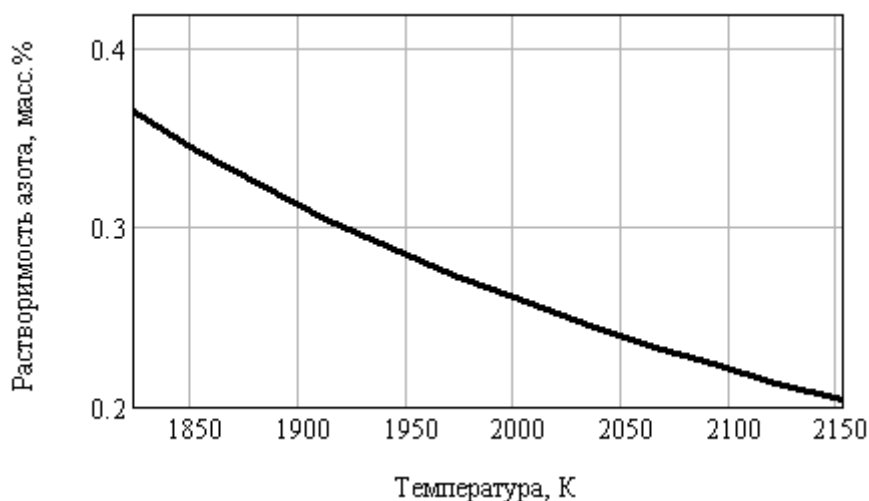


Рис.3.4. Влияние температуры на растворимость азота в жидкой стали марки 08X18N10T при $p_{N_2} = 1$ атм

Совершенно иной характер растворимости азота в жидкой стали 08X18N10T (Рис.3.3-3.4): при 1600 °C растворимость азота увеличилась почти в 10 раз по сравнению с чистым железом, а с повышением температуры растворимость азота в отличие от железа заметно падает: при $p_{N_2} = 1$ атм при изменении температуры с 1850 К до 2100 К растворимость азота снижается с 0,346% до 0,221%.

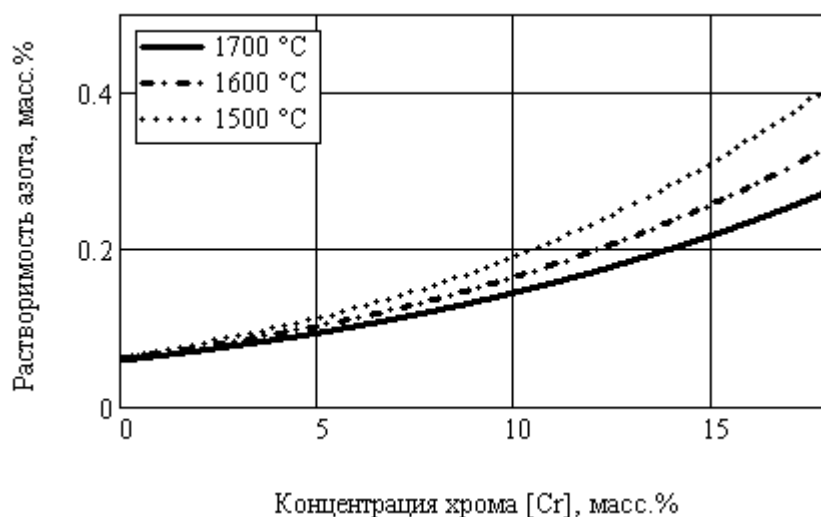


Рис.3.5. Влияние содержания хрома на растворимость азота в стали 08X18N10T

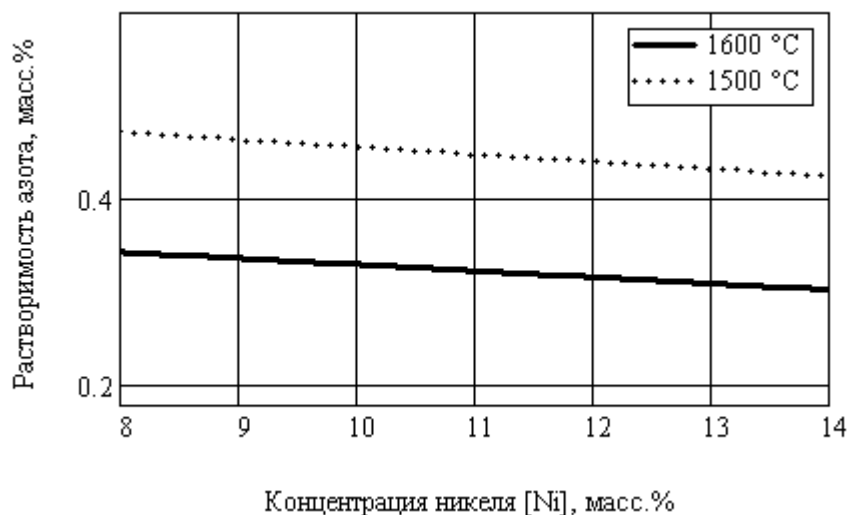


Рис.3.6. Влияние содержания никеля на растворимость азота в стали 08X18N10T

Хром существенно повышает, а никель незначительно понижает растворимость азота в стали (Рис.3.5-3.6). С повышением концентрации хрома с 5% до 15% растворимость азота в стали при 1600 °C и $p_{N_2} = 1$ атм увеличивается с 0,102% до 0,257%. А с повышением концентрации никеля с 8% до 14% растворимость азота в стали при 1600 °C и $p_{N_2} = 1$ атм снижается с 0,343% до 0,303%. Такое влияние этих элементов связано с высоким сродством хрома к азоту и низким сродством никеля к азоту, что формально отображено в знаках и абсолютных величинах их параметров взаимодействия ($e_{N(1873)}^{Cr} = -0,046$; $e_{N(1873)}^{Ni} = 0,006$).

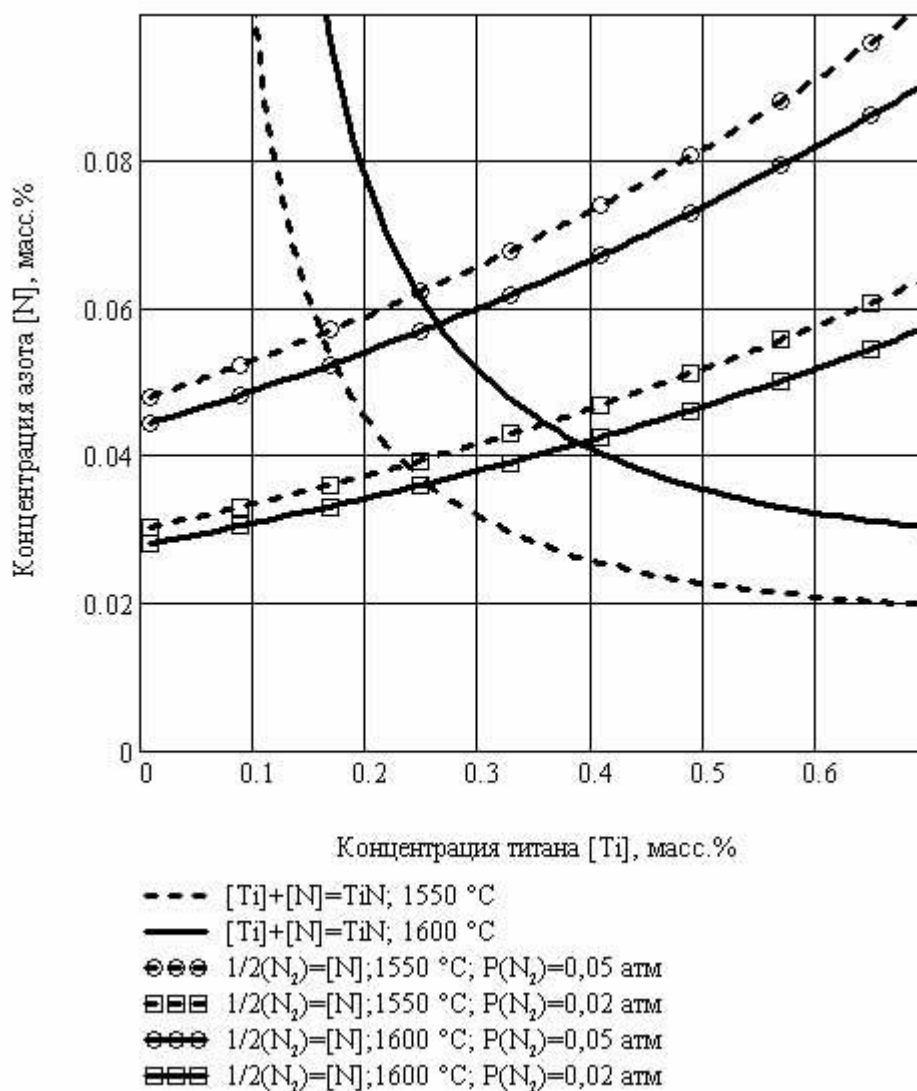


Рис.3.7.Результаты расчета в системе «расплав-газ-нитрид»

Титан не только повышает растворимость азота в стали ($e_{N(1873)}^{Ti} = -0,45$), но и образует с азотом прочные соединения (нитриды), которые при определенных условиях могут существовать в жидкой стали. На рис.3.7 приведены результаты расчетов равновесия «газ-расплав» (четыре кривых при различных температурах и парциальных давлениях азота) и «нитрид-расплав» (две изотермы). Точки пересечения этих кривых характеризуют трехфазное равновесие «газ-расплав-нитрид».

Анализ расположения фигуративных точек состава стали относительно этих кривых позволяет сделать суждение о путях достижения равновесия в изучаемой системе.

При таком анализе следует иметь в виду, что массообменные процессы на границе раздела «газ-расплав» формально на данном графике

описываются вертикальными перемещениями фигуративной точки состава, так как титан не участвует в этом процессе. Массообменные процессы на границе «расплав-нитрид» описываются линиями, параллельными стехиометрической линии $\frac{[Ti]}{[N]} = A_{Ti}/A_N$, где A_{Ti}, A_N

- атомные массы титана и азота соответственно. То есть образование нитридов или их растворение может происходить только с изменением концентраций реагентов в расплаве в соответствии со стехиометрией этих соединений. Привести систему к равновесию означает показать траекторию движения фигуративной точки состава, не лежащей на равновесных кривых, при её движении к равновесию. Для проведения такого анализа следует выбрать конкретные значения температуры и парциального давления азота. Тогда все поле концентраций реагентов будет разбито пересекающимися кривыми равновесия «газ-расплав» и «расплав-нитрид» на четыре области, в каждой из которых массообменные процессы развиваются одинаково.

3.4. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Каждому студенту выдается индивидуальное задание (табл.3.3), в котором предусмотрены:

- марка стали (составы сталей приведены в табл.3.4) и исследуемая температура (T_n);

- максимальная концентрация азота в стали $[N]_{max}$, по которой выбирается исследуемый диапазон P_{N_2} (от 0,001 кПа до P_{N_2} , обеспечивающего $[N]_{max}$) и рассчитывается зависимость $[N] = f(\sqrt{P_{N_2}})$ при 1450-1700 °С;

- два легирующих компонента (Me_1 и Me_2) и диапазоны изменения их концентраций для оценки влияния содержания этих элементов на растворимость азота в стали при температуре T_n ;

- два нитридообразующих элемента (R_1 и R_2), и их максимальные концентрации для расчета растворимости азота в присутствии этих компонентов, в том числе при образовании нитридов в жидкой стали.

Содержание отчета:

- краткое теоретическое обоснование полученной конкретной задачи;
- результаты вычислений на компьютере своего варианта задания;

- графическая иллюстрация результатов вычислений;
- приведение системы «газ-расплав-нитрид» к равновесию из точек, указанных преподавателем;
- анализ полученных данных и их возможное практическое применение.

Таблица.3.3

Варианты заданий

№	Марка стали	Исследуемые факторы									
		T_u	$[N]_{max}$	Me_1	$\frac{Me_1^{min}}{Me_1^{max}}$	Me_2	$\frac{Me_2^{min}}{Me_2^{max}}$	R_1	R_1^{max}	R_2	R_2^{max}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	15Г2	1500	0,025	C	$\frac{0,0}{0,2}$	Mn	$\frac{0,0}{3,0}$	Al	0,03	Ti	0,25
2	40ХН	1550	0,020	Cr	$\frac{0,0}{1,0}$	Ni	$\frac{0,0}{1,5}$	V	0,50	Zr	0,20
3	P6M5	1550	0,070	C	$\frac{0,2}{1,0}$	Cr	$\frac{3,0}{5,0}$	V	2,00	Zr	0,10
4	17X19M2	1500	0,020	Cr	$\frac{15,0}{25,0}$	Mo	$\frac{1,0}{5,0}$	Al	1,00	Zr	0,20
5	30XГСА	1550	0,020	C	$\frac{0,0}{0,4}$	Cr	$\frac{0,0}{1,5}$	Al	0,05	Ti	0,50
6	10X17	1550	0,050	Cr	$\frac{15,0}{21,0}$	C	$\frac{0,0}{0,5}$	Al	0,10	Ti	0,50
7	18Г2	1550	0,040	Mn	$\frac{0,0}{4,0}$	C	$\frac{0,0}{0,5}$	Al	0,20	Ti	0,20
8	P6M3	1600	0,030	C	$\frac{0,0}{1,0}$	Mo	$\frac{0,0}{4,0}$	V	2,50	Zr	0,30
9	35XM	1600	0,020	Cr	$\frac{0,0}{5,0}$	Mo	$\frac{0,0}{2,0}$	Al	0,10	Zr	0,50
10	90Г10	1500	0,050	Mn	$\frac{0,0}{10,0}$	C	$\frac{0,0}{1,0}$	Al	0,20	Ti	0,50
11	01X18M2	1500	0,035	Cr	$\frac{10,0}{20,0}$	Mo	$\frac{0,0}{3,0}$	Al	1,00	Ti	0,60
12	01X17Г2	1550	0,045	Cr	$\frac{10,0}{20,0}$	Mn	$\frac{0,0}{2,0}$	V	0,50	Ti	0,60
13	01X26	1500	0,040	Cr	$\frac{10,0}{30,0}$	C	$\frac{0,0}{1,0}$	Al	0,20	Ti	0,50
14	P2M6K8	1550	0,06	Mo	$\frac{0,0}{6,0}$	Co	$\frac{0,0}{8,0}$	V	2,00	Ti	0,70
15	20XГ2МС	1600	0,04	Cr	$\frac{0,0}{2,0}$	Mn	$\frac{0,0}{2,0}$	Al	0,10	Zr	0,10
16	22X2Г2С	1600	0,04	Cr	$\frac{0,0}{3,0}$	Mn	$\frac{0,0}{2,0}$	Al	0,20	Ti	0,60
17	30X2HM	1600	0,04	Cr	$\frac{0,0}{3,0}$	Ni	$\frac{0,0}{1,0}$	V	0,40	Ti	0,70
18	55X15Г20	1500	0,30	Cr	$\frac{0,0}{15,0}$	Mn	$\frac{0,0}{20,0}$	V	1,00	Ti	0,70

Таблица 3.4

Составы исследуемых сталей

№	Марка стали	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	др
		масс. %						
1	15Г2	0,15	0,25	1,40	0,30	0,30	-	-
2	40ХН	0,40	0,20	0,65	0,60	1,20	-	-
3	P6M5	0,80	0,50	0,40	4,00	-	5,00	W=6,00
4	17X19M2	0,15	0,80	0,60	19,0	-	2,00	-
5	30XГСА	0,30	1,00	1,00	1,00	-	-	-
6	10X17	0,10	0,70	0,80	17,0	0,60	-	-
7	18Г2	0,18	0,30	1,40	-	-	-	-
8	P6M3	0,80	0,40	0,40	3,00	0,40	3,50	W=6,00
9	35XM	0,35	0,30	0,60	1,00	-	0,25	-
10	90Г10	0,90	0,20	10,0	0,30	0,30	-	-
11	01X18M2	0,01	0,80	0,70	18,0	0,60	2,00	-
12	01X17Г2	0,01	0,40	1,60	17,0	-	-	-
13	01X26	0,01	0,40	0,80	26,0	-	-	-
14	P2M6K8	1,00	0,40	0,40	4,00	W=1,00	6,00	Co=8,00
15	20XГ2МС	0,20	1,00	1,60	1,00	-	0,60	-
16	22X2Г2С	0,22	1,00	1,60	2,00	-	-	-
17	30X2HM	0,30	0,40	0,40	2,00	1,00	0,50	-
18	55X15Г20	0,55	0,40	20,0	15,0	-	-	-

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов. В.А. Григорян, А.Я.Стомахин, А.Г.Пономаренко, Л.Н.Белянчиков, Москва, «Металлургия», 1989, 287 с.
2. Раскисление металлов. И.С.Куликов, Москва, «Металлургия», 1975, 504 с.
3. Термодинамика металлургических процессов и систем. Г.Г.Михайлов, Б.И.Леонович, Ю.С.Кузнецов, Москва, «Издательский Дом МИСиС», 2009, 519 с.
4. Производство стали. Д.А.Дюдкин, В.В.Кисиленко, Москва, «Теплотехник», 2010, т.3, 544 с.