

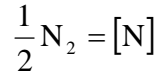
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ.

Казаков А.А., Рябошук С.В.

Растворимость азота в жидкой стали.

1. Растворимость азота в чистом железе

Растворимость азота в чистом железе описывается реакцией (1.1):



и подчиняется закону Сиверта (закону квадратного корня) (1.2):

$$[N] = K_N \sqrt{P_{N_2}}$$

где $[N]$ - растворимость азота в железе при P_{N_2} , K_N - константа растворимости, зависящая от температуры.

Если концентрация выражена в масс. %, а давление в кПа, то зависимость константы растворимости от температуры может быть записана в виде следующей функции (1.3):

$$K_N(T) := 10^{-\left(\frac{247}{T} + 2.22\right)}$$

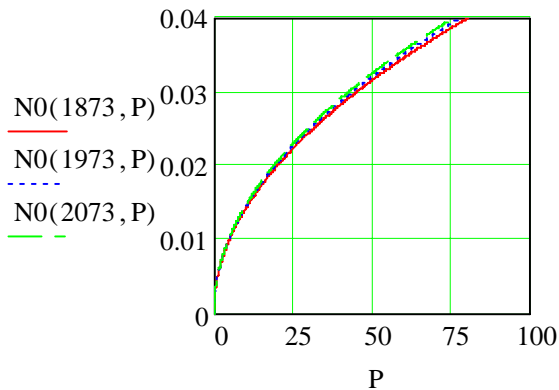
А растворимость азота в чистом железе, соответственно (1.4):

$$N_0(T, P) := K_N(T) \cdot \sqrt{P}$$

Например, для давления $P = 1$ атм и температуры $T = 1600$ °C получаем:

$$N_0(1600 + 273, 101.3) = 0.045$$

масс. %



2. Растворимость азота в легированном железе без образования нитридов

Влияние легирующих элементов на растворимость азота учитывается с помощью параметров взаимодействия азота с этими элементами. Уравнение для растворимости имеет вид (2.1):

$$\lg [N]_{\text{steel}} = \lg [N]_{\text{Fe}} - \sum_R e_N^R [R] - \sum_R r_N^R [R]^2$$

где R , - легирующий элемент,

e , r - параметры взаимодействия первого и второго порядка, соответственно.

Логарифм коэффициента активности может быть записан в виде функции от состава стали и температуры (2.2):

$$\lg_1(\text{steel}, T) := \left[\begin{array}{l} \sum_{i=1}^{\text{cols}(\text{steel})} (\text{EN}(\text{steel}_{i-1}, T) \cdot \text{steel}_{i-1}) \dots \\ + \sum_{i=1}^{\text{cols}(\text{steel})} [\text{RN}(\text{steel}_{i-1}, T) \cdot (\text{steel}_{i-1})^2] \end{array} \right]$$

Растворимость азота в легированной стали получается умножением растворимости в чистом железе на коэффициент активности **(2.3)**:

$$\text{Nst}(\text{steel}, T, P) := \text{N0}(T, P) \cdot 10^{\lg_1(\text{steel}, T)}$$

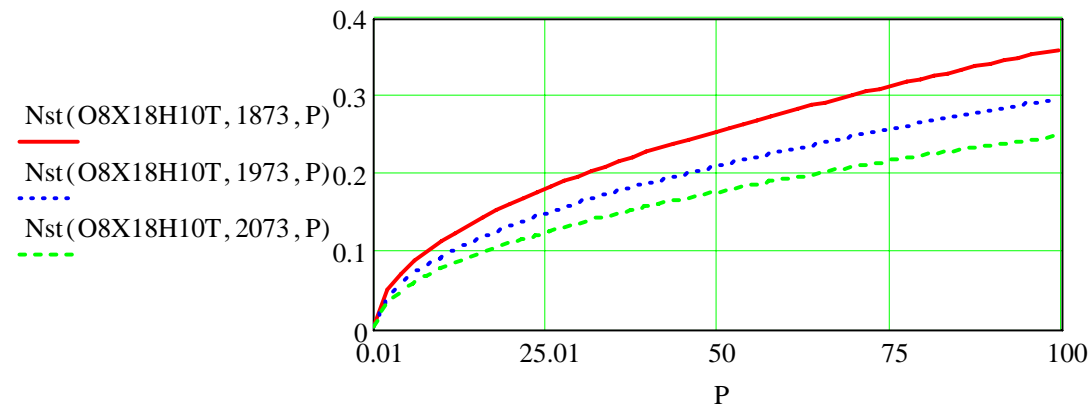
$$\text{O8X18H10T} := \begin{pmatrix} _C & _Ti & _Mn & _Cu & _Al & _Cr & _Mo & _S & _Ni & _Si & _Co & _P \\ 0.08 & 0.5 & 0.8 & 0.05 & 0.03 & 18.0 & 0.03 & 0.01 & 10.0 & 0.4 & 0.015 & 0.01 \end{pmatrix}$$

Например:

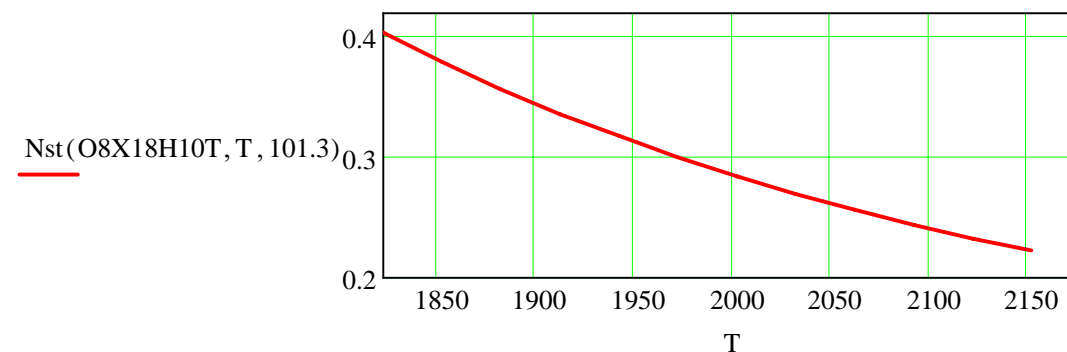
$$\text{Nst}(\text{O8X18H10T}, 1600 + 273, 2.25) = 0.0541$$

масс. %

$$P := 0.01, 2.. 101.3$$

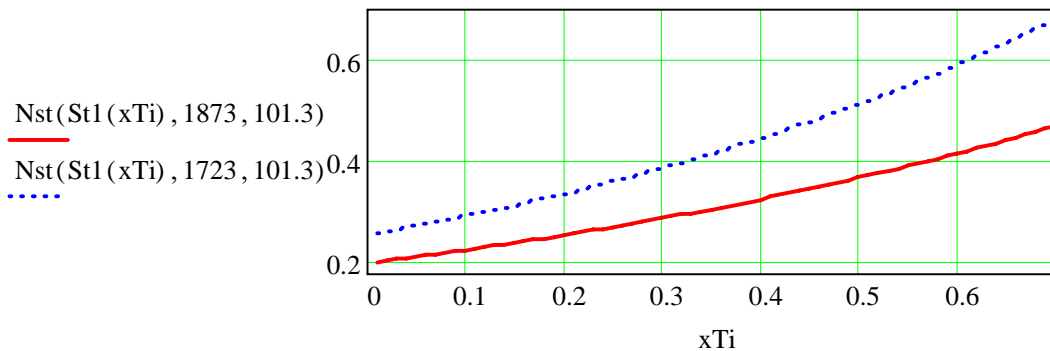


$$T := 1550 + 273, 1580 + 273.. 1900 + 273$$



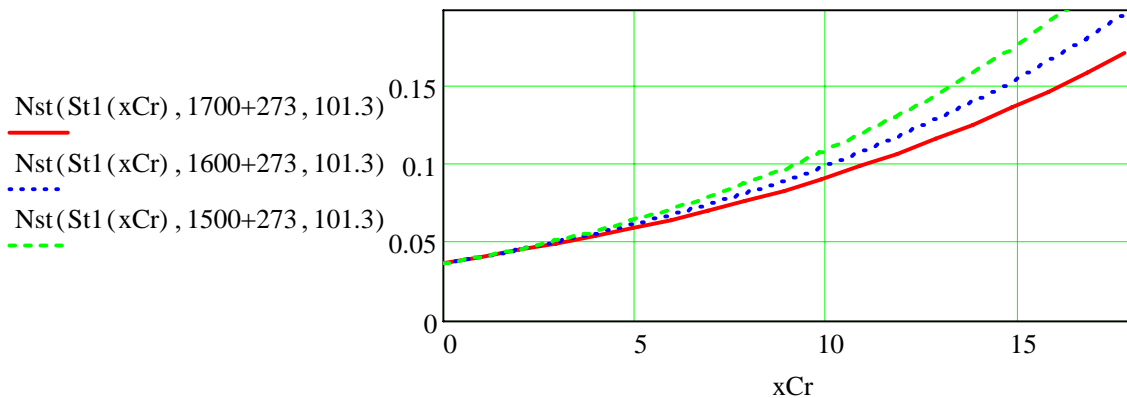
$$\text{St1}(xTi) := \begin{pmatrix} _C & _Ti & _Mn & _Cu & _Al & _Cr & _Mo & _S & _Ni & _Si & _Co & _P \\ 0.04 & xTi & 0.8 & 0.05 & 0.03 & 18.0 & 0.03 & 0.01 & 10.0 & 0.4 & 0.015 & 0.01 \end{pmatrix}$$

$$xTi := 0.01, 0.02.. 0.7$$



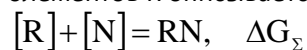
$$\underline{\text{St1}}(x\text{Cr}) := \begin{pmatrix} _C & _Ti & _Mn & _Cu & _Al & _Cr & _Mo & _S & _Ni & _Si & _Co & _P \\ 0.04 & 0 & 0.8 & 0.05 & 0.03 & x\text{Cr} & 0.03 & 0.01 & 10.0 & 0.4 & 0.015 & 0.01 \end{pmatrix}$$

$x\text{Cr} := 0.01, 1 \dots 18$

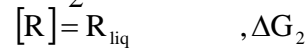
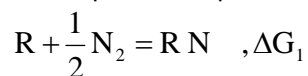


3. Растворимость азота в легированном железе при образовании нитридов

Если в стали имеется сильный нитридообразующий элемент (Zr, Ti, Al и др.), то в этом случае увеличение растворимости азота с повышением его парциального давления в соответствии с законом Сиверта наблюдается лишь до определенного предела. Образование нитрида одного из легирующих элементов R описывается уравнением:



Чтобы рассчитать равновесие реакции (3.1), представим ее в виде суммы реакций (3.2)- (3.5):



Тогда для реакции (3.1) уравнение изотермы, характеризующее ее равновесие, имеет вид (3.6):

$$\Delta G_{\Sigma} = \sum_{i=1}^4 \Delta G_i = R T \ln([\text{R}][\text{N}])$$

Рассмотрим составляющие энергии Гиббса ΔG_{Σ} :

Образование нитрида из чистых реагентов (3.2)

Реакция образования - стандартная. Зависимость изменения энергии Гиббса при этой реакции от температуры рассчитывается функцией ΔG_1 определенной в файле elements.mcd. Первым параметром этой функции является идентификатор элемента (_Al, _Ti, _V или _Zr), вторым - температура в К.

Примеры вызова функции ΔG_1 :

$$\Delta G_1(\text{_Al}, 1873) = -1.109 \times 10^5$$

$$\Delta G_1(\text{_Ti}, 1873) = -1.603 \times 10^5$$

Выделение элемента из раствора (3.3)

Равновесие этой реакции, обратной реакции растворения элемента в стали, рассчитывается по уравнениям (3.7)- (3.8):

$$\Delta G_2 = RT \ln(a_R) = RT \ln(N_R \gamma_R)$$

$$\lg(\gamma_R) = \lg(\gamma_R^0) + \sum_P e_R^P [P] \quad e_R^P(T) = e_R^P(1873) \frac{1873}{T}$$

где

a_R - активность элемента R в стали,

N_R, γ_R - мольная доля и коэффициент активности элемента R в стали,

γ_R^0 - коэффициент активности элемента R в чистом железе,

e_R^P - параметр взаимодействия элементов R и P.

Следует отметить, что растворенный в стали азот оказывает влияние на растворимость элементов в стали (наравне с другими легирующими элементами). Поэтому, сумма по легирующим элементам в правой части уравнения (3.8) должна включать слагаемое учитывающее концентрацию растворенного азота [N].

Коэффициенты активности ряда элементов в чистом железе приведены ниже:

$$\gamma_0\text{_Zr} := 0.022 \quad \gamma_0\text{_Ti} := 0.037 \quad \gamma_0\text{_Al} := 0.049 \quad \gamma_0\text{_V} := 0.18$$

Логарифм коэффициента активности для этих элементов рассчитывается функцией $\lg\gamma_2$:

$$\lg\gamma_2(\text{steel}, \text{id}, xN, T) := 1873 \cdot \frac{7000 - T}{T \cdot (7000 - 1873)} \left[\log(\gamma_{0id}) \dots \right. \\ \left. + \sum_{i=1}^{\text{cols}(\text{steel})} \left(e_{1873, id, \text{steel}_{0, i-1}} \cdot \text{steel}_{1, i-1} \right) + e_{1873, id, \text{_N}} \cdot xN \right]$$

где x_N - концентрация растворенного азота в стали, id - идентификатор элемента.

Для нахождения мольной доли элемента мы будем использовать функцию molfrac(steel, element), определенную в файле elements.mcd

$$R := 8.314510$$

$$\Delta G_2(\text{steel}, \text{id}, xN, T) := -R \cdot T \cdot (\ln(\text{molfrac}(\text{steel}, \text{id})) + \ln(10) \cdot \lg\gamma_2(\text{steel}, \text{id}, xN, T))$$

Изменение агрегатного состояния (3.4)

Изменение энергии Гиббса при этой реакции определяется уравнением(3.9):

$$\Delta G_3(T) = -\Delta H_{\text{melt}} + \frac{\Delta H_{\text{melt}}}{T_{\text{melt}}} T$$

где ΔH_{melt} и T_{melt} - энтальпия и температура плавления соответственно.

Эта энергия рассчитывается функцией ΔG_3 определенной в файле elements.mcd. Первым параметром этой функции является идентификатор элемента (_Al, _Ti, _V или _Zr), вторым - температура в К.

Примеры вызова функции $\Delta G3$:

$$\Delta G3(\text{_Ti}, 1873) = -535.309$$

$$\Delta G3(\text{_Al}, 1873) = 2596.583$$

Выделение растворенного азота в газовую фазу (3.5)

Изменение энергии Гиббса при этой реакции определяется уравнением:

$$\Delta G_4 = R T \ln([N]_{st})$$

(3.10)

где $[N]_{st}$ - растворимость азота в стали, рассчитываемая функцией (2.3).

Соответствующая уравнению (3.10) функция приведена ниже:

$$\Delta G4(\text{steel}, T, P) := R \cdot T \cdot (\ln(N0(T, P)) + \ln(10) \cdot \lg1(\text{steel}, T))$$

Таким образом, полное изменение энергии Гиббса в уравнении (3.6) будет равно:

$$\Delta G\Sigma(\text{steel}, id, xN, T, P) := \Delta G1(id, T) + \Delta G2(\text{steel}, id, xN, T) + \Delta G3(id, T) + \Delta G4(\text{steel}, T, P)$$

$$\Delta G\Sigma(\text{O8X18H10T}, \text{_Ti}, 0.006, 1000, 101.3) = -1.411 \times 10^5$$

Построим изотерму реакции (3.6) для случая стали типа O8X18H10T и "выбрав"

в качестве нитридообразующего элемента титан. Введем функцию var_steel

следующего вида (var_steel - variable steel):

$$\text{var_steel}(xTi) := \begin{pmatrix} \text{_C} & \text{_Ti} & \text{_Mn} & \text{_Cu} & \text{_Al} & \text{_Cr} & \text{_Mo} & \text{_S} & \text{_Ni} & \text{_Si} & \text{_Co} & \text{_P} \\ 0.04 & xTi & 0.8 & 0.05 & 0.03 & 18.0 & 0.03 & 0.01 & 10.0 & 0.4 & 0.015 & 0.01 \end{pmatrix}$$

Изотерма может быть получена путем решения уравнения $\Delta(xTi, xN) = 0$,

где $\Delta(xTi, xN)$ равна:

$$\Delta(T, xTi, xN) := \Delta G\Sigma(\text{var_steel}(xTi), \text{_Ti}, xN, T, 101.3) - R \cdot T \cdot \ln(xTi \cdot xN)$$

Искомая изотерма:

$$xTi := 0.01, 0.02 \dots 0.7$$

$$xN := 0.06$$

