



РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА МЕЖДУ МЕТАЛЛОМ И ШЛАКОМ

Б. П. Бурылев, Л. П. Мойсов

Приведены расчетные уравнения для определения растворимости азота в металлических и шлаковых расплавах. Рассмотрены термодинамические свойства шлаковых расплавов системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. С помощью приведенных уравнений установлены значения растворимости азота в металле и шлаке, а также коэффициент распределения азота между шлаком и металлом.

Calculation equations are given for determination of nitrogen solubility in metal and slag melts. Thermodynamic properties of slag melts of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system are considered. Using the given equations the values of nitrogen solubility in metal and slag, and also the coefficient of nitrogen distribution between the slag and metal are established.

Ключевые слова: растворимость азота; коэффициент распределения; активность компонентов; состав металла и шлака

К настоящему времени есть много экспериментальных данных о растворимости азота в металлической фазе и существенно меньше — в шлаках, хотя для определения коэффициентов распределения азота надо иметь данные о его растворимости в обеих фазах.

В настоящей работе приведены расчетные уравнения растворимости азота в металле и шлаке и определено влияние разных факторов на изменение содержания азота в этих расплавах.

Растворимость азота в металле на основе железа ранее изучена в работе [1]. Содержание азота в разных составах расплава Fe-C-Si-P можно определить из уравнения

$$\lg [\% \text{N}] = -\frac{700}{T} - 0,98 + \frac{1}{2} \lg P_{\text{N}_2} - \frac{2,0x_{\text{Si}}}{x_{\text{Fe}}} - \frac{1,75x_{\text{C}}}{x_{\text{Fe}}} - \frac{1,6x_{\text{P}}}{x_{\text{Fe}}} + \lg (2x_{\text{Fe}} - 1), \quad (1)$$

где P_{N_2} — парциальное давление азота в газовой фазе; x — атомная доля компонентов; T — абсолютная температура.

Для более полной характеристики поведения азота в металле важно знать его растворимость в шлаках. Вывод уравнений основывается на теории неметаллов, растворенных в смешанных растворителях [2]. С учетом концентрационной зависимости энергии взаимодействия коэффициент активности f_3 вещества 3 в растворе из компонентов 1 и 2 определяется уравнением

$$RT \ln f_3 = \frac{2x_3}{x_1 + x_2} \varphi_{33}^{(01)} + \frac{2x_2}{x_1 + x_2} \varphi_{33}^{(2)} - \frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2} \varphi_{33}^{(1)} - RT \ln (x_1 + x_2 - x_3), \quad (2)$$

где $\varphi_{33}^{(01)}$, $\varphi_{33}^{(2)}$ и $\varphi_{33}^{(1)}$ — энергия взаимодействия между частицами растворяемого вещества, в чистом растворителе 1 и при добавлении компонента 2 соответственно; $\frac{x_1 x_2}{x_1 + x_2} \varphi_{33}^{(1)} = \Delta G^{\text{изб}}$ — избыточная молярная энергия Гиббса для раствора из компонентов 1 и 2.

Если раствор насыщен компонентом 3 и находится в равновесии с чистым веществом 3, имеющим активность, равную единице, то

$$\ln x_3 = -\ln f_3, \quad (3)$$

а из выражений (2) и (3) находим растворимость

$$RT \ln x_3 = -\frac{2x_3}{x_1 + x_2} \varphi_{33}^{(01)} - \frac{2x_2}{x_1 + x_2} \varphi_{33}^{(2)} + \frac{\Delta G^{\text{изб}}}{x_1 + x_2} + RT \ln (x_1 + x_2 - x_3). \quad (4)$$

Подставляя $x_2 = 0$ или $x_1 = 0$, получаем растворимость вещества 3 в чистых компонентах 1 и 2:

$$x_3^{(1)} = (1 - 2x_3) \exp \left(-\frac{2x_3}{1 - x_3} \frac{\varphi_{33}^{(01)}}{RT} \right); \quad (5)$$

$$x_3^{(2)} = (1 - 2x_3) \exp \left(-\frac{2x_3}{1 - x_3} \frac{\varphi_{33}^{(01)}}{RT} - \frac{2\varphi_{33}^{(2)}}{RT} \right). \quad (6)$$

Тогда из выражений (4)–(6) следует

$$RT \ln x_3 = \frac{x_1}{1 - x_3} RT \ln x_3^{(1)} + \frac{x_2}{1 - x_3} RT \ln x_3^{(2)} + \frac{\Delta G^{\text{изб}}}{1 - x_3}. \quad (7)$$



При малом количестве растворенного вещества Z значением мольной доли в знаменателе можно пренебречь по сравнению с единицей. Выведенные уравнения легко обобщаются для систем, содержащих n компонентов растворителя i , в котором растворено вещество j :

$$RT \ln x_i = \sum_{i=1}^n x_i RT \ln x_i^{(i)} + \Delta G. \quad (8)$$

Таким образом, для расчета растворимости азота в сложных системах надо знать значения его растворимости в чистых компонентах, а также термодинамические свойства раствора, образованного этими компонентами.

Избыточная энергия Гиббса тройного раствора определяется уравнением

$$\Delta G^{изб} = RT (x_1 \ln f_1 + x_2 \ln f_2 + x_3 \ln f_3) = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln f_i, \quad (9)$$

где f_i — коэффициент активности компонентов i ; n — число компонентов растворителя.

Из выражения (9) следует, что для шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ необходимо знать коэффициенты активности компонентов. Результаты расчета для системы CaO-SiO_2 приведены в работе [3]. Активности в расплавах $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ и в тройной системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ определены экспериментально разными методами, обзор которых приведен в работе [4].

Для получения интерполяционных формул концентрационной зависимости коэффициентов активности компонентов в бинарных расплавах $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ воспользуемся выражением

$$RT \ln f_i = (1 - x_i)^2 Q_{ij} + K, \quad (10)$$

где x_i — ионная доля компонента i ; Q_{ij} — энергия смешения компонентов i и j ; K — постоянная, которая зависит от выбора стандартного состояния компонента i .

Значения Q_{ij} приведены в работах [3–5]. Из разных опытных данных получаем $Q_{13} = -200$ кДж/моль, $Q_{12} = -240$ кДж/моль и $Q_{23} = -160$ кДж/моль. В дальнейших расчетах принимаем среднее значение $Q_{13} = -200$ кДж/моль.

Молярная энергия Гиббса тройного расплава может быть определена согласно работе [3] по уравнению

$$G = x_1 G_1 + x_2 G_2 + x_3 G_3 + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3) + x_1 x_2 Q_{12} + x_1 x_3 Q_{13} + x_2 x_3 Q_{23} + q x_1 (3x_2 - 1)^2. \quad (11)$$

Из этого выражения можно получить значения химических потенциалов компонентов растворителя

$$\mu_i = \frac{\partial G (x_1 + x_2 + x_3)}{\partial x_i}, \quad (12)$$

а так как

$$\mu_i = G_i + RT \ln x_i + RT \ln f_i, \quad (13)$$

то коэффициенты активности оксидов кремния (IV) и алюминия (III) определяются уравнениями:

$$RT \ln f_2 = [Q_{11} + 6q (3x_2 - 1)] x_1 (1 - x_2) - x_1 x_3 Q_{13} + x_3 (1 - x_2) Q_{23}; \quad (14)$$

$$RT \ln f_3 = [-Q_{12} - 6q (3x_2 - 1)] x_1 x_2 + x_1 (1 - x_3) Q_{13} + x_2 (1 - x_3) Q_{23}. \quad (15)$$

Значение $Q_{23} = -70$ кДж/моль определили из выражения (14) с учетом значений $Q_{12} = -113$ кДж/моль, $q = 26,4$ кДж/моль и $Q_{13} = -200$ кДж/моль по опытным данным активности кремнезема в шлаках с содержанием глинозема до 20 % мас в интервале температур 1723... 1823 К.

Полученные значения Q_{ij} проверяли путем сопоставления результатов расчета по уравнениям (14) и (15) с опытными данными измерений активности оксида кремния (IV) и оксида алюминия (III) в тройных расплавах $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом ЭДС при 1903 К.

С учетом выражений (9) и (11) для избыточной энергии Гиббса тройного расплава $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ получим

$$\Delta G^{изб} = -113 x_1 x_2 - 200 x_1 x_3 - 70 x_2 x_3 + 26,4 x_1 (3x_2 - 1)^2. \quad (16)$$

Из уравнений (8) и (16) с учетом опытных данных [6] находим, что логарифм растворимости азота в гипотетически чистых CaO , SiO_2 и Al_2O_3 составляет около 1,4; -0,3 и 1,7. Эти значения подтверждаются экспериментальными данными о растворимости азота в основных и кислых шлаках. Обычно содержание азота в белых шлаках восстановительного периода превышает таковое в шлаках окислительного периода при производстве стали в дуговых электропечах.

Расчетное уравнение (8) растворимости азота в шлаках при 1773 К и $P_{N_2} = 0,92$ атм (93220 Па) примет вид

$$\lg [\%N] = 1,4_{\text{CaO}} - 0,5 x_{\text{SiO}_2} + 1,7 x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{\Delta G^{изб}}{19,15 T}. \quad (17)$$

Сравнение результатов расчета с опытными [6] показано в таблице. Ошибка в определении растворимости азота в шлаках разного состава в среднем составляет около 20 % от измеряемой величины, что находится несколько выше пределов точности экспериментальных определений. Большое расхождение в предпоследних значениях опытного и расчетного содержания азота, видимо, объясняется наличием большого количества карбида кальция в этом шлаке, который увеличивает растворимость азота. Кроме того, из таблицы следует, что расчетные значения растворимости азота ниже для высокоосновных шлаков, в которых присутствует CaC_2 ,



Растворимость азота в шлаках системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($P_{\text{N}_2} = 0,92$ атм (93220 Па), $T = 1773$ К)

Химический состав						Содержание азота, % мас	
Массовые проценты			Ионные доли			опытное	расчетное
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	x_{Ca}	x_{Si}	x_{Al}		
23	57	20	0,244	0,542	0,224	0,234	0,303
30	50	20	0,304	9,473	0,223	0,153	0,208
40	40	20	0,403	0,376	0,221	0,187	0,175
50	30	20	0,500	0,280	0,220	0,210	0,366
60	20	20	0,597	0,185	0,118	0,250	0,232
40	60	—	0,417	0,583	—	0,407	0,460
40	50	5	0,435	0,505	0,060	0,312	0,345
40	50	10	0,410	0,477	0,113	0,266	0,234
40	35	25	0,400	0,326	0,274	0,442	0,159
55	40	5	0,562	0,382	0,056	0,544	0,427
50	40	10	0,508	0,380	0,112	0,435	0,277
48	40	12	0,488	0,378	0,134	0,324	0,246
30	40	30	0,269	0,335	0,296	0,203	0,305
35	39	36	0,315	0,329	0,356	0,306	0,174
50	—	50	0,476	—	0,524	1,460	0,004
50	50	—	0,518	0,482	—	0,462	0,509

не учтенный в опытах [6] и расчетной формуле (17). Это позволяет считать, что выражение (17) даст хорошие результаты при расчете растворимости азота в различных шлаках сварочного производства.

Выполненные расчеты коэффициентов распределения азота между шлаковой и металлической фазами показали, что растворимость азота в шлаках не зависит от марки металла, но зависит от основности шлака. Предельное содержание азота в металлической фазе не зависит от состава шлака, но существенно отличается в зависимости от состава металла, что обусловлено различным влиянием легирующих элементов на растворимость азота. Известно [1], что марганец и хром повышают растворимость, а углерод, кремний, фосфор и никель — уменьшают. Поэтому конечное содержание азота определяется количеством легирующих элементов, температурой и парциальным давлением азота в газовой фазе.

Коэффициент распределения азота между шлаком и металлом

$$L = \frac{(\% \text{ N})}{[\% \text{ N}]} \quad (18)$$

определяется в первую очередь составом контактирующих металлической и шлаковой фаз.

Коэффициент распределения можно определить, зная значения коэффициентов активности азота в шлаке и металле:

$$L = \frac{a_{\text{N}}^{\text{ш.л}}}{a_{\text{N}}^{\text{мет}}} = \frac{(\% \text{ N}) f_{\text{N}}^{\text{ш.л}}}{[\% \text{ N}] f_{\text{N}}^{\text{мет}}} \quad (19)$$

Коэффициент активности азота в металлической фазе можно рассчитать по уравнениям, подобным приведенным в работе [1], а коэффициент активности азота в шлаках широкого диапазона сос-

тавов при $P_{\text{N}_2} = 1$ атм (101325 Па) определить по выражению

$$f_{\text{N}} = 0,48 - \lg \frac{x_{\text{Ca}} + x_{\text{Mg}}}{x_{\text{Si}}} - \lg K_{\text{N}} \quad (20)$$

Если за стандартное состояние азота примем его состояние в шлаке с основностью, равной единице, то в этом случае $f_{\text{N}}^{\text{ш.л}} = 1$ и $\lg K = 0,48$.

С учетом этих выражений коэффициент распределения азота между шлаком и металлом из уравнения (19) составит $L = 8$. Он зависит только от температуры и не изменяется с изменением состава металла и шлака в широком интервале концентраций. Затронутая проблема насыщения наплавленного металла азотом из шлакового расплава актуальна и ее решение позволит регулировать количество азота в металле путем изменения состава шлакового расплава.

1. *Бурылев Б. П.* О газонасыщенности чугунов // Изв. АН СССР. Металлургия и горное дело. — 1964. — № 3. — С. 118–121.
2. *Бурылев Б. П.* К теории растворов неметаллов в смешанных растворителях // Журн. физ. химии. — 1965. — № 39, № 5. — С. 1157–1163.
3. *Кожуров В. А.* Термодинамика металлургических шлаков. — Свердловск: Металлургиздат, 1955. — 163 с.
4. *Бурылев Б. П., Срывалин И. Т., Корпачев В. Г.* Применение приближенных методов для расчета термодинамических свойств оксидных и металлических систем. — Краснодар, 1986. — 483 с. Деп. № 498-хп-86 от 14.03.86 г.
5. *Мойсов Л. П., Бурылев Б. П.* Физико-химические основы создания новых сварочных материалов. — Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1993. — 80 с.
6. *Камышов В. М., Есин О. А., Чумарев С. К.* Растворимость азота в безжелезистых шлаках // Изв. вузов. Черная металлургия. — 1964. — № 7. — С. 24–28.

ОАО НИИМонтаж, Краснодар
Поступила 16.01.2002