



УДК 669.187.826

## КИНЕТИКА ПОГЛОЩЕНИЯ АЗОТА ЖИДКИМИ ВЫСОКОРЕАКЦИОННЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПРИ ДУГОВОМ И ПЛАЗМЕННОМ ПЛАВЛЕНИИ

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

Исследована кинетика поглощения азота жидкими ванадием, цирконием и ниобием способами дугового и плазменного плавления металла в интервале температур 2273... 2873 К и диапазоне парциальных давлений азота 0,09... 25,00 кПа. Разработана методика непосредственного измерения температуры металла во время плавления цветовыми пирометрами. Показано, что с ростом температуры скорость поглощения азота возрастает, а пороговая концентрация не изменяется, по сравнению с абсорбцией азота в обычном колебательном состоянии (левитационное плавление). Скорость поглощения азота при плазменном плавлении выше, чем при дуговом, что связано с большей энергетической активацией молекул азота в газовой фазе.

Kinetics of absorption of nitrogen by molten vanadium, zirconium and niobium has been investigated using methods of arc and plasma melting of metal within the 2273... 2873 K interval of temperatures and 0.09... 25.00 kPa range of partial pressures. Procedure of direct measurement of metal temperature during melting using color pyrometers has been developed. It is shown that with growth of temperature the rate of nitrogen absorption is increased, and the threshold concentration is not changed as compared with nitrogen absorption in conventional oscillating state (levitation melting). The rate of nitrogen absorption in plasma melting is higher than that in arc melting that is associated with a high-energy activation of nitrogen molecules in a gas phase.

**Ключевые слова:** азот; кинетика; константа скорости реакции

Проведены исследования термодинамических и кинетических параметров процесса абсорбции азота в обычном колебательном состоянии (способом левитационного плавления) высокорреакционными металлами [1, 2]. Представляет интерес изучение абсорбции азота этими металлами при дуговом и плазменном нагреве, поскольку молекулы газа, получая дополнительную энергию от концентрированного источника нагрева, будут находиться в возбужденном состоянии, и характер их взаимодействия может измениться.

Исследования проводили на лабораторной установке, созданной в Институте электросварки им. Е. О. Патона, позволяющей контролировать, кроме параметров процесса плавки при дуговом и плазменном способах, температуру жидкого металла цветовыми пирометрами (рис. 1).

Температуру измеряли через отверстие в донной части кристаллизатора и смотрового окна в днище водоохлаждаемой камеры. Таким образом, путем

экранирования дуги кристаллизатором исключали влияние излучения факела на показания пирометра.

Предварительно исследовано влияние тока дуги на изменение температуры расплава (рис. 2).

Результаты экспериментов свидетельствуют о возможности достаточно плавно регулировать температуру металла в ходе плавления для сопоставления данных при абсорбции возбужденного и невозбужденного газа с жидким металлом.

Исследовали абсорбцию азота высокорреакционными металлами (ниобием, ванадием, цирконием) в ходе дугового и плазменного плавления при значениях температуры и парциального давления азота, используемых в случае левитационного плавления [1] для возможности сравнения результатов.

Кинетику поглощения азота жидким ниобием изучали при дуговом и плазменном плавлении в условиях температуры 2923 К и парциального давления азота 0,25... 25 кПа.

Как при дуговом, так и при плазменном плавлении (рис. 3) с возрастанием парциального давления азота в газовой фазе увеличивается его равно-

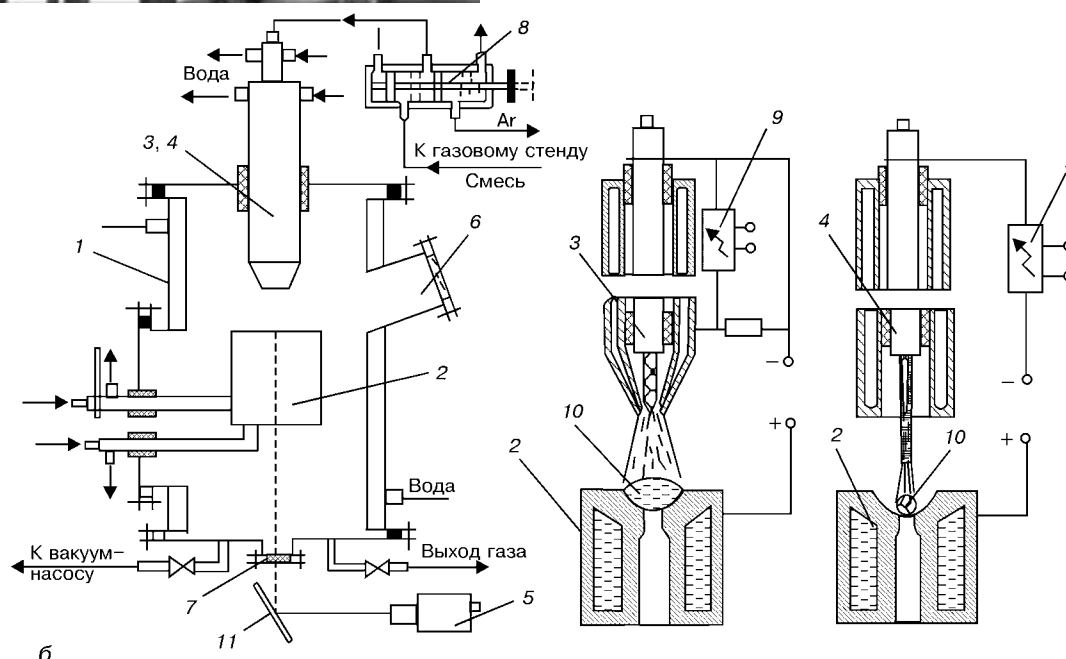
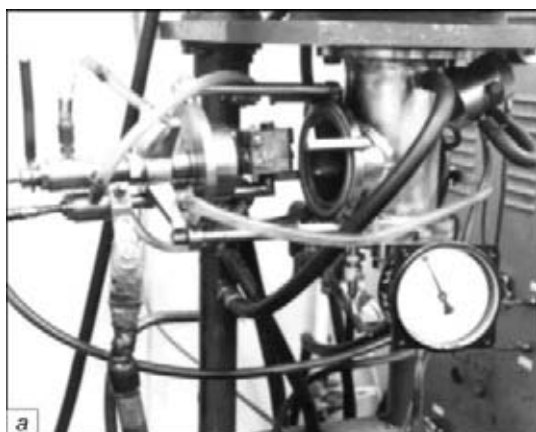


Рис. 1. Внешний вид (а) и схема (б) установки для исследования поглощения азота при плазменном (в) и дуговом (г) плавлении металлов с непосредственным замером температуры: 1, 2 — водоохлаждаемые соответственно камера и кристаллизатор; 3, 4 — соответственно плазменная и дуговая горелки; 5 — цветовой пирометр; 6, 7 — окна соответственно смотровое и для замера температуры; 8 — переключатель газов; 9 — осциллятор; 10 — расплавленный металл; 11 — зеркало

весная (пороговая) концентрация в металле, а также скорость поглощения азота жидким ниобием. Следует обратить внимание на то, что скорость процесса поглощения азота при дуговом плавлении выше, чем при левитационном, но ниже, чем при плазменном нагреве (рис. 3). Это объясняется энергетическим состоянием молекул азота, отличающихся определенным запасом нерелаксированной колебательной энергии. Непосредственный контакт их с расплавом приводит к увеличению скорости реакции поглощения азота.

Кинетику абсорбции азота жидким ванадием изучали при значениях температуры 2273 и 2473 К и различных уровнях парциального давления азота в газовой фазе. Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что при дуговом и плазменном плавлении рост парциального давления азота в газовой фазе приводит к повышению скорости поглощения его жидким ванадием, а также к увеличению пороговой концентрации азота. Повышение температуры расплава при постоянном парциальном да-

влении азота, с одной стороны, увеличивает скорость насыщения жидкого металла азотом, а с другой, — уменьшает его предельное содержание в металле (рис. 4). Это не противоречит общим законам термодинамики, поскольку при увеличении температуры растворимость азота в жидких высокорективных металлах уменьшается.

Изучена также кинетика поглощения азота чистым цирконием. С учетом проведенных аналогичных исследований с использованием плавки во взвешенном состоянии, показавших невозможность достижения равновесия в системе Zr-N, выбраны температура, парциальное давление азота и длитель-

ность выдержки жидкого циркония в азоте такими, чтобы исключить образование нитридов на поверхности металла. В связи с этим эксперименты проводили при значениях температуры 2273 и 2573 К и уровнях парциального давления азота 0,09 и 0,56 кПа. Скорость поглощения азота цирконием возрастала с увеличением температуры и парциального давления азота и была значительно выше, чем при плавлении циркония в обычном колебательном состоянии (рис. 5) [ 2 ].

Для сравнения скоростей абсорбции азота различными металлами при всевозможных видах плавления рассчитаны коэффициенты массопередачи в соответствии с уравнениями первого  $\beta$  и второго  $K\beta$  порядка по методике, опубликованной в работах [1, 2] (таблица).

Как видно из таблицы, наибольшая скорость поглощения азота зафиксирована у ниобия. При левитационном плавлении скорость абсорбции азота ниобием описывается уравнением второго порядка, а при дуговом и плазменном — уравнением первого

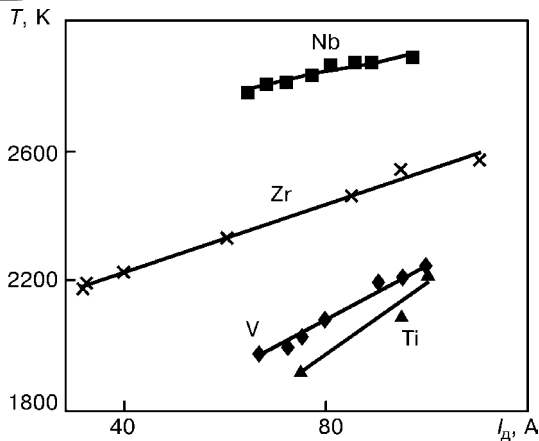


Рис. 2. Зависимость температуры металла от тока дуги при дуговом плавлении

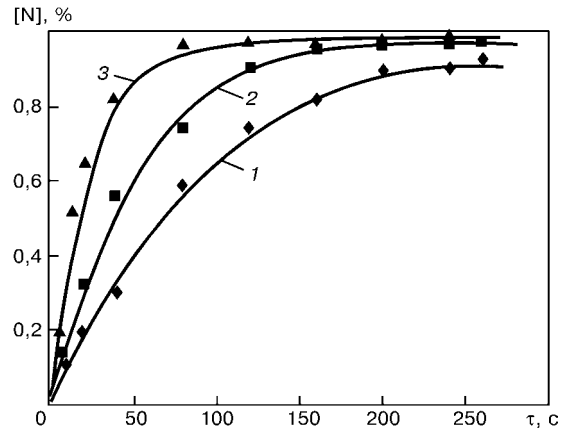


Рис. 3. Кинетика поглощения азота жидким ниобием при различных способах плавления ( $T = 2923 \text{ K}$ ,  $P_{N_2} = 1 \text{ кПа}$ ): 1 — левитационный; 2 — дуговой; 3 — плазменный

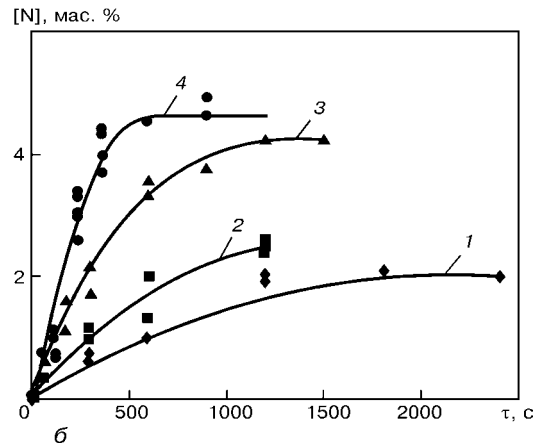
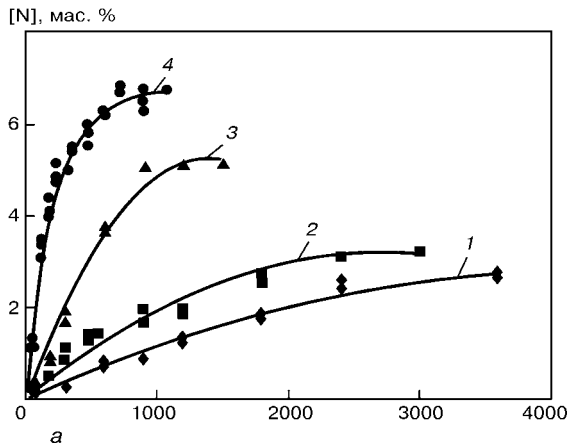


Рис. 4. Кинетика поглощения азота жидким ванадием при дуговом плавлении в условиях температуры  $T$ , К, при  $P_{N_2}$ : а — 2273; б — 2473; 1 — 0,09; 2 — 0,25; 3 — 0,56; 4 — 1,0 кПа

порядка. Это, по-видимому, связано с тем, что при плавлении ниобия дугой или плазмой изменяется энергетическое состояние атомов металла, находящихся в адсорбционном слое. Таким образом, лимитирующим звеном реакции поглощения азота становится его диффузия в металле (в диффузионном слое), а не химико-адсорбционное звено, как при левитационном плавлении.

Сравнение значений коэффициентов массопередачи, описывающих скорость абсорбции азота высокорекреакционными металлами при левитационном, дуговом и плазменном способах, показывает, что использование концентрированных источников плавления способствует увеличению скорости поглощения азота этими металлами.

Кроме того, в результате проведенных исследований впервые обнаружено, что значения равновесных концентраций азота в исследованном диапазоне его парциальных давлений при различных способах плавления близки. В случае ниобия (рис. 3) при левитационном, дуговом и плазменном способах они различаются не более, чем на 10%. Значения равновесных концентраций азота в ванадии, достигаемых при дуговом плавлении (рис. 4), например при температуре 2473 К и парциальном давлении азота 1,0 кПа, составляют 4,77%, а при 2273 К и 0,56 кПа — 5,13%. При левитационном плавлении равновесные концентрации азота при тех же условиях равняются соответственно 5,0 и 5,6% [2]. Различие между ними не превышает 7%.

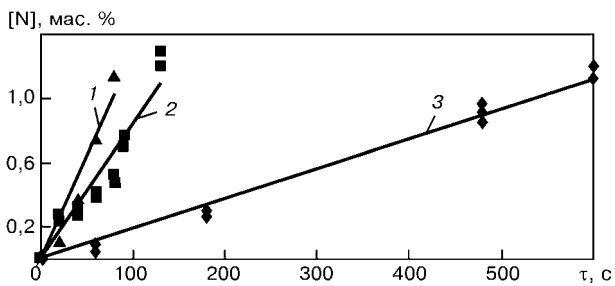


Рис. 5. Кинетика абсорбции азота цирконием при дуговом плавлении: 1 —  $T = 2573 \text{ K}$ ;  $P_{N_2} = 0,56 \text{ кПа}$ ; 2 —  $2273 \text{ K}$ ;  $P_{N_2} = 0,56 \text{ кПа}$ ; 3 —  $2273 \text{ K}$ ;  $P_{N_2} = 0,09 \text{ кПа}$

Металл	Способ плавления	$P_{N_2}$ , кПа	$T$ , К	$\beta$ , см/с	$K_{\beta}$ , см/с
Nb	Левитационный	1,0	2923	—	$1,48 \cdot 10^{-3}$
	Дуговой	—	—	$1,88 \cdot 10^{-3}$	—
	Плазменный	—	—	$0,421 \cdot 10^{-2}$	—
V	Левитационный	1,0	2273	—	$6,05 \cdot 10^{-5}$
	Дуговой	—	—	—	$1,68 \cdot 10^{-4}$
Zr	Левитационный	0,09	2273	—	$2,78 \cdot 10^{-5}$
	Дуговой	—	—	—	$1,65 \cdot 10^{-4}$



В случае поглощения азота такими металлами, как железо, никель и медь, энергия возбужденных молекул азота имеет существенное значение, что позволяет при плазменном плавании в десятки (железо) и даже сотни (медь, никель) раз повысить содержание азота, по сравнению со стандартной растворимостью [3, 4].

Для высокорекреационных металлов энергия возбужденных молекул азота практически не оказывает существенного влияния на равновесное содержание его в металле, а лишь способствует увеличению скорости поглощения. Одним из объяснений отмеченных особенностей может служить сравнение значений энергии Гиббса, рассчитанных в работе [5] для реакции абсорбции азота различными жидкими металлами при дуговом и плазменном плавании. Для высокорекреационных металлов его значение намного ниже (ванадий — 2,67; ниобий — 8,9 кДж), чем для металлов с низким сродством к азоту (железо — 149,38; никель — 147,08 кДж) [5].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в металлах с высокой (ванадий, ниобий и др.), в отличие от металлов с низкой, абсорбционной спо-

собностью (железо, никель и др.), не происходит значительного увеличения содержания азота за счет дополнительной энергии возбужденных дугой молекул газа, поскольку процесс поглощения азота высокорекреационными металлами сопровождается выделением, а не поглощением тепла.

1. *Investigation of kinetics of absorption of nitrogen by highly reactive liquid metals* / G. M. Grigorenko, Yu. M. Pomarin, V. Yu. Orlovsky, V. V. Lakomsky // LMPC 2003. — Nancy, 2003. — P. 367–374
2. *Азот в жидких высокорекреационных металлах и сплавах* / Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский, В. В. Лакомский. — Киев: Сталь, 2003. — 154 с.
3. *Лакомский В. И.* Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах. — Киев: Наук. думка, 1992. — 232 с.
4. *Григоренко Г. М., Помарин Ю. М.* Водород и азот в металлах при плазменной плавке. — Киев: Наук. думка, 1989. — 189 с.
5. *Лакомский В. И., Помарин Ю. М., Григоренко Г. М.* Термохимия реакций взаимодействия азота из атмосферы электрической дуги с жидкими металлами // Пробл. спец. электротехнологии. — 1993. — № 2. — С. 72–77.

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

Поступила 31.03.2006

УДК: 669.046:66.046.5:546.18

## ПОВЕДЕНИЕ ФОСФОРА ПРИ ЖИДКОФАЗНОЙ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ПЛАВКЕ

**В. Н. Костяков, Е. Б. Полетаев, Г. М. Григоренко,  
С. Н. Медведь, Е. А. Шевчук**

Изучено поведение фосфора при жидкофазной плавке отвального электросталеплавильного шлака. Показано, что совмещение окислительного и восстановительного периодов при жидкофазной плавке не позволяет осуществить дефосфорацию металла.

Behavior of phosphorus in liquid-phase melting of non-utilizable electric steel melting slag was studied. It is shown that combination of oxidizing and reduction periods in liquid-phase melting does not make it possible to realize the metal dephosphorization.

**Ключевые слова:** жидкофазная плавка; теплообмен; отвальный электросталеплавильный шлак; металл; фосфор

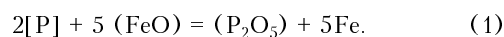
Поведение фаз при жидкофазной плавке оксидсодержащих материалов имеет свои особенности, поскольку протекание физико-химических процессов в плавильной ванне происходит в пенящемся шлаке. Интенсификации процессов тепло- и массопереноса в ванне способствуют перемешивание и высокие температуры в зоне интенсивного теплообмена при плавке в дуговой печи.

Одной из вредных примесей в стали является фосфор. Хрупкие прослойки, обогащенные фосфо-

ром, располагаются в межзеренном пространстве и снижают пластические свойства металла. Особенно заметно это проявляется при низких температурах.

Для окисления фосфора необходимо ведение плавки в сильноокислительных условиях на высокоосновных шлаках [1].

Фосфор окисляется в фосфорный ангидрид  $P_2O_5$  по реакции



При высокой температуре  $P_2O_5$  легко восстанавливается углеродом и железом до элементарного фосфора, который немедленно растворяется в металле.

© В. Н. КОСТЯКОВ, Е. Б. ПОЛЕТАЕВ, Г. М. ГРИГОРЕНКО, С. Н. МЕДВЕДЬ, Е. А. ШЕВЧУК, 2006