

УДК: 669.15:620.192.45

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ Ti И V В РАСПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА ПО ДАННЫМ О НИТРИДООБРАЗОВАНИИ

Серьезнов В.Н., к.т.н. (yuriy-seryoznov@yandex.ru)

Лысенкова Е.В., к.т.н., старший преподаватель кафедры металлургии стали,
новых производственных технологий и защиты металлов (lysenkova@list.ru)

Стомахин А.Я., д.т.н., профессор кафедры металлургии стали,

новых производственных технологий и защиты металлов (alstom@isis.ru)

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Термодинамические данные об условиях образования нитридов TiN и VN в расплавах железа были получены в МИСиС в диссертационной работе В.Н. Серьезнова на усовершенствованной установке Сивертса с помощью компенсационного метода измерения давления и объема газов с использованием высокочувствительного нуль-прибора (датчика давления). Применение этого высокочувствительного и надежного метода в исследованиях взаимодействия газа с металлом было впервые предложено и реализовано в Челябинском НИИ металлургии профессором А.Г. Пономаренко. Полученные в работе экспериментальные данные использованы для вычисления коэффициентов активности Ti и V в разбавленных растворах на основе железа. При этом за основу взяты уточненные справочные данные об энергии Гиббса образования нитрида ванадия из элементов. Полученные значения коэффициентов активности $\gamma_{\text{Ti},1873}^{\infty} = 0,055$ и $\gamma_{\text{V},1873}^{\infty} = 0,24$ хорошо согласуются с литературными значениями.

Ключевые слова: коэффициент активности, нитрид, нитридообразование, нитрид титана, нитрид ванадия, титан, ванадий, Сивертс.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-387-390

Экспериментальное определение коэффициентов активности элементов в расплавах на основе железа с применением усовершенствованных методик имеет большое значение для контроля правильности и уточнения при необходимости расчетов термодинамических условий образования нитридов и других соединений в расплавах различных сталей (в том числе при температурах начала кристаллизации). Это, в свою очередь, часто оказывается важным для выбора технологий, обеспечивающих формирование необходимой структуры металла, а также наименее вредных или даже полезных неметаллических включений [1 – 6].

Экспериментальная установка, на которой были проведены основные эксперименты по определению условий образования нитридов TiN и VN в расплавах железа, была создана на кафедре электрометаллургии стали и ферросплавов Московского института стали и сплавов в ходе диссертационной работы В.Н. Серьезнова [7, 8], выполненной под руководством А.Я. Стомахина. Основные решения, заложенные в конструкцию измерительной системы установки, были ранее предложены профессором А.Г. Пономаренко и впервые реализованы им в Челябинском научно-исследовательском институте металлургии.

Установка включала в себя высокочастотный генератор, кварцевую водоохлаждаемую реакционную камеру, измерительную систему, системы очистки азота и

аргона, механический вакуумный насос с геттерной ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Особенностью измерительной системы было использование компенсационного метода измерения давления и объема с применением в качестве нуль-прибора высокочувствительного жидкостного датчика давления. Это обеспечивало автоматизацию эксперимента как в изохорном, так и в изобарном режиме и непрерывную регистрацию давления или объема газа. Применение масляных манометров позволило увеличить чувствительность и точность измерения малых давлений. Погрешность измерения массовой доли поглощенного расплавом азота составляла от 8 до 24 % (отн.) при [N] от 0,43 до 0,004 % соответственно.

Для ускорения довольно длительного процесса достижения равновесия азота с расплавом, покрытым нитридной пленкой, реакционная камера была снабжена корундовой мешалкой с электроприводом. Это позволило сократить время, необходимое для достижения равновесия, в 3 – 5 раз, в отдельных случаях с 1,5 – 2 ч до 15 – 20 мин. Конструкция мешалки обеспечивала также возможность проводить на опытах без нитридной пленки отбор пробы металла, т. е. определять в одном опыте растворимость азота в расплаве двумя методами: Сивертса и отбора проб. Проведенные в ходе дальнейшей работы на аналогичной аппаратуре измерения растворимости азота в расплавах железа и

высоколегированных сталей показали отсутствие существенных различий между результатами, полученными двумя указанными методами [9].

Результаты экспериментов по исследованию условий образования нитридов TiN и VN в расплавах железа приведены на рис. 1 и 2.

Исследования показали, что растворимость азота в двухфазной области для всех исследованных составов и давлений азота подчиняется закону Сиверта ($[\% \text{ N}] = K_{\text{Сив}} \sqrt{P_{\text{N}_2}}$) и возрастает с увеличением массовой доли нитридообразующего элемента (титана или ванадия). Соответствующие параметры взаимодействия равны: $e_{\text{N}}^{\text{Ti}} = -0,50$ и $e_{\text{N}}^{\text{V}} = -0,095$.

Началу образования нитридов соответствует резкий излом графиков (см. рис. 1, 2) и появление устойчивой нитридной пленки на поверхности расплавов. Зависимости $[\% \text{ N}]$ от корня квадратного из P_{N_2} после начала образования нитридов имеют явно нелинейный характер, что объясняется уменьшением концентрации в расплаве соответствующего нитридообразующего элемента.

В обработанном виде данные опытов и результаты расчета $\gamma_{\text{Ti}, 1873}^\infty$ приведены в табл. 1. Для расчета коэффициентов активности титана в расплавах различного состава γ_{Ti} использовали выражение константы реакции $\text{Ti(ж)} + 1/2 \text{N}_2(\text{г}) = \text{TiN(тв)}$:

$$\ln K = -\ln \left(X_{\text{Ti}} \gamma_{\text{Ti}} \sqrt{P_{\text{N}_2}} \right) = -\frac{\Delta G_1}{RT};$$

$$\Delta G_1 = \Delta - 350\,500 + 100,6T, \text{ Дж/моль.}$$

Значение ΔG_1 было найдено по данным работ [4, 10, 11].

Для пересчета значений γ_{Ti} (в сплавах) в начальные величины $\gamma_{\text{Ti}}^\infty$ (в бесконечно разбавленном растворе) использовали выражение $\ln \gamma_{\text{Ti}} = \ln \gamma_{\text{Ti}}^\infty + e_{\text{Ti}}^{\text{N}} [\% \text{ N}] + e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} [\% \text{ Ti}]$. Параметр e_{Ti}^{N} был найден по определенной в настоящем исследовании величине $e_{\text{N}}^{\text{Ti}} = -0,50$ с помощью соотношения взаимности [4], параметр $e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}}$ принят также по данным, приведенным в работе [4]. Расчет коэффициентов активности ванадия по полученным результатам об образовании VN в расплавах железа, показанный ранее в работах [7, 8], базировался на справочных данных о стандартной энергии Гиббса образования VN ($-168\,600 + 80,2T$, Дж/моль) [10]. В дальнейшем эти показатели были существенно уточнены ($-207\,500 + 78T$, Дж/моль) [4, 11]. В настоящей работе эти уточнения были введены в расчет с целью получения более достоверных значений коэффициентов активности ванадия.

Исходные данные и результаты расчетов приведены в табл. 2. Полученные значения коэффициентов активности элементов хорошо согласуются с информацией из литературных источников. Коэффициент активнос-

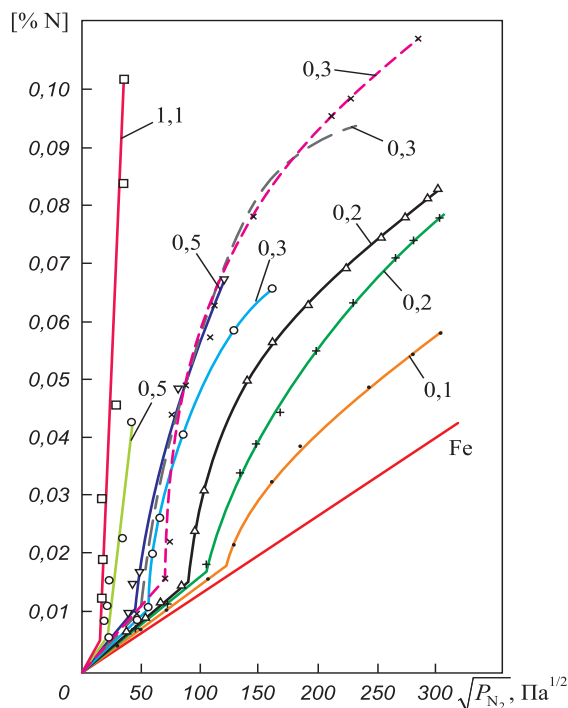


Рис. 1. Зависимость количества азота, поглощенного расплавом железо – титан и образовавшимся нитридом, от равновесного давления при 1873 К. Цифры у линий – массовые доли титана в исходном расплаве

Fig. 1. Amount of nitrogen absorbed by Fe-Ti melts and by formed TiN in dependency on equilibrium pressure at 1873 K. Figures near lines indicate Ti mass % in the initial melts

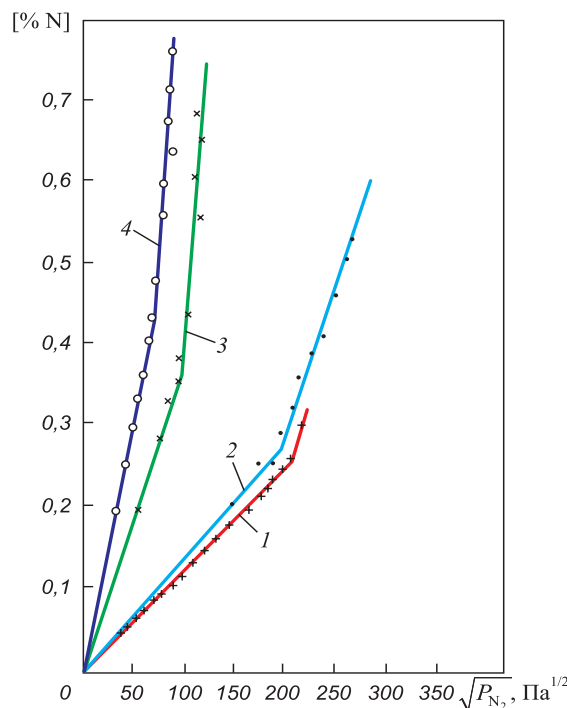


Рис. 2. Зависимость количества азота, поглощенного расплавом железо – ванадий и образовавшимся нитридом, от равновесного давления при 1873 К при [V], %: 1 – 9,3; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20

Fig. 2. Amount of nitrogen absorbed by Fe-V melts and by formed VN in dependency on equilibrium pressure at 1873 K at [V], %: 1 – 9,3; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20

Таблица 1

Экспериментальные данные о термодинамике нитридообразования в расплавах Fe–Ti при 1873 К и результаты расчета коэффициентов $\gamma_{\text{Ti},1873}^{\infty}$

Table 1. Experimental data on nitride formation in Fe–Ti melts at 1873 K and calculation results of the $\gamma_{\text{Ti},1873}^{\infty}$ initial activity coefficients

Номер опыта	[Ti], %	Характеристики точки на графике, соответствующей началу образования нитрида		Расчетное значение $\gamma_{\text{Ti},1873}^{\infty}$
		P_{N_2} , кПа	[N], %	
1	0,11	15,10	0,0185	0,061
2	0,20	10,80	0,0175	0,040
3	0,20	8,00	0,0155	0,046
4	0,30	4,90	0,0165	0,039
5	0,30	2,90	0,0100	0,051
6	0,30	2,10	0,0095	0,060
7	0,50	1,10	0,0075	0,050
8	0,50	0,33	0,0055	0,091
9	1,10	0,16	0,0045	0,059
Среднее значение				0,055

Таблица 2

Экспериментальные данные о термодинамике нитридообразования в расплавах Fe–V при 1873 К и результаты расчета коэффициентов $\gamma_{\text{V},1873}^{\infty}$

Table 2. Experimental data on nitride formation in Fe–V melts at 1873 K and calculation results of the $\gamma_{\text{V},1873}^{\infty}$ initial activity coefficients

Номер опыта	[V], %	Характеристики точки на графике, соответствующей началу образования нитрида		Расчетное значение $\gamma_{\text{V},1873}^{\infty}$
		P_{N_2} , кПа	[N], %	
1	9,3	41,54	0,252	0,22
2	10,0	37,69	0,272	0,22
3	15,0	8,50	0,354	0,27
4	20,0	4,86	0,432	0,24
Среднее значение				0,24

ти титана практически совпадает с величиной 0,059, рекомендованной в работе [12] на основании анализа обширной базы экспериментальных данных о нитридообразовании в расплавах на основе железа. Показатели по начальному коэффициенту активности ванадия в железе хорошо согласуются с рекомендацией (0,17) [4,13] и близки к результатам, полученным в работах [14, 15].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Азот в металлах / В.В. Аверин, А.В. Ревякин, В.И. Федорченко, Л.Н. Козина. – М.: Металлургия, 1976. – 224 с.
2. Королев М.Л. Азот как легирующий элемент стали. – М.: Металлургиздат, 1961. – 164 с.
3. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: Сб. задач с решениями / В.А. Григорян, А.Я. Стомахин, Ю.И. Уточкин и др. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС, 2007. – 318 с.
4. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
5. Furukawa T., Kato E. Thermodynamic properties of the Fe–V, Fe–V–Cr alloys at 1600 °C by mass-spectrometry // Tetsu-to-Hagane. 1975. Vol. 61. No. 15. P. 3050 – 3059.
6. Бурылев Б.П. – В кн.: Физико-химические основы производства стали. – М.: Наука, 1971. С. 79 – 82.
7. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1987. – 272 с.
8. Лузгин В.П., Явойский В.И. Газы в стали и качество металла. – М.: Металлургия, 1983. – 232 с.
9. Морозов А.Н. Водород и азот в стали. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1966. – 283 с.
10. Серьезнов В. Н. Нитридообразование в расплавах железа с титаном и ванадием и оптимизация микролегирования сталей нитридообразующими элементами. Дис. ... канд. техн. наук. – М.: МИСиС, 1982.

11. Юрин В. В. Экспериментальные исследования и создание банка данных по термодинамике растворов азота в сплавах на основе железа и никеля. Автореф. дис.... канд. техн. наук. – М.: МИСиС, 1989.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. Т. 1 – 4. – М.: Наука, 1978 – 1982.
13. Стомахин А.Я., Лысенкова Е.В. Коэффициент активности титана в расплавах на основе железа в условиях образования/растворения нитридов // *Металлы*. 2013. № 6. С. 30 – 35.
14. Wada H., Pehlke R. Nitrogen solubility in liquid Fe–V and Fe–Cr–Ni–V alloys // *Metall. Trans.* 1981. Vol. 12B. No. 2. P. 333 – 339.
15. Суровой Ю.Н., Сухов А.Н., Окорочков Г.Н. Растворимость азота в расплавах железа и никеля с ванадием и танталом // Теория металлургических процессов. Сб. 3: Темат. отрасл. сб. Мин-во черн. металлургии СССР. – М.: Металлургия, 1975. С. 11 – 19.

Поступила 8 сентября 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2017. Vol. 60. No. 5, pp. 387–390.

ACTIVITY COEFFICIENTS OF TI AND V IN IRON MELTS FROM NITRIDE FORMATION DATA

V.N. Ser'eznov, E.V. Lysenkova, A.Ya. Stomakhin

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS),
Moscow, Russia

Abstract. Thermodynamic data about the TiN and VN formation in iron melts were obtained at the National University of Science and Technology “MISIS” using advanced Sieverts apparatus based on the compensation method of gas volume and pressure measuring using high-sensitive zero reader (pressure sensor). Using of such method for gas – metal interaction investigations was early offered and realized at Chelyabinsk Institute of Metallurgy by Professor A.G. Ponomarenko. Obtained experimental data were used for the calculations of Ti and V initial activity coefficients in the iron-based solutions. Thus the refined Gibbs energy values of VN formation from elements were used. Obtained values for the Ti and V initial activity coefficients in the iron-based solutions: $\gamma_{\text{Ti},1873}^{\infty} = 0.055$ and $\gamma_{\text{V},1873}^{\infty} = 0.24$ are compatible with the literature data.

Keywords: activity coefficient, nitride, nitride formation, titanium nitride, vanadium nitride, Sieverts.

DOI: 10.17073/0368-0797-2017-5-387-390

REFERENCES

1. Averin V.V., Revyakin A.V., Fedorchenko V.I., Kozina L.N. *Azot v metallakh* [Nitrogen in metals]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 224 p. (In Russ.).
2. Korolev M.L. *Azot kak legiruyushchii element stali* [Nitrogen as an alloying element of steel]. Moscow: Metallurgizdat, 1961, 164 p. (In Russ.).
3. Grigoryan V.A., Stomakhin A.Ya., Utochkin Yu.I. etc. *Fiziko-khimicheskie raschety elektrostaleplavil'nykh protsessov: sb. zadach s resheniyami* [Physicochemical calculations of electric steelmaking processes: coll. of tasks with answers]. Moscow: MISiS, 2007, 318 p. (In Russ.).
4. Elliott John F., Gleiser Molly, Ramakrishna V. *Thermochemistry for Steelmaking*. Addison – Wesley Inc. 1963. (Russ.ed.: Elliott J., Gleiser M., Ramakrishna V. *Termokhimiya staleplavil'nykh protsessov*. Moscow: Metallurgiya, 1969, 252 p.).
5. Furukawa T., Kato E. Thermodynamic properties of the Fe–V, Fe–V–Cr alloys at 1600 °C by mass-spectrometry. *Tetsu-to-Hagane*. 1975, vol. 61, no. 15, pp. 3050–3059.
6. Burylev B.P. In: *Fiziko-khimicheskie osnovy proizvodstva stali* [Physico-chemical basis of steel production]. Moscow: Nauka, 1971, pp. 79–82. (In Russ.).
7. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A.Ya. *Teoreticheskie osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov* [Theoretical foundations of electric steelmaking processes]. Moscow: Metallurgiya, 1987, 272 p. (In Russ.).
8. Luzgin V.P., Yavoiskii V.I. *Gazy v stali i kachestvo metalla* [Gases in steel and metal quality]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 232 p. (In Russ.).
9. Morozov A.N. *Vodorod i azot v stali* [Hydrogen and oxygen in steel]. Moscow: Metallurgiya, 1966, 283 p. (In Russ.).
10. Ser'eznov V. N. *Nitridoobrazovanie v rasplavakh zheleza s titanom i vanaдием i optimizatsiya mikrolegirovaniya staley nitridoobrazuyushchimi elementami. Dis. ... kand. tekhn. nauk* [Nitride formation in iron melts with titanium and vanadium and optimization of microalloying of steels with nitride-forming elements. Cand. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: MISiS, 1982. (In Russ.).
11. Yurin V.V. *Eksperimental'nye issledovaniya i sozdanie banka dannykh po termodinamike rastvorov azota v splavakh na osnove zheleza i nikelya. Avtoref dis.... kand. tekhn. nauk* [Experimental research and creation of a data bank on the thermodynamics of nitrogen solutions in alloys based on iron and nickel. Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Moscow: MISiS, 1989. (In Russ.).
12. Gurvich L.V., Veits I.V., Medvedev V.A. etc. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv: Spravochnoe izdanie. T. 1 – 4* [Thermodynamic properties of individual substances: Reference book. Vols. 1-4]. Moscow: Nauka, 1978 – 1982. (In Russ.).
13. Stomakhin A.Ya., Lysenkova E.V. Activity coefficient of titanium in iron-based melts under nitride formation/dissolution conditions. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, no. 6, pp. 834–839.
14. Wada H., Pehlke R. Nitrogen solubility in liquid Fe–V and Fe–Cr–Ni–V alloys. *Metall. Trans.* 1981, vol. 12B, no. 2, pp. 333–339.
15. Surovoi Yu.N., Sukhov A.N., Okorokov G.N. Solubility of nitrogen in iron and nickel melts with vanadium and tantalum. In: *Teoriya metallurgicheskikh protsessov. Sb. 3: temat. otrasl. sb.* [Theory of metallurgical processes. Coll.3]. M-vo Chern. Metallurgii SSSR. Moscow: Metallurgiya, 1975, pp. 11–19. (In Russ.).

Information about the authors:

V.N. Ser'eznov, Cand. Sci. (Eng.) (yuri-j-seryoznov@yandex.ru)
E.V. Lysenkova, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (lysenkova@list.ru)
A.Ya. Stomakhin, Dr.Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Metallurgy of Steel, New Production Technologies and Metal Protection (alstom@isis.ru)

Received September 8, 2016