

DOI: 10.34185/1991-7848.2023.01.03

УДК 669.184.14

Т.С. Голуб, Л.С. Молчанов, С.І. Семикін

**ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ РОЗЧИНЕННЯ  
НІТРОГЕНУ В ЗАЛІЗО-ВУГЛЕЦЕВОМУ РОЗПЛАВІ  
ПРИ РІЗНИХ КОНЦЕНТРАЦІЯХ ДОМІШОК**

***Анотація.** Шляхом проведених термодинамічних розрахунків проведено оцінку ефективності розчинення нітрогену в залізівуглецевому розплаві при додатковому введенні титану, хрому та алюмінію. Введення хрому у розплав в кількості 0,25-0,05%мас позитивно відображається на розчинності нітрогену у залізівуглецевому розплаві незалежно від вмісту вуглецю, дозволяючи збільшити вміст нітрогену у 32 - 46 рази у порівнянні зі стандартними умовами. Алюміній додатково введений у розплав негативно впливає на вміст нітрогену, знижуючи його кількість навіть при малій кількості введення. Введення титану у розплав є найбільш позитивним при низькому вмісту вуглецю і дозволяє збільшити розчинності нітрогену у 1,0-1,33 рази при вмісті титану від 0,05 до 0,25 %мас. відповідно.*

***Ключові слова:** залізо-вуглецевий розплав, нітроген, хром, алюміній, титан, розчинення.*

**Постановка проблеми**

В сучасних умовах значно підвищуються вимоги до службових властивостей металовиробів та зокрема до сталей з яких вони виготовлені. При цьому одним з засобів підвищення їх механічних властивостей є проведення нітридного зміцнення, ефективність якого на пряму залежить від інтенсивності процесів розчинення нітрогену у розплаві. При цьому в сталі паралельно з введенням нітрогену проводять легування нітридоутворюючими елементами (титан, хром та алюміній). При цьому значний інтерес представляє визначення функціональної залежності ефективності процесів розчинення та насичення розплаву нітрогеном від вмісту інших домішок.

---

© Голуб Т.С., Молчанов Л.С., Семикін С.І., 2023

---

### **Аналіз останніх досліджень і публікацій**

Нітроген, як й нікель та вуглець, розширює  $\gamma$  ділянку діаграми стану Fe-C впливаючи на механічні властивості сталей. У зв'язку з цим вплив нітрогену є значно сильнішим. Так легування нітрогеном нержавіючих сталей дозволяє зменшити в них вміст нікелю та марганцю в 1,5 – 2 рази, а в деяких випадках взагалі виключити ці елементи при одночасному збереженні службових властивостей на одному рівні. Так вміст 0,15 % нітрогену в хромо-нікелевих сталях відповідає 2 - 4 % нікелю, а 0,25% нітрогену – 2,5 - 6% нікелю [1]. Таким чином, нержавіючі сталі, леговані нітрогеном, перевершують за міцністю, в'язкістю та корозійною стійкістю традиційні нержавіючі сталі. Так леговані нітрогеном безнікелеві сталі, що застосовуються в медицині для виготовлення хірургічного інструменту та імплантатів мають підвищену міцність, зносостійкість і не викликають негативних явищ і алергічних реакцій в людському організмі [2 - 4]. Нержавіючі мартенситні та феритні сталі, леговані нітрогеном, при відповідній термічній і термопластичній обробці мають підвищену міцність, корозійну стійкість і поліпшену технологічну пластичність при високих і низьких температурах [5]. Легування швидкоріжучих сталей нітрогеном (P9, P6M5) дозволяє значно підвищити стійкість інструмента, у тому числі, й червоноломкість, що обумовлено подрібненням структури та утворення нітридів [2 - 6].

### **Мета дослідження**

Виходячи з наведеної вище інформації, дослідження впливу різних компонентів залізовуглецевого розплаву на розчинність і засвоєння нітрогену є досить важливим та актуальним питанням. Не дивлячись на велику кількість вже виконаних у цьому напрямку досліджень, ще є досить великий обсяг недосліджених питань, зокрема і вплив на процеси насичення розплаву нітрогеном вмісту вуглецю, алюмінію, хрому та титану.

### **Основний матеріал дослідження**

Агрегатний стан нітрогену при кімнатній температурі й вище – газоподібний, тому легування нітрогеном має свої особливості. При виплавці

сталей у звичайних металургійних агрегатах верхня межа розчинності нітрогену обумовлена стандартною розчинністю нітрогену у сталі при температурі ліквідус. Процес розчинення нітрогену в рідкому залізі зазвичай представляють реакцією [5]:

$$[N] = K_N \quad (1)$$

де  $[N]$  – розчинність нітрогену в залізі при даному парційному тискові  $P_{N_2}$ ;

$K_N$  константа реакції, чисельне значення якої залежить від температури й способів виразу концентрації.

В.В. Аверін описав константу рівноваги за рівнянням [4]:

$$\lg KN = \lg \frac{a[N]}{P_{N_2}^{1/2}} = -\frac{364}{T} - 1,144 \quad (2)$$

Для визначення розчинності нітрогену у рідкому залізі до температури 2650°C авторами [5-7] пропонується рівняння:

$$\lg[N] = (-850/T) - 0,905 + 0,5 \lg P_{N_2} \quad (3)$$

з якого витікає, що при  $T = 1873$  °К та  $P_{N_2} = 1$  атм  $[N] = 0,044\%$ .

Нітроген може утворювати із залізом дві сполуки  $Fe_4N$  (9,9% N) та  $Fe_2N$  (11,5% N).  $Fe_2N$  починає розкладатися за температури ~550 °С. При подальшому підвищенні температури починає дисоціювати і  $Fe_4N$ .

Ентальпія розчинення нітрогену в рідкому залізі ( $\Delta H_N$ ) являє собою різницю двох протилежних за знаком величин: ентальпії дисоціації молекулярного азоту на атоми ( $\Delta H_{дис}$ ) та ентальпії розчинення атомарного азоту в рідкому залізі ( $\Delta H_p$ ). Перший процес є ендотермічним, а другий – екзотермічним. Оскільки  $\Delta H_{дис} > \Delta H_p$ , процес, описаний рівнянням (1), протікає з поглинанням тепла. Автори роботи [5] описали розчинність азоту в рідкому залізі двома наступними рівняннями:

$$\text{при } T < 1973\text{K: } \lg[N] = -\frac{560}{T} - 1,06 \quad (4)$$

$$\text{при } T > 1973\text{K: } \lg[N] = -\frac{1100}{T} - 0,79 \quad (5)$$

Таким чином, ентальпія розчинення азоту в рідкому залізі до 1973 К - 10700 Дж/моль, а вище 1973 К - 21000 Дж/моль. При розчиненні нітрогену навіть при  $P_{N_2} > 1$  атм самотійна нітридна фаза не утворюється. Утворення нітридів типу  $Fe_2N$  та  $Fe_4N$  спостерігалось лише у твердому металі у температурному інтервалі існування аустеніту.

Присутність домішок впливає на швидкість розчинення азоту в металі. Так, зі збільшенням концентрації кисню в металі від 0,067 до 0,144% час досягнення рівноважної концентрації збільшується з 1,5 до 3,0 годин. Відзначено й аналогічний вплив сірки: при її концентраціях 0,49 та 0,87% та тиску азоту 0,1МПа час досягнення рівноважної концентрації зростає до 3,0 та 6,0 годин відповідно. Загалом, присутність таких елементів у залізо-вуглецевому розплаві, як вуглець, кремній, сірка та алюміній при температурах 1300 – 1600 °С значно знижують розчинність нітрогену у металі [8 - 10]. А присутність марганцю, навпаки, підвищує розчинність [9 - 11].

Загалом коефіцієнт активності для невисоких концентрації домішок чи легуючих елементів можна знайти за законом Вагнера [7]

$$\lg fN = \sum_n e_N^X [\%X] \quad (6)$$

де  $e_N^X$  – параметри взаємодії першого порядку; X – частка компоненту у розплаві,%; n – кількість легуючих елементів.

Для випадку високого вмісту легуючих компонентів у рідкому залізі, для більш точного розрахунку їх впливу на коефіцієнт активності розчиненого нітрогену, необхідно використовувати також параметри взаємодії другого порядку ( $r_N^X$ ). Тоді коефіцієнт активності нітрогену у складному розплаві на основі заліза визначається:

$$\lg fN = \sum_n e_N^X [\%X] + \sum_n r_N^X [\%X]^2 + \sum_X \sum_E r_N^{X,E} [\%X][\%E] \quad (7)$$

Для розрахунку значень коефіцієнта активності нітрогену при температурі, що відрізняється від 1600 °С, можна використовувати рівняння, що отримано Чипманом та Корриганом [4]:

$$\lg fN(T) = \left(\frac{3280}{T} - 0,75\right) \lg fN(1873) \quad (8)$$

Або рівняння, що отримано Нельсоном для температур 1200-1900°C:

$$\lg fN(T) = \frac{1872}{T} \left[ \sum e_N^X [\%X] \right]_{1873} \quad (9)$$

Таким чином, загальний вираз для розрахунку розчинності нітрогену у складному розплаві на основі заліза має вигляд:

$$\lg [\%N] = -\frac{364}{T} - 1,144 + 0,51 \lg P_{N_2} - \frac{1873}{T} \left[ \sum e_N^X [\%X] \right]_{1873} \quad (10)$$

Введення нітрогену у залізовуглецевий розплав можливо двома шляхами: через тверду фазу із феросплавами чи іншими лігатурами, або через газоподібну фазу шляхом продувки розплаву газоподібним нітрогеном. В умовах зазначеного дослідження, проведений розрахунок розчинності нітрогену із газоподібного стану у залізовуглецевому розплаві при різному вмісті вуглецю для трьох типів розплавів із середнім вмістом компонентів, %мас: А) С  $\leq$  0,2; S  $\leq$  0,06; P  $\leq$  0,07; Б) С 0,42-0,5; Si 0,17-0,37; Mn 0,5-0,8; P  $\leq$  0,03; S  $\leq$  0,035; Cr  $\leq$  0,25; Ni  $\leq$  0,3; Cu  $\leq$  0,3; В) С 0,9-1,09; Si 0,17-0,33; Mn 0,17-0,33; P  $\leq$  0,03; S  $\leq$  0,028; Cr  $\leq$  0,2; Ni  $\leq$  0,25; Cu  $\leq$  0,25 показав наступне.

За результатами термодинамічних розрахунків встановлено, що розрахунково можлива концентрація нітрогену при розчиненні у залізовуглецевому розплаві відповідно до тиску газу нітрогену над розплавом має ступеневий характер (рис. 1, а).

Як було відмічено вище, підвищення вмісту вуглецю у залізовуглецевих розплавах значно знижує вміст розчиненого нітрогену (з 0,2 до 1%мас – у 1,3 рази) (рис. 1, б).

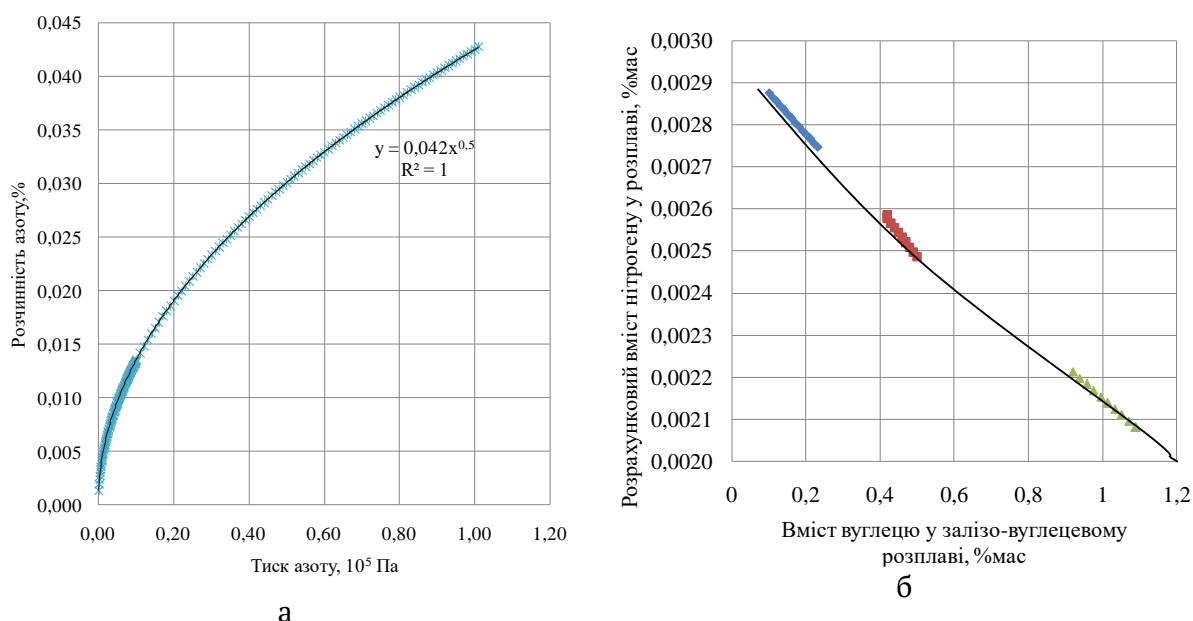


Рисунок 1 – Залежність кількості розчиненого нітрогену у розплаві від початкових умов: а - від тиску газоподібного нітрогену над розплавом; б - від вмісту вуглецю у трьох типах залізобуглецевих розплавів (відповідно до обраного у розрахунку хімічного складу)

Вплив додаткового введення у розплав хрому у кількості 0,25-0,05%мас позитивно відображається на розчинності нітрогену у трьох типах розплавів у порівнянні із розрахунком вмісту нітрогену відповідно до тиску над розплавом (рис. 2), сприяючи збільшенню вмісту нітрогену на величину від 32 до 46 раз у порівнянні із показником розчинення відносно тиску нітрогену над розплавом. При цьому чим менший вміст вуглецю у розплаві, тим вищий вміст розрахункового розчиненого нітрогену у розплаві і тим краще проявляється приріст кількості доданого хрому до розплаву. Так у розплаві А збільшення вмісту хрому з 0,05 до 0,25 %мас відповідає приросту вмісту розчиненого нітрогену у 1,4 рази, для розплаву Б цей показник відповідає величині 1,12 раз, а для розплаву В – тільки 1,06 раз майже незалежно від тиску газу над розплавом.

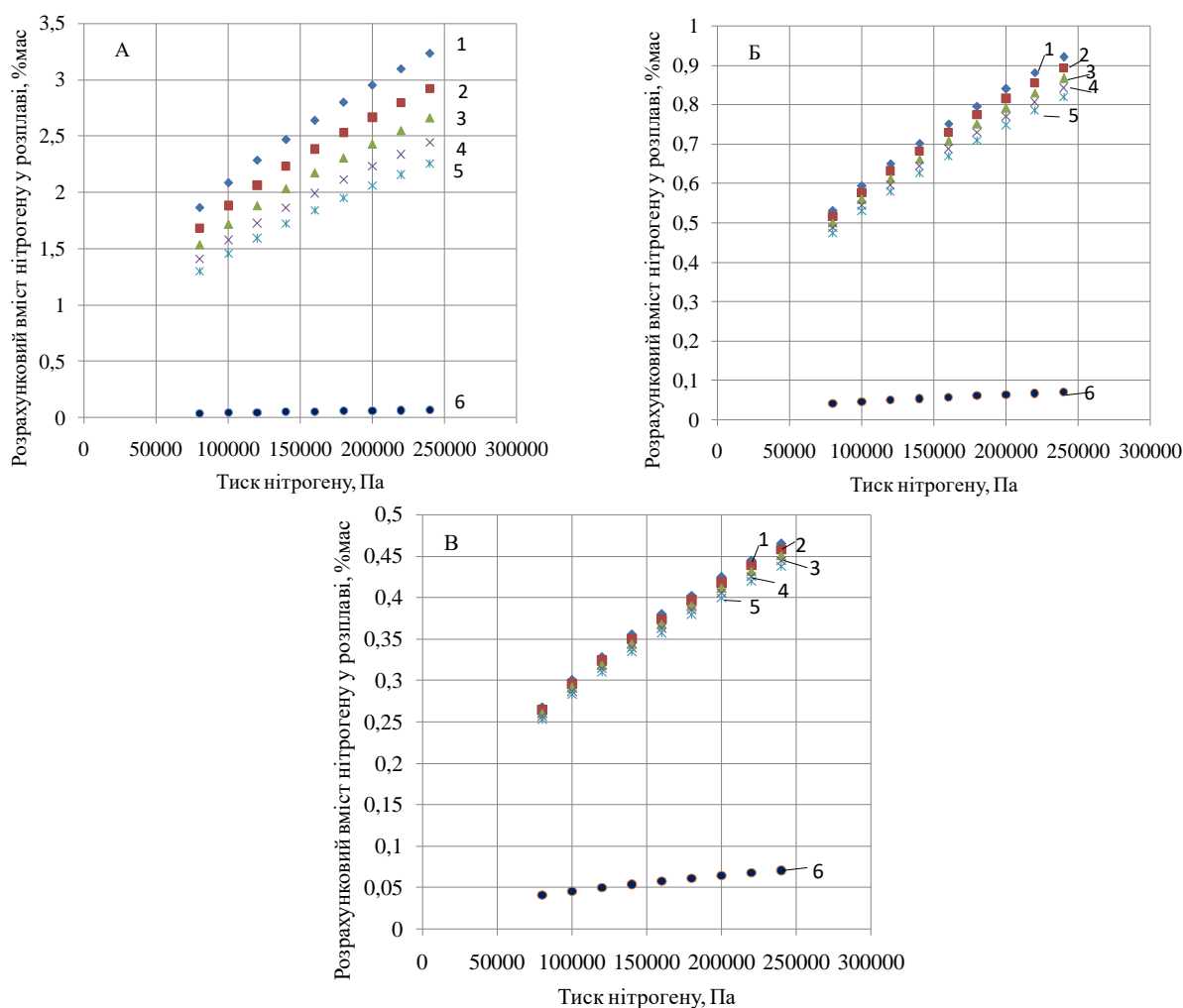


Рисунок 2 – Залежність вмісту розчиненого нітрогену у розплаві від його тиску для розплавів А-В відповідно до позначених у тексті варіантів при вмісті хрому 0,25-0,05 %мас (поділка 0,05 %), що відповідає варіантам 1 – 5 у порівнянні із залежністю розчинення нітрогену при відповідному тискові газу над розплавом 6

Проведений термодинамічний аналіз з визначення впливу кількості алюмінію на вміст нітрогену у розплаві показав, що алюміній негативно впливає на розчинність нітрогену, навіть, при малих концентраціях (рис. 3). Зазначена особливість найбільше проявляється при збільшенні вмісту вуглецю у розплаві. Так додавання алюмінію у кількості 0,05 – 0,25 %мас до розплавів А майже не впливає на розчинність нітрогену. А для розплавів Б та В відмічено зниження розрахункової розчинності нітрогену у розплавах на величину у 1,1 та 1,3 рази відповідно. При цьому для проаналізованого діапазону вмісту алюмінію отримані величини розчинення нітрогену були майже однаковими для кожного з розглянутих варіантів.

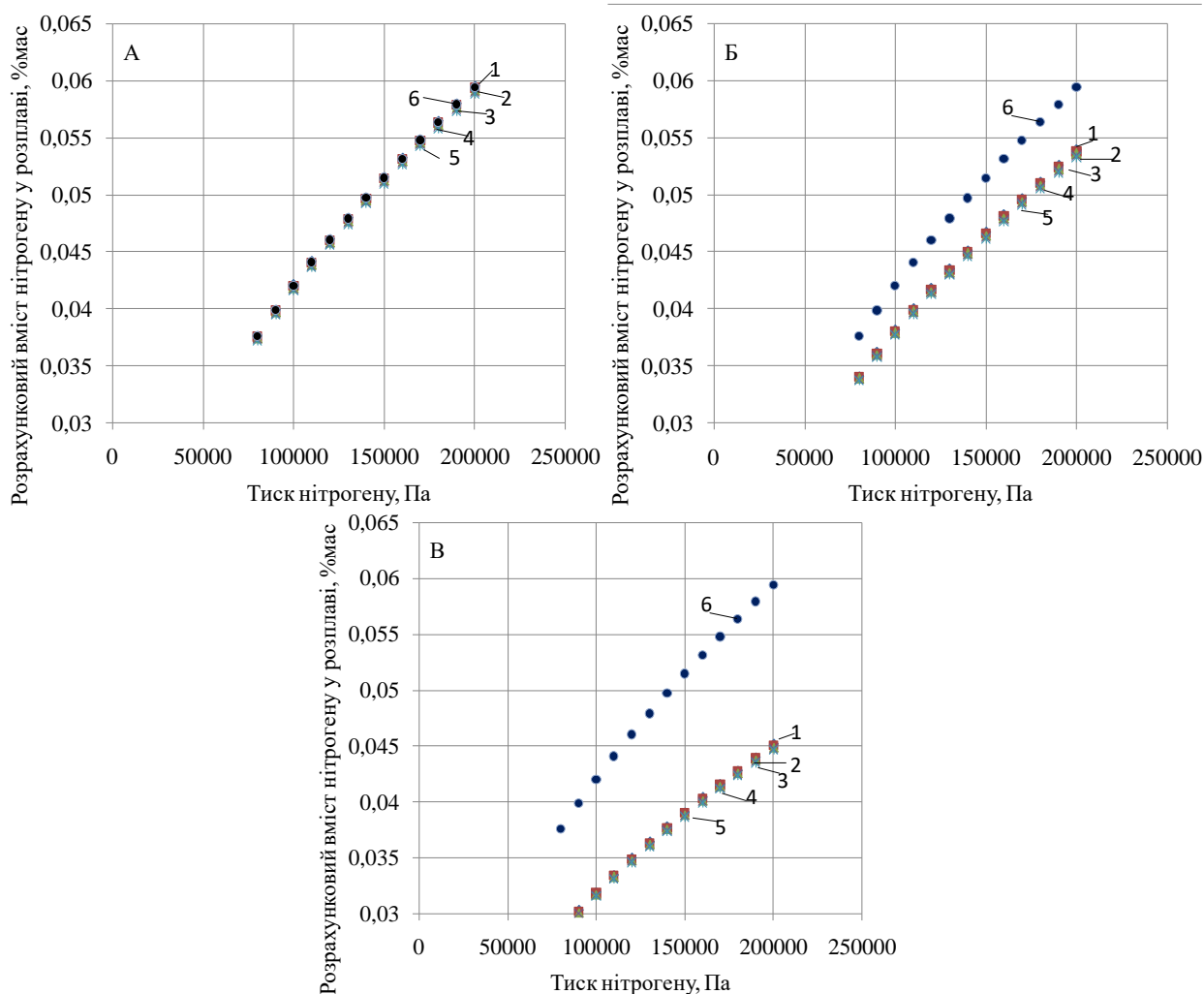


Рисунок 3 - Залежність вмісту розчиненого нітрогену у розплаві від його тиску для розплавів А-В відповідно до позначених у тексті варіантів при вмісті алюмінію 0,25-0,05 %мас (поділка 0,05 %), що відповідає варіантам 1 – 5 у порівнянні із залежністю розчинення нітрогену при відповідному тискові газу над розплавом 6

Аналіз можливого впливу доданого до залізовуглецевого розплаву титану на розчинність нітрогену показав, що найбільше позитивний вплив проявляється при низькому вмісту вуглецю (підвищення розчинності у 1,0-1,33 рази при вмісті титану від 0,05 до 0,25 %мас. відповідно (рис. 4). При підвищенні вмісту вуглецю до 0,45 %мас. додавання титану позитивно проявляється тільки при кількості більше 0,1%мас. (у 1,0-0-1,27 рази). При більшому вмісті вуглецю розчинність нітрогену при введенні титану підвищується тільки при його кількості 0,25% мас. При нижчій кількості спостерігається тільки вплив вуглецю (зниження розчинності нітрогену).



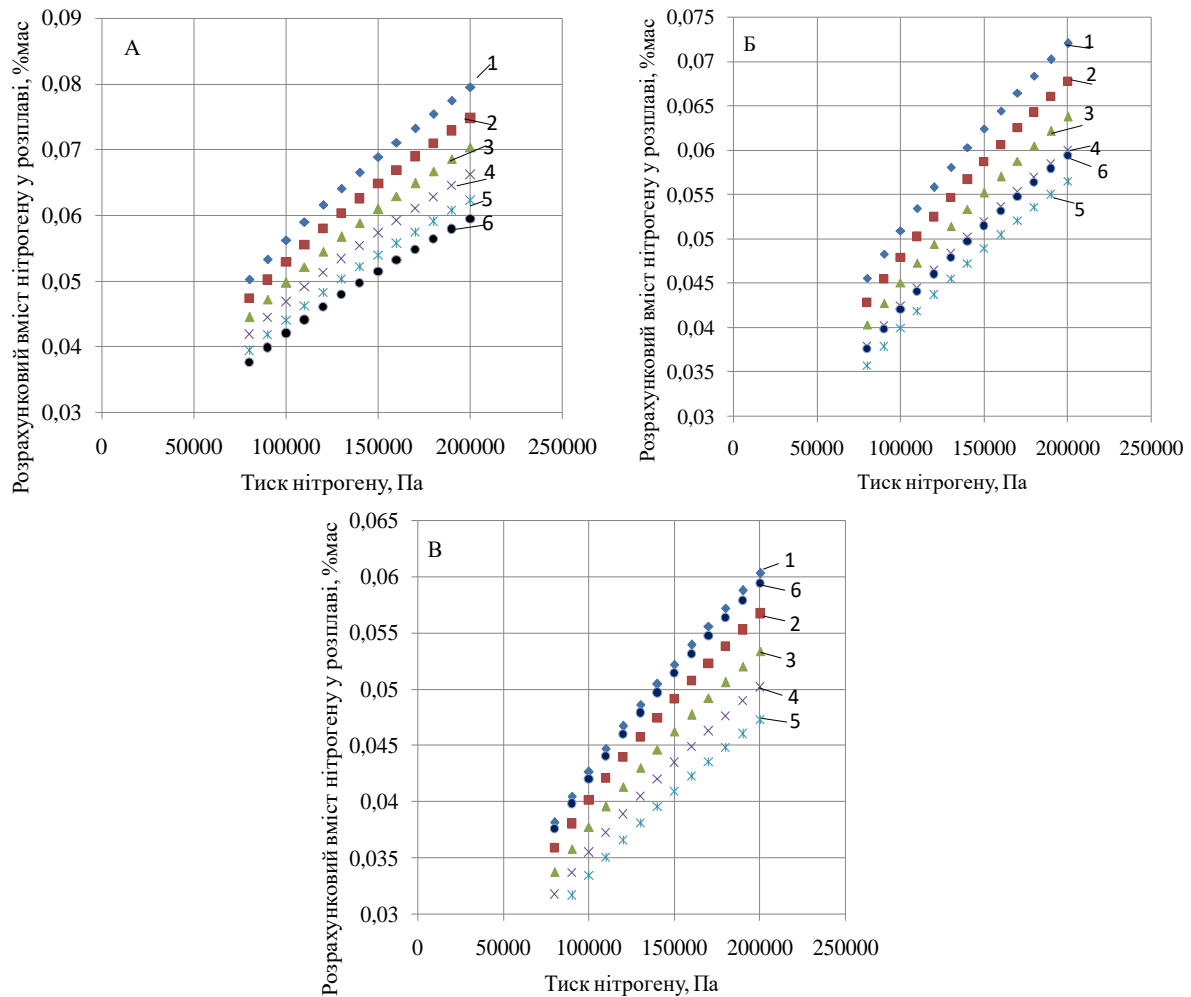


Рисунок 4 - Залежність вмісту розчиненого нітрогену у розплаві від його тиску для розплавів А-В відповідно до позначених у тексті варіантів при вмісті титану 0,25-0,05 %мас (поділка 0,05 %), що відповідає варіантам 1 – 5 у порівнянні із залежністю розчинення нітрогену при відповідному тискові газу над розплавом 6

### Висновки

Проведено термодинамічний аналіз з визначення впливу вмісту різних компонентів у залізовуглецевих розплавах на ефективність розчинення нітрогену. Встановлено, що введення хрому у розплав в кількості 0,25-0,05%мас позитивно відображається на розчинності нітрогену у залізовуглецевому розплаві незалежно від вмісту вуглецю, дозволяючи збільшити вміст нітрогену у 32 - 46 рази у порівнянні зі стандартними умовами. Алюміній додатково введений у розплав негативно впливає на вміст нітрогену, знижуючи його

кількість навіть при малій кількості введення. Введення титану у розплав є найбільш позитивним при низькому вмісту вуглецю і дозволяє збільшити розчинності нітрогену у 1,0-1,33 рази при вмісті титану від 0,05 до 0,25 %мас. відповідно. Необхідно відзначити, що для оцінювання впливу того, чи іншого компонента на розчинення нітрогену у металевому розплаві необхідно розглядати не вплив окремого компонента на розплав, а поєднання декількох компонентів, взаємний прояв яких може бути досить важливим.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Гудремонт Э. Специальные стали. – М.: Metallurgiya, 1966. – 456 с.
2. Королев М.Л. Азот как легирующий элемент в стали. - М.: Metallurgizdat, 1961. – 264 с.
3. Азот в металах/ В.В. Аверин, А.В. Ревякин, В.И.Федорченко, Л.Н.Козина. - М.: Metallurgiya,- 1976.- 221с.
4. Химушин Ф.Ф. Нержавеющие стали. – М.: Metallurgizdat, 1967. - 799с.
5. Морозов А.И. Водород и азот в стали. - М.: Metallurgizdat, 1968. - 280с.
6. Pelke R.D., Elliot I.F. The Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys// Transaction of the Metallurgical Society of AIME. - 1963.- vol. 227. -№5. -P. 849 - 855.
7. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. - М.: Metallurgiya, 1988. - 288 с.
8. Температурная зависимость растворимости азота в жидком железе/ В.В.Юрин, Г.И.Котельников, А.Я.Стомахин, В.А. Григорян // Известия вузов. Черная металлургия. - 1986. - № 11. - С. 40 - 45.
9. Nitrogen solubility in cast iron containing C, Si and Mn / Jang JM, Kim DH, Paek MK, et al. // ISIJ Int. - 2018. – vol.58 (7). – P. 1185 – 1190.
10. Nitrogen Solubility in Liquid Manganese Alloys Containing Silicon, Iron and Carbon / Jung-Mock JANG, June-Yong EOM, Min JIANG, Min-Kyu PAEK and Jong-Jin PAK// ISIJ International.- 2013. - vol. 53. - № 5. - P. 768 – 773.
11. Thermodynamics of Nitrogen Solubility and AlN Formation in Multi-Component High Mn Steel Melts/ Jung-Mock JANG, Min-Kyu PAEK and Jong-Jin PAK// ISIJ International. – 2017.- vol. 57. - № 10. - P. 1821 – 1830.

#### REFERENCES

1. Goodremont E. Special steels. - . Moscow: Metallurgy, 1966. - 456 p.
2. Korolev M.L. Nitrogen as an alloying element in steel. - . Moscow: Metallurgizdat, 1961. - 264 p.
3. Nitrogen in metals / V.V. Averin, A.V. Revyakin, V.I. Fedorchenko, L.N. Kozina. - Moscow: Metallurgy, - 1976. - 221s.
4. Khimushin F.F. Stainless steel. - . Moscow: Metallurgizdat, 1967. – 799 p.
5. Morozov A.I. Hydrogen and nitrogen in steel. - . Moscow: Metallurgizdat, 1968. – 280 p.
6. Pelke R.D., Elliot I.F. The Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys// Transaction of the Metallurgical Society of AIME. - 1963.- vol. 227. -No.5. -P. 849 - 855.
7. Kazachkov E.A. Calculations according to the theory of metallurgical processes. - Moscow: Metallurgy, 1988. - 288 p.
8. Temperature dependence of nitrogen solubility in liquid iron / V.V. Yurin, G.I. Kotelnikov, A.Ya. Stomakhin, V.A. Grigoryan // News of universities. Ferrous metallurgy. - 1986. - No. 11. - P. 40 - 45.

9. Nitrogen solubility in cast iron containing C, Si and Mn / Jang JM, Kim DH, Paek MK, et al. // ISIJ Int. - 2018. - vol.58 (7). – P. 1185 – 1190.
10. Nitrogen Solubility in Liquid Manganese Alloys Containing Silicon, Iron and Carbon / Jung-Mock JANG, June-Yong EOM, Min JIANG, Min-Kyu PAEK and Jong-Jin PAK// ISIJ International. - 2013. - vol. 53. - No. 5. - P. 768 - 773.
11. Thermodynamics of Nitrogen Solubility and AlN Formation in Multi-Component High Mn Steel Melts/ Jung-Mock JANG, Min-Kyu PAEK and Jong-Jin PAK// ISIJ International. – 2017.- vol. 57. - No. 10. - P. 1821 - 1830.

Received 12.01.2023.

Accepted 21.02.2023.

UDC 669.184.14

T. Golub, L. Molchanov, S. Semikin

**THERMODYNAMIC ANALYSIS OF NITROGEN DISSOLUTION  
PROCESSES IN IRON-CARBON MELT  
AT DIFFERENT CONCENTRATIONS OF IMPURITIES**

In modern conditions, the requirements for the service properties of metal products, and in particular for the steels from which they are made, are significantly increased. The effectiveness of nitrogen dissolution in the iron-carbon melt was evaluated by means of thermodynamic calculations with the additional introduction of titanium, chromium and aluminum. Additional introduction of chromium into the melt in the amount of 0.25-0.05% by weight. has a positive effect on the solubility of nitrogen in the iron-carbon melt regardless of the carbon content, allowing to increase the nitrogen content by 32-46 times compared to standard conditions. At the same time, the lower the carbon content in the melt, the higher the calculated dissolved nitrogen content in the melt and the better the increase in the amount of chromium added to the melt is manifested. The effect of additionally introduced aluminum in the melt on the nitrogen content showed that aluminum negatively affects the solubility of nitrogen, even in small amounts. This is especially evident when the carbon content in the melt increases. The analysis of the possible effect of additional introduction of titanium into the melt on the solubility of nitrogen showed that the most positive effect is manifested at a low carbon content (an increase in solubility by 1.0-1.33 times at a titanium content of 0.05 to 0.25% by weight, respectively). When the carbon content is increased to 0.45% by mass, the addition of titanium has a positive effect only when the amount is greater than 0.1% by mass (by 1.0-0-1.27 times). At a higher carbon content, the solubility of nitrogen when titanium is introduced increases only at its amount of 0.25% by mass. At a lower concentration, the dissolution decreases by an amount of up to 1.5%, ie, only the effect of carbon on the reduction of nitrogen solubility is manifested. According to the performed

studies, it was established that the best element that can increase the degree of assimilation of nitrogen by iron-carbon melt is chromium; titanium can be used in certain cases for a specific range of steels. In addition, it should be taken into account that in order to evaluate the influence of one or another component on the dissolution of nitrogen in the metal melt, it is necessary to consider not the influence of a single component on the melt, but a combination of several components, the mutual manifestation of which can be quite important.

**Keywords:** iron-carbon melt, nitrogen, chromium, aluminum, titanium, dissolution.

*Голуб Тетяна Сергіївна*, старший науковий співробітник, Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України.

*Молчанов Лавр Сергійович*, завідувач відділу ФТПМС, Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України.

*Семикін Сергій Іванович*, старший науковий співробітник, Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України.

*Golub Tetyana*, senior researcher, Iron and steel institute of Z.I.Nekrasov NANU.

*Molchanov Lavr*, head of the department of PTPSM, Iron and steel institute of Z.I.Nekrasov NANU.

*Semikin Serhii*, senior researcher, Iron and steel institute of Z.I.Nekrasov NANU.