

УДК 669.018.28

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ЛЕГИРОВАНИЯ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ

А.С. РАКОВЕЦ, Д.В. КУИС, канд. техн. наук,  
Н.А. СВИДУНОВИЧ, д-р техн. наук  
Белорусский государственный технологический университет

*Показано, что структурно-химические превращения в сплавах в жидком состоянии связаны с существованием в металлических жидкостях ассоциаций атомов. Регулируя скорости их распада и образования с помощью специальных режимов термообработки и охлаждения расплавов, можно оказывать влияние и на свойства затвердевшего металла, пользуясь «наследственной» связью между строением жидких сплавов и свойствами твердых. Проведены теоретические и экспериментальные исследования взаимодействия компонентов в сплавах. Исследован процесс формирования неметаллических включений в сплавах и его термодинамические основы. Описано влияние неметаллических включений на структуру и свойства литейных железоуглеродистых сплавов.*

**Ключевые слова:** сплав, модифицирование, легирование, неметаллические включения, взаимодействие компонентов, термодинамика.

## THERMODYNAMIC EVALUATION OF CASTING ALLOY MODIFICATION AND ALLOYING PROCESSES

A.S. RAKOVETS, D.V. KUIS, Ph.D in Technical Science,  
N.A. SVIDUNOVICH, Dr. of Engineering Sciences  
Belarusian State Technological University

*It is shown that the structural-chemical transformations in alloys in the liquid state are connected with the existence of atomic associations in metallic liquids. By regulation of their rates of decay and formation with the help of specific modes of heat treatment and cooling of melts, they affect the properties of the solidified metal, using «hereditary» connection between the structure of liquid alloys and the properties of solid ones. Theoretical and experimental studies of the interaction of components in alloys have been carried out. The*

*process of formation of nonmetallics in alloys and its thermodynamic foundations have been examined. The influence of nonmetallics on the structure and properties of cast iron-carbon alloys is described.*

**Keywords:** *alloy, modification, alloying, non-metallic inclusions, interaction of components, thermodynamics.*

Одним из путей снижения расхода металла в машиностроении является использование качественных легированных сталей и сплавов, имеющих более высокий уровень свойств. По оценкам экспертов из-за дефицита сырья и энергии роль литейных сплавов в различных областях машиностроения будет возрастать. Особенно резко должен возрасти объем производства изделий методом прецизионного литья, в том числе литья под давлением. Несомненно, что вопросы улучшения показателей механических свойств литейных сплавов и их химического сопротивления разнообразным агрессивным средам весьма актуальны. Основные элементы литейных и металлургических процессов, используемых для этих целей – это легирование и модифицирование. Теория этих процессов до сих пор разработана недостаточно. Это особенно относится к многокомпонентным литейным сплавам, содержащим ряд примесей. Некоторые исследователи проводят оценку влияния различных добавок, рассчитав для отдельных реакций изменение энергии Гиббса или константу равновесия. Это, по нашему мнению, слишком приближенный метод для многокомпонентных систем, так как на свойства жидкой фазы и дальнейший процесс кристаллизации оказывает влияние активность всех компонентов и примесей сплава.

В настоящее время, помимо традиционных способов, намечилось новое направление управления свойствами выплавляемых сплавов. Это направление основывается на изучении структурно-химических превращений в сплавах в жидком состоянии. Такие превращения связаны с существованием в металлических жидкостях ассоциаций атомов. Регулируя скорости их распада и образования с помощью специальных режимов термообработки и охлаждения расплавов, можно оказывать влияние и на свойства затвердевшего металла, пользуясь «наследственной» связью между строением жидких сплавов и свойствами твердых.

В исследованиях взаимодействия компонентов и примесей в сплавах применяются, главным образом, два подхода: структурно-химический и термодинамический. Оба подхода взаимосвязаны, например, общеизвестна роль статистической термодинамики, связавшей структуру и термодинамические свойства веществ. Для описания термодинамических свойств жидких сплавов применяются различные модели растворов: квазихимическая, регулярных ассоциированных растворов, кластерная, «окруженного атома» и некоторые другие. Уже само название этих моделей отражает важность учета чисто химического взаимодействия в моделях растворов. Регулярная модель растворов, созданная Гильдебрандтом в 1929 г., по-прежнему не утратила своего значения; в частности, теория ассоциированных растворов представляет собой синтез двух моделей: регулярной и ассоциатов.

По-прежнему актуальными остаются вопросы контроля состава, формы и морфологии неметаллических включений в сплавах, их взаимодействия с металлической матрицей. Здесь термодинамические методы могут оказать существенную помощь для более глубокого понимания процессов образования неметаллических включений.

Для понимания свойств сплавов металлов и соединений с металлическими связями необходимо упомянуть некоторые закономерности физики и химии металлов.

Различают следующие случаи:

- а) образование смешанных кристаллов по принципу замещения;
- б) образование смешанных кристаллов по принципу внедрения.

Сплавы, образующиеся по принципу замещения, получают из некоторого металла  $X$ , атомы которого замещаются на атомы  $Y$ . Образование таких сплавов подчиняется трем эмпирическим правилам Юм-Розери.

1. *Правило атомных размеров.* Если радиусы атомов  $X$  и  $Y$  отличаются более чем на 15 % друг от друга, то они не образуют твердых растворов в большом интервале составов. Это соотношение радиусов благоприятно, например для системы Cu ( $2,55 \cdot 10^{-10}$  м) и Zn ( $2,66 \cdot 10^{-10}$  м). Медь образует с цинком твердый раствор с гранцентрированной кубической (г.ц.к.) решеткой до 38 % Zn. Это соотношение менее благоприятно для системы Cu ( $2,55 \cdot 10^{-10}$  м) –

Cd ( $2,97 \cdot 10^{-10}$  м). По этой причине в меди нельзя растворить больше чем 1,07 % (ат.) кадмия. Размеры атомов следует также учитывать при рассмотрении образования промежуточных соединений и фаз Лавеса (соединения состава  $A_mB_n$ ,  $n/m = 2$ ).

При благоприятном соотношении радиусов твердые растворы не образуются, если  $X$  и  $Y$  имеют тенденцию к образованию стабильного соединения определенного химического состава. В этом случае действует второе правило.

2. *Правило электроотрицательностей.* С ростом электроотрицательности между двумя элементами, образующими сплав, понижается растворимость одного в другом. Например, соотношение атомных радиусов благоприятно для мышьяка и меди, тем не менее, в меди растворяется не более 6 % (ат.) As. Также для системы Mg–Sb размерный фактор благоприятен, но сурьма лишь слегка растворима в магнии. Обычно в таких случаях имеется большая вероятность того, что образуется соединение со стехиометрией  $AB$  или  $A_2B$ , где  $B$  более электроотрицательный элемент. Образующиеся фазы чаще всего представлены тремя типами структур:

а) структура типа арсенида никеля (NiAs). Здесь каждый атом металла окружен шестью атомами подгрупп VB или VIB, а металлический атом занимает октаэдрические позиции в гексагональной решетке, образованной атомами неметаллов. Примером служат системы Cu–Sn, Ni–Sb, Mn–Sb, Co–Te;

б) флюоритовая и антифлюоритовая структура. Эти структуры встречаются в случае соединений, подчиняющихся правилам обычной валентности, например:  $Cu_2Se$ ,  $CuMgSb$ ,  $CuMgBi$ ,  $Mg_2Pb$ ,  $Be_2B$ ,  $Mg_2Si$  и т.д., где более электроотрицательный атом занимает грань кубической гранецентрированной решетки, т.е. реализуется координация  $8 + 4$ ;

в) структуры  $AB_2$  (фазы Лавеса). Эти фазы характеризуются критическим отношением  $r_A : r_B = 1,225$ . Они принадлежат к четырем структурным типам:  $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$ ,  $MgNi_2$ ,  $CuAl_2$ . Так, решетка  $MgCu_2$  может быть представлена как состоящая из тетраэдров  $Cu_4$ , расположенных вокруг центрального атома магния, в связи с чем не представляется возможным однозначно приписать координационное число атомам магния и меди. В таких случаях принято оперировать понятием средневзвешенного (гармоничного) координацион-

ного числа (КЧ) [1]. И, наконец, при очень большой разнице электроотрицательностей компонент сплава, имеющий более высокую электроотрицательность, стремится образовывать анионы и полученное соединение по свойствам приближается к солям. Формула этого соединения, как отмечалось выше, определяется по правилам валентности:  $ZnS$ ,  $CdTe$ ,  $GaSb$ ,  $Mg_2Si$ ,  $Mg_3Bi_2$ . В силу этих причин, базирующихся на природе химической связи, КЧ большинства металлических фаз не могут быть приняты без соответствующего обсуждения.

*3. Электронная концентрация.* Наряду с упомянутыми интерметаллическими соединениями существуют и другие интерметаллические фазы, не связанные каким-либо определенным стехиометрическим соотношением компонентов, но представляющие широкую область гомогенности. В качестве примера интересна система  $Ag-Cd$ . Здесь серебро обладает г.ц.к. решеткой, а кадмий имеет гексагональную структуру. В этой системе существует пять промежуточных фаз. Неупорядоченная  $\alpha$ -фаза содержит менее 42 %  $Cd$ , по соседству с этим составом начинает образовываться  $\beta$ -фаза со структурой кубической объемноцентрированной при 50 %. При 57 %  $Cd$  появляется сложная  $\gamma$ -фаза, а от 70 до 82 %  $Cd$  формируется  $\epsilon$ -фаза с гексагональной упаковкой и, наконец, для более высоких концентраций кадмия имеет место образование  $\eta$ -фазы, которая представляет собой твердый раствор серебра в гексагональной упаковке кадмия. Для таких интерметаллических фаз Юм-Розери предложил правило: если ввести соотношение  $v/a$  ( $v$  – число валентных электронов,  $a$  – число всех атомов, принимающих участие в образовании фазы), то для  $\beta$ -фазы это значение равно 1,50;  $\gamma$ -фазы 1,62; для  $\eta$ -фазы 1,75.

Можно было бы ожидать, что в различных металлах и сплавах, имеющих одинаковую электронную концентрацию, силы связи должны быть одинаковы и должны обеспечивать образование одинаковых структур. Действительно, все металлы IA подгруппы периодической системы кристаллизуются в объемноцентрированной кубической (о.ц.к.) решетке, металлы, находящиеся в IV подгруппе – в г.ц.к. решетке. Но уже во второй группе элементов наблюдаются исключения из этого правила. Аналогичное положение имеет место и в сплавах. По правилу электронной концентрации определяются

лишь структуры электронных соединений или фаз Юм-Розери, а также  $\sigma$ -фаз. Хотя электронная концентрация не является единственным фактором, определяющим структуру металла или сплава, в ряде случаев эти представления дают возможность сделать правильные выводы.

*Сплавы внедрения.* Такие сплавы возникают, когда атомы одного компонента занимают промежутки в кристаллических решетках атомов другого компонента, играющего роль матрицы. Поэтому только атомы, имеющие малый ковалентный радиус, могут занимать эти промежутки (H  $3,7 \cdot 10^{-11}$ ; B  $8,2 \cdot 10^{-11}$ ; C  $7,7 \cdot 10^{-11}$ ; N  $7,5 \cdot 10^{-11}$  м). Известно правило Хегга, которое гласит: если отношение радиуса атома внедрения к радиусу атома металла меньше 0,59, то упорядочение атомов «металл – элемент включения» идет по типу г.ц.к. или гексагональной плотноупакованной (г.п.) решетки. Такие сплавы называют «нормальными». Сплавы внедрения будут комплексными, если соотношение радиусов больше 0,59. Такие сплавы менее стабильны. Углерод и азот занимают всегда октаэдрические позиции в таких сплавах, водород – тетраэдрические, более мелкие. В г.п. и г.ц.к. решетках октаэдрических позиций в 2 раза больше, чем тетраэдрических. Природу химической связи в этих сплавах объясняли по-разному. Единственное, что очевидно, это то, что такие сплавы образуются с переходными металлами,  $d$ -орбитали которых неполностью заполнены. Электроны атомов внедрения могут быть отданы, в связи с чем они ведут себя как положительно заряженные ионы. В результате образуется связь, имеющая металлический характер. Типичные металлы подгрупп IA, IIA практически не образуют сплавов внедрения. Для них типична тенденция к образованию ионных кристаллов.

Выше указывалось, что источником данных по параметрам взаимодействия служат результаты обработки эксперимента по изучению растворимости и равновесий гетерогенных реакций типа:



где символом [C] обозначен твердый или жидкий раствор углерода в металлической фазе. Нужно отметить, что на точность определения величин параметров взаимодействия большое влияние оказы-

вают примеси, либо имеющиеся в исходном металле, либо поступающие в исследуемый расплав в результате химического взаимодействия расплава с материалом тигля [2]. Часто также возникают трудности при отнесении величин параметров взаимодействия к определенной стехиометрии образующихся фаз. Например, при раскислении железа титаном образуется ряд оксидов:  $TiO_2$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiO$ , осаждающиеся совместно. Так, дифракционный анализ оксидных фаз показал, что во всех включениях имеется, по крайней мере, одновременно два оксида. Оксид титана (IV) образуется всегда на начальной стадии раскисления, оксид титана (III) является главным компонентом во всех оксидных фазах. При этом в зависимости от того, какой оксид образуется, параметры взаимодействия кислорода по титану ( $\epsilon_O^{Ti}$ ) будут:  $TiO_2$  – 35,0;  $Ti_3O_5$  – 59,0;  $Ti_2O_3$  – 72,3;  $TiO$  – 69,0.

При десульфурации характерной особенностью процесса является образование твердых или жидких растворов типа  $MnS-FeS$  или окисульфидов состава  $Ln_2O_2S$  ( $Ln$  – редкоземельный элемент) при использовании чистых металлов или мишметалла. Таких примеров можно привести много. Все это создает трудности при обработке экспериментальных данных и оценке надежности полученных величин. В связи с этим поиск эмпирических и полуэмпирических закономерностей представляет самостоятельный интерес, так как последние, помимо прогнозирования неизвестных до сих пор свойств, могут служить и для контроля результатов эксперимента.

Среди них широко известна корреляция параметров взаимодействия с парциальными энтальпиями компонентов в растворе, впервые установленная Чипманом и Корриганом.

Для проведения расчетов реакций, протекающих в высоколегированных литых сталях, которые с точки зрения физической химии растворов представляют собой смешанные растворители, отдельной задачей является оценка активностей металлических элементов, вводимых в расплав. Легирующие элементы влияют, с одной стороны, на активность примесей неметаллов (кислорода, серы, фосфора, водорода, азота), с другой стороны – на активность вводимых рафинирующих и модифицирующих металлов. Влияние легирующих элементов на активность качественно определяется, исходя из раз-

личия химического сродства к  $i$ -му элементу железа и легирующего элемента [2]:

а) если химическое сродство легирующего компонента к железу больше его химического сродства к  $i$ -му элементу, то с ростом концентрации легирующего компонента коэффициент активности  $i$ -го элемента будет увеличиваться;

б) если химическое сродство легирующего компонента к железу меньше, чем к рафинирующей добавке, то коэффициент активности  $i$ -го компонента с ростом концентрации легирующего элемента будет уменьшаться.

Точный расчет активностей компонентов в сложных многокомпонентных системах без привлечения экспериментальных методов исследования на сегодня вряд ли возможен. Метод Вагнера, как отмечалось выше, распространяется лишь на достаточно разбавленные растворы.

В многокомпонентных системах измерения концентрационных зависимостей парциальных энтальпий растворения во всем интервале составов и при разных температурах требуют постановки большого количества опытов. Более рациональным приемом, ведущим к сокращению числа опытов, является применение методов математического моделирования (планирование эксперимента), приводящих к получению интерполяционных формул разной степени приближения.

В физической химии металлических растворов теоретической основой методов математического моделирования служат принципы, установленные Н.С. Курнаковым: каждой фазе или комплексу фаз, находящемуся в данной системе в равновесии, соответствует определенный геометрический образ или свое уравнение (принцип соответствия); причем эти уравнения непрерывны (принцип непрерывности). Любая непрерывная функция такого рода может быть разложена в ряд Тейлора. Следовательно, зависимость термодинамических свойств сплавов от состава может быть выражена полиномом некоторой степени. Учитывая сложный характер поверхностей отклика в многокомпонентных системах, приходится строить полиномы сравнительно высоких степеней. Однако условие нормирования  $\sum_{i=1} x_i = 1$ , где  $x_i$  – молярная доля  $i$ -го компонента, упрощает



задачу. Для случая, когда свойство зависит только от состава смеси, но не от ее количества, Шеффе был предложен специальный метод, получивший название метода симплексных решеток, в основе которого лежит расположение экспериментальных точек в узлах, так называемых симплексных решеток.

Число опытных точек, необходимых для получения того или иного приближения, для некоторых многокомпонентных систем указано в таблице 1.

Таблица 1 – Число опытов для получения приближений различных степеней

Число компонентов	Степень приближения				Число компонентов	Степень приближения			
	2	3 (неполное)	3	4		2	3 (неполное)	3	4
3	6	7	10	15	5	15	25	35	70
4	10	14	20	35	6	21	41	56	126

В общем случае для  $q$ -компонентной системы уравнения некоторых приближений выглядят следующим образом:

квадратичное:

$$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

неполное кубическое:

$$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (2)$$

полное кубическое:

$$y = \sum_{1 \leq i \leq q} \beta_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{1 \leq i < j \leq q} \gamma_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{1 \leq i < j < k \leq q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (3)$$

В развернутой форме полное квадратичное приближение для трехкомпонентной системы выглядит так:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3. \quad (4)$$

В уравнении (4)  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$  – коэффициенты регрессии;  $x_1, x_2, x_3$  – составы трехкомпонентной системы.

Коэффициенты уравнений регрессии вычисляются по результатам опытов из простых соотношений. Для квадратичного приближения в случае  $x_1 = 1, x_2 = 0$  и  $x_3 = 0$  выражение (4) превращается в  $y_1 = \beta_1$ . Соответственно  $\beta_2 = y_2$  и  $\beta_3 = y_3$ . При  $x_1 = 0,5, x_2 = 0,5$  и  $x_3 = 0$   $y_{12} = 0,5 \beta_1 + 0,5 \beta_2 + 0,25 \beta_{12}$  или  $\beta_{12} = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2$ . Аналогично  $\beta_{13} = 4y_{13} - 2y_1 - 2y_3$ , а  $\beta_{23} = 4y_{23} - 2y_2 - 2y_3$ . В общем случае для  $q$ -компонентной системы коэффициенты уравнения второй степени рассчитываются по формулам:

$$\beta_i = y_i, \quad (5)$$

$$\beta_{ij} = 4y_{ij} - 2y_i - 2y_j. \quad (6)$$

Аналогично выводят соотношения для определения коэффициентов любого приближения при любом числе коэффициентов. В частности, для  $q$ -компонентной системы коэффициенты неполного кубического приближения (2) вычисляются по формулам (5), (6) и

$$\beta_{ijk} = 27y_{ijk} - 12(y_{ij} + y_{ik} + y_{jk} + 3(y_i + y_j + y_k)),$$

а коэффициенты полного кубического приближения (3) – по формулам (5) и следующим:

$$\beta_{ijk} = 9/4(y_{ijj} + y_{ijj} - y_i - y_j),$$

$$\gamma_{ij} = 9/4(3y_{ijj} - 3y_{ijj} - y_i - y_j),$$

$$\beta_{ijk} = 27y_{ijk} - 27/4(y_{ijj} + y_{ijj} + y_{iik} + y_{ikk} + y_{jjk} + y_{jkk}) + 9/2(y_i + y_j + y_k).$$

Не останавливаясь на способах определения доверительных интервалов, для значений свойств, предсказанных по уравнению регрессии, и проверки адекватности уравнения, рассмотрим применение модели квадратичного приближения для расчета парциальных

молярных энтальпий растворения алюминия в расплаве Fe–Ni–Al согласно [3].

Построение искомого уравнения начинают с составления матрицы планирования, которая представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Матрица планирования

Номер сплава	Состав сплава			$\Delta\bar{H}_{Al}$ , кДж·моль <sup>-1</sup> (эксперимент)	Номер сплава	Состав сплава			$\Delta\bar{H}_{Al}$ , кДж·моль <sup>-1</sup> (эксперимент)
	$x_{Al}$	$x_{Fe}$	$x_{Ni}$			$x_{Al}$	$x_{Fe}$	$x_{Ni}$	
1	1	0	0	0,0	4	0,5	0,5	0	-29,12
2	0	1	0	-64,22	5	0,5	0	0,5	-48,12
3	0	0	1	-152,88	6	0	0,5	0,5	-99,79

Затем по вышеприведенным формулам вычисляют коэффициенты регрессии:

$$\beta_1 = 0; \beta_2 = -64,22; \beta_3 = -152,88;$$

$$\beta_{12} = 4(-29,12) - 2 \cdot 0 - 2(-64,22) = 11,96;$$

$$\beta_{13} = 4(-48,12) - 2 \cdot 0 - 2(-152,88) = 113,28;$$

$$\beta_{23} = 4(-99,79) - 2(-64,22) - 2(-152,88) = 35,04.$$

Окончательно уравнение для расчета  $\Delta\bar{H}_{Al}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>) имеет следующий вид:

$$\Delta\bar{H}_{Al} = -64,22x_{Fe} - 152,88x_{Ni} + 11,96x_{Al}x_{Fe} + 113,28x_{Al}x_{Ni} + 35,04x_{Fe}x_{Ni}. \quad (7)$$

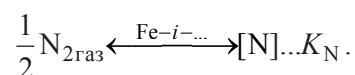
По данным работы [3], настоящая модель (7) адекватна. В противном случае следовало бы применить приближение более высокого порядка.

Исследования В.И. Лакомского, А.А. Ерохина и других авторов показало, что содержание азота в жидком металле при малых значениях парциального давления азота ( $p_{N_2}$ ) на порядок превышает равновесную концентрацию, отвечающую заданному значению парциального давления азота над расплавом. В условиях плазменной плавки при достижении определенных значений  $p_{N_2}$  концентрация азота с дальнейшим ростом  $p_{N_2}$  не изменяется. Эта квазиравновесная концентрация азота в 2–3 раза превышает растворимость азота в обычных условиях, то есть в условиях контакта сплава только с молекулярным азотом. Существуют различные точки зрения на природу рассматриваемого явления: одни исследователи связывают это с растворимостью атомарного азота, другие – с взаимодействием возбужденных молекул азота с жидким металлом.

Определенный интерес представляет сравнение экспериментальной растворимости с расчетной, относящейся к условиям равновесия сплава с молекулярным азотом при давлении 101,3 кПа, и оценка влияния легирующих элементов на растворимость азота путем построения изотерм азота для жидкого и твердого состояний.

Авторами работы [4] на плазменно-индукционной установке были получены новые сплавы следующих составов, %: серый чугун – С 3,6; Si 2,5; Mn 0,8; P 0,1; S 0,12; Cr 0,2; N до 0,5; белый чугун типа «Нихард» с частичной заменой никеля азотом – С 3,0; Cr 8,0; Si 1,6; Mn 0,5; S 0,01; P 0,06; Ni 2,0; N до 0,1; литая быстрорежущая сталь с азотом – С 0,9; W 6,0; Mo 5,0; Cr 4,0; V 2,0; N до 0,1.

Рассмотрим равновесие:



Константа равновесия ( $K_N$ ), согласно закону действующих масс, равна:

$$K_N = a_N / \sqrt{p_{N_2}} = f_N[N] / \sqrt{p_{N_2}}, \quad (8)$$

где  $a_N$  – активность растворенного азота;  $f_N$  – коэффициент активности;  $p_{N_2}$  – парциальное давление азота в системе.

В интервале концентраций, в котором применим закон Генри, растворимость азота ( $[N]_{\text{нас}}$ ) связана с парциальной энтальпией растворения ( $\Delta\bar{H}_N$ ) следующим образом:

$$\partial \ln[N]_{\text{нас}} / \partial T = \Delta\bar{H}_N / RT^2. \quad (9)$$

Интегрируя и переходя к десятичным логарифмам получим:

$$\lg[N]_{\text{нас}} = -\Delta\bar{H}_N / 2,303RT + \text{const}. \quad (10)$$

Постоянная интегрирования определяется из значений растворимости при определенной температуре путем ее подстановки в (10). Уравнению (10) можно придать более общий вид:

$$\lg[N]_{\text{нас}} = A/T + B.$$

Данные по растворимости азота в железе и сплавах обобщены в работе [3]. В таблице 3 приведены коэффициенты  $A$  и  $B$  для жидкого железа.

Таблица 3 – Коэффициенты уравнения растворимости азота в жидком железе при  $T = 1873$  К [5]

$A$	$B$	$[N]_{\text{нас}} \cdot 10^{-2}$
-188	-1,25	4,5
-285	-1,21	4,4
-364	-1,444	4,6
-293	-1,160	4,8
-260	-1,22	4,4
-246	-1,222	4,4
Среднее -273	-1,200	4,51

Из таблицы 3 видно достаточно удовлетворительное согласие между данными разных авторов. В качестве рекомендуемых можно взять среднеарифметическое величин  $A$  и  $B$ :

$$\lg[N]_{\text{нас}} = -273/T - 1,200. \quad (11)$$

Если расчет растворимости проводится при давлениях, отличных от 101,3 кПа, то в формулу (11) нужно вносить поправку, принимая во внимание уравнение (8).

Влияние легирующего элемента ( $i$ ) в системе Fe –  $i$  на величину парциальной энтальпии растворения азота выразится так:

$$\partial(\Delta\bar{H}_N^{\text{Fe}-i} - \Delta\bar{H}_N^{\text{Fe}}) / \partial[i] = h_N^i,$$

где  $\Delta\bar{H}_N^{\text{Fe}-i}$ ,  $\Delta\bar{H}_N^{\text{Fe}}$  – соответственно парциальная энтальпия растворения азота в железе и сплаве;  $h_N^i$  – избыточная парциальная энтальпия азота в сплаве.

Откуда, ограничиваясь линейным приближением, получим:

$$\Delta\bar{H}_N^{\text{Fe}-i} = \Delta\bar{H}_N^{\text{Fe}} + h_N^i[i]. \quad (12)$$

Применительно к многокомпонентной системе Fe –  $i$  – ... выражение (12) преобразуется в следующее:

$$\Delta\bar{H}_N^{\text{Fe}-i-\dots} = \Delta\bar{H}_N^{\text{Fe}} + h_N^i[i] + h_N^j[j], \quad (13)$$

которое справедливо как для твердого, так и для жидкого состояний. Соотношения (9), (11)–(13) могут послужить основой для методов расчета растворимости азота в многокомпонентных системах из данных по граничным двойным.

С другой стороны,

$$e_N^i = \frac{1}{2,303R} (h_N^i / T - \text{const}).$$

Откуда, принимая во внимание соотношение  $h_N^i = 6276e_N^i$ ; 1873 К и то, что производная от парциальной энергии Гиббса растворения азота по концентрации

$$\partial \Delta \bar{G}_N^i / \partial([i]) = 2,303RT e_N^i$$

придем к уравнению, предложенному Ж. Чипманом и Д. Корриганом:

$$\lg f_N^i = (3280/T - 0,75)e_N^i[i].$$

Это уравнение распространяется и на многокомпонентные системы:

$$\lg f_N^{i-j-\dots} = (3280/T - 0,75)(e_N^i[i] + e_N^j[j] + \dots). \quad (14)$$

Если принять в качестве стандартного состояния бесконечно разбавленный раствор азота в железе, то коэффициент активности азота равен:

$$f_N = [N]_{\text{нас}}^{\text{Fe}} / [N]_{\text{нас}}^{\text{сплав}}. \quad (15)$$

Объединяя (11), (14) и (15), получим окончательную формулу для расчета растворимости азота в сложнелегированных сплавах:

$$\lg [N]_{\text{нас}}^{\text{сплав}} = 273/T - 1,200 - (3280/T + 0,75)(e_N^i[i] + e_N^j[j] + \dots). \quad (16)$$

Достоинством этой формулы является то, что она опирается на величины параметров взаимодействия при 1873 К, известные в настоящее время для большинства элементов периодической системы.

К уравнению (16) близки:  
уравнение Нельсона:

$$\lg [N]_{\text{нас}} = -1,174 - 306/T - 1873/T \lg f_N; \quad (17)$$

уравнение Вада и Пельке:

$$\lg[N]_{\text{нас}} = (-247/T - 1,22) - (4780/T - 1,51)\lg f_N - \\ - (1760/T - 0,9)\lg f_N^2.$$

Последнее отличается от уравнений (16) и (17) наличием члена, учитывающего параметры взаимодействия второго порядка  $\lg f_N^2$ . В уравнениях (16) и (17) не принимается во внимание эффект взаимного влияния атомов легирующих элементов. В.В. Авериным предложено учитывать взаимное влияние нитридообразующих и легирующих в трехкомпонентных сплавах с помощью параметров взаимодействия  $\epsilon_R^R$  и  $\epsilon_R^r$  ( $R$  – нитридообразующий элемент,  $r$  – легирующий элемент).

*Серый чугун.* В жидком чугуне, так же как и в сталях, легированных малыми добавками хрома, образования нитрида хрома не происходит, что уже отмечалось выше. Однако рассчитать равновесную концентрацию азота, используя уравнение (16), вполне возможно. При расчетах растворимости использовались следующие величины параметров взаимодействия первого порядка:

$$e_N^C = 0,096 \text{ при } [C]_{\text{нас}}; \quad c_N^{\text{Si}} = 0,006; \quad e_N^{\text{P}} = 0,045;$$

$$e_N^{\text{S}} = 0,013; \quad c_N^{\text{Mn}} = -0,036; \quad e_N^{\text{Ni}} = 0,006;$$

$$e_N^{\text{Cr}} = -0,046.$$

С использованием этих величин  $\lg f_N = 0,328$ ;  $[N]_{\text{нас}} = 1,76 \cdot 10^{-2} \%$ .

Так как  $\lg f_N$  является величиной положительной, то понижение температуры расплава приведет к уменьшению растворимости азота. Этот факт находит свое объяснение с позиций решеточной модели строения чугуна А.А. Жукова [4]. Присутствующие в расплаве кремний и марганец относятся к элементам внедрения. По модели А.А. Жукова из-за конкуренции взаимодействий Fe – Si и Fe – С некоторая область пространства вокруг атомов кремния оказывается запретной для углерода, что сужает пространство статически равномерного размещения и перемещения атомов углерода. Получается своеобразное увеличение «эффективной концентрации» уг-



лерода в оставшемся объеме, приводящее к повышению коэффициента активности углерода. А поскольку углерод и азот как элементы внедрения занимают одни и те же вакантные пустоты в объеме расплава, то с понижением температуры в силу того, что, во-первых, сокращается свободный объем, во-вторых, что энергия связи  $E_{N-Fe} < E_{C-Fe}$ , углерод вытесняет азот из расплава. Разумеется, такая интерпретация будет иметь силу при отсутствии в расплаве нитридообразующих элементов.

*Белый чугун типа «Нихард».* Совсем иная картина наблюдается в случае чугуна, который содержит в качестве легирующих элементов 8 % Cr, 2 % Ni. При такой концентрации хрома  $\lg f_N$  становится величиной отрицательной ( $\lg f_{N1873} = -0,089$ ). Это сказывается соответствующим образом на растворимости азота в жидкой фазе и на ее температурной зависимости, которая с понижением температуры возрастает. Действительно, аналогично расчету  $\lg [N]_{\text{нас}} = -1,257$  и  $[N]_{\text{нас}} = 5,5 \cdot 10^{-2} \%$ . Сравнивая полученный результат с предыдущим, видно, что с введением 8 % Cr в состав чугуна растворимость азота при одной и той же температуре возросла примерно в три раза. Следовательно, можно предположить существование связей Cr – N в жидком чугуне и, как следствие, возможность образования нитрида хрома при пониженных температурах. Для построения изотермы реакции нитридообразования выберем температуру, близкую к температуре плавления чугуна, т. е. 1473 К. С этой целью рассмотрим равновесие твердого нитрида хрома с растворенным хромом и азотом:



Константа равновесия

$$K_{\text{CrN}} = [\text{Cr}][\text{N}] \cdot f_{\text{Cr}} f_{\text{N}}. \quad (19)$$

Из литературы [5] известна следующая зависимость:

$$\lg K_{\text{CrN}} = -2640/T + 0,354. \quad (20)$$

Решая (16) и (17) относительно  $\lg[N]$  и подставляя в (17) температуру, равную 1473 К, получим:

$$\lg [N] = -1,438 - \lg [Cr] - \lg f_{Cr} - \lg f_N. \quad (21)$$

Коэффициенты активности  $f_{Cr}$  и  $f_N$  можно рассчитать по методу Вагнера:

$$\lg f_{Cr} = e_{Cr}^{Cr}[Cr] + e_{Cr}^C[C] + e_{Cr}^{Si}[Si] + e_{Cr}^{Mn}[Mn] + e_{Cr}^P[P] + e_{Cr}^S[S] + e_{Cr}^N[N] + e_{Cr}^{Ni}[Ni];$$

$$\lg f_N = e_N^N[N] + e_N^C[C] + e_N^{Cr}[Cr] + e_N^{Si}[Si] + e_N^{Mn}[Mn] + e_N^P[P] + e_N^S[S] + e_N^{Ni}[Ni].$$

В работах [6, 7] приведены следующие зависимости параметров взаимодействия от температуры:

$$e_N^{Cr} = -164/T + 0,0415; \quad e_N^{Ni} = 8/T + 0,0019;$$

$$e_N^{Mn} = -133/T + 0,035; \quad e_{Cr}^S = -153/T + 0,062.$$

Отсутствующие в литературе величины  $e_N^i$  при 1473 К были вычислены, опираясь на соответствующие величины  $e_N^i$  при 1873 К, по формуле Кунзе, а параметры взаимодействия  $e_{Cr}^i$  (1473 К) – по уравнению Мак-Леллана и уравнению. Причем, если элементом  $i$  был неметалл, то температурный коэффициент в уравнении принимали равным 23 Дж·К<sup>-1</sup>. Если элементом  $i$  были металл, углерод и кремний, то температурный коэффициент принимали равным нулю. Так как параметр  $e_N^N$  равен нулю, то необходимость перерасчета на 1473 К отсутствовала.

Результаты расчетов сведены в таблицу 4.

Для  $\lg f_{Cr}$  и  $\lg f_N$  было найдено:

$$\lg f_{Cr} = -0,467 - 0,0028[Cr]; \quad \lg f_N = 0,456 - 0,071[Cr].$$

Таблица 4 – Величины параметров взаимодействия при 1873 и 1473 К (числитель и знаменатель соответственно)

Параметр взаимодействия	C	Si	Mn	P	S	N	Ni	Cr
$e_{Cr}^j$	$\frac{0,037}{0,016}$	$\frac{0,023}{0,28}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{-0,033}{-0,13}$	$\frac{-0,020}{-0,042}$	$\frac{-0,033}{-0,016}$	$\frac{-0,009}{-0,012}$	$\frac{-0,0028}{-0,0028}$
	$\frac{0,096}{0,15}$	$\frac{0,006}{0,09}$	$\frac{0,036}{0,055}$	$\frac{0,045}{0,069}$	$\frac{0,013}{0,020}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{-0,006}{-0,0076}$	$\frac{-0,046}{-0,071}$

Подставляя найденные зависимости  $\lg f_{Cr}$  и  $\lg f_N$  от концентрации хрома в (21), получим уравнение изотермы растворимости азота в чугуне при 1473 К:

$$\lg[N] = -1,427 - \lg[Cr] + 0,074 [Cr]. \quad (22)$$

Продифференцируем уравнение (19):

$$\partial (\lg[N]) / \partial ([Cr]) = -0,4343 / [Cr] + 0,074.$$

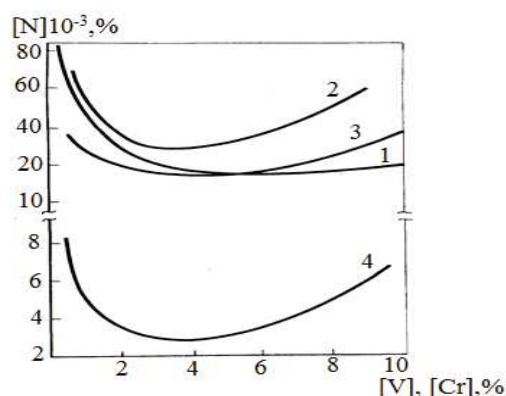
В точке экстремума производная равна нулю, то есть

$$-0,4343/[Cr] + 0,074 = 0 \text{ и } [Cr] = 5,9 \text{ \%}.$$

Подставляя найденное значение концентрации хрома в уравнение (19), получим минимальную концентрацию растворенного азота, находящегося в равновесии с твердой фазой (CrN) в чугуне. Далее, задавшись рядом концентраций хрома, по уравнению (19) можно построить изотерму растворимости азота в чугуне. Результат представлен на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, изотерма растворимости азота имеет пологий вид, что указывает на слабую деазотирующую способность хрома в данных условиях. Об этом говорит и сравнение минимальной концентрации азота, которая может быть достигнута при

1473 К даже при введении в чугун оптимального количества хрома, с концентрацией азота в расплаве при 1873 К. Это величины одного и того же порядка ( $1,7 \cdot 10^{-2}$  и  $5,5 \cdot 10^{-2}$  %). При охлаждении расплава от 1683 К до 1473 К изменение концентрации растворенного азота составляет  $3,5 \cdot 10^{-2}$  %, следовательно, в карбонитридную фазу переходит около 66 % всего азота.



1 – белый чугун типа «Нихард»; 2 – сталь P6M5,  $a_{VN} = 1$ ;  
3 – сталь P6M5,  $a_{VN} = 0,5$ ; 4 – сталь P6M6,  $a_{VN} = 0,1$

Рисунок 1 – Изотермы растворимости азота в литейных сплавах в зависимости от концентрации легирующих элементов

При обработке расплава низкотемпературной азотной плазмой содержание азота в чугуне удастся довести примерно до  $7,8 \cdot 10^{-2}$  %. В этом случае в карбонитридную фазу переходит уже 77 % растворенного азота. Следовательно, в пересыщенных по азоту расплавах при охлаждении будет образовываться больше, чем в обычных условиях, кристаллов нитрида (карбонитрида) хрома, которые могут служить центрами кристаллизации. Это положительно влияет на структуру и механические свойства белого чугуна. Для расчета состава образующихся карбонитридных фаз можно использовать теорию твердых растворов замещения [8] или метод расчета, описанный в работе [9], где была показана возможность определения со-

става и растворимости комплексных карбонитридов из данных по растворимости в аустените бинарных карбидов и нитридов.

### Список литературы

1. **Entwicklung** heutiger koordnations zahlbegriff / Intermetallischen Phasen / F. Laves–Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1976. – S. 57–63.
2. **Куликов, И.С.** Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Metallurgiya, 1975. – 504 с.
3. **Теплоты** растворения алюминия в сплавах Fe – Ni – Al / О.И. Островский [и др.] // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1976. – № 11. – С. 51– 55.
4. **Nouveau** Traité de Chimie minérale. Tome 20. – Paris: Masson et C<sup>ie</sup>. 1962. – P. 11 – 12.
5. **Азот** в металлах / В.В. Аверин [и др.]. – М.: Metallurgiya, 1976. – 233 с.
6. **Wada, P.** Nitrogen solution ad titanium nitride precipitation in liquid Fe – Cr – Ni alloys / P. Wada, R.D. Pehlke // Met. Trans. – 1977. – В. 8. – № 3. – P. 441–448.
7. **Helsinki** university of technology institution of process metallurgy / J. Härkki [et al] // Report Series B. – 1983. – P. 40–42.
8. **Свидунович, Н.А.** Взаимодействие компонентов в сплавах / Н.А. Свидунович, В.П. Глыбин, Л.К. Свирко. – М.: Metallurgiya, 1989. – 158 с.
9. **Попов, В.В.** Расчет состава и растворимости карбонитридов, образующихся в комплекснолегированных сталях / В.В. Попов, В.Г. Черемных, М.И. Гольдштейн // Физика металлов и металловедение. – 1977. – Т. 43. – Вып. 4. – С. 876–879.

### References

1. **Entwicklung** heutiger koordnations zahlbegriff / Intermetallischen Phasen / F. Laves–Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1976. – P. 57–63.
2. **Kulikov, I.S.** *Raskislenie metallov* [Deoxidation of metals] / I.S. Kulikov. – Moscow: Metallurgiya Publ., 1975. – 504 p.

**3. Teploty** *rastvoreniya alyuminiya v splavah Fe – Ni – Al* [Heats of dissolution of aluminum in Fe - Ni - Al alloys] / O.I. Ostrovskij [et al.] // *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya = Proceedings of higher educational institutions. Ferrous metallurgy.* – 1976. – No. 11. – P. 51– 55.

**4. Nouveau** *Traité de Chimie minérale. Tome 20.* – Paris: Masson et C<sup>ie</sup>. 1962. – P. 11 – 12.

**5. Azot v metallah** [Nitrogen in metals] / V.V. Averin [et al.]. – Moscow: Metallurgiya Publ., 1976. – 233 p.

**6. Wada, P.** Nitrogen solution and titanium nitride precipitation in liquid Fe – Cr – Ni alloys / P. Wada, R.D. Pehlke // *Met. Trans.* – 1977. – B. 8. – № 3. – P. 441–448.

**7. Helsinki** university of technology institution of process metallurgy / J. Härkki [et al.] // *Report Series B.* – 1983. – P. 40–42.

**8. Svidunovich N.A.** *Vzaimodejstvie komponentov v splavah* [Interaction of components in alloys] / N.A. Svidunovich, V.P. Glybin, L.K. Svirko. – Moscow: Metallurgiya Publ., 1989. – 158 p.

**9. Popov, V.V.** *Raschet sostava i rastvorimosti karbonitridov, obrazuyushchihya v kompleksnolegirovannyh stalyah* [Calculation of the composition and solubility of carbonitrides formed in complex alloyed steels] / V.V. Popov, V.G. Chermnyh, M.I. Gol'dshtejn // *Fizika metallov i metallovedenie = Physics of metals and metal science.* – 1977. – Vol. 43. – Vyp. 4. – P. 876–879.

*Получена 30.07.2020*  
*Received 30.07.2020*