

Зависимость от легирования растворимости азота в феррите и аустените на элементарном уровне.

Венец Ю.С.

ЗАО «СЕНТРАВИС ПРОДАКШН ЮКРЕЙН», г.Никополь, Днепропетровская обл., Украина, 53201.

АННОТАЦИЯ: Приведены классические функции растворимости азота в феррите и аустените от легирования на внутриатомном уровне. Для ее расчета предложена эмпирическая термодинамическая модель в виде суммы влияний элементов на примере железа, хрома, марганца и никеля во всем температурном интервале твердого металла, которая позволяет определить максимальный уровень легирования металла для получения бездефектной структуры при кристаллизации. Модель построена согласно принципу Юм-Розери на основании единых в аустените и феррите функциональных термодинамических описаний электронных конфигураций легирующих и железа, а также зависимости от их изменения размерных факторов для каждого из составляющих. Анализ коэффициентов в предлагаемой модели растворимости для феррита и аустенита позволил оценить в них различие структурной природы внедрения азота при легировании рассматриваемыми элементами.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Азот, растворимость, феррит, аустенит, электронная конфигурация.

1. Введение.

Растворимость азота в высокохромистых сталях, как и в железе, для практических целей описывают термодинамическими методами путем разложения в ряд Тейлора коэффициентов влияния легирующих элементов [1,2]. Данный подход позволяет описывать растворимость с достаточной точностью в исследуемом концентрационном и температурном интервале, но ограничен применением полученных закономерностей вне границ анализируемого и достаточно узкого температурного отрезка, как, например, вблизи температуры кристаллизации.

2. Модель растворимости азота в высокохромистом феррите и аустените.

Согласно опубликованной ранее классической закономерности на внутриатомном уровне зависимостью (1) под параметром $a(T)$ предлагалось понимать количество t_{2g} -электронов [3].

$$\ln(a(T)) = \frac{A}{t + 273} + B; \quad (1)$$

где для железа $A = -1909$; $B = 2,528$.

Линейный размер подорбитали t_{2g} примем за радиус атома, а e_g — обозначим коэффициентом $r(P)$. Тогда размер d -орбитали будет равен:

$$R_r^j = \frac{[a_{\max}^j - a(T)]}{a_{\max}^j} \cdot r + \frac{a(T)}{a_{\max}^j} \quad (2)$$

где a_{\max}^j — количество электронов на d -орбитали j -элемента; T и T_c — текущая температура и температура сравнения $0,5^\circ\text{C}$.

Исходя из известного искажения расположения электронной подорбитали e_g в распаде на угол не 90° , а $109,5^\circ$, предполагаемое влиянием p^6 -оболочки [6], при постоянстве размера проекции электронной подорбитали e_g в плоскости $(1;1;0)$ по направлению $[11]$ над p^6 -оболочкой её размер в на искаженном объемном направлении найден в виде:

$$r(P) = \frac{0,6}{\cos\left(\frac{109,5-90}{2}\right)\sqrt{2\cdot P}} \quad (3)$$

где P – давление, атм; $0,6$ — размер проекции электронной подорбитали e_g в плоскости $(1;1;0)$ по направлению $[11]$ в долях от размера атома.

Внедрение атомов азота и водорода в решетку предположим осуществимыми благодаря искажению подорбитали e_g . Тогда, во-первых, прирост доли объема всех электронных орбиталей при температуре T по сравнению с температурой T_c , принятой равной $0,5^\circ\text{K}$, примем пропорциональным кубу прироста суммы линейных размеров e_g -и t_{2g} -подорбиталей:

$$\Delta Vel. orb.(j)_T^{r(P)} = \left(\frac{R_T^r}{R_{0,5^\circ\text{K}}^r}\right)^3 \quad (4)$$

Объем же пор, в которые внедряется азот, во-вторых, предположим пропорциональным изменению объема электронных орбиталей с искажением e_g -подорбитали над p^6 -оболочкой по сравнению с объемом без искажения учитывая изменения от $0,5^\circ\text{K}$:

$$V_{\text{PIN},(j)T}^{\frac{0,6}{r}} = \frac{\Delta Vel. orb.(j)_T^{0,6}}{\Delta Vel. orb.(j)_T^r} - 1 \quad (5)$$

Размерность объема пор исчисляется в атомных долях железа.

Параметр электронной конфигурации марганца в твердом состоянии $a(T)$ нашли исходя из температур его аллотропных превращений пропорциональным выражениям из целых чисел (таблицы 1 и 2). Величина коэффициента корреляции и графическое отображение полученного уравнения (рис.1) свидетельствуют о функциональном, а не о статистическом, характере зависимости.

Так как при температурах кристаллизации сталей чистый марганец находится в жидком состоянии, то нашли его электронную конфигурацию выше температуры его плавления в сравнении с другими элементами: железа, кремния, марганца, никеля и алюминия, описанные уравнением(1) (табл.2 и

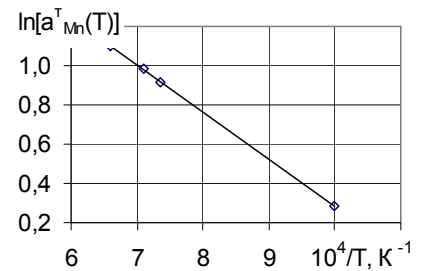


Рис.1. Зависимость параметра электронной конфигурации марганца в твердом состоянии от температуры.

Таблица 1. Соответствие параметра электронной конфигурации марганца температурам аллотропных превращений.

Аллотропный переход	$t, ^\circ\text{C}$	$10^4/T, \text{K}^{-1}$	$a_{Mn}^m(T)$	$\ln[a_{Mn}^m(T)]$
$\alpha - \beta$	727	10,00	$1\frac{1}{3}$	0,288
$\beta - \gamma$	1087	7,35	$2\frac{1}{2}$	0,916
$\gamma - \delta$	1137	7,09	$2\frac{2}{3}$	0,981
$\delta - \text{жидкость}$	1245	6,59	3	1,099

Таблица 2. Энергетические параметры уравнения электронной конфигурации элементов в твердом, а также в жидком и газообразном состоянии по уравнению(1).

Элемент	Фаза	A	B	R
Fe	T[3]	-1909	2,528	1,0000
	Ж, Г	-1005	1,941	1,00000
Si	T[3]	-912	1,871	1,0000
	Ж, Г	-721,2	1,526	0,99999
Mn	T	-2378,2	2,6659	1,00000
	Ж, Г	-3258	2,149	1,00000
Ni	T	-341,6	2,2787	—
	Ж, Г	-1648	2,341	1,00000
Cr	T	-935,2	1,9052	—
Al	Ж, Г	-724,9	1,182	1,00000

Таблица 3. Соответствие параметра электронной конфигурации элементов температурам их превращений в жидком и газообразном состояниях по уравнению (1).

Характерная точка.	Элемент.									
	Железо.		Кремний.		Марганец.		Никель.		Алюминий.	
	t, °C	a(T)	t, °C	a(T)	t, °C	a(T)	t, °C	a(T)	t, °C	a(T)
Кристаллизация.	1539	4,00	1414	3,00	1244	1,00	1453	4,00	660,5	1,50
Кипение.	2750	5,00	2355	3,50	1962	2,00	2732	6,00	2467	2,50
T Критическая.	6477	6,00	4886	4,00	5777	5,01	6021	8,00	8377	3,00

* — температуры взяты по данным [4].

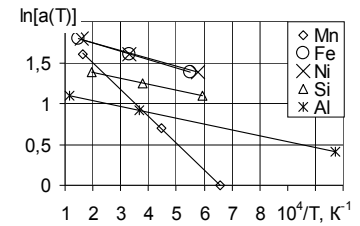


Рис.2 Зависимость параметра электронной конфигурации элементов в жидком и газообразном состоянии от температуры.

3, рис.2).

Параметр электронной конфигурации атомов для жидкого и газообразного состояния предполагался пропорциональным целым числам при температурах плавления, кипения и критической, выше которой пары элемента невозможно конденсировать сжатием объема (таблица 3). Значение коэффициента корреляции свидетельствует, как и для твердых железа, кремния и марганца, о функциональности зависимости. По природе полученный параметр для жидкой и газообразной фаз следует, по-видимому также как и для твердого состояния, отнести к электронной конфигурации, так как при критической температуре для приведенных элементов найденный параметр равен общему количеству их внешних электронов.

Как качественное подтверждение аномально низкого значения a(T) марганца при температуре сталеплавильных процессов по сравнению с железом, кремнием, никелем и алюминием, можно отметить аномально высокую упругость пара марганца [5]. То есть сравнительно постоянная энергия воздействует на меньшее число атомов марганца и соответственно большее их количество в результате переходит в пар. Пониженные температуры плавления, кипения и теплота испарения марганца ранее обосновывались среди d-элементов 4 периода таблицы Менделеева предположением о сравнительно низкой концентрации коллективизированных электронов [6], что подтвердилось сравнительно низким значением a(T) марганца в жидком состоянии вблизи точки плавления. Это также приводит к скачкообразному росту количества феррита в аустенитной высокохромистого марганцовистой металла из-за падения ее заряда выше температуры плавления марганца.

Как количественное подтверждение найденных электронно-конфигурационных данных в твердом и жидком состоянии приведено сравнение рассчитанных на их основе энтальпий и энтропий плавления по (11) и (12) с эмпирическими атомными значениями (таблица 4).

$$\Delta S_{melt} = -(B_L - (B_S - \ln X)) \cdot R \cdot 2 \quad (6)$$

$$\Delta H_{melt} = |A_L - A_S| \cdot R \cdot 2 \quad (7)$$

При расчете энтропий плавления кремния не учтено в формировании энергий плавления параметров жидкого состояния может свидетельствовать об отсутствии орбитальных взаимодействий в расплавленном кремнии, что подтверждается сведениями о полном разрушении направленных связей при плавлении кремния [6].

Таблица 4. Сравнительные значения энтропий(S) и энтальпий(H) плавления.

Элемент	Bs	B _L	X*	ΔS _{solv} ,	ΔS _{empir} [7]	Δ, %	As	A _L	ΔH _{solv} ,	ΔH _{empir} [7]	Δ, %
				Joule/mole·K.					Joule/mole.		
Fe	Bs	B _L	4,36/4	8,340	8,383	0,5	As	A _L	15091	15190	0,7
Mn	Bs	B _L	(2,67/3) ^{1/2}	9,570	9,657	0,9	As	A _L	14626	14640	0,1
Ni	—	—	—	—	—	—	As·√3	A _L	17556	17610	0,3
Si	Bs	0	(3,5/3) ^{1/2}	29,82	30,05	0,8	—	—	—	—	—

* X – это выражение параметров электронной конфигурации элементов в твердом состоянии в ближайшем к температуре плавления аллотропном переходе и ближайшей стабильной(целой) его величине.

Параметры электронной конфигурации в твердом состоянии никеля и хрома нашли при определении растворимости в высокохромистом аустенитном металле.

Размер орбиталей j-элемента, прирост объема всех электронных орбиталей и объем пор определяется аналогично железу соответственно по уравнениям (2), (4) и (5) с подстановкой соответствующего параметра электронной конфигурации j-элемента.

В высокохромистом металле растворимость азота в феррите и аустените будем описывать зависимостью аналогично чистому твердому железу, учитывая основные составляющие как железо, хром, марганец и никель, приведя к их концентрации размерный и электронный факторы:

$$[N]_{faz}^{Fe} = V_{PIN,(Fe)T}^{\frac{0,6}{r}} \cdot E_j^{faz} \cdot \frac{100}{10 \cdot A} \cdot \frac{14}{A} \cdot E_N^{faz} \cdot \frac{2 \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{3}} \cdot \frac{[Fe]^2 \cdot A^2}{55,8^2} \quad (8)$$

$$[N]_{faz}^j = V_{PIN,(j)T}^{\frac{0,6}{r}} \cdot E_j^{faz} \cdot 100 \cdot \frac{14}{A} \cdot E_N^{faz} \cdot x_j \cdot \frac{[j]^2 \cdot A^2}{A_j^2} \quad (9)$$

где j – массовая концентрация j-элемента;

55,8 и A — средняя атомная масса железа и стали, г;

A_j – атомная масса j-элемента;

E_N^{faz}, E_j^{faz} – число электронов для различных фаз(для азота в феррите - 1 и в аустените - 3, для Cr в феррите - E_{Cr}^{ferrit} = [a_{max.Fe} - a_{Cr}(T)], и j-элемента в аустените - E_j^{austenit} = [a_{max.j} - a_j(T)])

x_j – структурный коэффициент растворимости азота, обусловленной j-элементом.

Растворимость азота в аустените и феррите высокохромистой стали N_{faz} нашли как сумму:

$$[N]_{faz} = [N]_{faz}^{Fe} + [N]_{faz}^{Cr} + [N]_{faz}^{Ni} + [N]_{faz}^{Mn} \quad (10)$$

Экспериментальные значения растворимости азота в высокохромистой стали и сравнительные расчеты растворимости согласно разложению в ряд Тейлора влияния хрома, марганца и никеля до параметров второго порядка и двойных взяты из работ [8,9](рис.3). Для поиска растворимости ограничились группой из 11 аустенитных высокохромистых сталей при температурах 1200 и 1300°С с содержанием хрома (16,2-18,0%), никеля (до 14,6%) и марганца(до 16,5%), а также 4 составов ферритных высокохромистых(16,8; 22,6; 24,1; 31,6%масс) при температурах 1250, 1300 и 1350°С.

Поиск зависимости растворимости проводился путем минимизации суммы квадратичных

отклонений экспериментальных и расчетных значений по формуле (10). Найденные коэффициенты А, В для хрома и никеля по уравнению (1) и x_j по уравнению (9), приведенные в таблицах 2 и 5 соответственно, отображают, по-видимому, векторную сумму взаимодействий масс легирующих и железа с азотом. Так как расчет по формуле (10) основан на физической природе процесса внедрения азота в сталь, то следует, очевидно, экстраполировать это уравнение за пределы температур 1200-1350°С. Наиболее важным является расчет растворимости при температуре ликвидус для определения максимального уровня легирования жидкой ванны азотом с целью недопущения образования азотной пористости при кристаллизации.

Проверка комплексов формул была произведена при горизонтальной центробежной отливке опытного металла марки 03X18H5AG4(табл.6) в трубу размером $\varnothing 103 \times 35 \times 1000$ мм центробежным способом с повышенным давлением, обусловленным технологией производства[10]. Отливка производилась в охлаждаемую водой горизонтальную изложницу с покрытием из люнкерита с толщиной около 2мм при скорости вращения кокиля 1800об/мин.

Опытная сталь в маркировочном стаканчике кристаллизовалась не в границах определения коэффициентов приведенной модели растворимости в однофазных областях аустенита и феррита, а в их двухфазной области и, отлитая в нормальных условиях, была «рослой» на 1,5% по объему. Однако при таком способе литья основной металл трубы на глубине более 10мм от внутренней поверхности был плотным, в отличие от подлежащего последующему механическому удалению при расточке на 10мм вглубь от внутренней поверхности для удаления неизбежной технологической усадочной пористости согласно рассчитанной глубине ее залегания. В отлитом в нормальных условиях слитке сумма наблюдавшегося увеличения его объема на 1,4% и 3% усадочной раковины стали при кристаллизации соответствует уравнению Менделеева-Клапейрона (11) при давлении 625атм

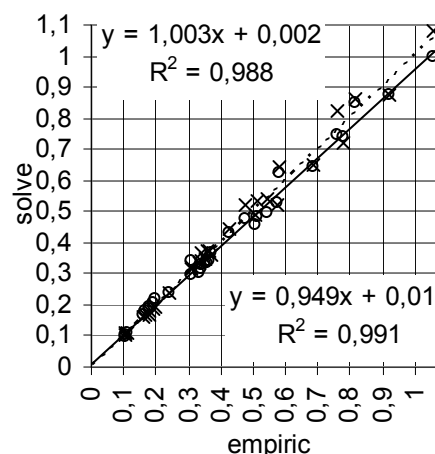


Рис.3.Сходимость растворимости азота в аустените и феррите.

O, «—» – $[N]_{\max[Taylor]}$ (R=0,995);

x, «- -» – $[N]_{\max(10)}$ (R=0,994)

точки – расчетные данные,
линии – корреляционные прямые.

Таблица 5. Коэффициенты уравнения (1)

Элемент	x_j для аустенита	x_j для феррита
Fe	$\frac{2 \cdot \sqrt{2}}{\sqrt{3}}$	1
Cr	$8,06 = \frac{3 \cdot (55,85 - 52)}{\sqrt{2}}$	3 (Cr<20%) $3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = 2,60$ (20%<Cr<30%) $2 \cdot \sqrt{2} = 2,83$ (Cr>30%)
Mn	$2,7 = 3 \cdot (55,85 - 54,9)$	—
Ni	$-7,53 = 3 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot (55,85 - 58,7)$	—

Таблица 6. Химический состав центробежно-литой стали 03X18H5AG4 в жидком состоянии, %мас.

C	N	Cr	Ni	Mn	Si
0,03	0,24	17,9	4,85	4,32	0,38

и, соответственно, $r(P)$ равного единице, что доказывает справедливость формулы (3):

$$101325 Pa \cdot 625 at \cdot \frac{m_{Me} \cdot 0,044}{7850 kg/m^3} = \frac{m_{Me} \cdot (0,24\% - 0,17\%) \cdot 100}{0,028 kg/mole} \cdot 8,31 \frac{joule}{mole \cdot ^\circ K} \cdot (273 + 1440)^\circ K \quad (11)$$

В разработанной стали 03X18Г5АН4 при расчетной температуре солидус в 1440°C расчетный уровень растворимости азота (рис.4) для аустенита и феррита равен соответственно 0,187% масс и 0,110% масс, что позволило оценить достоверность приведенных расчетов по содержанию азота в металле трубы и его растворимости в 0,17% (рис.5), при коррекции которого по закону Сиверца с учетом повышенного давления в твердом металле из-за центробежного ускорения еще жидких слоев толщиной 10 мм во вращающейся изложнице на кривых фактического содержания азота на рис.5 наблюдался излом. Также исходя из значений растворимости азота при температуре кристаллизации в стали 03X18Г5АН4 и в ее аустените и феррите было рассчитано количество феррита при температуре кристаллизации, составившего 25% отн.

3. **Выводы:** растворимость азота в стали зависит только от его электронно-конфигурационных энергетических взаимодействий, а структурные факторы как кристаллографическая направленность и размерный фактор принципа Юм-Розери являются от нее производными, как и теплоемкость, электросопротивление теплопроводность, описание которых не приведены в данной статье.

Литература:

- 1 Азот в металлах. Аверин В.В., Ревякин А.В., Федорченко В.И., Козина Л.Н., М: Металлургия, – 1976, – 224с.
- 2 Водород в металлах и сплавах. Гельд П.В., Рябов Р.А. М.: Металлургия, -1974, -272с.
- 3 Венец Ю.С. О взаимосвязи растворимости газов в твердом железе и его электронной конфигурацией. // Теория и практика металлургии. – 2006, – №1,2, – С.38-42.
- 4 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73nd edition, edited by David R. Lide, CRC Press (1992).
- 5 Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. – М.: Металлургия, – 1988г., – 784с.
- 6 Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов.-М.: Наука, -1988, -296с.
- 7 Е.А. Казачков Расчеты по теории металлургических процессов – М.: Металлургия, 1988г., – 288с.
- 8 Заславский Ю.Б. Исследование и разработка процесса получения особонизкоуглеродистых высокоазотистых аустенитных нержавеющих сталей методом твердофазного обезуглероживания и легирования азотом: Диссертация канд. техн. наук: 05.16.02. – Днепропетровск, 1981. – 217 с.
- 9 Тарасев М.И. Исследование физико-химических закономерностей и оптимизация твердофазных процессов обезуглероживания и деазотации нержавеющих сталей в вакууме: Диссертация канд. техн. наук: 05.16.02. – Днепропетровск, 1982 – 182с.
- 10 Экономнолегированная никелем азотсодержащая коррозионностойкая аустенитная сталь. Венец Ю.С., Трегубенко Г.Н., Тарасев М.И., Рабинович А.В. // Вопросы атомной науки и техники, - №4, - 2000г., - Серия Физика радиационных повреждений и радиационного металловедения (78). С.149–152.

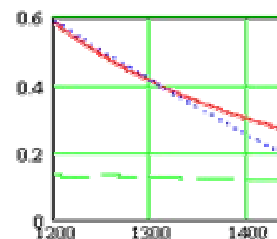


Рис.4. Растворимость азота в аустените, феррите в стали 03X18H5AG4, %масс.

«.....»- аустенит по (10);
«- -» -феррит по(10);
«—» - аустенит по разложению в ряд Тейлора.

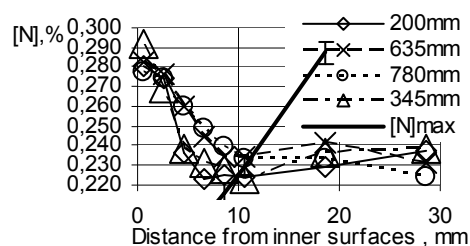


Рис 5. Содержание азота в центробежнолитой трубе марки стали 03X18H5AG4 и его растворимость под действием центробежных сил, %масс.

Цифры на рисунке – расстояние от заливочного конца, мм;

«—» - максимальная растворимость в стали по толщине трубы под действием центробежных сил при растворимости в нормальных условиях 0,17% масс.