



УДК 669.187.58

## МЕХАНИЗМ АЗОТИРОВАНИЯ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА, ПОКРЫТОГО ШЛАКОМ, АЗОТОМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

В. В. Лакомский, Ю. М. Помарин,  
Г. М. Григоренко, Р. В. Козин

С учетом особенностей транспорта азота из газовой фазы к металлу через шлак предложен механизм азотирования металла.

With account for the specifics of nitrogen transfer from a gas phase to metal through a slag, the mechanism of metal nitriding is offered.

**Ключевые слова:** азот; шлак; транспортные свойства; окислительный потенциал

Многие исследователи считают шлак непроницаемым для азота. Поэтому при наличии жидкого шлака, используемого, например, при ЭШП, невозможно легировать металл азотом непосредственно из газовой фазы. Таким образом, легировать металл азотом, по их мнению, можно только путем введения в металлический расплав азотированных ферросплавов или нитридов легирующих элементов [1, 2]. Некоторые исследования свидетельствуют о возможности азотирования металла при ЭШП в зависимости от создаваемых условий плавки [3].

Транспорт азота через шлак называют газопроницаемостью, которая определяется произведением предельной растворимости азота в шлаке  $C_N$  и коэффициента диффузии азота в шлаке  $D_N$  [4–6]:

$$P_N = C_N D_N.$$

Растворимость азота в шлаках практически все исследователи определяли при изучении двойной системы газ–шлак. Однако азотопроницаемость все-таки предполагает передачу азота из газовой фазы через шлак металлу в тройной системе газ–шлак–металл. Такой вывод у нас появился на основании результатов наших исследований растворимости азота газовой фазы во фториде кальция и насыщения азотом металла, находящегося под слоем жидкого фторида.

Во фториде азот практически не растворяется, а находящийся под ним металл азотируется. Значит, приведенная зависимость не совсем точно описывает процесс азотопроницаемости.

При изучении тройной системы установлено, что транспортные свойства шлаков зависят от термоди-

намических условий, созданных не только на границе раздела фаз газ–шлак, но и на границе шлак–металл. Поэтому следует учитывать не столько растворимость азота в шлаке, сколько движущую силу всего процесса передачи азота от газа к металлу, заключающуюся в разности значений химического потенциала азота в различных областях системы газ–шлак–металл.

По-нашему мнению, проницаемость среды в малой степени связана с растворимостью какого-либо компонента в ней, поскольку растворимость — это способность поглощать компонент в объем фазы, а проницаемость заключается в способности перемещать компонент от одной границы раздела фаз к другой.

С целью подтверждения теоретических предположений других авторов нами проведены сравнительные эксперименты. Выполнили две серии плавов в азоте в печи сопротивления с использованием графитовых и оксидных тиглей.

В первой плавил шлак, а во второй — металл под слоем шлака. Использовали фториднооксидные шлаки ЭШП и, для сравнения, оксидные смеси, приготовленные из чистых компонентов. Содержание азота в шлаке и металле определяли по методу Кьельдаля.

Результаты исследований показали, что содержание азота в шлаке в случае взаимодействия азота газовой фазы со шлаком больше без участия металла, чем в случае взаимодействия азота со шлаком в его присутствии. Следовательно, шлак в описанных условиях транспортирует азот из газовой фазы к металлу, а не растворяет его в своем объеме.

Для того, чтобы иметь представление о механизме транспорта азота через шлаковый расплав, необходимо рассмотреть строение последнего.



Шлаки являются растворами ионов с присутствующими в них свободными электронами. Такая система способна довольно легко перестраиваться, что вызвано процессами взаимодействия как в самом шлаке, так и с контактирующими фазами (газом, металлом и материалом тигля), и способствует варьированию свойств шлака. При таких перестройках изменяется количество активного кислорода, находящегося в пространстве между группировками комплексных соединений, и (или) заполненность связей  $Me-O$  и  $O-O$ .

Кислород при этом может существовать в атомарном или ионизированном состоянии. Это приводит к изменению активности кислорода, т. е. окислительного потенциала. Следовательно, на границах раздела шлака с каждой из контактирующих фаз устанавливается присущее ему значение окислительного потенциала, которое и будет определять взаимодействие компонентов шлака и контактирующих фаз.

Конструктивно шлаковый расплав представляет собой набор плотно упакованных сфер (одно- или несколькоатомных ионов). Среди них в соответствии с «дырочной» моделью жидкости Я. И. Френкеля имеются постоянно передвигающиеся полости («дырки») [7]. В них (в зависимости от размера) может размещаться растворяемый в шлаке одиночный или комплексный ион. Количество «дырок» определяет уровень таких структурно-чувствительных свойств шлаковых расплавов, как плотность, вязкость и поверхностное натяжение.

Если над оксидной фазой поддерживать парциальное давление примесного компонента (азот, сера и др.) постоянным и варьировать окислительный потенциал в системе, то несмотря на постоянство активности примеси, ее растворимость может изменяться на несколько порядков. Этим и объясняется хорошая растворимость азота в шлаках, выплавленных в графитовых тиглях.

Движущей силой перемещения азота является разность его концентраций в соответствии со степенью окисленности различных слоев шлакового расплава. И в то же время следует отметить, что азот присутствует в шлаковом расплаве не как самостоятельный ион, а в виде соединений с катионом, отличающимся высоким сродством к азоту.

Из всех часто встречаемых компонентов шлаков можно выделить такие катионы с высоким сродством к азоту, как титан, алюминий, кальций и кремний, а также углерод. Кремний присутствует в шлаках в виде термодинамически прочного диоксида, участвующего в создании прочных оксидных комплексов. Кремний, по-видимому, не связывается с азотом, в отличие от кальция, который (при определенных условиях и алюминий) может в результате обменных реакций выделяться в свободном состоянии и образовывать нитридные соединения в шлаковом расплаве.

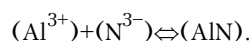
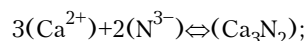
Добавляемый в шлаки при переплаве металлический кальций не только раскисляет шлаковый расплав, но и испаряясь (вследствие высокой уп-

ругости пара), снижает окислительный потенциал газовой фазы, способствует лучшему транспорту азота из газа в металл.

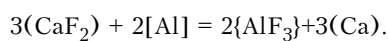
Растворение азота в шлаках подчиняется закону Сиверта и, согласно теории строения шлаков как среды с коллективизированными электронами, зависит от степени окисленности шлака и газовой фазы над шлаковым расплавом:

$$\lg(N) = kP_{N_2}^{1/2}P_{O_2}^{-3/4}$$

Растворенный азот находится в шлаковом расплаве в виде иона  $N^{3-}$ , который связывается с активными катионами кальция или алюминия. Связи эти носят ионный характер:

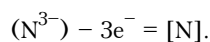


Образуются эти катионы либо путем введения указанных металлов в расплав, либо в результате обменных реакций, происходящих в шлаковых расплавах между компонентами самого шлака или контактирующих фаз. Наиболее вероятным является прохождение обменных реакций во фторидно-оксидных шлаках, поскольку при этом образуются летучие фториды:

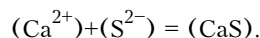
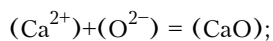
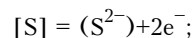
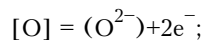


Перемещается азот в шлаковом расплаве от одного катиона к другому, перескакивая из одной «дырки» к другой тем интенсивнее, чем больше энергии вкладывается в плавку металла под шлаком.

На границе раздела шлак-металл происходят отделение иона азота от ионов активных катионов и переход азота из шлака в металл:



Таким образом, переход азота из шлака в металл происходит в соответствии с коэффициентом распределения  $L = (N)/[N]$  и сопровождается накоплением электронов в приповерхностном слое шлака, что может приводить к переходу некоторых элементов из металла в шлак, например кислорода или серы. Попадая в шлак, они связываются с катионами, например кальция (как это описано в теории обесщелочивания металла шлаковыми расплавами):

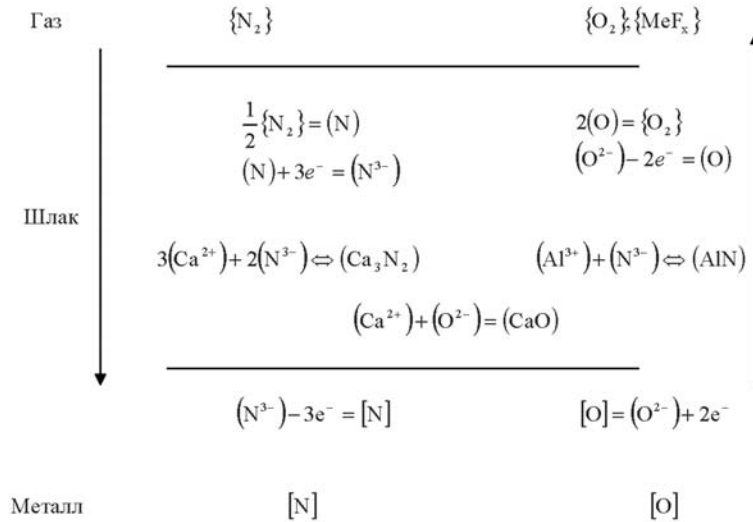


Образованные в результате этих реакций соединения перемещаются к границе раздела шлак-газ, где могут происходить разложение сульфидов или обменные реакции с фторидами и образование вновь



свободных катионов кальция, участвующих в транспорте азота через шлак.

Схематически описанный механизм можно представить следующим образом:



Все металлургические процессы, протекающие при плавке и переплаве металла с участием шлака, являются неравновесными. Поэтому они описываются кинетическими зависимостями, полученными

грева, для чего использовали кинетическое уравнение первого порядка. Результаты расчетов (таблица) показали, что азотирование металлов, находящихся под шлаком, происходит с меньшей скоростью, чем в случае контактирования металлического расплава непосредственно с газовой фазой.

Скорость поглощения азота металлами через шлаки					
Способ плавки	Металл	Шлак	Коэффициент массопереноса β, см/с		
Спротивлением	X18H9T	85 % CaO	1,5·10 <sup>-4</sup>		
		15 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	»	»	70 % CaO	3·10 <sup>-4</sup>	
			15 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
		»	»	30 % CaF <sub>2</sub>	2,7·10 <sup>-4</sup>
				55 % CaO	
Электрошлаковая	X6ВФ	CaF <sub>2</sub> – 7 % Ca	2·10 <sup>-3</sup>		
		Дуговая	X18Г18	15 % CaF <sub>2</sub>	2,6·10 <sup>-3</sup>
52 % Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					
29 % CaO					
2 % SiO <sub>2</sub>					
»	»	CaF <sub>2</sub>	1,55·10 <sup>-2</sup>		

При плавке в печи сопротивлением и электрошлаковой азотирование идет с меньшей скоростью, чем в дуговой печи. Даже в случае добавления в шлак металлического кальция при электрошлаковой плавке скорость азотирования металла ниже, чем при дуговой плавке.

В результате настоящей работы установлено, что процесс взаимодействия металла, покрытого шлаковым расплавом, с азотом из газовой фазы не просто возможен, а происходит и его можно регулировать.

путем преобразований математической записи закона Фика, т. е. являются диффузионными.

Мы попытались рассчитать приблизительный коэффициент массопереноса азота от газовой фазы к металлу через шлак при различных способах на-

1. *Исследование* возможностей улучшения высокопрочной строительной стали марки 16Г2АФ // Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, В. Я. Саенко и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1975. — Вып. 1. — С. 34–40.
2. *Stein G., Menzel I., Dorr H.* Industrial manufacture of massively nitrogen-alloyed steels // Steel Research. — 1987. — № 1. — P. 32–38.
3. *Процессы азотирования при дуговом шлаковом переплаве* // Б. Е. Патон, Б. И. Медовар, Г. М. Григоренко и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1991. — № 3. — С. 14–16.
4. *Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н.* Теория металлургических процессов. — М: Металлургия, 1986. — 463 с.
5. *Камышов В. М., Есин О. А., Чуцмарев С. К.* Азотопроницаемость жидких шлаков // Известия вузов. Черная металлургия. — 1965. — № 2. — С. 57–61.
6. *Новохатский И. А.* Газы в окисных расплавах. — М.: Металлургия, 1975. — 216 с.
7. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. — Л.: Наука, 1975. — 592 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
Поступила 21.04.2011