

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

К. Т. КУРОЧКИН, П. В. ГЕЛЬД и В. И. ЯВОЙСКИЙ

РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА С ХРОМОМ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 17 III 1952)

В предыдущей работе⁽¹⁾ нами изучалась растворимость водорода в сплавах железа с хромом. Настоящее исследование, посвященное растворимости азота, было предпринято в связи с тем, что немногочисленные опубликованные по этому вопросу работы внушали сомнения.

Как известно, суммарный тепловой эффект процесса абсорбции азота хромом положителен. В связи с этим растворимость азота в хроме и некоторых его сплавах заметно растет с понижением температуры, что, в частности, подтверждается исследованиями А. Н. Морозова и Глускина⁽²⁾, а также В. С. Мозгового и А. М. Самарина⁽³⁾. В связи с этим данные Брик и Криви⁽⁴⁾ о растворимости азота в жидких сплавах железа с хромом, полученные на основании химического анализа образцов металла, охлажденных в атмосфере азота, повидимому, заметно завышены. Эти соображения и послужили основанием для постановки дополнительных исследований системы Fe—Cr—N.

При изучении растворимости азота в сплавах железа с хромом использовалась аппаратура и методика, ранее примененная нами для изучения растворимости водорода⁽¹⁾. Исходными веществами для приготовления сплавов служили: а) железо В. И. Т., содержащее (в %): С 0,025; Mn 0,02; S 0,015; б) технический хром, содержащий (в %): Cr 90,2; С 0,015; материалы до их использования тщательно дегазировались переплавкой в вакууме. Исследование растворимости азота выполнялось в жидких сплавах, содержащих от 3,56 до 66% Cr при давлениях азота в 735 и 512 мм рт. ст. и температурах 1500 и 1670°.

Сводка полученных результатов приведена в табл. 1 и на рис. 1. Как видно из этих материалов, в соответствии с литературными данными⁽²⁻⁴⁾, растворимость азота весьма чувствительна к содержанию в сплаве хрома. В области относительно высоких его концентраций (> 10%) достаточно хорошо выполняется (см. рис. 1) зависимость

$$\lg [N] = k + a \lg [Cr], \quad (1)$$

ранее отмеченная в исследовании А. М. Самарина и М. Л. Королева⁽⁵⁾. Напротив, при содержании хрома менее 10% намечается системати-

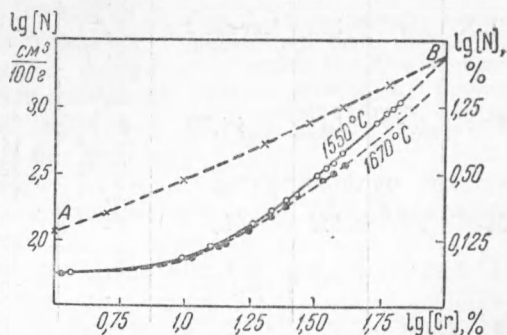


Рис. 1. Влияние температуры и состава сплавов железа с хромом на растворимость в них азота. Кривая АВ построена по уравнению (3)

ческое и весьма существенное отклонение, связанное, по видимому, со все возрастающей ролью железа как абсорбента азота.

Таблица 1

Растворимость газа в жидких сплавах железа с хромом и остаточные его концентрации в затвердевшем металле

№ плавки	Т-ра опыта, °С	Давление азота, мм рт. ст.	Содержание хрома в исходн. сплаве, %	Вес присадки, г	Изменение растворимости азота, см ³ /100г	Растворимость азота, см ³ /100г	Содержание хрома в сплаве после опыта, %	Твердые сплавы	
								содержание хрома, %	растворимость, см ³ /100 г
7-N	1550	735	Чистое Fe	2,70	17,2	58,9	3,56	11,80	144,1
					3,7	62,6	6,85		
					14,5	77,1	9,90		
					15,1	92,2	12,60		
9-N	1550	735	14,75	2,80	29,0	140,0	18,30	26,12	268,0
					29,7	169,7	21,40		
					24,8	194,5	24,40		
					33,8	228,3	27,00		
8-N	1550	735	29,68	2,50	42,0	310,0	32,60	41,13	597,0
					52,8	362,8	35,00		
					31,8	394,6	37,40		
					58,8	453,4	40,00		
10-N	1550	735	45,68	2,80	145,0	765,0	53,50	66,15	1716,0
					117,0	885,0	58,10		
					97,0	997,0	62,80		
					103,0	1082,0	66,00		
45-N	1670	735	Чистое Fe	1,70	15,4	56,9	3,36	14,20	118,3
					6,3	63,2	7,10		
					14,4	27,6	10,70		
					20,0	97,6	14,20		
48-N	1670	735	10,70	1,50	19,3	95,0	13,30	24,37	246,3
					22,8	117,8	17,40		
					33,2	151,0	21,60		
					27,0	178,0	24,40		
49-N	1670	735	31,70	1,75	25,0	280,0	34,00	38,4	597,0
					31,2	311,2	37,40		
					36,6	367,4	41,10		
					1,95	10,8	44,7		
46-N	1550	512	Чистое Fe	2,35	9,9	54,6	7,10	13,34	101,8
					11,0	65,6	10,71		
					7,7	73,3	13,34		
					1,70	17,7	107,7		
47-N	1550	512	16,20	1,60	14,3	122,0	20,40	19,75	140,0
					32,4	154,4	24,40		
					13,6	168,0	26,40		
					1,90	40,5	400,5		
50-N	1550	512	41,9	2,35	42,0	442,5	46,40	27,0	230,0
					40,0	482,5	49,30		
					20,2	502,7	50,50		
					230,0	230,0	32,00		

Допуская применимость к сплавам железа с хромом законов идеальных растворов (что в некоторой мере оправдывается формой диаграммы плавкости системы Fe — Cr) и, в частности, предполагая, что растворимость азота подчиняется закону аддитивности, найдем

$$[N] = (100 - [Cr]) l_{Fe} + l_{Cr} [Cr], \quad (2)$$

где l_{Fe} и l_{Cr} — растворимости азота в см³/г, а $[Cr]$ — концентрация хрома в процентах. Так как $l_{Cr} \gg l_{Fe}$, то в области высоких содержаний хрома $[N] \cong l_{Cr} [Cr]$, откуда следует (1). Если же учесть раствори-

мость азота и в железе, принимая, например, для 1550° $l_{Fe} = 0,415$ $\text{см}^3 \text{N}_2/\text{г}$ и $l_{Cr}^* = 25,00$ $\text{см}^3 \text{N}_2/\text{г}$, то получим

$$[N] = 41,5 + 24,585 [Cr]. \quad (3)$$

Построенная с помощью уравнения (3) кривая *AB* (рис. 1) существенно отличается от экспериментальной, что может в известной мере служить показателем неидеальности рассматриваемой системы. С повышением температуры растворимость азота в сплавах Fe, Cr заметно понижается. В результате этого в закристаллизованных пробах химическим анализом во всех случаях обнаруживалось количество азота, существенно превышающее его растворимость в жидких сплавах (см. табл. 1). Конечно, затвердевшие образцы не были равновесными по отношению к газовой фазе. Однако стандартизованные условия теплоотвода в различных опытах приводили к пропорционально одинаковому дополнительному поглощению азота в процессе охлаждения сплава.

Как видно из рис. 2, содержание азота в металле, охлажденном в атмосфере азота, существенно превышает его растворимость в жидком и, повидимому, не зависит от температуры плавки. Во всяком случае наши данные дают небольшой и незакономерный разброс точек, характеризующих опыты, проведенные при 1500 и 1670° .

Сопоставление полученных данных с результатами исследований Брик и Криви (рис. 2) показывает, что общий ход зависимости растворимости азота от концентрации хрома в обоих исследованиях однотипен. Однако по абсолютному значению данные Брик и Криви заметно повышают результаты наших измерений. Этого и следовало ожидать, поскольку Брик и Криви изучали растворимость азота на основании данных о его содержании в охлажденном (при $P_{N_2} = \text{const}$) металле. Учитывая это, а также весьма трудно устранимое дополнительное поглощение азота при охлаждении металла, необходимо прийти к выводу, что метод замораживания без дополнительных мероприятий (например, наводки легкоплавкого шлака) не может дать надежных результатов при изучении абсорбционной емкости хромсодержащих сплавов.

Экстраполируя результаты измерений на чистый хром (см. рис. 1), находим, что растворимость в нем азота при 1550° не превышает 2500 $\text{см}^3/100$ г (т. е. $\sim 3,1\%$). Это значение заметно меньше полученного Брик и Криви, а также В. С. Мозговым и А. М. Самариным⁽³⁾ ($\sim 4,3\%$) и кажется нам более надежным.

Как видно из рис. 3, понижение давления от 735 до 512 мм рт. ст. заметно уменьшает растворимость азота. Оказывается, что показатель степени (*n*) в эмпирическом соотношении

$$[N] = kP_{N_2}^n, \quad (4)$$

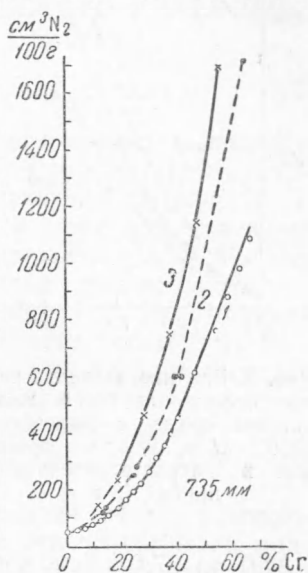


Рис. 2. Растворимость азота в жидких (при 1550° , кривая 1) и содержание азота в твердых сплавах железа с хромом (2 — данные авторов, 3 — данные Брик и Криви)

* Значение абсорбционной емкости жидкого хрома получено экстраполяцией данных (см. рис. 1).

сильно меняется с составом металла, что видно из нижеследующих данных:

% Cr	0	20	30	40	50
n	0,5	0,74	0,80	0,92	1,02

Подобное возрастание n с повышением концентрации хрома отмечалось А. Н. Морозовым и Глускиным⁽²⁾ и ранее для сплавов, содержащих до 12,64% Cr. Однако они нашли, что $n = 0,9-0,95$ уже при

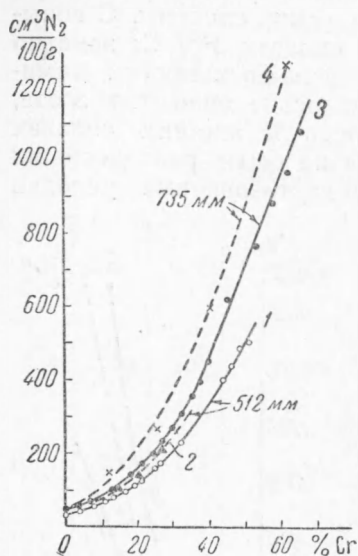


Рис. 3. Влияние давления на растворимость азота в жидких сплавах хрома с железом при 1550° (1 и 3) на содержание в закристаллизовавшихся пробах (2 и 4)

содержанию в металле всего около 10% Cr. Объяснение этого обстоятельства, а также того, что скорость растворения азота в хrome пропорциональна парциальному его давлению в первой степени⁽²⁾, встречает известные затруднения. Предположение об образовании, химического соединения, в молекуле которого содержится два азота, например, $N_2 + 3Cr = Cr_3N_2$, нельзя признать достаточно обоснованным, так как существование его (и ему подобных фаз) рентгеноструктурно не подтверждено. Допустить, что оно является высокотемпературным и разлагается при охлаждении сплава (например, $Cr_3N_2 \rightarrow Cr_2N + CrN$), также нет достаточно экспериментальных оснований.

Недостаточная изученность кинетики растворения и физических свойств сплавов железа с хромом и азотом пока не дает возможности дать убедительное объяснение обнаруженным зависимостям.

При осуществлении плавки при 512 мм рт. ст. было установлено заметное обеднение сплава хромом. Например, во время опыта № 47-N концентрация Cr понизилась от 26,40 до 19,75%, а при плавке № 50-N

с 32,0 до 27,0% (см. табл. 1). Следует напомнить, что летучесть хрома из подобных сплавов весьма мала — их дегазация в глубоком вакууме заметно не меняет состава металла. В связи с этим возникает вопрос о том, что некоторые из нитридов хрома обладают большой упругостью пара и способны, возгоняясь, понижать концентрацию хрома в сплавах.

Металлографическое исследование охлажденных образцов показало, что они содержат фазу нитридов, количество которой растет параллельно с увеличением содержания хрома в азоте. На основании изучения микротвердости было установлено, что нитридная фаза обладает существенно повышенными механическими свойствами по сравнению с металлической матрицей. Например, в пробе после плавки № 46-N микротвердость матрицы составляла 275—290 кг/см², а нитридной фазы 380—415 кг/см²; в пробе № 49-N, соответственно, 175 и 440 кг/см², в пробе № 48-N 275 и 350 кг/см² и т. д.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
5 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. Т. Курочкин, В. И. Явойский и П. В. Гельд, *Сталь*, № 1 (1952).
² А. Н. Морозов, *Водород и азот в стали*, М., 1950. ³ В. С. Мозговой и А. М. Самарин, *Изв. АН СССР, ОТН*, № 10, 1529 (1950). ⁴ R. M. Brick and L. A. Creevy, *Metals Technology*, Apr. (1940), T. P. 1165. ⁵ А. М. Самарин и М. Л. Королев, *Сборн. Качественная сталь и ферросплавы*, М., 1939, стр. 3.