

УДК 669.187.58

МЕТОДИКА ТА УСТАТКУВАННЯ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИННОСТІ АЗОТУ В МЕТАЛАХ ТА СПЛАВАХ¹*О. О. Малишок**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»*

Розглянуто устаткування для плавки у зваженому стані та методику проведення фізико-хімічних досліджень розчинності азоту в металах та сплавах.

Рассмотрено оборудование для плавки во взвешенном состоянии и методику проведения физико-химических исследований растворимости азота в металлах и сплавах.

Equipment for levitation melting and method of physical and chemical investigations of solubility of nitrogen is considered in pure metals and alloys.

Вступ

Розуміння механізмів масопереносу і реакцій між рідким металом і газовою фазою має велике значення для оптимізації деяких металургійних процесів, включаючи дегазацію сталей та сплавів. Для дослідження реакцій між газом і рідким металом найбільш відповідним лабораторним методом є метод зваженої краплі[1], який складається з плавлення та левітації металічного зразка в котушці, яка живиться змінним струмом високої частоти. Застосування електромагнітної левітації для дослідження реакцій між газом і рідким металом забезпечує наступні переваги: створення середовища, яке не має забруднювачів, без використання тигля; отримання значної контактної поверхні і ефективного перемішування рідкого металу, що забезпечує швидке досягнення рівноваги в системі газ-рідина.

Постановка задачі дослідження

Дослідити процес поглинання металами та сплавами азоту. Розглянути особливості та визначити оптимальні умови проведення експериментів.

¹ - роботу виконано під керівництвом к.т.н., с.н.с, Лакомського В.В., ІЕЗ ім. Е.О. Патона, к.т.н., доцента Ремізова Г.О., НТУУ «Київський політехнічний інститут»

Установка для плавки у зваженому стані

Метод зваженої краплі використовується в ІЕЗ ім. Е.О. Патона для проведення фізико-хімічних досліджень розчинності азоту в бінарних сплавах і чистих металах. Дослідження проводять на лабораторних установках, загальний вид і принципову схему однієї з них наведено на рис.1. і рис.2.

Установка складається з наступних основних частин: газового пульта, високочастотного генератора, колірний пірометра, реакційної камери, індуктора.

У процесі експериментів газу — аргон й азот — з балонів 1 (рис.1) через ротаметри 3 й ареометр 4 попадають у змішувач 7, де утворюється газова суміш заданої сполуки. Ця суміш через триходовий перемикач газових потоків подається в реакційну камеру 17. Всі газові магістралі виготовлені із трубок з нержавіючої сталі діаметром 4 й 8 мм.

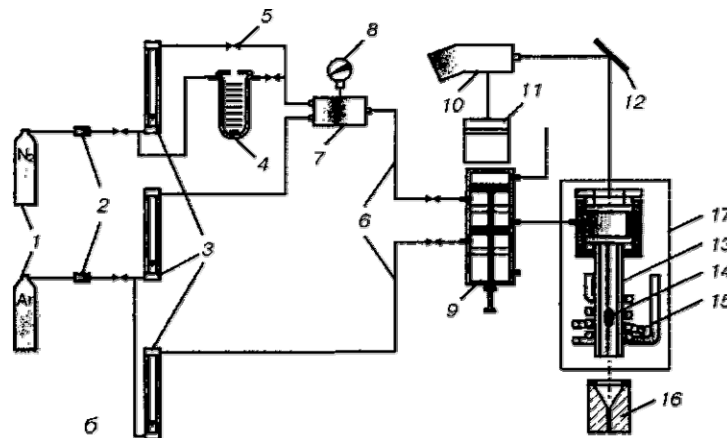


Рис.1 Схема експериментальної установки для плавки у зваженому стані: 1 – газові балони з N_2 і Ar ; 2 – газові редуктори; 3 – ротаметри; 4 – ареометр; 5 – гвинти регулювання; 6 – газові трубки; 7 – змішувач; 8 – манометр; 9 – перемикач газових потоків; 10 – кольоровий пірометр; 11 – самописець; 12 – дзеркало; 13 – кварцова труба; 14 – зразок; 15 – індуктор; 16 – мідна виливниця; 17 – реакційна камера.

На рис.2 наведена схема реакційної камери, що дозволяє проводити дослідження розчинності газів у рідких металах, як при атмосферному тиску, так і при загальному тиску $P = 1100$ кПа [1]. Камери такого типу дозволяють створити ламінарний потік газу в зоні контакту з рідкою краплею. Камера являє собою тонкостінну кварцову трубку, довжина якої становить 130-140мм. З однієї сторони трубка герметизується спеціальним текстолітовим притиском, у якому розташоване оптичне скло для спостереження зверху за рідкою краплею й реєстрації її температури.

Реакційна камера міститься в індукторі, причому відстань від вільного кінця кварцової трубки до рідкого металу повинне бути не менш 50мм, щоб виключити підсмоктування повітря в об'єм реакційної камери. Дана камера проста в обслуговуванні й дозволяє швидко замінити кварцові трубки, що вийшли з ладу.

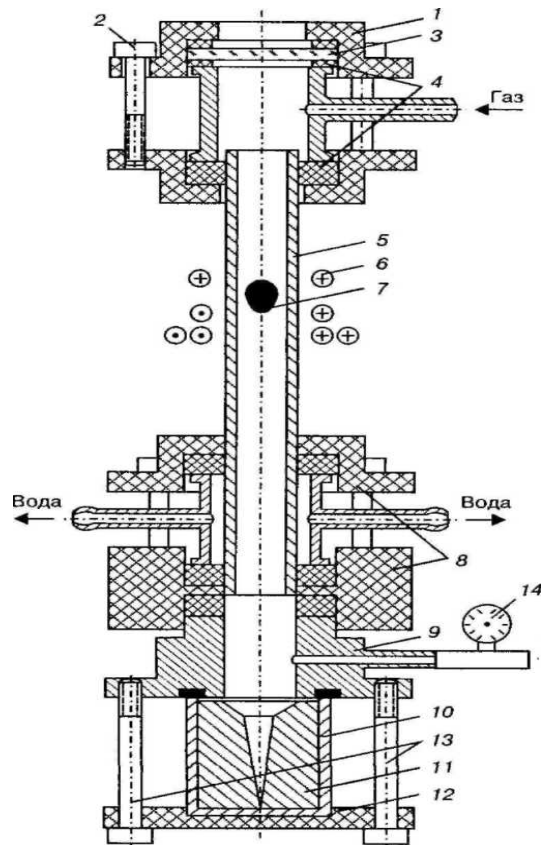


Рис. 2 Схема реакційної камери експериментальної установки:

1, 8 – текстолітові фланці; 2 – кріпильні болти; 3 – оптичне скло; 4 – гумовий ущільнювач; 5 – кварцова трубка; 6 – індуктор; 7 – зразок рідкого металу; 9 – водоохолоджуваний фланець; 10 – латунний стакан; 11 – мідна виливниця; 12 – піддон; 13 – прижимні гвинти; 14 – манометр.

Одним з важливих елементів даної установки є індуктор. Слід зазначити, що виготовлення індукторів було й залишається в основному емпіричним. Їх виготовляють із мідних трубок діаметром 4 мм і товщиною стінки 0,5мм. Вони відрізняються один від одного різною комбінацією наступних чотирьох елементів: плоска спіраль Архімеда, циліндрична частина, конічна й зворотний виток у вигляді спіралі Архімеда.

Експериментально встановлено, що в індукторах на силу левітації впливає загальне число витків у вигляді спіралі Архімеда, циліндричних

витків і діаметр отвору індуктора. Крім того, зважена сила залежить від кута конічної частини індуктора й відстані між зразком і нижнім витком. Потужність, поглинену металом, зручно регулювати числом конічних і зворотніх витків. Найкраща стійкість зваженого рідкого металу спостерігається при куті розкриття конічної частини індуктора 60° . Для експериментів було використано кілька видів індукторів:

- конічний - для дослідження кінетичних і термодинамічних залежностей у системі рідкий метал-газ;
- циліндричний індуктор - для дослідження систем Fe-V, Fe-Nb і Fe-Cr, де зміст елемента не перевищує 50 % маси;
- циліндричний індуктор з рухливими верхніми витками - для дослідження систем Fe-V, Fe-Nb і Fe-Cr зі вмістом легуючого елемента 50-80 % маси.

Контроль температури рідкого металу є найбільш важким у технології плавки металу у зваженому стані. Використання термопар не тільки ускладнено, але й просто не бажано через високу температуру рідкого металу і його високі хімічні активності, що приводить до взаємодії матеріалу термопари з рідким металом. Оптичні пірометри мало придатні для подібних вимірів, тому що в цьому випадку необхідно знати випромінювальну здатність рідкого металу. В дослідженнях застосовуються електронні пірометри «Цепир-010» й «Agdocolog». Обидва пірометри складаються з датчика, блоку електроніки й приладу, що реєструє. Діапазон вимірів пірометра «Цепир-010» становить 1700-3000 К, а пірометра «Agdocolog» - 2373-3330 К. Принцип дії пірометрів заснований на вимірі логарифму співвідношення спектральної яскравості у двох ділянках спектра, що дозволяє визначити температуру металу або сплаву незалежно від ступеня чорноти тіла.

Відомо, що температура металу при плавці у зваженому стані залежить від його фізичних властивостей (щільності, електропровідності й ін.), поглиненої потужності, термічних властивостей використовуваних газів та інших факторів. Зміна температури розплавленого металу в інтервалі $100-200^\circ$ досягалася шляхом заміни одного інертного газу іншим з різною теплопровідністю, наприклад аргону гелієм. Більш точне регулювання температури в межах $50-100^\circ$ здійснювалися шляхом зміни струму в індукторі й напруги на його кінцях.

Для проведення дослідів розчинності азоту в сплавах Fe-V, Fe-Nb і Fe-Cr методом плавки у зваженому стані в магнітному полі були виготовлені бінарні сплави. Ці сплави виплавляють в лабораторній плазмовій установці В-686 в аргоні, у мідному водоохолоджуваному кристалізаторі, щоб уникнути взаємодії рідких металів з матеріалом тигля.

У процесі плавки даних сплавів в установці В-686 відбувається інтенсивне перемішування розплавів, що обумовлено неоднорідним температурним полем, що викликає циркуляцію розплаву по замкнутому контурі. До макрострумів вільної конвекції додається змушена конвекція, викликана взаємодією електромагнітних полів [2]. Дана методика дозволяє одержувати злитки, однорідні по хімічному складу по всьому перетині. Для дослідження розчинності азоту в чистих металах використаний електролітичний хром, ніобій марки НВЧ, ванадій марки ВАМ-1, іодидний титан й іодидний цирконій.

Хімічний склад металів, що використовуються, наведено в табл.1, а отриманих бінарних сплавів в табл.2.

Таблиця 1 Хімічний склад використаних металів

Матеріал	Масова частка елементів, %												
	C	Si	S	P	Cr	N	Ti	Al	V	Fe	Nb	Ta	O
Залізо карбонільне СТУ-57-447-64	0,002	0,03	0,002	0,04	0,04	0,04	0,006			99,98			0,007
Ніобій НВЧ	0,01	0,01				0,004	0,01				99,84	0,12	0,007
Ванадій ВАМ-1 ЦМТУ-05-38-67	0,02	0,1				0,01		0,2	99,5	0,10			0,02
Електролітичний хром	0,005	0,004	0,001		99,97	0,006		0,006					0,003

Таблиця 2 Хімічний склад бінарних сплавів

Система	Fe, % мас.	Легуючий елемент, % мас
Fe-V	79,70	20,30
	58,95	41,05
	41,40	58,60
	21,40	78,60
Fe-Nb	80,0	20,0
	64,20	35,80
	43,50	56,50
Fe-Cr	81,30	18,70
	70,50	29,50
	60,30	39,70
	40,00	60,00

Методика проведення досліджень

Особливостями технології проведення дослідів є те, що перед проведенням кожної серії досвідів газові магістралі установки продували азотом й інертним газом не менш 10 хв. Потім в індукторі розплавляли зразок, що вводили на кварцовій або алундовій ніжці для прогріву стінок кварцової камери. Після цього вводили зразок досліджуваного матеріалу заданої маси, що плавили в середовищі чистого аргону й витримували в цьому стані до встановлення заданої температури, після цього в камеру подавали газову суміш заданої сполуки. У даних умовах зразок витримують певний час до настання термодинамічної рівноваги й скидали в мідну клиноподібну виливницю, яку попередньо продували газом, що виходить із реакційної камери.

У дослідях використовують наступні газові компоненти:

- аргон: 0,003% O₂; 0,01% N₂; 0,03 г/м³ пари H₂O; ГОСТ 10157-73;
- азот особливої чистоти: ≤ 0,001 % O₂; ≤ 0,005 г/м³ пари H₂O; ГОСТ 9293-74;
- гелій високої чистоти: 0,0025 % H₂; 0,005% N₂; 0,002% O₂; 0,003%.

Основною умовою проведення досліджень термодинаміки розчинення азоту в різних металевих системах є досягнення рівноваги між азотом у газовій фазі й розчині. Стосовно до металургійних процесів було показано, що термодинамічна рівновага в гетерогенній системі досягається тоді й тільки тоді, коли досягнуті теплова, хімічна й механічна рівноваги.

Умовою термічної рівноваги є рівність температур першої T₁ і другий T₂ фаз на всьому протязі їхнього контакту між собою, тобто T₁=T₂. У випадку плавки у зваженому стані температура газового потоку, що безпосередньо контактує з рідким металом, за час обдуву поверхні рідкого металевого зразка по границі розділу фаз встигає досягти температури рідкого металу, тому що швидкість відновлення поверхні рідкого металу, що випробовує сильний електромагнітний вплив, значно більше швидкості газу, що обтікає поверхню краплі металу. Таким чином, можна говорити про наявність термічної рівноваги на границі розділу фаз. Про досягнення такої рівноваги можна судити по сталій, заздалегідь заданій, температурі зразка, контрольованої оптичним колірним пірометром.

Хімічна рівновага в гетерогенній системі газ-метал існує тоді, коли є рівність хімічних потенціалів азоту в газовій фазі й у розчині рідкого металу ($\frac{1}{2} \mu_{r2} = \mu_{[r]}$). Слід зазначити, що хімічний потенціал залежить від температури. В умовах плавки металу у зваженому стані під впливом електромагнітного поля спостерігається сильне перемішування маси рідкого металу. Це приводить до того, що хімічна рівновага в даній системі досягається досить легко й швидко.

Механічна рівновага припускає досягнення однакового в межах замкнутої високотемпературної системи тиску, тобто в системі повинна дотримуватися умова рівності тисків ($P_1=P_2$) між фазами розглянутої системи рідкий метал-газ. Це умова при плавці металу у зваженому стані дотримується як у струмені газового потоку, так і на поверхні розплавленого зразка. Тиск гальмування газу, що утвориться при набіганні струменя газу на розплавлений зразок, настільки малий, що їм можна зневажати. Таким чином, можна стверджувати, що умова $P = \text{const}$ (де P - загальний тиск всіх компонентів газової фази) виконується як у струмені газового потоку, так і на границі розділу фаз рідкий метал-газ.

Тривалість витримки утримання металу в контакті з газовою фазою визначається конкретними умовами досвіду й залежить від стану металу, об'єму й площі поверхні контакту розплаву з газовою фазою, а також від пружності пари тих елементів, які входять до складу досліджуваного сплаву. Метод плавки металів в електромагнітному полі у зваженому стані забезпечує високу швидкість досягнення рівноваги, тому що використовується зразок масою 1,0-2,0 г, а для взаємодії з азотом доступна вся поверхня зваженої краплі.

При проведенні досліджень в умовах значного перегріву різних розплавів на основі заліза процес насичення їх азотом супроводжується випаровуванням металу. Процес випаровування одного з елементів розплаву при витримці краплі в газовому потоці протікає при стаціонарних умовах. При цьому, якщо швидкість насичення краплі азотом перевищує швидкість випаровування металу, останнє не впливає на швидкість поглинання газу розплавом.

При дослідженні бінарних систем заліза з такими елементами, як ванадій [3] і ніобій [4], що володіють у рідкому стані низькою пружністю пари, час витримки краплі становить 120-360 с, а для сплавів залізо-хром час витримки не перевищує 60 с. Такий вибір ґрунтувався на раніше проведених роботах по вивченню кінетики процесу поглинання азоту з газової фази рідким металом. За початок відліку тривалості контакту рідкого металу з азотом газової суміші нами прийнятий момент перемикання газового клапана.

З огляду на той факт, що при високих температурах пружність пари заліза впливає на розчинність азоту, була знижена верхня межа температури процесу до 2373 К, а при дослідженні чистих металів температурний інтервал вибирали з розрахунку перегріву їх вище температури плавлення на 100-500°С.

При гартівному методі, що використаний для вивчення розчинності азоту, особливо ретельно варто підходити до питань фіксації в пробі розчиненого азоту і його розподілу по перетині проби. Аналізуючи раніше

проведені дослідження, можна говорити про повне збереження всього розчиненого в металі азоту при різкому охолодженні його під час кристалізації. Як відомо, швидкість поглинання рідким металом азоту з газової фази залежить, зокрема, від поверхні розплавленого зразка, відкритої для взаємодії з газом. Чим вона більше, тим вище швидкість поглинання. Оскільки швидкість поглинання газу пропорційна площі поверхні, то швидкість гетерогенної реакції теж залежать від відношення між величинами поверхні розділу фаз й об'єму рідкого зразка (рис.3).

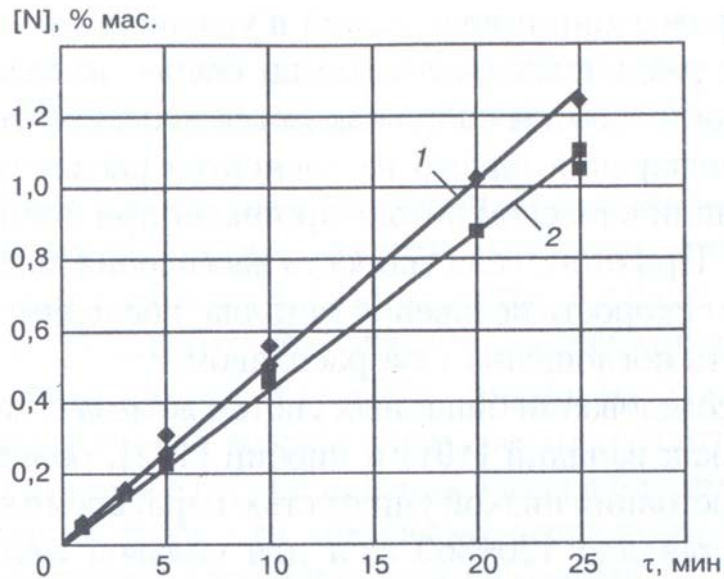


Рис.3 Кінетична розчинності азота системи Me-N: 1 - $\frac{m}{\gamma} = 0,2443309$ (маса зразка із цирконію 1,44г); 2 - $0,321489$ (маса зразка з ніобію 1,91г)

При вивченні процесу сорбції газу яким-небудь рідким металом або сплавом це явище враховується в основному кінетичному рівнянні. При виконанні порівняльних досліджень, у яких вивчається взаємодія азоту з різними розплавами, зручно порівнювати кінетику поглинання у вигляді графіків залежності $[\% N] = f(\tau)$. У розробленій методиці прийняте постійне відношення маси зразка металу до його щільності в рідкому стані:

$$\frac{m_1}{\gamma_1} = \frac{m_2}{\gamma_2} = \frac{m_i}{\gamma_i} \dots \dots \dots (1)$$

З урахуванням значень щільності титану, ванадію, цирконію, хрому й ніобію в рідкому стані, і прийнявши масу зразка титану 1г, одержано, що маса зразка цирконію дорівнює $1,44 \pm 0,02$ г; із ванадію - $1,36 \pm 0,03$ г; із хрому - $1,65 \pm 0,03$ г; із ніобію - $1,91 \pm 0,04$ г.

Висновки

Дослідження розчинності азоту в рідких металах проводиться методом плавки у зваженому стані, який найбільше підходить для високореакційних тугоплавких металів, за рахунок того що при цьому не відбувається взаємодії металів з матеріалом тигля та вся поверхня навіски металу доступна для газу.

Рекомендовано використовувати дану методику через її високу результативність, яка забезпечується досягненням високих температур та накладанням різних тисків.

Література

1. Григоренко Г.М., Помарин Ю.М., Орловский В.Ю. Методика и оборудование для исследования поглощения азота сталями и сплавами при избыточном давлении // Пробл. спец. электрометаллургии. – 1990. – №3. – С. 21 – 23.
2. Толкачев А.Ф., Лакомский В.И., Петров Г.Ф. Конвективные потоки в металлической ванне при плазменнодуговом переплаве / / Спец. электрометаллургия. – 1968. – №1. – С. 106
3. Григоренко Г.М., Помарин Ю.М., Орловский В.Ю. Абсорбция азота железованадиевыми расплавами и жидким ванадием давлением // Пробл. спец. электрометаллургии. – 1992. – №2. – С. 92 – 96.
4. Орловский В.Ю., Григоренко Г.М., Помарин Ю.М. Абсорбция азота жидкими сплавами системы Fe-Nb // Пробл. спец. электрометаллургии. – 1997. – №1. – С. 61 – 65.