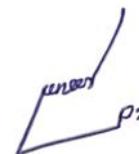


На правах рукописи



АУНГ КО КО

ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОВРЕМЕННОЙ АБСОРБЦИИ АЗОТА И КИСЛОРОДА РАСПЛАВАМИ
НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С ЦЕЛЮ УТОЧНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА
ЛЕГИРОВАНИЯ СТАЛИ ГАЗООБРАЗНЫМ АЗОТОМ

Специальность 05.16.02. – «Металлургия черных, цветных и редких металлов»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре металлургии стали и ферросплавов Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент
НИТУ «МИСиС»

Ивлев Сергей Алексеевич

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
НИТУ «МИСиС»

Серов Геннадий Владимирович

кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник
ОАО НПО «ЦНИИТМАШ»

Ригина Людмила Георгиевна

Ведущая организация:

**Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН**

Защита состоится “ 27 ” июня 2013 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д.212.132.02 при Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д.6, ауд. А–305.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) просьба направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, Ученый совет. Копии отзывов можно присылать по факсу: (499)236-82-17, а также на email: sergeyivlev@yandex.ru.

Автореферат разослан “ 23 ” мая 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.212.132.02
кандидат технических наук, доцент

Колтыгин А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Расширение сортамента стали с регламентированным содержанием азота представляет собой устойчивую тенденцию современного этапа развития сталеплавильного производства. Совершенствование технологии производства стали в данном направлении невозможно без выполнения расчетов в области кинетики массообменных процессов в системе газ-металл. Обязательной частью таких расчетов является грамотный, выполненный с учетом как можно большего числа действующих факторов, выбор кинетических характеристик процесса. С этой точки зрения определение новых и уточнение известных параметров и закономерностей, делающих подход к решению производственных задач более обоснованным, является актуальным.

Информация о кинетике абсорбции азота расплавами на основе железа будет не полной без учета влияния кислорода, растворение которого, как правило, происходит параллельно при взаимодействии газовой фазы с открытой поверхностью жидкого металла в условиях производственного процесса, например, при продувке стали азотом в ковше. Несмотря на всю важность, одновременная абсорбция азота и кислорода легированными расплавами остается практически не изученной. Исследовательская работа, выполненная с целью устранения данного недостатка, применительно к частному случаю – неподвижному расплаву на основе железа, является актуальной.

Также в настоящее время ощущается существенная потребность в экспериментальных данных, позволяющих судить о влиянии состава и состояния межфазной поверхности на скорость массообменных процессов в системе газ-металл. Актуальность работы состоит в том, что полученные результаты позволяют уточнить механизм сорбции азота в реальных гидродинамических условиях производства, а также произвести оценку пределов интенсификации этого процесса.

Цель работы.

Определение совокупности кинетических характеристик (коэффициента диффузии и константы скорости поверхностной реакции) процесса абсорбции азота и кислорода из газовой фазы расплавами железа, легированными хромом и никелем. Оценка влияния химического состава расплава, в том числе состава межфазной поверхности, на кинетику исследуемых процессов.

Научная новизна.

1) в работе экспериментально установлены новые значения коэффициентов диффузии азота и кислорода при 1600 °С в расплавах Fe, Fe-Cr и Fe-Ni;

2) показана возможность использования коэффициентов активности азота (f_N) и кислорода (f_O) в расплавах на основе железа в качестве параметра, определяющего зависимость коэффициентов диффузии азота и кислорода от химического состава жидкой фазы, в которой протекает диффузия. Для температуры 1600 °С получены уравнения данной зависимости для расплавов, характеризующихся значениями коэффициентов активности азота и кислорода в диапазонах соответственно $f_N=0,1\div 1,82$ и $f_O=0,07\div 1,36$;

3) получены уравнения для расчета значений константы скорости поверхностной реакции абсорбции азота расплавами на основе железа (при 1600 °С) для случая равновесия между объемом и поверхностью жидкого металла (скорость обновления поверхности равна 0) и для гипотетического случая идеального перемешивания жидкой фазы (скорость обновления поверхности стремится к ∞);

4) разработан новый способ оценки степени приближения к равновесию системы «объем-поверхность расплава» при массообменных процессах между газовой и конденсированной фазами, являющейся характеристикой неустойчивости межфазной поверхности в реальных условиях эксперимента.

Практическая значимость.

1) Результаты лабораторного эксперимента и полученные зависимости могут быть использованы в учебном процессе для определения диффузионных и кинетических характеристик процесса растворения азота и кислорода в расплавах на основе железа различного состава.

2) Предложен способ исследования гидродинамики свободной поверхности расплава на основании данных о кинетике массообменных процессов в системе газ-металл.

3) Показана возможность использования полученных результатов для прогнозирования содержания азота в легированных расплавах на основе железа при продувке в ковше азотом через пористую вставку.

Апробация результатов работы.

Основные положения и результаты исследований доложены, обсуждены и положительно оценены на Межвузовской студенческой научно-практической конференции «Развитие науки и образования – 2011» (Москва, МГОУ им. В.С. Черномырдина, 2011 г.); Научно-практической конференции «Студенческая наука» (Москва, МГОУ им. В.С. Черномырдина, 2011 г.); Международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований 2012» (Республика Украина, г. Одесса, 2012 г.); Международном симпозиуме «Перспективы развития техники и технологий в XXI веке» (Республика Украина, г. Одесса, 2012 г.); Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященной 110-летию со дня рождения академика А.М. Самарина (Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 2012 г.).

Объем работы.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованных источников (105 наименований), изложена на 110 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунки и 10 таблиц.

Публикации.

По результатам диссертационной работы опубликовано 4 печатных труда, в том числе 1 статья в издании из списка, рекомендованного ВАК.

Достоверность научных результатов.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов исследования (спектрально чистые газовые смеси; подавление конвекции расплава; использование корундовых обожженных капилляров) и аттестованных измерительных установок и приборов (газоанализатор LECO TC-136). Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая характеристика диссертационной работы, обоснована актуальность темы диссертации. Изложены цели и задачи исследования.

В первой главе рассмотрены существующие представления о механизме абсорбции двухатомных газов металлическими расплавами. Массообмен между газовой и конденсированной фазами является гетерогенным многостадийным процессом, который для азота формально можно записать в виде обратимой химической реакции:



В соответствии с современными представлениями, растворение азота в жидком металле проходит через несколько последовательных стадий: 1) конвективный перенос молекул азота в газовой фазе; 2) молекулярный перенос через диффузионный пограничный слой в газовой фазе

вблизи межфазной поверхности; 3) химическое превращение на поверхности расплава с переходом через межфазную поверхность (фазовый переход), включающий физическую адсорбцию молекул газа, их диссоциацию с одновременной хемосорбцией образовавшихся атомов и переход адсорбированных атомов азота в раствор; 4) молекулярный перенос атомов (ионов) азота через диффузионный пограничный слой в металле; 5) конвективный перенос растворенных частиц в объеме металла.

При десорбции процесс идет через те же стадии в обратном порядке. Общая скорость процесса определяется скоростью наиболее медленной (лимитирующей) стадии.

Перенос в газовой фазе, как правило, имеет высокую скорость и на технологическом уровне легко поддается регулированию. В большинстве случаев существует возможность реализовать условия, когда стадии 1 и 2 не будут лимитировать процесс в целом. В случае легирования газообразным азотом эти стадии вообще возможно исключить из рассмотрения, так как газовая фаза будет состоять практически из одного азота.

В практических исследованиях стадией 5 также в большинстве случаев можно пренебречь на том основании, что при достаточно интенсивном перемешивании основное сопротивление массопереносу будет локализовано в пограничном диффузионном слое со стороны расплава.

Химическая реакция на межфазной границе в свою очередь может быть представлена в виде ряда последовательных простейших реакций: адсорбция, диссоциация молекул на атомы, растворение адсорбированных атомов в металле. Однако из-за отсутствия надежных данных о механизме молекулярной адсорбции газов на поверхности жидких металлов, а также вследствие того, что существующие методы изучения кинетики сорбции газа жидким металлом не позволяют разделить простые реакции адсорбции, диссоциации и растворения адсорбированных атомов, их объединяют в одну стадию поверхностной реакции.

Во второй главе дан анализ формально-кинетических способов описания процесса сорбции азота расплавами на основе железа.

При рассмотрении процесса массообмена между газовой фазой, содержащей двухатомный газ, и жидким металлом межфазную поверхность представляют в виде двухслойного образования с геометрической поверхностью раздела между слоями, ограниченными двумя воображаемыми поверхностями, проведенными на макроскопически малом расстоянии по обе стороны от геометрической поверхности. Толщина каждого из слоев достаточно мала для того, чтобы во внешнем по отношению к металлу слое была локализована поверхностная реакция, а газ, растворенный в металле во внутреннем слое, имел концентрацию, равную поверхностной. При этом математически поверхностная концентрация может быть определена из решения задачи диффузии, дающего распределение концентрации диффузанта $C(x,t)$ в пространстве и во времени при $x \rightarrow 0$, где x – пространственная координата; t – время. Следует различать поверхностную концентрацию, которая определяет движущую силу массопереноса, и концентрацию на поверхности (концентрацию примеси, адсорбированной на поверхности), которая, как правило, неизвестна ввиду отсутствия детального физико-химического описания механизма механизма поверхностной реакции.

Описание процесса абсорбции двухатомного газа жидким металлом, как правило, ограничивают двумя последовательно идущими стадиями, которые в рамках формальной кинетики в общем виде могут быть описаны следующими уравнениями:

- 1) переход через межфазную поверхность (химическая реакция на поверхности)

$$\frac{d[N]}{d\tau} = \frac{S}{V} \cdot \frac{\rho}{100} \cdot k \cdot ([N]_p^2 - [N]_n^2); \quad (2)$$

- 2) молекулярный перенос в жидкой фазе

$$\frac{d[N]}{d\tau} = \frac{S}{V} \cdot \beta \cdot ([N]_n - [N]), \quad (3)$$

где S – площадь межфазной поверхности, см^2 ; V – объем металла, см^3 ; β – коэффициент массопереноса в жидкой фазе, $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$; k – константа скорости поверхностной реакции, $\text{см}^4 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; ρ – плотность расплава, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; τ – время, с ; $[N]_p, [N]_{\text{н}}, [N]$ – соответственно, равновесная, поверхностная и объемная концентрации азота в металле, % масс.

При использовании данных моделей делают ряд допущений. Если кинетическая кривая растворяющегося в металле газа описывается уравнением второго порядка (2), то есть процесс лимитируется химико-адсорбционным звеном, принимают, что его поверхностная концентрация равна объемной. При протекании абсорбции газа расплавом в режиме внутреннего массопереноса (3) его поверхностная концентрация принимается равной равновесной с газовой фазой при данной температуре. Приведенные модели массообмена описывают процесс, исходя из скорости какой-либо одной, наиболее медленной его стадии, то есть являются одностадийными. Такой подход при всей его простоте, однако, не позволяет описать абсорбцию газа жидким металлом как нестационарный процесс. В частности, невозможно определить соотношение скоростей отдельных стадий, оценить влияние на них изменения условий (температуры, химического состава и прочих параметров). Кроме того, допущения, принятые при формулировании одностадийной модели, противоречат экспериментально установленному факту, что при наличии поверхностно-активных веществ даже в неподвижном расплаве поверхностная концентрация растворяющегося (или выделяющегося) газа не достигает равновесных значений в течение длительного времени.

Альтернативой одностадийным моделям является модель смешанного контроля, основанная на решении задачи массообмена в общем виде, без предположений о лимитирующем звене. Дифференциальное кинетическое уравнение получают при соблюдении условия равенства потоков массы на нескольких (обычно двух) последовательных стадиях гетерогенного процесса: на стадиях поверхностной реакции и массопереноса в объеме металла (двухстадийная модель). Выполнение данного условия доказывается отсутствием накопления массы растворяющегося газа как на поверхности раздела фаз, так и в объеме контактирующих фаз, прилегающем к ней.

Двухстадийная модель в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{d[N]}{d\tau} = -\frac{S}{V} \cdot \beta^2 \cdot \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4 \cdot k}{\beta} \cdot [N] + \frac{4 \cdot k^2}{\beta^2} \cdot [N]_p^2 + \frac{2 \cdot k}{\beta} \cdot [N]} \right). \quad (4)$$

Поиск кинетических характеристик по экспериментальным данным по одно- и двухстадийным моделям проводят путем минимизации функций $\Phi(\beta)$, $\Phi(k)$ или $\Phi(\beta, k)$ с использованием методов поиска экстремума функции одной или нескольких переменных:

$$\Phi(\beta) = \sum_1^n \left\{ [N]_t - [\tilde{N}]_{t,\beta} \right\}^2, \quad (5)$$

$$\Phi(k) = \sum_1^n \left\{ [N]_t - [\tilde{N}]_{t,k} \right\}^2, \quad (6)$$

$$\Phi(\beta, k) = \sum_1^n \left\{ [N]_t - [\tilde{N}]_{t,\beta,k} \right\}^2, \quad (7)$$

где $[N]_t$ – фактическая концентрация азота в момент времени t , % масс.; $[\tilde{N}]_{t,\beta}$, $[\tilde{N}]_{t,k}$, $[\tilde{N}]_{t,\beta,k}$ – значения концентрации азота, рассчитанные по уравнениям, соответственно, (2), (3) и (4), % масс.

В отличие от одностадийных моделей, позволяющих по экспериментальным данным установить только одну кинетическую характеристику исследуемого процесса (k или β), на основании двухстадийной модели в настоящей работе определяли численные значения сразу двух кинетических характеристик.

тических констант (k и β) как для перемешиваемого, так и для неподвижного металлического расплава.

В третьей главе рассмотрено влияние химического состава металлической фазы на кинетику массообмена в системе газ-металл. Массообменные процессы в системе газ-металл изучено достаточно подробно. Преимущественно речь идет об экспериментальном исследовании сорбции двухатомных газов (водорода, кислорода, азота) расплавами на основе железа в условиях естественной или вынужденной конвекции. Присутствие в жидком металле химических элементов, обладающих более высоким, чем железо, сродством к кислороду накладывало на систему ограничения по величине окисленности расплава. Влияние содержания поверхностно-активных элементов на кинетику процесса исследовали, изменяя содержание серы в расплаве. Преимущественно исследования кинетики сорбции газов проводились на достаточно хорошо раскисленном металле. При этом в качестве лимитирующей стадии принимали массоперенос в жидкой фазе и для обработки экспериментальных данных использовали соответствующую одностадийную модель.

Влияние химического состава расплава на кинетику абсорбции двухатомных газов следует рассматривать с двух позиций: влияние на скорость адсорбционно-кинетической стадии процесса и на скорость массопереноса в металле.

В соответствии с принятыми представлениями о механизме растворения двухатомных газов при приближении газовой молекулы к межфазной поверхности происходит захват их частицами расплава (адсорбция, при высокой температуре – хемосорбция) с последующим разрушением связей внутри молекулы (диссоциация) и ионизацией атомов с переходом валентных электронов в раствор, а ионов газа – из адсорбированного состояния в растворенное (фазовый переход). По сравнению с кислородом молекула азота имеет более высокий потенциал ионизации: 14,54 эВ у азота, 13,61 эВ у кислорода. При этом молекулы азота также характеризуются более высокой энергией связи между атомами (1402,3 кДж/моль) по сравнению с молекулами кислорода (1313,9 кДж/моль). Представленные данные позволяют объяснить относительно малую величину константы скорости поверхностной реакции при растворении азота в отличие от процесса растворения кислорода. Присутствие на межфазной поверхности компонентов, обладающих повышенным химическим сродством к растворяющимся газам, каким является хром для кислорода и азота, облегчает протекание энергозатратных процессов на границе, что выражается в увеличении константы скорости поверхностной реакции. С другой стороны, добавка в раствор химических элементов, повышающих активность растворяющегося газа (никель по отношению к азоту), ведет к замедлению адсорбционно-кинетической стадии процесса.

Роль поверхностно-активных примесей – кислорода и серы, в процессах сорбции азота расплавами железа изучена достаточно подробно. Их тормозящий эффект связан с блокированием свободной поверхности, что препятствует адсорбции газовых молекул. Как правило, влияние поверхностно-активных элементов на скорость сорбции азота характеризуется величиной $(a_O + 0,5 \cdot a_S)^{-1}$, где a_O и a_S – активность кислорода и серы в расплаве. При этом зависимость скорости адсорбционно-кинетической стадии сорбции азота от состава легированных расплавов железа практически не изучена.

Как правило, кинетической характеристикой стадии массопереноса в жидкой фазе является коэффициент массопереноса. В отсутствие конвекции скорость массопереноса характеризуется коэффициентом диффузии. Как показали многочисленные исследования, величина коэффициента диффузии исследуемой примеси (кислорода, азота) существенно зависит от состава среды, где происходит перенос. Повышение в растворе содержания хрома или других элементов, подобно хрому характеризующихся большей величиной энергии связи Cr-N, чем Fe-N, вызывает снижение коэффициента массопереноса (коэффициента диффузии) азота в металле. Аналогичная картина наблюдается при диффузии кислорода в расплаве Fe-Cr. В противоположность этому присутствие никеля, имеющего энергию связи Ni-N много меньше, чем Fe-N, увеличивает скорость диффузии азота.

В четвертой главе дано описание методики исследования одновременной абсорбции азота и кислорода в легированных расплавах на основе железа в отсутствие конвекции.

Кинетику одновременной абсорбции азота и кислорода неподвижным расплавом исследовали капиллярным методом в диффузионной ячейке, смонтированной на базе печи сопротивления с графитовым нагревателем. Используемая методика обеспечивала равномерное распределение азота и кислорода в расплаве перед началом опыта, неподвижность жидкого металла, контролирующую атмосферу над его поверхностью, а также достоверный контроль температуры расплава по ходу опыта и полноту фиксации азота и кислорода при кристаллизации металла. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Металлический образец помещали в корундовый капилляр внутренним диаметром около 5 мм и высотой 10 мм. Глубина расплава обеспечивала выполнение условия диффузии в полубесконечной среде в диапазоне от 0 до 300 с.

Капилляр закрепляли в реакционной трубке внутренним диаметром 10 мм, по которой подавали газ к поверхности расплава. Отвод газа происходил по кольцевому зазору между реакционной трубкой и защитным чехлом внутренним диаметром 17 мм.

Для подавления конвекции в расплаве капилляр помещали в зоне с постоянным отрицательным температурным градиентом ($-8...-9$ град·см⁻¹). Для стабилизации температуры диффузионной ячейки использовали массивный графитовый блок с двумя цилиндрическими гнездами: центральным, где находился капилляр с расплавом, и боковым, куда помещали термопару для непрерывного по ходу опыта измерения температуры (термопара вольфрам-рениевая, ВР 5/20, точность измерения в исследуемом диапазоне температур ± 5 °С).

В опытах использовали проточную атмосферу из спектрально чистых Ar и N₂ с добавкой 1 % об. H₂. Расход газа составлял $8,3 \cdot 10^{-6}$ м³·с⁻¹ ($0,5 \pm 0,01$ л·мин⁻¹), который измеряли ротаметром РС-3А. Замену одного газа другим производили путем переключения положения четырехходового крана, установленного в системе подвода газа на минимально технически возможном расстоянии от входа в диффузионную ячейку. Время запаздывания определяли экспериментально и учитывали при обработке экспериментальных данных. Опыты проводили при атмосферном давлении.

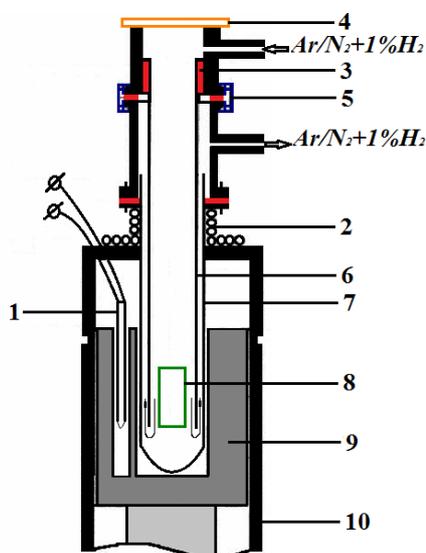


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки: 1 – термопара; 2 – холодильник; 3 – резиновые уплотнения; 4 – оптическое стекло; 5 – кольцевой зажим; 6, 7 – трубки из Al₂O₃; 8 – капилляр с металлом; 9 – графитовый блок; 10 – нагреватель

Закалку образцов по окончании опыта проводили вне печи в потоке азота (с 1 % об. H₂), для чего извлекали реакционную трубку с капилляром из печи и помещали ее в закалочное устройство. Общая схема проведения показана на рис. 2.

Для опытов использовали сплавы железа с различным содержанием хрома и никеля, приготовленные из карбонильного железа марки ВЗ (ГОСТ 10994–74) в вакуумной индукционной печи с магнетитовым тиглем. Исходный состав сплавов, использованных в экспериментах приведен в табл. 1.

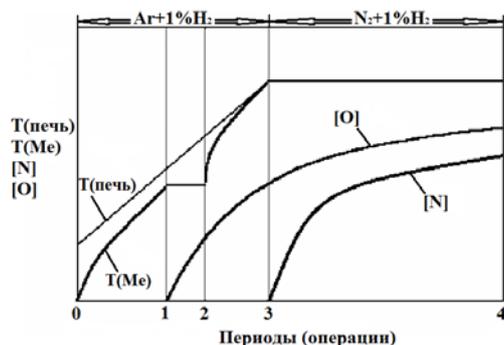


Рисунок 2. Общая схема проведения опытов по изучению сорбции азота и кислорода неподвижным расплавом железа. Периоды опыта: 0–1: нагрев до температуры плавления (20 мин.); 1–2: плавление образца (0,5 мин.); 2–3: нагрев от температуры плавления до температуры опыта (2–7 мин.); 3–4: выдержка в атмосфере азота (до 240 мин.)

Таблица 1. Химический состав сплавов, использованных при проведении экспериментов

Серия	Тип сплава	Химический состав, % масс.					
		C	Ni	Cr	O	S	N
1	Fe	0,004	0,02	0,01	0,004	0,006	0,002
2	Fe-2%Cr	0,006	0,02	1,80	0,016	0,015	0,009
3	Fe-5%Cr	0,122	0,05	4,80	0,084	0,030	0,006
4	Fe-10%Cr	0,109	0,04	10,20	0,162	0,052	0,009
5	Fe-10%Ni	0,002	11,50	0,05	0,081	0,001	0,005
6	Fe-20%Ni	0,002	22,50	0,05	0,059	0,002	0,005

Состав сплавов и продолжительность активной фазы эксперимента определяли из условий невозможности образования оксидной фазы, прежде всего, на поверхности расплава. Исключение составляет сплав Fe-10%Cr, использованный в серии 4, общее содержание кислорода в котором превышало предел растворимости. Результаты данной серии рассматривали как сравнительные, полученные при абсорбции азота через слой шлаковой пленки. В остальных сериях опытов исследовали одновременную кинетику абсорбции азота и кислорода из газовой фазы с низким (то есть недостаточным для образования оксидной фазы на поверхности расплава) p_{O_2} .

Охлажденный слиток освобождали от керамики, взвешивали, определяли его геометрические размеры и особенности формы (наличие пор, усадочной раковины, шлаковой пленки и др.). При расчете площади границы раздела фаз предполагали, что она плоская. Учитывали поправку на термическое расширение керамики в интервале температур от точки кристаллизации сплава до температуры опыта и поправку на термическое расширение металла от комнатной температуры до точки кристаллизации.

Слитки разделяли на 3 части (образца), которые взвешивали на аналитических весах с точностью $1 \cdot 10^{-4}$ г. Определение содержания азота и кислорода проводили параллельно для каждого образца методом экстракции в потоке инертного газа на газоанализаторе LECO TC-136. Точность определения содержания азота и кислорода составляла: 15 % отн. при концентрации азота и кислорода менее 0,01 % масс. и 10 % отн. при концентрации указанных газов в металле выше 0,01 % отн.

Для описания одномерной диффузии в полубесконечной неподвижной среде в нестационарном режиме использовали решение уравнения диффузии с нелинейными краевыми условиями третьего рода:

$$\begin{aligned}
 D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial t} &= 0, & x \geq 0, & t > 0, \\
 C_{t=0} &= C_0, & x \geq 0, \\
 D \frac{\partial C_{x=0}}{\partial x} &= k(C_{x=0}^2 - C_{равн.}^2), & t > 0,
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

где C и $C_{равн.}$ – соответственно текущая и равновесная концентрация диффузанта, $г \cdot см^{-3}$; t – время, с; x – координата, в направлении которой происходит диффузия, см; D – коэффициент диффузии, $см^2 \cdot с^{-1}$.

Краевые условия третьего рода предполагают, что скорости химической реакции и внутреннего массопереноса одинаковы, вследствие чего изменение поверхностной концентрации диффузанта в металле от C_0 до $C_{равн.}$ происходит не мгновенно, а в течение достаточно продолжительного времени.

Решение третьей краевой задачи (8) для безразмерной поверхностной концентрации при растворении двухатомного газа имеет вид нелинейного интегрального уравнения:

$$v_{нов.} = 2\sqrt{\frac{\theta}{\pi}} - \frac{1}{\pi} \int_0^{\theta} \frac{v_{нов.}^2(\tau)}{\sqrt{\theta - \tau}} d\tau, \quad (9)$$

где $v_{нов.} = \frac{C}{C_{равн.}}$ – безразмерная поверхностная концентрация; $\theta = \frac{k^2 C^2}{\pi \cdot D} t$ – безразмерное время; τ – параметр интегрирования.

Расчет безразмерной поверхностной концентрации по уравнению (9) выполняли на компьютере методом последовательных приближений.

Для массы диффузанта, прошедшей через единицу площади межфазной поверхности при абсорбции двухатомного газа неподвижным расплавом, решение задачи (8) имеет вид:

$$U_{аб.}(t) = \frac{D\pi}{k} \int_0^{\theta} [1 - v_{нов.}^2(\theta)] d\theta. \quad (10)$$

где $U_{аб.}(t)$ – удельная масса диффузанта, г/см².

Расчеты по уравнению (10) выполняли, используя численные методы интегрирования (метод трапеций). Необходимые для выполнения расчетов значения $v_{нов.}$ были заданы в табличном виде.

Численные значения константы поверхностной реакции и коэффициента диффузии определяли по экспериментальным данным, минимизируя функцию двух переменных $F(k, D) = \sum_{i=1}^n [U_{аб.}(t_i) - U(t_i)]^2$, где $U_{аб.}(t_i)$ и $U(t_i)$ – расчетные и фактические значения удельной массы диффузанта, поступившего в неподвижный расплав за время опыта, с использованием численных методов оптимизации (минимизации).

Обработку экспериментальных данных проводили в два этапа. Сначала для всего массива точек каждой серии плавок определяли значения D и k . Значение k , полученное таким образом, являлось средним по всем точкам данной серии. Специальным исследованием установили, что коэффициент диффузии азота в изученных сплавах в пределах точности определения не зависит от содержания кислорода, а увеличение по ходу опыта его концентрации вызывает изменение константы скорости поверхностной реакции. На основании этого на втором этапе обработки определяли значение k для каждой экспериментальной точки при фиксированном для данной серии D .

Замена в уравнении (8) концентраций диффузанта на его активность в расплаве данного состава показала, что решение уравнения (8) в этом случае идентично выражениям (9), а также (10). Отличие заключается в форме представления безразмерных параметров – безразмерной концентрации ($v = \frac{a}{a_{равн.}}$), безразмерного времени ($\theta = \frac{\rho^2 \cdot k^2 \cdot a_{равн.}^2 \cdot t}{f_i^2 \cdot 100^2 \cdot D}$) и безразмерной пространственной координаты ($\xi = \frac{\rho \cdot k \cdot a_{равн.} \cdot x}{f_i \cdot 100 \cdot D}$), где a и $a_{равн.}$ – соответственно текущая и равновесная с газовой фазой активность диффузанта в расплаве; f_i – коэффициент активности диффузанта, рассчитанный по уравнению (11):

$$\lg f_i = \sum_{j=1}^n e_i^j \cdot [j] + \sum_{j=1}^n r_i^{jj} \cdot [j]^2 + \sum_{j=1}^n r_i^{jk} \cdot [j] \cdot [k], \quad (11)$$

Где $e_i^j, r_i^{jj}, r_i^{jk}$ – термодинамические параметры взаимодействия компонента i по компонентам j и k , соответственно первого и второго порядка и перекрестные; $[j]$ и $[k]$ – концентрации компонентов расплава, % масс.

Как показала последующая обработка экспериментальных данных, проведенная с использованием решения уравнения диффузии, записанного как через концентрации, так и через активности диффузанта, значения кинетических характеристик процесса в пределах точности определения практически не различаются (табл. 2). Поэтому далее, при обсуждении результатов будут рассматриваться только данные, соответствующие традиционной форме записи уравнения диффузии. В табл. 2 отсутствуют кинетические характеристики абсорбции кислорода расплавами Fe-5%Cr и Fe-10%Ni, так как в данных сериях опытов не происходил массообмен между газовой фазой и расплавом.

Таблица 2. Сопоставление результатов, полученных с использованием решения уравнения диффузии при разной форме его записи

Сплав	Кинетические характеристики							
	$D_N \cdot 10^5, \text{см}^2/\text{с}$		$k_N, \text{см}^4/\text{Гс}$		$D_O \cdot 10^4, \text{см}^2/\text{с}$		$k_O, \text{см}^4/\text{Гс}$	
	концентрация	активность	концентрация	активность	концентрация	активность	концентрация	активность
Fe	5,40	5,41	0,110	0,100	1,36	1,38	1,4	1,37
Fe-2%Cr	5,30	5,28	0,084	0,085	1,20	1,17	3,0	3,03
Fe-5%Cr	3,85	3,87	0,170	0,168	н/д	н/д	н/д	н/д
Fe-10%Ni	23,0	23,1	0,019	0,020	н/д	н/д	н/д	н/д
Fe-20%Ni	45,0	45,2	0,060	0,059	3,60	3,62	1,0	0,99

В пятой главе представлены результаты исследования и проведено их обсуждение.

Как показал анализ литературных данных, значения коэффициента диффузии, установленные по экспериментальным данным с учетом скорости поверхностной реакции (краевые условия III рода), могут быть выше результатов обработки тех же данных по обычной методике (при краевых условиях I рода). В особенности это относится к случаям торможения процессов, протекающих на поверхности расплава, например, вследствие адсорбции на ней поверхностно-активных компонентов расплава. Результаты сравнения коэффициентов диффузии азота в исследованных сплавах, свидетельствуют о влиянии на них способа обработки экспериментальных данных (рис. 3а). Аналогичную картину отметили и при сравнении коэффициентов диффузии кислорода (рис. 3б). И в одном, и в другом случае точкам с наибольшим отклонением соответствовали малые значения константы скорости поверхностной реакции. Это позволяет сделать вывод о том, что в результате настоящей работы получены уточненные значения коэффициентов диффузии.

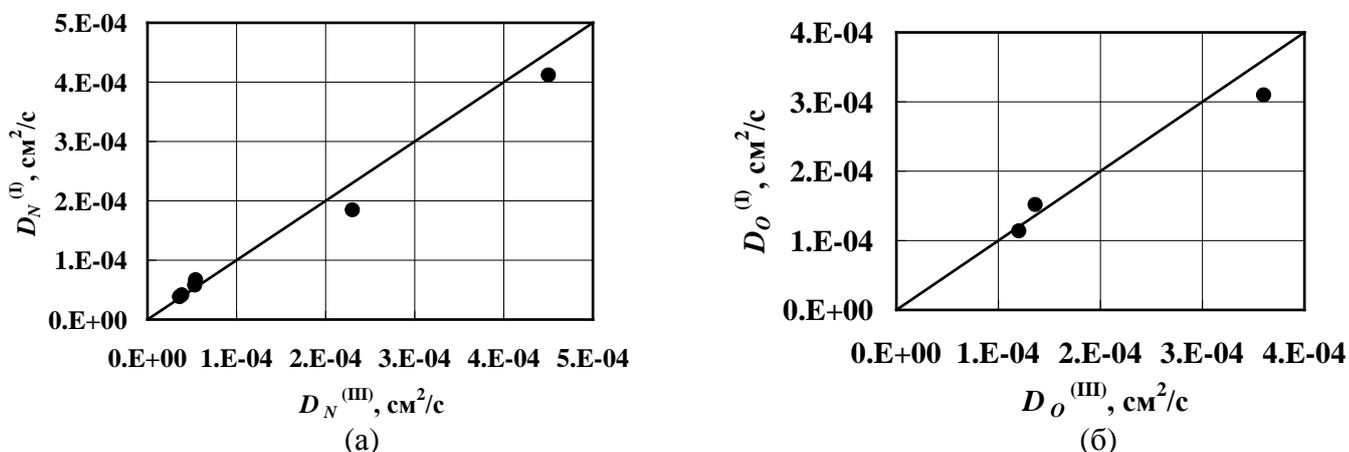


Рисунок 3. Сопоставление результатов обработки экспериментальных данных при краевых условиях I и III рода

Установили, что при температуре 1600 °С коэффициент диффузии азота в легированных сплавах на основе железа зависит только от химического состава расплава. В качестве величины, характеризующей состав, приняли коэффициент активности азота (f_N), рассчитанный по уравнению (11) (рис.4).

На рис. 4 представлены данные, характеризующие диффузию азота в расплавах, различного состава: Fe, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Al, Fe-V, Fe-Ti. Разброс полученных значений укладывается в пределы точности определения коэффициента диффузии (15–20 %), что позволило провести совместную обработку данных, относящихся к различным системам. Зависимость коэффициента диффузии азота от f_N (рис. 4) имеет вид:

$$D_N = (1,07 \pm 0,17) \cdot 10^{-5} \cdot e^{(2,06 \pm 0,18) \cdot f_N}; R = 0,87. \quad (12)$$

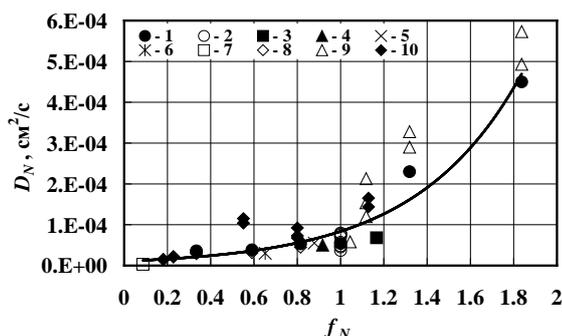


Рисунок 4. Зависимость коэффициента диффузии азота в легированных расплавах железа от величины f_N (1 – настоящая работа; 2–10 – литературные данные): 2 – Fe; 3 – Fe-Si; 4 – Fe-Mn; 5 – Fe-Al; 6 – Fe-V; 7 – Fe-Ti; 8 – Fe-Cr; 9 – Fe-Ni; 10 – Fe-Cr-Ni

Анализ результатов исследования диффузии кислорода в неподвижных расплавах на основе железа показал, что коэффициент диффузии кислорода в сплавах исследуемого диапазона составов в пределах точности определения не зависит от концентрации кислорода в металле. При температуре 1600 °С коэффициент диффузии кислорода в сплавах на основе железа зависит от их химического состава. На рис. 5 обобщены собственные и литературные экспериментальные данные о диффузии кислорода в расплавах: Fe, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Al, Fe-V, Fe-Ti. Как следует из рис. 5, разброс массива данных укладывается в пределы точности определения коэффициента диффузии. Причем собственные результаты не противоречат имеющимся наиболее надежным литературным данным. Путем совместной обработки собственных и литературных экспериментальных данных установили эмпирическую зависимость коэффициента диффузии кислорода от f_O , которая имеет вид:

$$D_O = (5,45 \pm 0,39) \cdot 10^{-6} \cdot e^{(3,19 \pm 0,47) \cdot f_O}; R = 0,78. \quad (13)$$

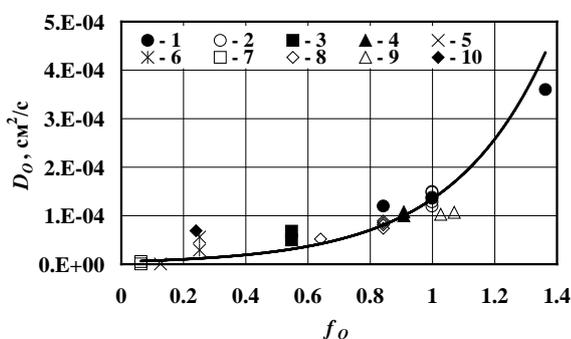


Рисунок 5. Зависимость коэффициента диффузии кислорода в легированных расплавах железа от величины f_O (1 – настоящая работа; 2–10 – литературные данные): 2 – Fe; 3 – Fe-Si; 4 – Fe-Mn; 5 – Fe-Al; 6 – Fe-V; 7 – Fe-Ti; 8 – Fe-Cr; 9 – Fe-Ni; 10 – Fe-Cr-Ni

Также была установлена корреляция между коэффициентами диффузии растворенных газов и энергией взаимодействия их с компонентами расплава (W_{ij} , Дж/моль), которую рассчитали по формуле:

$$W_{ij} = R \cdot T \cdot \frac{\partial \lg f_i}{\partial [j]}, \quad (14)$$

где f_i – коэффициент активности диффузанта в расплаве данного состава (индекс i означает азот или кислород); $[j]$ – содержание легирующего элемента в расплаве, масс. %; T – температура расплава, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К). Факт наличия такой зависимости раскрывает физический смысл влияния коэффициента активности на коэффициент диффузии примеси в расплавах разного состава.

Диффузионные параметры, характеризующие влияние химического состава на подвижность азота и кислорода в расплавах Fe-Cr и Fe-Ni и представляющие собой коэффициенты в уравнении:

$$\lg D_N^{C_{\text{сплава}}} = \lg D_X^{Fe} + d_X^{Cr} \cdot [Cr] + d_X^{Ni} \cdot [Ni] + \delta_X^{Cr} \cdot [Cr]^2 + \delta_X^{Ni} \cdot [Ni]^2, \quad (15)$$

имеют следующие значения: $d_N^{Cr} = -0,0231$; $d_N^{Ni} = 0,0712$; $\delta_N^{Cr} = -0,0016$; $\delta_N^{Ni} = -0,0017$; $d_O^{Cr} = -0,0469$; $d_O^{Ni} = 0,0225$. Сравнение полученных результатов с литературными данными показало их частичное совпадение. Существенное различие (для d_N^{Ni}) объясняется завышенными значениями коэффициента диффузии азота в сплавах Fe-Ni, используемыми при определении указанного диффузионного параметра.

В настоящей работе диффузия азота и кислорода измерялась одновременно. Поэтому наличие конвекции в металле повлияло бы на величину обоих коэффициентов диффузии D_N и D_O . Однако стабильность значений полученных диффузионных характеристик и совпадение в пределах точности определения с наиболее надежными литературными данными свидетельствует об отсутствии конвекции в расплаве. В то же время они получены из решения задачи диффузии с нелинейными краевыми условиями третьего рода, поэтому их можно считать, по-видимому, наиболее надежными на сегодняшний день данными о коэффициенте диффузии кислорода в расплавах Fe-Cr и Fe-Ni.

Информация о константе скорости поверхностной реакции при абсорбции двухатомных газов неподвижными легированными расплавами железа в литературе отсутствует. В настоящей работе значения констант скорости поверхностной реакции и коэффициентов диффузии азота и кислорода устанавливались в рамках решения одной и той же задачи. Поэтому подтверждение достоверности значений коэффициентов диффузии азота и кислорода данными, полученными другими методами, свидетельствует и о достоверности информации о константах скорости поверхностной реакции.

На рис. 6 показано изменение средней (без учета влияния поверхностной концентрации кислорода) константы скорости поверхностной реакции абсорбции кислорода (а) и азота (б) в зависимости от величины коэффициента активности соответствующего диффузанта в расплаве железа, легированном Cr и Ni.

При всей схожести характера влияния химического состава расплава на кинетику адсорбционно-кинетической стадии процесса растворения кислорода и азота следует отметить ряд различий. В случае растворения кислорода (рис. 6а) имеет место монотонное снижение величины k_o при увеличении f_o , что может быть связано с заменой на поверхности расплава атомов хрома, обладающего высоким сродством к кислороду и активизирующего стадию химической адсорбции и диссоциации молекул кислорода, атомами менее активного по отношению к кислороду никеля.

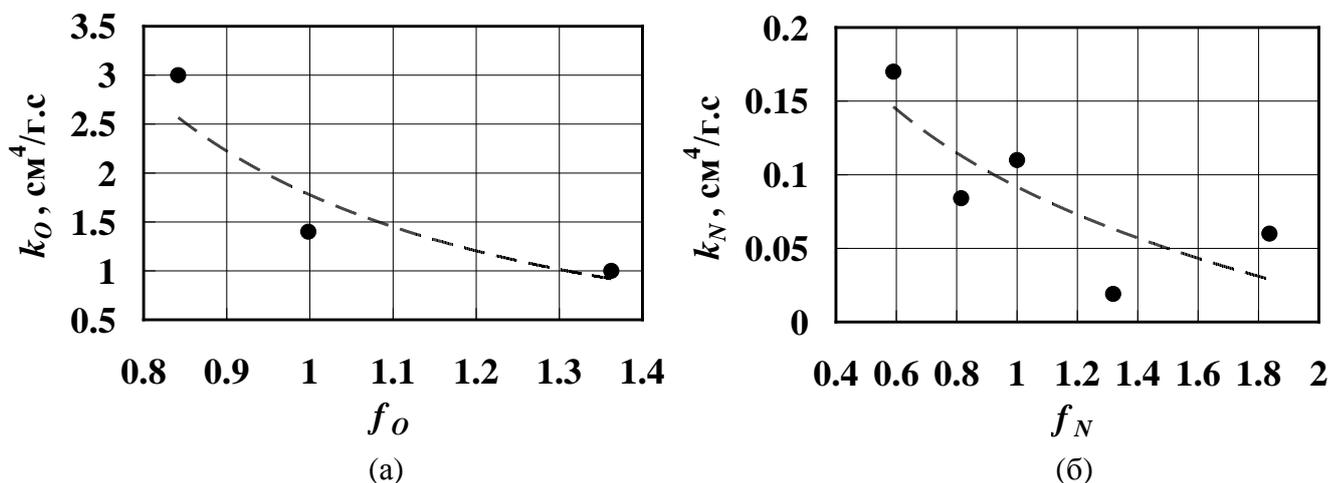


Рисунок 6. Изменение константы скорости поверхностной реакции абсорбции кислорода в расплавах Fe, Fe-Cr и Fe-Ni в зависимости от величины коэффициента активности кислорода (а) и азота (б)

Аналогично этому при увеличении f_N происходит уменьшение значений константы скорости поверхностной реакции растворения азота, однако, значения k_N при прочих равных условиях существенно (в среднем более чем на порядок) меньше k_O . Это связано, по-видимому, с более высокой прочностью трехвалентных молекул азота по сравнению с двухвалентными – кислорода. При увеличении f_N (правая часть рис. 6б) наблюдается некоторое увеличение значений k_N , что может быть объяснено снижением скорости химико-адсорбционной стадии растворения кислорода (рис. 6а) при увеличении содержания никеля в расплаве, вследствие чего происходит уменьшение поверхностной концентрации кислорода, в свою очередь, что способствует увеличению скорости перехода азота через межфазную поверхность.

В шестой главе выполнен анализ влияния состава и состояния межфазной поверхности на кинетику абсорбции азота легированными расплавами железа.

Константа скорости химической реакции азота на поверхности легированного расплава железа, определенная по результатам диффузионного эксперимента, в связи с неравномерностью химического состава по глубине жидкой фазы имеет тенденцию к снижению с ростом концентрации кислорода в верхней части капилляра. Причем непосредственно на кинетику сорбции азота неподвижным расплавом оказывает влияние поверхностная концентрация кислорода. При абсорбции кислорода жидким металлом его поверхностная концентрация является функцией времени. Одновременно с абсорбцией кислорода в условиях эксперимента происходила абсорбция азота, поэтому константа скорости поверхностной реакции азота в этом случае также является переменной во времени величиной. В связи с этим искали зависимость k_N от средней интегральной поверхностной концентрации кислорода, которую рассчитывали по уравнению:

$$[\bar{O}]_{нов.} = [O]_{равн.} \cdot \frac{\int_0^{\theta} v \cdot d\theta}{\theta}, \quad (16)$$

где $[\bar{O}]_{нов.}$ – средняя интегральная поверхностная концентрация кислорода, % масс.; $[O]_{равн.}$ – равновесная с газовой фазой концентрация кислорода в расплаве, % масс.

Расчет по уравнению (16) выполняли, используя методы численного интегрирования, для каждого опыта в сериях, для которых были предварительно определены значения коэффициента диффузии и константы поверхностной реакции кислорода.

Принимая во внимание различие в химическом составе сплавов вместо концентраций при определении искомой зависимости использовали значения активностей кислорода и серы, рассчитанные по известным параметрам взаимодействия. В качестве концентрации серы в приповерхностном слое вследствие отсутствия массопереноса приняли ее концентрацию в объеме металла. Результаты представлены на рис. 7.

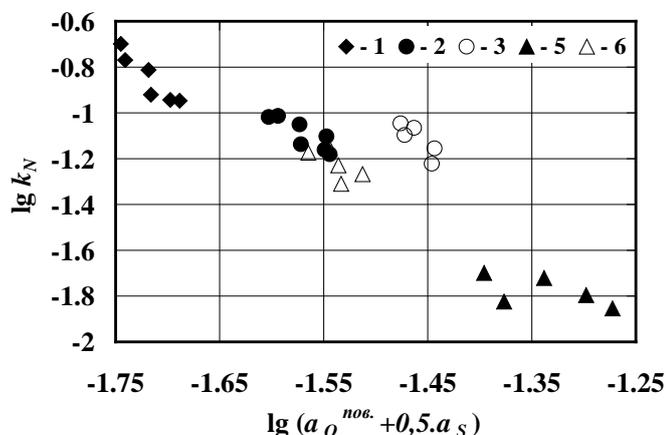


Рисунок 7. Зависимость константы скорости поверхностной реакции азота от активности поверхностно-активных элементов в приповерхностном слое расплава (1 – Fe: $f_N = 1$; 2 – Fe-2%Cr: $f_N = 0,82$; 3 – Fe-5%Cr: $f_N = 0,59$; 5 – Fe-10%Ni: $f_N = 1,32$; 6 – Fe-20%Ni: $f_N = 1,84$)

При температуре 1600 °С зависимость константы скорости поверхностной реакции азота от активности поверхностно-активных элементов в приповерхностном слое легированного расплава имеет вид:

$$k_N = 3,66 \cdot 10^{-5} \cdot f_N^{(-0,59 \pm 0,12)} \cdot (a_O^{noe.} + 0,5 \cdot a_S)^{(-2,12 \pm 0,15)}; R = 0,95. \quad (17)$$

Влияние химического состава сплава характеризует величина коэффициента активности азота в степени близкой -0,5. Показатель степени, характеризующий влияние кислорода и серы, приблизительно равен (-2). Тот же параметр, установленный ранее для сорбции азота жидким железом, был равен (-1). Это различие является, по-видимому, проявлением совместного влияния легирующих и поверхностно-активных элементов, адсорбированных на межфазной поверхности, на скорость адсорбционно-кинетической стадии процесса растворения азота в металле.

Для того, чтобы оценить влияние адсорбции компонентов расплава на межфазной поверхности на кинетику растворения азота, выполнили расчет состава границы раздела фаз. При этом исходили из предположения, что между приповерхностным слоем и поверхностью металла в условиях диффузионного эксперимента достигается равновесие. Для расчета использовали следующую формулу:

$$N_i^{\omega} = \frac{N_i \cdot F_i}{\sum_j N_j \cdot F_j}, \quad (18)$$

где N_i^{ω} – мольная доля компонента, на поверхности расплава; N_i, N_j – мольные доли компонентов в объеме расплава; F_i, F_j – коэффициенты, характеризующие поверхностную активность компонентов расплава.

На рис. 8 представлена зависимость константы скорости поверхностной реакции азота от суммы мольных долей кислорода и серы, адсорбированных на межфазной поверхности ($N_O^{\omega}, N_S^{\omega}$). Зависимость, полученная в результате обработки экспериментальных данных имеет вид:

$$k_N = 3,27 \cdot 10^{-3} \cdot (f_N^\omega)^{(-0,94 \pm 0,63)} \cdot (N_O^\omega + 0,5 \cdot N_S^\omega)^{(-3,85 \pm 0,79)}; R = 0,95, \quad (19)$$

где f_N^ω – коэффициент активности азота, определенный по уравнению (11) с учетом адсорбции компонентов расплава на межфазной поверхности.

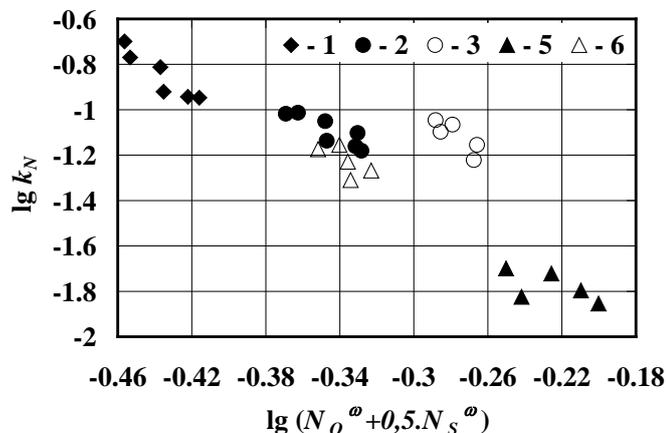


Рисунок 8. Зависимость константы скорости поверхностной реакции азота от содержания, выраженного в мольных долях, поверхностно-активных примесей, адсорбированных на межфазной поверхности (1 – Fe: $f_N^\omega = 1$; 2 – Fe-2%Cr: $f_N^\omega = 0,77$; 3 – Fe-5%Cr: $f_N^\omega = 0,62$; 5 – Fe-10%Ni: $f_N^\omega = 1,17$; 6 – Fe-20%Ni: $f_N^\omega = 1,40$)

Подобные данные для неподвижного легированного расплава в литературных источниках отсутствуют. Установили, что влияние химического состава и в этом случае характеризуется величиной коэффициента активности азота в степени -1. Показатель степени, характеризующий влияние кислорода и серы на кинетику процесса, близок по величине к -4, тогда как для чистого железа аналогичный показатель приблизительно равен -2.

Сопоставление уравнений (17) и (19) дает информацию о влиянии состояния межфазной поверхности на кинетику массообменных процессов в системе газ-металл. Уравнение (17) справедливо для случая, когда абсорбция азота происходит через поверхность, состав которой близок к составу объема расплава (что бывает, например, при интенсивной конвекции металла). Во втором случае (19) имеет место растворение газа в неподвижном расплаве, а поверхность и объем по составу находятся в равновесии. Влияние неустойчивости поверхности жидкого металла на кинетику абсорбции азота иллюстрирует рис. 9.

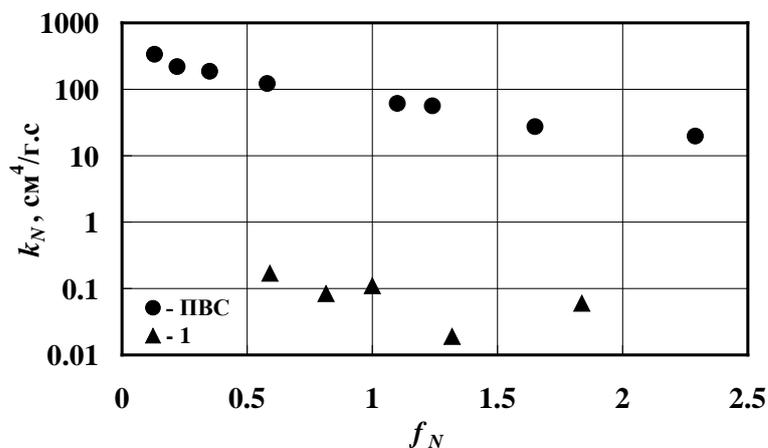


Рисунок 9. Зависимость константы скорости поверхностной реакции азота от коэффициента активности азота в легированных расплавах, характеризующихся различной интенсивностью перемешивания (ПВС – плавка во взвешенном состоянии в системе Fe-Cr и Fe-C; 1 – собственные данные)

Для получения представленных результатов были обработаны литературные первичные экспериментальные данные, полученные методом плавки во взвешенном состоянии (ПВС) при температуре 1600 °С. Для сравнения там же приведены результаты настоящей работы. Для обработки использовали уравнение (4), представляющее собой двухстадийную модель абсорбции двухатомного газа (модель смешанного контроля).

В результате обработки были определены значения коэффициента массопереноса (на рис. 9 не показаны) и константы скорости поверхностной реакции растворения азота в легированных расплавах. Расположение данных на рис. 9 демонстрирует тенденцию к уменьшению скорости абсорбции азота при снижении интенсивности перемешивания расплава. По-видимому, это происходит вследствие приближения системы поверхность-объем к равновесию при переходе от перемешиваемого металла к неподвижному. Ранее подобная зависимость была получена для систем с чистым железом. Для легированных расплавов связь константы скорости поверхностной реакции с нестабильностью межфазной поверхности получена впервые.

Данные, относящиеся к ПВС, обработали совместно с результатами расчетов, выполненных в предположении о наличии равновесия между объемом металла и его поверхностью (19) о полном отсутствии равновесия между ними для одинаковых условий по составу расплава (рис. 10).

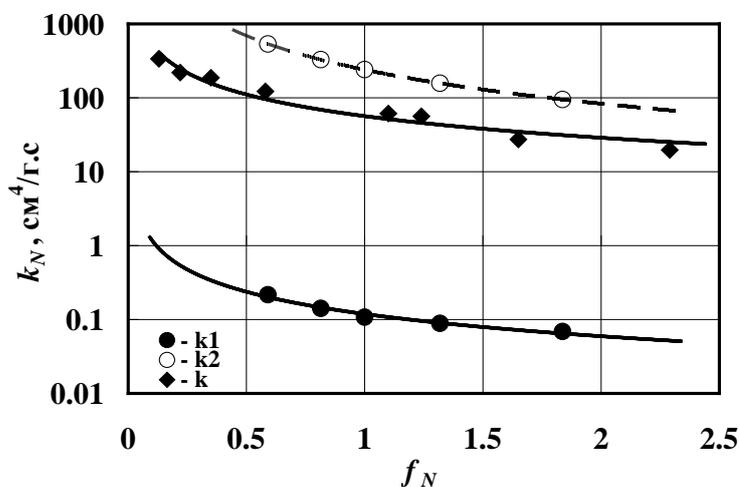


Рисунок 10. Определение степени приближения к равновесию в системе объем-поверхность расплава

Для этого в уравнении (17) активности поверхностно-активных примесей заменили их мольными долями, в результате чего получили уравнение:

$$k_N = 5,62 \cdot 10^{-4} \cdot f_N^{(-1,41 \pm 0,012)} \cdot (N_o + 0,5 \cdot N_s)^{(-2,03 \pm 0,14)}; R = 0,95. \quad (20)$$

Степень приближения к равновесию системы объем-поверхность определяли по отношению:

$$\alpha = \frac{k - k_1}{k_2 - k_1}, \quad (21)$$

где k, k_1, k_2 – значения константы скорости поверхностной реакции, установленные соответственно экспериментальным путем (ПВС) и в результате расчета по уравнениям (19) и (20).

Установили, что степень приближения к равновесию для условий ПВС составляет 0,28.

Для оценки возможности практического применения результатов настоящей работы обработали собственные данные, полученные в производственных условиях завода № 3 Iron and Steel Mill, г. Мин Чан (Myin Chan), Республика Союз Мьянма. Сталь марки S30453 (UNS) в ковше вместимостью 30 т продували техническим азотом через пористую вставку с расходом 50 м³/ч при

средней температуре 1600 °С. Начальная концентрация азота в металле составляла 0,012 % масс. Суммарное содержание поверхностно-активных примесей ([O]+0,5·[S]) составляло 0,005 % масс.

Для обработки экспериментальных данных использовали модель смешанного контроля (4). Значение коэффициента массопереноса азота в расплаве определяли по коэффициенту диффузии (12) на основании модели диффузионного пограничного слоя. Толщину пограничного слоя, по литературным данным, приняли равной 0,23 мм. Радиус всплывающих в жидком металле пузырей в расчетах приняли равным 25 мм. Значение константы скорости поверхностной реакции растворения азота определяли по экспериментальным данным, используя в качестве подгоночного коэффициента степень приближения к равновесию (α). Оценку адекватности модели проводили методом наименьших квадратов. Установили, что принятая модель с наименьшей дисперсией описывает массив экспериментальных данных при $\alpha = 0,32$. Результаты представлены на рис. 11.

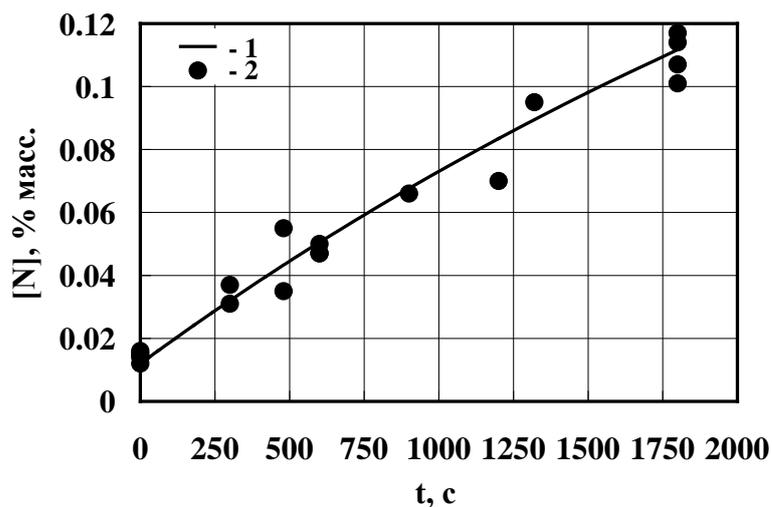


Рисунок 11. Изменение содержания азота в стали марки S30453 (UNS) по ходу продувки в сталеразливочном ковше азотом через пористую вставку: (1 – расчет; 2 – фактические данные)

Тем самым продемонстрирована возможность использования результатов и закономерностей, полученных в настоящей работе для обработки экспериментальных данных исследований, проводимых в производственных условиях, что доказывает практическую значимость результатов проведенных исследований.

Заключение.

Значения коэффициентов диффузии азота и кислорода в расплавах на основе железа зависят от химического состава среды, где происходит диффузия. В качестве параметра, характеризующего химический состав расплава, можно использовать коэффициенты активности диффундирующей примеси, величина которых соответствует энергии взаимодействия диффузанта с компонентами жидкого металла.

Константа скорости поверхностной реакции при растворении азота и кислорода в расплавах на основе железа зависит от химического состава жидкой фазы. Для точного определения константы скорости адсорбционно-кинетической стадии абсорбции азота из газовой фазы необходимо располагать информацией о степени приближения к равновесию системы объем-поверхность расплава, зависящей от скорости обновления поверхности в условиях протекания процесса.

Основные выводы.

1) экспериментально установили новые значения коэффициентов диффузии азота и кислорода при 1600 °С в расплавах Fe, Fe-Cr и Fe-Ni, а также определили диффузионные параметры азота и кислорода по хрому и по никелю, что позволило прогнозировать значения коэффициентов диффузии в расплавах Fe-Cr-Ni;

2) установлена зависимость коэффициентов диффузии азота и кислорода от их коэффициентов активности (соответственно f_N и f_O) в расплавах на основе железа при температуре 1600 °С. Химический состав расплавов Fe, Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Cr-Ni, Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Al, Fe-V, Fe-Ti определял значения коэффициентов активности в диапазоне $f_N=0,1\div 1,82$ и $f_O=0,07\div 1,36$. Тем самым показана возможность использования коэффициента активности в качестве параметра, определяющего зависимость коэффициента диффузии примеси от химического состава жидкой фазы, в которой протекает диффузия;

3) получены уравнения для расчета значений константы скорости поверхностной реакции абсорбции азота расплавами на основе железа (при 1600 °С) для случая равновесия между объемом и поверхностью жидкого металла (скорость обновления поверхности равна 0) и для гипотетического случая идеального перемешивания жидкой фазы (скорость обновления поверхности стремится к ∞);

4) установлена тенденция к уменьшению скорости абсорбции азота при снижении интенсивности перемешивания расплава. Это происходит, по-видимому, вследствие приближения системы поверхность-объем к равновесию при переходе от перемешиваемого металла к неподвижному;

5) разработан новый способ оценки степени приближения к равновесию системы «объем-поверхность расплава» при массообменных процессах между газовой и конденсированной фазами, основанный на зависимости константы скорости адсорбционно-кинетической стадии растворения азота от состава межфазной поверхности. Величина степени приближения к равновесию является характеристикой нестабильности межфазной поверхности в реальных условиях эксперимента;

б) результаты работы применены для прогнозирования содержания азота в хромоникелевой стали при продувке ее в ковше азотом через пористую вставку, а также могут быть использованы при проведении исследований в области кинетики массообменных процессов, а также в учебном процессе.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

1. Кинетика растворения азота и кислорода в легированных расплавах на основе железа в отсутствие конвекции жидкой фазы / К.К. Аунг, С.А. Ивлев // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2013. – № 3. – С. 65 – 66.

2. Ивлев С.А., Аунг К.К. Особенности кинетики растворения азота и кислорода в отсутствие конвекции в расплавах на основе железа // Международная научная конференция «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященная 110-летию со дня рождения академика А.М. Самарина. Москва. 28 – 29 ноября 2012 г. Сборник материалов. М.: ИМЕТ РАН, 2012, С. 35.

3. Ивлев С.А., Аунг К.К. Лабораторная установка и методика исследования кинетики массообменных процессов в системе газ - жидкий металл // Сборник научных трудов SWorld. Материалы международной научно-практической конференции «Современные направления теоретических и прикладных исследований 2012». – Выпуск 1. Том 7. – Одесса: КУПРИЕНКО, 2012. – ЦИТ: 112 – 371 – С. 36 – 43.

4. Перспективы развития техники и технологий в XXI веке. В 2 книгах. К 1.: монография под общ. ред. С.В. Куприенко; SWorld. – Одесса: Куприенко С.В., 2012 – 177 с.: ил., табл. ISBN 978-966-2769-03-6. Раздел 1.3. Исследование кинетики абсорбции азота расплавами железа с использованием двухстадийной модели массообмена. С. 43 – 58. Авторы: С.А. Ивлев, Аунг Ко Ко, А.Г. Свяжин.