**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**
**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ**
**ІМ. Ю.М. ПОТЕБНІ**

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри )

# Кваліфікаційна робота

рівень вищої освіти _____ другий (магістерський) рівень _____
(другий (магістерський) рівень)

на тему_____ Дослідження термодинаміки розчинення азоту в легованих розплавах заліза _____
_____
_____

Виконав: студент ___2__курсу, групи *8.1363-мчм*

_Пономаренко В.О.__
(ПІБ) (підпис)
спеціальності
____*136 Металургія*_____
(шифр і назва)
спеціалізація
_____
(шифр і назва)
освітньо-професійна програма
*Металургія чорних металів*
(шифр і назва)

Керівник _Харченко О.В._____
(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент _Нестеренко Т.М._____
(прізвище та ініціали) (підпис)

Запоріжжя - 2024 року

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**
**ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**
**ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ**
**ІМ. Ю.М. ПОТЕБНІ**

Кафедра *металургійних технологій, екології та техногенної безпеки*

Рівень вищої освіти *другий (магістерський) рівень*
другий (магістерський) рівень)

Спеціальність *136 металургія*
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма *металургія чорних металів*
(шифр і назва)

**ЗАТВЕРДЖУЮ**
**Завідувач кафедри *МТЕТБ***

***Ю.О. Бєлоконь***

"_01_" ____05_____2024 року

# З А В Д А Н Н Я
## НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЄКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

*Пономаренко Володимир Миколайович*
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи (проєкта) *Дослідження термодинаміки розчинення азоту в легованих розплавах заліза*

керівник роботи (проєкту) *Харченко Олександр Вікторович к.т.н, доцент*
( прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від "28" 02 2024 року № 359-с.

2. Строк подання студентом роботи (проєкта) *01.12.2024*

3. Вихідні дані до роботи (проєкта) *Визначення параметрів взаємодії азоту для енергії Гіббса і ентальпії в рідкому залізі, легованому марганцем, ванадієм, титаном, хромом, молібденом, ніобієм, вольфрамом, танталом, алюмінієм, бором, нікелем та кремнієм*

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) *Реферат. Вступ. Літературний огляд. Розрахунково-дослідницька частина, Індивідуальне завдання, Охорона праці та техногенна безпека, Висновки. Перелік посилань.*

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
*Презентаційний матеріал на 21 слайді*

6. Консультанти розділів роботи

| Розділ | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата | |
|---|---|---|---|
| | | завдання видав | завдання прийняв |
| *Літературний огляд* | *Харченко О.В., доцент* | | |
| *Розрахунково-дослідницька частина* | *Харченко О.В., доцент* | | |
| *Індивідуальне завдання* | *Харченко О.В., доцент* | | |
| *Охорона праці та техногенна безпека* | *Харченко О.В., доцент* | | |
| *Нормоконтроль* | *Кириченко О.Г., доцент* | | |
| | | | |

7. Дата видачі завдання *07.05.2024*

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з/п | Назва етапів кваліфікаційної роботи | Строк виконання етапів роботи | Примітка |
|---|---|---|---|
| *1* | *Вступ* | *30.06.2024* | |
| *2* | *Реферат* | *30.06.2024* | |
| *3* | *Літературний огляд* | *30.06.2024* | |
| *4* | *Розрахунково-дослідницька частина* | *19.11.2024* | |
| *5* | *Індивідуальне завдання* | *26.11.2024* | |
| *6* | *Охорона праці та техногенна безпека* | *30.11.2024* | |
| *7* | *Висновки* | *30.11.2024* | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

Студент _____ *В.М. Пономаренко*
( підпис ) (ініціали та прізвище)

Керівник проекту (роботи) _____ *О.В. Харченко*
( підпис ) (ініціали та прізвище)

**Нормоконтроль пройдено**

Нормоконтролер _____ *О.Г. Кириченко*
(підпис) (ініціали та прізвище)

# РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра: 92 с., 5 табл., 56 рис., 49 джерел.

ТЕРМОДИНАМІКА, ЕНТАЛЬПІЯ, ЕНЕРГІЯ ГІББСА, ТЕМПЕРАТУРА, ДОСЛІДЖЕННЯ, ТИСК, NEWTONPAR.

Об’єкт дослідження – параметри Вагнера взаємодії азоту в рідкому залізі.

Мета роботи – дослідити термодинаміку розчинності азоту в розплаві заліза з легуючими елементами (хром, марганець, ванадій, молібден, вольфрам, нікель, титан, кремній та інші) за масивом експериментальних даних за допомогою програмного комплексу «NewtonPar».

Методи дослідження – термодинамічний аналіз системи «метал-шлак-газ» при позапічній обробці низьколегованих і вуглецевих сталей; нелінійний регресійний аналіз.

Робота присвячена актуальному питанню отримання надійних значень параметрів взаємодії азоту в рідкому залізі як для енергії Гіббса, так і ентальпії.

Побудовано графічні залежності відповідності розрахункових та експериментальних значень розчинності азоту залежно від вмісту в залізі легуючих елементів: марганцю, ванадію, титану, хрому, молібдену, ніобію, вольфраму, танталу, алюмінію, бору, нікелю та кремнію.

Підтверджено адекватність термодинамічної моделі конденсованої фази для опису складних багатокомпонентних розчинів.

Обґрунтовано практичне значення теми роботи для використання в металургійній промисловості.

# ABSTRACT

Master's qualification work: 92 p., 5 tables, 56 figures, 49 sources.

THERMODYNAMICS, ENTHALPY, GIBBS ENERGY, TEMPERATURE, RESEARCH, PRESSURE, NEWTONPAR.

Object of the study – Wagner parameters of the interaction of nitrogen in liquid iron.

Purpose of the work – to investigate the thermodynamics of the solubility of nitrogen in molten iron with alloying elements (chromium, manganese, vanadium, molybdenum, tungsten, nickel, titanium, silicon and others) using an array of experimental data and “NewtonPar” software package.

Research methods – thermodynamic analysis of the "metal-slag-gas" system during out-of-furnace processing of low-alloy and carbon steels; nonlinear regression analysis.

The work is devoted to the urgent issue of obtaining reliable values of the interaction parameters of nitrogen in liquid iron for both Gibbs energy and enthalpy.

Graphical dependences of the correspondence of the calculated and experimental values of nitrogen solubility depending on the content of alloying elements in iron: manganese, vanadium, titanium, chromium, molybdenum, niobium, tungsten, tantalum, aluminum, boron, nickel and silicon are constructed.

The adequacy of the thermodynamic model of the condensed phase for the description of complex multicomponent solutions is confirmed.

The practical significance of the topic of the work for use in the metallurgical industry is substantiated.

# ЗМІСТ

ВСТУП ..... 9

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД НА ТЕМУ ДОСЛІДЖЕННЯ ..... 11

1.1 Залізо і його сплави ..... 11

1.1.1 Залізо-алюміній ..... 12

1.1.2 Залізо-вуглець ..... 12

1.1.3 Залізо-титан ..... 14

1.1.4 Залізо-кремній ..... 15

1.1.5 Залізо-ванадій ..... 15

1.1.6 Залізо-кисень; залізо-сірка; залізо-селен; залізо-телур ..... 17

1.1.7 Залізо-хром ..... 17

1.1.8 Залізо-молібден ..... 18

1.1.9 Залізо-марганець. ..... 19

1.1.10 Залізо-вольфрам ..... 20

1.1.11 Залізо-нікель ..... 20

1.1.12 Залізо-РЗМ ..... 21

1.2 Потрійні системи ..... 23

1.2.1 Залізо-хром-нікель ..... 23

1.2.2 Вплив титану на утворення нітридів і розчиненість азоту в сплаві залізо-нікель-хром ..... 26

1.2.3 Вплив алюмінію на поведінку азоту в корозійностійкої сталі ..... 27

1.3 Чисті метали і сплави ..... 27

1.3.1 Хром ..... 27

1.3.2 Молібден ..... 28

1.3.3 Марганець ..... 28

1.3.4 Тантал ..... 28

1.3.5 Нікель ..... 29

1.3.6 Нікель-хром ..... 29

1.3.7 Нікель-молібден ..... 30

1.3.8 Нікель-вольфрам ..... 30

1.3.9 Нікель-титан; нікель-алюміній ..... 31

1.4 Термодинамічна модель розчинності азоту ..... 35

1.5 Термодинаміка і кінетика азоту з розплавами на основі заліза при значному їх перегріві ..... 39

2 ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ВЗАЄМОДІЇ АЗОТУ В РІДКОМУ ЗАЛІЗІ ПО МАСИВУ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ МОДЕЛІ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ КОНДЕСОВАНОЇ ФАЗИ ..... 42

2.1 Введення ..... 42

2.2 Постановка завдання дослідження ..... 43

2.3 Основна частина дослідження ..... 43

3 ОБРОБКА МАСИВУ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРОГРАМИ NEWTONPAR ..... 48

3.1 Програма NewtonPar ..... 48

3.2 Графічні результати ..... 50

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА ..... 73

4.1 Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників, що впливають на працівника лабораторії ..... 73

4.2 Інженерна розробка захисту від небезпечних і шкідливих факторів виробничого середовища та заходи з поліпшення умов праці ..... 77

4.3 Електробезпека ..... 82

4.4 Пожежна безпека ..... 83

4.5 Розрахунок витяжного зонту для уловлювання ненаправленого потоку повітря ..... 84

ВИСНОВКИ ..... 89

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ ..... 90

# ВСТУП

*Актуальність проблеми.* Зростання вимог до якості звичайних та спеціальних сталей і сплавів в останні десятиліття зажадало отримання низьких і ультранизьких концентрацій азоту в металі. Раніше контроль вмісту азоту в сталі був необов'язковий. В даний час у ряді випадків при вмісті азоту 0,001-0,002 % і більше метал не приймається для виготовлення виробів. Азот, будучи розчиненим у металі, не тільки знижує механічні властивості твердого розчину, але в ряді випадків є причиною утворення нітридних неметалічних включень, що забруднюють метал. Проте у ряді випадків азот використовується для легування (наприклад, для ряду марок нержавіючих сталей), дисперсійного твердіння і модифікування (створення певного розміру зерна) і т.д., тому знання величин, що характеризують розчинність азоту в рідких металах, є дуже важливим.

*Мета роботи.* Дослідити термодинаміку розчинності азоту в розплаві заліза з різними легуючими елементами (хром, марганець, ванадій, молібден, вольфрам, нікель, титан, кремній та інші).

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно було вирішити такі завдання:

1. Проаналізувати сучасний стан і напрями розвитку термодинаміки розчинності азоту.

2. Дослідити роботу розробленого програмного комплексу «NewtonPar» в якості експертної системи.

*Об'єкт дослідження.* Параметри взаємодії азоту в рідкому залізі за масивом експериментальних даних з використанням термодинамічної моделі багатокомпонентної конденсованої фази та їх обробка за допомогою програмного комплексу»NewtonPar».

*Методи досліджень.* Сучасний рівень накопичених знань, розроблених методів формально - математичного і фізико - хімічного опису технологічних процесів сталеплавильного виробництва, а також можливостей технічного та

програмного забезпечення ЕОМ в рамках інтенсивного розвитку сучасних інформаційних технологій.

*Наукова новизна.*

1. Розраховані головні термодинамічні константи, що характеризують процес розчинення азоту, отримані узагальнюючі залежності теплоти змішування та коефіцієнтів активності азоту від вмісту та виду легуючих елементів, а також чисельні значення параметрів взаємодії азоту першого, другого та третього порядків і їх температурна залежність.

2. Розраховано значення величини парціальної стандартної ентропії азоту. Це дозволило оцінити достовірність термодинамічних констант розчинності азоту.

*Практичне значення.* Теоретичні та експериментальні дослідження розчинності азоту в рідких металах і сплавах в широкому діапазоні температур, тисків і концентрацій легуючих елементів. Розробка методик і аналітична інтерпретація встановлених залежностей.

*Апробація результатів роботи.* Результати досліджень, включених до кваліфікаційної магістерської роботи, були опубліковані в матеріалах І Міжнародної науково-практичної конференції Інженерного навчально-наукового інституту ім. Ю.М. Потебні ЗНУ «Інженерні інновації та розбудова національної економіки» (9–10 травня 2024 року, м. Запоріжжя); матеріалах Міжнародної науково-практичної конференції Інженерного навчально-наукового інституту ім. Ю.М. Потебні ЗНУ «Сучасні перспективи розвитку обліку, фінансів, економіки, управління, права та інженерії» (5-6 грудня 2024 року, м. Запоріжжя).

*Структура та об'єм роботи.* Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку джерел посилання з 49 найменувань, викладена на 92 сторінках, включаючи 56 рисунків, 5 таблиць.

# 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД НА ТЕМУ ДОСЛІДЖЕННЯ

## 1.1 Залізо і його сплави

Найбільш вірогідною формою існування азоту в залізі є катіонна $N^{+3}$. Розчинність азоту в рідкому залізі вивчалася багаторазово і, мабуть, найкращим чином описується рівнянням [1]:

$$\lg[\%\ N] = -850/T - 0{,}905 + 1/2 \lg p_{N_2}. \qquad (1.1)$$

При 1600 °С $p_{N_2} = 101$ кПа $[\%\ N] = 0{,}044$ і рівняння закону Сивертса при 1600 ° С буде мати вигляд: [% N] = 0,044 $\sqrt{p_{N_2}}$. Залежність $K_N$ від 1/Т приведена на рис. 1. Ентальпія процесу розчинення азоту є сумою двох процесів: дисоціації молекул розчинення азоту і атомарного азоту:

$$\Delta H_N = 16{,}76 \text{ кДж/моль}. \qquad (1.2)$$

У чистому рідкому залізі азот не утворює нітридів у широкому інтервалі парціальних тисків азоту, що мають значення для практики. Утворення нітридів типу $Fe_2N$ и $Fe_4N$ може відбуватися лише в твердому металі.

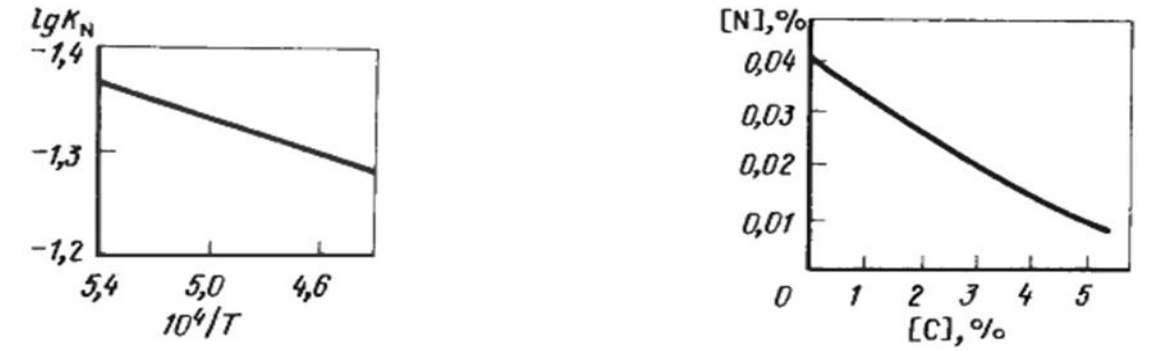



Рисунок 1.1- Залежність розчинності азоту в металі від температури

Рисунок 1.2- Залежність розчинності азоту в металі від вмісту вуглецю (1600°С)

### 1.1.1 Залізо-алюміній

Алюміній утворює з азотом нітрид AIN за реакцією: $AIN_T = [Al] + [N]; \lg K = -12950/T + 5{,}59.$

За даними С.Маєкава [3]:

$\lg f_N^{Al} = 0{,}009[\%\ Al]^2 + 0{,}008[\%\ Al] - 0{,}011\ e_N^{Al}$ та при 1600 °С для 2 % А1 міститься 0,036 % N; 4 % А1 - 0,028 % N; 6 % А1 - 0,018 % N; 8 % А1 - 0,008 % N.

За даними А.Н.Морозова, $e_N^{Al}$ = -0,045 для 1600 °С. При тиску азоту < 101 кПа та концентрації алюмінію > 1 % Al у рідкому залізі може утворюватися нітрид AlN [4]. Д.Еванс та Р.Пелки встановили, що алюміній підвищує розчинність азоту в залізі, але його вплив слабкий. При 1600 °С $e_N^{Al}$ = -0,028, при 1700 °С $e_N^{Al}$ = -0,051. При вмісті 1 % А1 виділення нітриду в рідкому залізі встановлено при 1600 °С та тиску 0,1 МПа, а при 4 % А1 виділення нітриду встановлено при 10,1 кПа. За даними А.Н.Морозова, для 1580 °С розчинність азоту таким чином залежить від вмісту алюмінію: [% N] = $0{,}03420[\%\ Al]^{-0{,}837}$, а коефіцієнт активності азоту $\lg f_N^{Al}$ = -0,08361[% Al]. Таким чином, більш імовірно, що алюміній підвищує розчинність азоту в залізі.

### 1.1.2 Залізо-вуглець

Як відзначають багато дослідників, вуглець знижує розчинність азоту. За даними А. Р. Свяжина, розчинність азоту в розплавах Fe-C визначається рівнянням:

$$[\%\,\mathrm{N}] = 0{,}154\exp(-2415/\mathrm{T}) - 0{,}0093[\%\,\mathrm{C}] + 0{,}00027[\%\,\mathrm{C}]^2. \quad (1.3)$$

Для 1600 °С та $pN_2$ = 0,1 МПа при 1,5 % С вміст азоту складає 0,0305 %, при 4,5 % С - 0,0096 % . При 1600 °С $e_N^C$ = 0,125 та при 1750 °С $e_N^C$ = = 0,073. Зниження розчинності азоту в сплавах Fe-C відбувається тому, що сили взаємодії між атомами вуглецю і заліза значно сильніші, ніж сили зв'язку між залізом і азотом, тому активність азоту із збільшенням концентрації вуглецю підвищується, розчинність зменшується, теплота розчинення зростає. В роботі [6] визначили параметри взаємодії вуглецю з азотом першого і другого порядку та їх залежність від температури:

$e_N^C$ = 274/T+ 0,060; $r_N^C$ = -13/T + 0,017; до 0,5 С приймають величину $r_N^C[\%\,\mathrm{C}]^2 = 0$. Для 1600 °С $e_N^C$ = 0,086, $e_N^C$ = 0,01.

Розчинність азоту в сплавах заліза з вуглецем і азотом описується рівнянням:

$$\lg K_N^{Fe-C} = -293/\mathrm{T} - 1{,}16 - \{(274/\mathrm{T} - 0{,}06)[\%\,\mathrm{C}] + (-13/\mathrm{T} + 0{,}017)[\%\,\mathrm{C}]\}. \quad (1.4)$$

Для 1600 °С вплив вуглецю на розчинність азоту можна обчислити за рівнянням:

$$\lg K_N = -1{,}316 - 0{,}0086[\%\,\mathrm{C}] - 0{,}01[\%\,\mathrm{C}]^2 \quad (1.5)$$

При вмісті вуглецю 1 % концентрація азоту складає 0,038 %, при 2 % С - 0,029 N; при 3 % С - 0,021 % N та при 4 % С - 0,015 % N; при 5 % С - 0,010 % N. Тобто вплив вуглецю дещо слабший, ніж встановлено А. Р. Свяжиним. В роботі [7] досліджена розчинність азоту в розплавах Fe-З методом загартування висячої краплі масою 1 г. При падінні краплі після вимикання струму крапля розплющувалась масивним бійком в диск товщиною 0,127 мм і діаметром 50 мм. Швидкість охолодження становила

$10^6$ °С/с, що дозволило зменшити розкид досвідчених даних з 0,003 до 0,0005 % N. Отримані наступні значення теплоти розчинення і ентропії в сплавах Fe-C:

$$\Delta H_N^0 = 5450 + 6897[\%\ C] + 2111[\%\ C]^2 \text{ Дж/моль;} \quad (1.6)$$

$$\Delta S_N^0 = -23{,}17 + 1{,}17[\%\ C] + 0{,}976[\%\ C]^2 \text{ Дж/моль.} \quad (1.7)$$

Параметри взаємодії мають такі значення, що визначаються за формулами, $e_N^C$ = 360/T - 0,089 и $r_N^C$ = 110/T - 0,051; при 1600 °С $e_N^C$ = 0,103 та $r_N^C$= 0,0077.

Усереднення даних цих авторів дає для 1600 °С наступну залежність розчинності азоту в розплавах Fe-C:

$$\lg\ [\%\ N] = -1{,}316 - 0{,}094[\%\ C] - 0{,}0088[\%\ C]^2 \quad (1.8)$$

1.1.3 Залізо-титан

Титан є сильним нітридоутворюючим елементом і утворює нітрид TiN. Розчинність азоту при 1600-1700 °С становить для вмісту титану 0,1; 0,25; 0,50 % відповідно 0,0245; 0,010; 0,0050 %. Використовуючи термодинамічні дані для реакції взаємодії титану з азотом в рідкому залізі, можна отримати:

$$TiN_T = Ti_T + 1/2N_{2(г)}; \qquad \Delta G^0 = 335{,}2 - 0{,}093\ T$$

$$Ti_T = Ti_ж; \qquad \Delta G^0 = 15{,}5 - 0{,}008\ T$$

$$Ti_ж = [Ti]; \qquad \Delta G^0 = -50{,}28$$

$$1/2N_2 = [N]; \qquad \Delta G^0 = 6{,}97 + 0{,}022\ T$$

---

$$TiN_T = [Ti] + [N] \qquad \Delta G^0 = 307{,}4 - 0{,}079\ T \text{ кДж/моль} \quad (1.9)$$

При 1873 К $\Delta G^0 = -159{,}43$ кДж/моль.

Використовуючи це значення, можна визначити [% Ti][% N], при 1600 °С, яке дорівнює 1,25 * $10^{-3}$. Параметр взаємодії титану з азотом в залізі при 1600 °С становить за даними різних авторів: -0,63 [3]; -0,53 [2]; -0,45 [9]; -0,53 [10].

У роботі [11] залежність параметра взаємодії від температури визначається за формулою $e_N^{Ti}$ = -5700/T + 2,45 та при 1600 °С складає $e_N^{Ti}$ = -0,60.

Результати, отримані в наведених вище роботах, досить близькі і середнє значення параметра взаємодії може бути наступним: $e_N^{Ti}$ = - 0,55.

У рівновазі з TiN для реакції $TiN_T = [Ti] + [N]; \lg K = -19800/T + 7.78$ . Залежність розчинності азоту від вмісту титану за даними А. Н.Морозова і В. Ф. Ісаєва [10] наведено на рис. 1.4.

### 1.1.4 Залізо-кремній

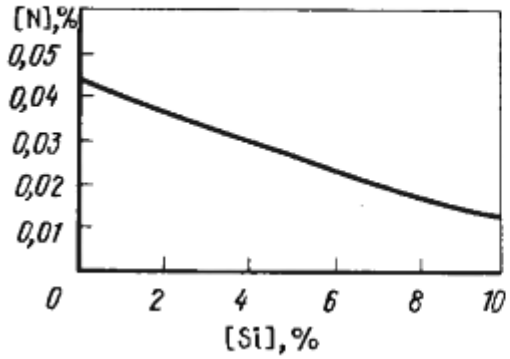
Розчини Fe-Si характеризуються сильними негативними відхиленнями від ідеальності. У твердому стані нітрид кремнію типу $Si_3N_4$ досить стійкі, проте вже при температурах > 700 °С і вище та вмісті ~ 3,0 % Si цей нітрид розкладається. У рідкому залізі при 1600 °С і тиску азоту 101 кПа нітрид кремнію може утворюватися при утриманні > 90 % Si. В роботі [8] визначили: $e_N^{Si}$ = 0,057, $e_N^{Si}$ = 7,1.

### 1.1.5 Залізо-ванадій

Ванадій є нітридоутворюючим елементом, вплив якого на азот у розплаві заліза ще посилюється завдяки тому, що розчини ванадію в залізі не дуже відхиляються від ідеальних. Умови існування нітриду ванадію в рідкому залізі в рівновазі з газоподібним азотом такі, що при тиску азоту 101

кПа і зміст 5 % V нітрид не утворюється до 1650 °С; при 10 % V - до 1670 °С і при 20 % V — до 1760 °С. Параметри взаємодії $e^{V}_{[N]_{Fe}}$ визначені різними дослідниками і мають досить близькі значення: -0,093 [2]; -0,094 [12]; -0,100 [13]; -0,11 [3]; 0,116 [14]; -0,11 [15]; середнє значення

$e^{V}_{[N]_{Fe}}$ = -0,10.



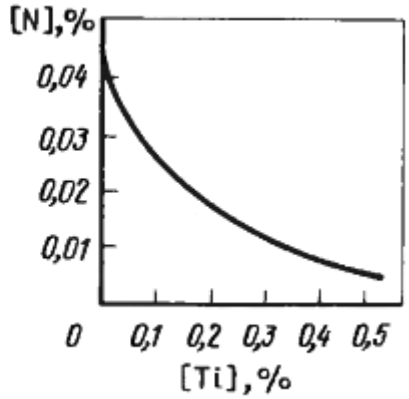




Рисунок 1.3- Залежність розчинності азоту в металі від змісту кремнію (1600°С)

Рисунок 1.4- Залежність розчинності азоту в металі від вмісту титану (1600°С)

Залежність параметра взаємодії від температури визначається рівнянням:

$$e^{V}_{N} = 0{,}075 - \frac{316}{T}\,[12];\ e^{V}_{N} = 0{,}053 - \frac{316}{T}\,[14]. \qquad (1.10)$$

Рівняння залежності розчинності азоту від вмісту ванадію при 1600 °С має вигляд:

$$\lg K^{Fe-V}_{N} = -1{,}316 + 0{,}116\,[\%\,V] - 0{,}0014\,[\%\,V]^2. \qquad (1.11)$$

При концентраціях ванадію 1, 3, 5, 10 % і 1600 °С вміст азоту складає відповідно: 0,062, 0,104, 0,169, 0,505 %. З підвищенням температури розчинність азоту в розплавах Fe-V знижується.

У чистому ванадії розчиняється до 18 % N при 2000 °С і тиску 101 кПа. Сплави заліза, що містять до 22 % V, підкоряються закону Сивертса (при > 22 % V не підлягають). У цих сплавах коефіцієнт активності азоту знижується із збільшенням парціального тиску азоту, також зменшується парціальна молярна вільна енергія розчинення азоту [12]. Можна припустити, що виникає близькоупорядкована структура в розплаві Fe-V-N між атомами ванадію і азоту внаслідок відмінності хімічної спорідненості між залізом і азотом і залізом і ванадієм.

### 1.1.6 Залізо-кисень; залізо-сірка; залізо-селен; залізо-телур

Встановлені наступні параметри взаємодії: $e^{O}_{[N]_{Fe}}$ = -0,16 [17]; при < 0,06 % в роботі Вада отримано $e^{O}_{N}$ = 0; за даними [19] $e^{O}_{[N]_{Fe}}$ = 2565/T - 1,64 та при 1600 °С $e^{O}_{[N]_{Fe}}$ = -0,27; за даними [3] $e^{O}_{N}$ = -0,195 і $e^{O}_{[N]}$ = -0,14 [20] . Середнє значення прийнято рівним -0,191. Параметри другого порядку залежать від температури: $r^{O}_{N}$ = 5279/T + 2,84; до 0,08 % кисню $r^{O}_{N}$ = 0. В залежності від вмісту кисню $\lg K^{0}_{N} = -410/T - 1{,}08$ (до 0,06 % O)$\lg K^{0}_{N} = -577/T - 0{,}968$ (до 0,16 % O) [17]. Зі збільшенням вмісту кисню коефіцієнт активності азоту зменшується, а розчинність азоту зростає. Вплив сірки враховується параметром $e^{S}_{[N]_{Fe}}$ : 013 [17]; 0,026 [21], а також залежністю від температури $e^{S}_{[N]_{Fe}}$ = 657/T - 0,324. При зростанні вмісту сірки до 0,9 % розчинність азоту зменшується до 0,041 %. Вплив селену і телуру визначається параметрами: $e^{Se}_{[N]_{Fe}}$ = 0,006; и $e^{Te}_{[N]_{Fe}} = 0{,}07$ [17].

### 1.1.7 Залізо-хром

Ця система досліджена дуже докладно. Хром в значній мірі впливає на активність і розчинність азоту в рідкому залізі. Параметри взаємодії $e^{Cr}_{N}$

дорівнюють: -0,057 [3]; -0,042 [22]; -0,046 [23]; -0,045 [20]; середнє значення $e_{[N]_{Fe}}^{Cr}$ = -0,046. Залежність коефіцієнта активності азоту від вмісту хрому можна визначити за рівнянням:

$$\lg f_N^{Cr} = -0{,}046\,[\%\,Cr] + 0{,}0003\,[\%\,Cr]^2 \text{ [24]}, \quad \text{і}$$

$$\lg K'_N = -260/T - 1{,}218 - (2660/T - 0{,}422)(-0{,}046\,[\%\,Cr] + 0{,}0003\,[\%\,Cr]^2);$$

$$\lg K_N = -293/T - 1{,}16 - \{(-187/T + 0{,}058)[\%\,Cr] + (2{,}71/T - 0{,}0012)[\%\,Cr]^2 + (-1{,}32 \cdot 10^{-2}/T + 6{,}5 \cdot 10^{-6})[\%\,Cr]^3\}. \quad (1.12)$$

Параметрами другого і третього порядку є: $r_N^{Cr} = 3$ x $10^{-4}$; залежність їх від температури складає:

$$e_N^{Cr} = -187/T + 0{,}058; \qquad r_N^{Cr} = 2{,}71/T - 0{,}0012;$$

$$q_N^{Cr} = -132 \cdot 10^{-2}/T + 6{,}5 \cdot 10^{-6}. \quad (1.13)$$

Параметри другого порядку рекомендується використовувати при вмісті хрому > 15 %. Введення хрому в рідке залізо впливає на ентропію й ентальпію розчинення азоту. При 10 % Cr $\Delta G^0$ = -23445 + 29,76 Т, Дж/моль, при 20 % Cr $\Delta G^0$ = -35950 + 30,14 Т Дж/моль.

До певних меж система підкоряється закону Сивертса. Залежність розчинності азоту від вмісту хрому в сплавах Fe-Cr при 1600 °С и = = 101 кПа.

### 1.1.8 Залізо-молібден

Розчини молібдену в залізі близькі до ідеальних. Вплив молібдену на розчинність азоту невеликий, $e_N^{Mo}$ = -0,004 [25]; -0,011 [25]; -0,013 [3]; середнє значення $e_{[N]_{Fe}}^{Mo}$ = -0,009.

$\lg K_N = 150/T - 1{,}26$ [26].

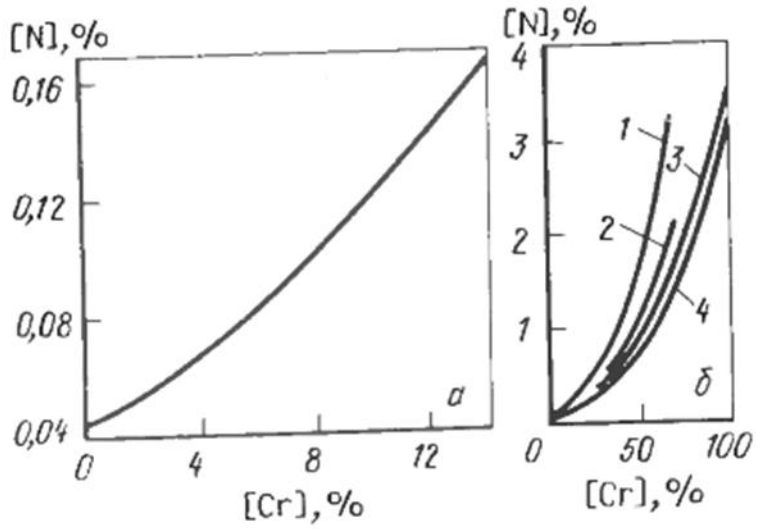



Рисунок 1.5- Залежність розчинності азоту в металі від вмісту хрому: а – 0-14% Cr 1600℃; б – 0-100% Cr; 1 - 1600℃; 2 – 1800 ℃; 3 – 1900 ℃; 4- 2000℃

1.1.9 Залізо-марганець.

Марганець із залізом утворюють ідеальні розчини, а хімічна спорідненість марганцю до азоту значно вище, ніж заліза. У рідкому марганці розчинність азоту перевищує 3,0 %, тому марганець впливає на розчинність азоту. Розчини азоту в сплавах заліза з марганцем підкоряються закону Сивертса. Параметри взаємодії складають: -0,023 [27]; -0,020 [25]; -0,001 (за Р. Шенку). Розчинність азоту в сплавах Fe-Mn представлена на рис. 1.6

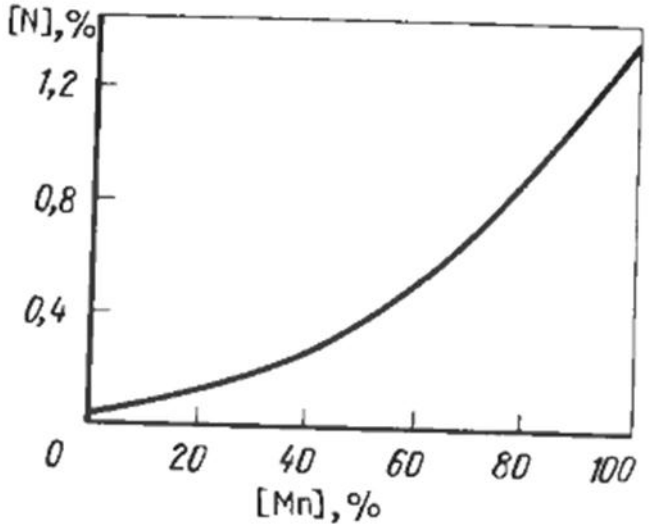



Рисунок 1.6 - Залежність розчинності азоту в металі від вмісту марганцю (1600°С)

1.1.10 Залізо-вольфрам

Вплив вольфраму на поведінку азоту в залозі незначний, розчини підкоряються закону Сивертса. Залежність параметра взаємодії від температури представлена рівнянням:

$e^{W}_{[N]_{Fe}}$ = -3,6/T - 0,0039 [26]; $e^{W}_{[N]_{Fe}}$ = -0,0015 [4];

$e^{W}_{[N]_{Fe}} = -0{,}0020$ [25]. (1.14)

Згідно з розрахунком за термодинамічним даними розчинність азоту в сталі Р6М5 (0,84%; 0,3 % Si; 0,38 % Mn; 5,0 % Mo; 6,5 % W; 1,74 % V; 4,1 % Cr; 0,38 Ni) при 1600 °С становить 0,101 % N. Згідно з досвідченим даними - 0,101 % N. Дані розрахунку добре узгоджуються з даними практики.

1.1.11 Залізо-нікель

Вплив нікелю на поведінку азоту в залізі незначний. Параметр взаємодії визначається за формулою:

$e_{[N]}^{Ni}$ = 18,4/T + 0,00042 [28];

при 1600 °С $e_{[N]_{Fe}}^{Ni}$ складає 0,010 [28]; 0,007 [3];

$$\lg K_N^{Fe-Ni} = -293/T - 1{,}16 - (18{,}4/T\ [\%\ N]). \quad (1.15)$$

При 21,5 % Ni:

$$\lg K_N^{Fe-Ni} = -407/T - 1{,}26; \quad (1.16)$$

при 59% Ni

$$\lg K_N^{Fe-Ni} = -1257/T - 1{,}27\ [23]. \quad (1.17)$$

1.1.12 Залізо-РЗМ

РЗМ володіють високою хімічною спорідненістю до азоту, однак їх вплив за даними різних досліджень проявляється при щодо високих концентраціях. Наявні дані не завжди можуть прийматися до уваги. Так, для лантану параметр взаємодії $e_{[N]_{Fe}}^{La}$ = 0,82 є дуже великою величиною. В. О. Аверін вказує на те, що при звичайних концентраціях РЗМ (до 0,3 %) і азоту (до 0,01 %) малоймовірне утворення нітридів цих елементів і лише при кристалізації металу відбувається утворення нітридів у вигляді самостійної фази. Сурьма та олово слабо впливають на розчинність азоту: $e_{[N]_{Fe}}^{Sb}$ = 0,009 і $e_{[N]_{Fe}}^{Sn}$ = 0,007. У табл. 1.1 наведено узагальнені дані, що характеризують вплив легуючих на параметри взаємодії з азотом. Можна припустити, що при введенні цих елементів в металевий розчин збільшується число вакантних

електронних місць, що покращує умови розчинення атома азоту, що віддає в розчин три електрона і перетворюється в іон $N^{3+}$, тобто розчинність зростає. Але по мірі заповнення d-оболонок зовнішніх шарів атомів легуючих елементів їх вплив на розчинність азоту зменшується. Елементи, d-оболонки які повністю або майже повністю добудовані, і вибудовують оболонки p в N-шарі (Co, Ni, Cu, As, Se — 4-й період) або в шарі Ta, W, надають негативний вплив на розчинність азоту. Очевидно, що електрони на оболонках p значно слабше пов'язані з ядром атомів і легше віддаються в загальну колективну хмару електронів в розчині, перешкоджаючи прийому електронів від атомів азоту,які розчинюються. Подібне спостерігається і для елементів другого і третього періодів, C, O і Si, P, S, які мають вільні P-шари. Але все ж і тут можна припустити наявність протилежної тенденції. По мірі заповнення p-оболонки її вплив на розчинність азоту зменшується і параметр взаємодії елемента з азотом зменшується. На користь цієї гіпотези можна навести і такий аргумент. За експериментальними значеннями потенціалів іонізації вісімнадцяти елементів електронна оболонка з зовнішньої $d^{10}$ – під оболонкою екранує заряд ядра слабше, ніж елементи 4-, 5 - і 6-го періодів, і підвищує розчинність азоту, оскільки полегшується зв'язок електронів, що віддаються азотом з розчином.

Таблиця 1.1- Параметри взаємодії азоту легуючими елементами в рідкому залізі при 1600℃

| Елемент i | z | $e_N^i$ | $e_N^i$ | Елемент i | z | $e_N^i$ | $e_N^i$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 5 | 0,094 | 4,92 | Cu | 29 | 0,009 | 2,22 |
| C | 6 | 0,086 | 4,94 | As | 33 | 0,018 | 5,20 |
| O | 8 | -0,191 | -12,03 | Se | 34 | 0,006 | 1,53 |
| Al | 13 | -0,028 | -2,53 | Zr | 40 | -0,63 | -2,35 |
| Si | 14 | 0,057 | 7,05 | Nb | 41 | -0,069 | -27,4 |
| P | 15 | 0,045 | 6,14 | Mo | 42 | -0,009 | -4,28 |
| S | 16 | 0,020 | 3,05 | Sn | 50 | 0,007 | 2,30 |
| Ti | 22 | -0,60 | -11,8 | Sb | 51 | 0,009 | 3,33 |
| V | 23 | -0,10 | -20,84 | Te | 52 | 0,070 | 2,30 |
| Cr | 24 | -0,046 | -9,77 | La | 57 | 0,82 | 470 |
| Mn | 25 | -0,023 | -5,16 | Ta | 73 | -0,033 | -26,91 |
| Co | 27 | 0,0074 | 1,74 | W | 74 | -0,002 | -3,80 |
| Ni | 28 | 0,010 | 2,36 | | | | |

## 1.2 Потрійні системи

### 1.2.1 Залізо-хром-нікель

Найбільш поширеними є сплави заліза з хромом і нікелем, які використовуються в якості основи для багатьох марок нержавіючих сталей та сплавів. Дня розрахунку розчинності азоту в цих сплавах приймають, що розчини азоту підкоряються закону Сивертса. В роботі Р. Ф. Торхова для розрахунку розчинності азоту в сплаві Fe-Ni-Cr запропоновано рівняння:

$$\lg [N] = -1{,}352 - 0{,}063\,[\%\,Ni] + 0{,}046\,[\%Cr] - 0{,}00029\,[\,\%\,Cr]^2 + \\ + 0{,}00008\,[\%\,Cr]\,[\%\,Ni] - \{350 - 135[\%Cr]\}\,(1/T - 1/1873). \qquad (1.18)$$

Температурна залежність розчинності азоту в нержавіючої сталі визначається рівнянням:

$$\lg [N] = (—247/T - 1{,}22) - (-164/T + 0{,}0415\,[\%Cr] - (8{,}33/T + \\ + 0{,}0019)\,[\%\,Ni] - (1{,}67/T - 0{,}0006)[\%\,Cr]^2 - (-1{,}83/T + \\ + 0{,}0011)(\%\,Ni)^2 - (-1{,}6/T - 0{,}0009)[\%\,Cr][\%\,Ni]. \qquad (1.19)$$

Для сплаву 18 % Cr і 8 % Ni розчинність азоту дорівнює 0,218 % при 1600 °С. Температурний коефіцієнт дорівнює — $3{,}3 * 10^4$ °С.

В роботі [29] обчислені параметри взаємодії азоту з четвертим елементом j, додаються в корозійностійку сталь — $b_N^j$, що дорівнює:

$$b_N^j = [\frac{\partial \lg f_N^j}{\partial\,\%\,j}]\,[\%\,Fe]\,[\%\,Cr]\,[\%\,Ni]\,;$$

$$\lg f_N^0 = \lg f_N \left( n_{Fe}^0\, n_{Cr}^0\, n_{Ni}^0\, n_j^0 \right), \qquad (1.20)$$

де $n_{Fe}^0$ - число молей компонентів;

$f_N$ – коефіцієнт активності азоту у складному четырехкомпонентном розплаві;

$f_N$ – коефіцієнт активності азоту в сплаві Fe-Cr-Ni.

Для обчислення розчинності азоту в складному четвертому сплаві справедливе рівняння:

$$\lg[\%\,\mathrm{N}] = \lg[\%\,\mathrm{N}]_{\mathrm{Fe-Cr-Ni}} - \Sigma\, b_N^j\,[\%\,j]. \qquad (1.21)$$

У корозійностійкій сталі 18-8 [30] $\lg[\%\,\mathrm{N}] = 2050/\mathrm{T} - 1{,}745$ і при 1600°С $[\%\,\mathrm{N}] = 0{,}224$.

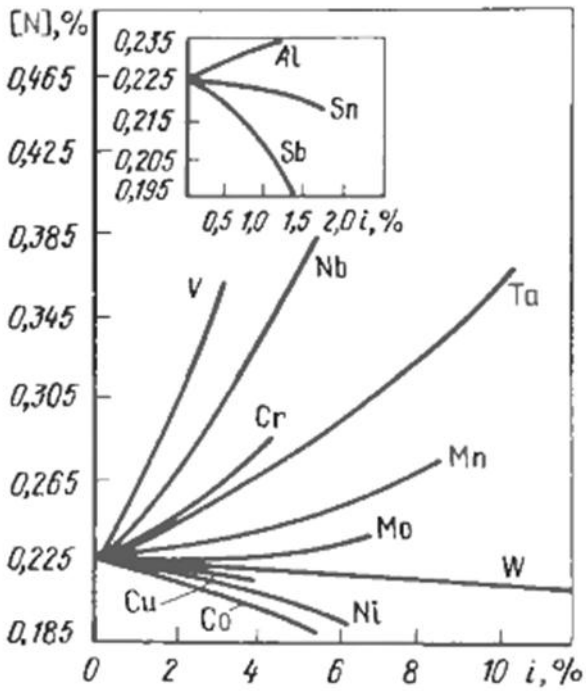



Рисунок 1.7- Залежність розчинності азоту в нержавіючої сталі 18-8 від вмісту легуючих елементів (1600℃)

Наводяться такі значення параметрів взаємодії $b_N^j$ в корозійностійких сталях для присадок четверте елементів: кремнію +0,047; кобальту +0,012; нікелю +0,011; олова +0,0064; вольфраму +0,0025; міді +0,0041; молібдену -0,0024; марганцю -0,010; танталу -0,019; хрому -0,025; алюмінію -0,030; ніобію-0,043; ванадію-0,068.

У роботі [31] наведено такі залежності параметрів взаємодії від температури і значення при 1600 °С:

$e_N^{Cr} = -164/T + 0{,}0415,\ 0{,}046;\quad e_N^{Ni} = 8{,}33/T + 0{,}0019,\ 0{,}0063;$

$e_N^{CrCr} = 3{,}35/T - 0{,}00093, -0{,}00008;\ e_N^{NiNi} = -3{,}67/T + 0{,}0021,\ 0{,}00014;$

$e_N^{CrNi} = 1{,}60/T - 0{,}00093, -0{,}00008;\ e_N^{Mo} = -33{,}2/T + 0{,}064,\ 0{,}046;$

$e_N^{MoMo} = -5.57/T + 0{,}025, -0{,}00047;\ e_N^{CrMo} = 1{,}21/T - 0{,}005,\ 0{,}00015;$

$e_N^{Mn} = -133{,}8/T - 0{,}035, -0{,}036;\ e_N^{MnMn} = 17{,}63/T - 0{,}011,\ 0{,}0016;$

$e_N^{CrMn} = 2{,}16/T - 0{,}0005, 0{,}0006;\quad e_N^{NiMn} = 0{,}09/T + 0{,}0007,\ 0{,}0007.$

### 1.2.2 Вплив титану на утворення нітридів і розчиненість азоту в сплаві залізо-нікель-хром

Утворення нітридів титану може відбуватися за рівняннями:

$$[Ti] + 1/2\ N_2 = TiN_T;\quad [N] + [Ti] = TiN_T. \qquad (1.22)$$

В першому випадку було встановлено, що $\lg K = -6194/T + 2{,}75$ и для 1600 °С К = 0,277 [9]. Оскільки К = [% Ti] $p_{N_2}^{1/2}$, то можна визначити для даної концентрації титану парціальний тиск, при якому відбувається утворення нітриду титану. Для рівняння $[Ti] + [N] = TiN_T$ добуток розчинності $[\%\ Ti][\%\ N] = (5{,}1 - 9{,}8) \times 10^3$ , для концентрації 0,19 % Ti- утворення нітриду можливе при 0,04 % N.

Титан знижує розчинність азоту в сплавах Fe-Cr. Так, у роботі [10] при плавленні сплаву з 16,8 % Сг і тиску 13,3 кПа розчинність азоту становила 0,08 %. Для 1600 °С рівноважні значення розчиненого азоту становили 0,10; 0,047; 0,034; 0,025; 0,023 %, для змістів титану: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6 % - відповідно $e_N^{Ti} = -0{,}53$.

Хром незначно впливає на активність титану ($e_{Ti}^{Cr}$= 0,022), тому вплив титану на активність азоту в залізі в сплавах Fe-Cr та Fe-Cr-Ni однакова. Зауважимо, що вплив нікелю на активність титану ще менше, ніж хрому: $e_N^{Ti}$

= 0,009. При спільному впливі хрому і нікелю $e_{Ti}^{Cr,Ni} = -0{,}0006$; $e_{Ti}^{Cr} = -0{,}0002$ [16].

### 1.2.3 Вплив алюмінію на поведінку азоту в корозійностійкої сталі

Розчинність нітриду алюмінію визначається рівнянням [32]:

$$\lg[\%\ Al]\ [\%\ N] = (160/T\ - 0{,}0336)\ [\%\ Al]\ - \left(\frac{10890}{T} - 5{,}128\right) \qquad (1.23)$$

У системі Fe-Ni-Cr-Mo-Al залежність добутку[% Al] X [% N] від температури виражається рівнянням:

$$\lg\ [\%\ Al]\ [\%\ N] = -12650/T + 6{,}139. \qquad (1.24)$$

Параметр взаємодії алюмінію з розчиненим азотом дорівнює $e_{[N]_{нерж.ст}}^{Al} = -0{,}03$ при 1600 °С

Утворення нітриду алюмінію, як показує досвід при [% Al] = 1,93, відбувається при 1600 °С і тиску 42,7 кПа, при цьому атомний вміст азоту в розплаві одно 0,139 %.

У роботі [30] отримано:$\lg[\%\ Al]\ [\%\ N] = 0{,}0588\ [\%\ Al] - 14000/T + 6{,}1$;

$$\Delta\ G^0 = 245990 - 107{,}6\ \text{Дж/моль}. \qquad (1.25)$$

## 1.3 Чисті метали і сплави

### 1.3.1 Хром

При 1930-1950 °С і тиску 0,1 МПа розчинність азоту в хромі складає 8,24 %. При низьких концентраціях азоту розчинність прямо пропорційна $\sqrt{p_{N_2}}$ , а при високому вмісті мають місце позитивні відхилення від закону Сивертса. Вільна енергія розчинення становить 38,45 кДж/моль. При введенні до 5 % V не було встановлено впливу його на розчинність азоту в хромі. До тиску 3,1 кПа при введенні до 1,16 % Ті нітриди не утворювалися. Концентрація азоту, відповідна появи нітриду титану, дорівнює 1,17 % [34]. $\lg [\% \mathrm{N}] = 2595/\mathrm{T} - 0{,}572.$

### 1.3.2 Молібден

При тиску 4,12 кПа і температурі 2700 °С у рідкому молібдені розчиняється до 0,025 % азоту [4]. За даними Х. Домке $K_{N_{Mo}}$= =0,132% при 2650 °С. Введення вольфраму в молібден знижує розчинність азоту. Наприклад, при 2000 °С і вмісті 10 % W розчинність азоту дорівнює 0,020 % (ат.), а при 20 % W - 0,013 % (ат.) [35].

### 1.3.3 Марганець

Розчини азоту в чистому марганці до тиску 101 кПа підкоряються закону Сивертса. При тиску 101 кПа і 1300 °С вміст азоту становить 2,5 %, а при 1500 °С - 1,6 %. З підвищенням температури розчинність знижується, але це характерно для температур > 1650 °С. При введенні заліза і кремнію в марганець розчинність азоту зменшується.

### 1.3.4 Тантал

Константи розчинності азоту в танталі визначається рівнянням:

$$K' = [\%\ N] / \sqrt{p_{N_2}} = 0{,}361 - 1{,}01\ [\%\ N] - 0{,}848\ [\%\ N]^2 + 5{,}035\ [\%\ N]^3, \quad (1.26)$$

де [% N] — атомна доля азоту, %.

При температурі 3050 °С і тиску 101 кПа = 2,78 %, параметр взаємодії $e^{N}_{[N]_{Ta}} = 0{,}16$ [4] и $[\%\ N] = 1{,}61$.

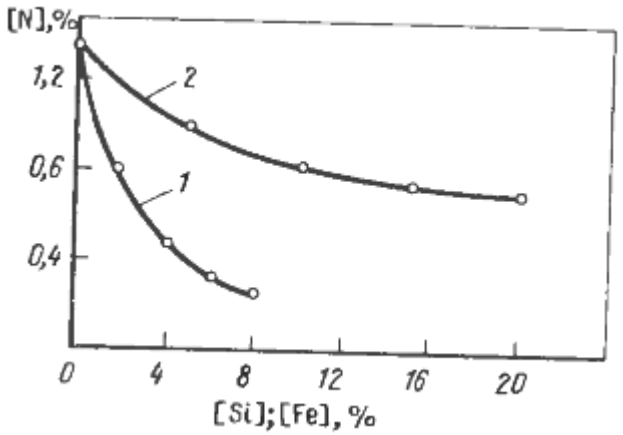



Рисунок 1.8- Залежність розчинності азоту в марганці при 1660 ℃ від змісту кремнію (1), заліза (2)

### 1.3.5 Нікель

Розчини азоту в нікелі підкоряються закону Сивертса. Значення розчинності при 1600 °С и $p_{N_2}$= 101 кПа усереднене, за даними різних авторів, за період 1959-1975 рр. становить 0015 %; $\lg K_N = -1970/T - 1{,}81$.

### 1.3.6 Нікель-хром

З введенням в рідкий нікель хрому розчинність азоту зростає. В роботі [4] рекомендується наступне рівняння для розрахунку концентрації азоту в сплавах, що містять ≤ 22 % Cr (при 1600 °С):

$$\lg[\%\,\mathrm{N}] = -0{,}03\lg p_{N_2} - 2{,}818 + 0{,}11\,[\%\,\mathrm{Cr}] - 15\cdot 10^{-4}\,[\%\,\mathrm{Cr}]^2;$$

$$\lg f_N^{Cr} = -0{,}11\,[\%\,\mathrm{Cr}] + 1{,}5\cdot 10^{-4}\,[\%\,\mathrm{Cr}]^2 \qquad (1.27)$$

В параметр взаємодії $e_N^{Cr}$ = -0,10; $r_N^{Cr} = 15\cdot 10^{-4}$. При тиску 101 кПа і 1600 °С розчинність азоту в сплавах Ni-Cr має наступні значення:

| [Cr],% . . . | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| [N],%. . . | 0,0019 | 0,0049 | 0,014 | 0,031 | 0,060 | 0,098 |

Температура незначно впливає на розчинність азоту. Так, для сплаву $20\ \%\ \mathrm{Cr} - 80\ \%\ \mathrm{Ni}\ \lg K_N = 1305/T - 1{,}852.$

Зі зниженням температури відбувається зміцнення зв'язків хром — азот в розплаві і розчинність підвищується.

### 1.3.7 Нікель-молібден

Система Ni—Mo являє собою ідеальний розчин відносно азоту. Розчинність азоту в цій системі може бути розрахована для 1600 °С по рівнянню:

$$\lg[\%\,\mathrm{N}] = -0{,}03\lg p_{N_2} - 2{,}818 + 0{,}043\,[\%\,\mathrm{Mo}] - 2{,}67\cdot 10^{-4}[\%\,\mathrm{Mo}]^2$$

і для $p_{N_2}$ = 101 кПа; $e_N^{Mo}$ = -0,043; $r_N^{Mo} = 2{,}67\cdot 10^{-4}$. (1.28)

| [Mo],%. . . . | 1 | 3 | 5 | 10 |
|---|---|---|---|---|
| [N],% .... | 0,0017 | 0,0020 | 0,0024 | 0,0038 |

### 1.3.8 Нікель-вольфрам

Розчини азоту в системі Ni—W також підпорядковуються закону Сивертса;$e_N^W$ = -0,023; $r_N^W = 4\cdot 10^{-5}$ [4].

$$\lg [\%\ \mathrm{N}]_{\mathrm{Ni-W}} = -0{,}03 \lg p_{\mathrm{N_2}} - 2{,}813 + 0{,}023\ [\%\ \mathrm{W}] - 4 \cdot 10^{-5} [\ \%\ \mathrm{W}]^2 \quad (1.29)$$

де $p_{\mathrm{N_2}}$ виражено в паскалях:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| [W],% . . . . . | 1 | 3 | 5 | 10 |
| [N], % . . . . . | 0,0016 | 0,0018 | 0,0020 | 0,0025 |

1.3.9 Нікель-титан; нікель-алюміній

Титан і алюміній обумовлюють утворення нітридів, які можна розрахувати за такими термодинамічним функцій:

$$\mathrm{Ti_T} + 1/2\ \mathrm{N_2} = \mathrm{TiN_T};\quad \Delta\ \mathrm{G^0} = -335000 + 92{,}6\ \mathrm{T}\ \text{Дж/моль}$$

$$\mathrm{Ti_ж} = \mathrm{Ti_T};\quad \Delta\ \mathrm{G^0} = -15500 + 8{,}0\ \mathrm{T}\ \text{Дж/моль}$$

$$[1\ \%\ \mathrm{Ti}]_{\mathrm{Ni}} = \mathrm{Ti_ж};\quad \Delta\ \mathrm{G^0} = -134000 + 36{,}6\ \mathrm{T}\ \text{Дж/моль}$$

$$[\mathrm{Ti}]_{[1\ \%\ \mathrm{Ni}]} + 1/2\ \mathrm{N_2} = \mathrm{TiN_T};\quad \Delta\ \mathrm{G^0} = -216500 + 137{,}2\ \mathrm{T}\ \text{Дж/моль}$$

$$\mathrm{Al_ж} + 1/2\ \mathrm{N_2} = \mathrm{AlN_T};\quad \Delta\ \mathrm{G^0} = -325500 + 109\ \mathrm{T}\ \text{Дж/моль}$$

$$[\mathrm{Al}]_{[1\ \%\ \mathrm{Ni}]} = \mathrm{Al_ж};\quad \Delta\ \mathrm{G^o} = 147000 + 31{,}3\ T\ \text{Дж/моль}$$

$$[\mathrm{Al}]_{[1\ \%\ \mathrm{Ni}]} + 1/2\ \mathrm{N_2} = \mathrm{AlN_T};\quad \Delta\ \mathrm{G^0} = -178500 + 140{,}8\ \mathrm{T}\ \text{Дж/моль}$$

За розрахунком при 1550 °С для утворення нітриду титану в нікелі необхідний тиск азоту 8,65 МПа, а для утворення нітриду алюмінію - 3038 МПа. При 1550 °С і 101 кПа поява нітриду титану можлива лише при 9,2 % Ti [38].

При зниженні температури покращуються умови утворення нітридів, так як міцність зв'язку титану і алюмінію, а також цирконію та церію з азотом перевищує міцність зв'язків цих елементів з нікелем.

Вплив різних елементів на розчинність азоту в нікелі і в сплаві 20 % Cr - 80 % Ni за даними А. Я. Стомахін представлено на рис.1.9

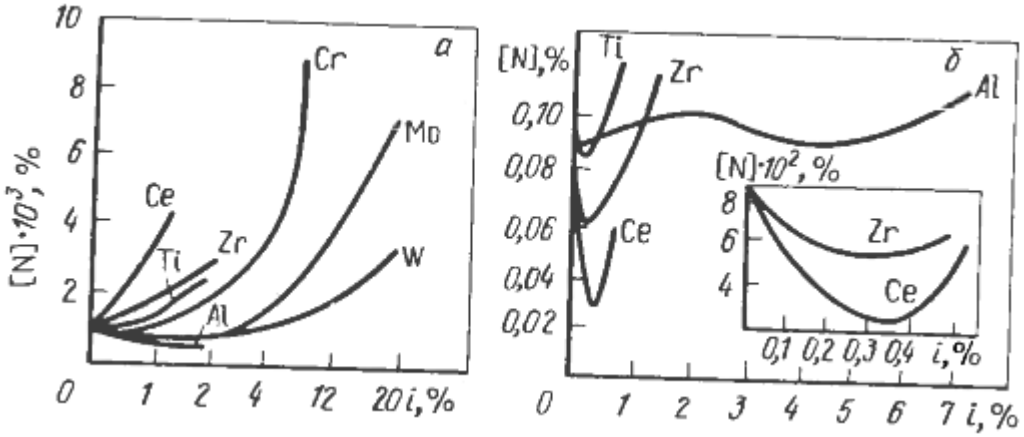



Рисунок 1.9 - Залежність розчинності азоту в нікелі (а) та в сплаві Х20Н80 від вмісту різних елементів R при 1550 ℃ і тиску азоту 101кПа.

Таблиця 1.2 - Розчинність азоту у жароміцних сталях [39].

| Сплав | [Cr], % | [Ni], % | [Co], % | [Fe], % | [Nb], % | [Mo], % | [W], % |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 20,6 | 33,6 | - | Ост. | - | - | - |
| 2 | 20 | 30 | - | ” | 1,0 | 2,6 | - |
| 3 | 21 | 20 | 20 | ” | 1,1 | 2,6 | 2,8 |
| 4 | 20 | 20 | 20 | ” | 4,0 | 4,0 | 4,5 |
| 5 | 27 | 2,5 | Ост. | - | - | 5,8 | - |
| 6 | 25 | 10 | ” | - | - | - | 7,0 |
| 7 | 25 | 2 | ” | 3,3 | 3,0 | 4,0 | 3,4 |
| 8 | 20 | 20 | ” | 15 | - | 10 | 4,5 |
| 9 | 15 | Ост. | - | - | - | - | - |
| 10 | 15 | ” | - | 5 | - | 15 | 3,5 |
| 11 | 21 | ” | - | 20 | - | 9 | - |

У сплаві 20 % Cr − 80 % Ni при 1550 °С та концентраціях ≤ *6 %* A1, ≤ 0,5 % Ce і ≤ 0,6 % Ti нітриди не утворюються. У сплаву на нікелевій основі, що містить 4,9 % W; 11 % Cr; 5,7 % Mo; 2,7 % Ti; 5 % A1; 15,2 % Co, при 1600 °С утворення нітридів титану за даними С. В. Богданова відбувається при наступних умовах: 2 % Ti, $p_{N_2} = 13{,}4$ кПа и 3 % Ti, $p_{N_2} = 7{,}21$ кПа.

Нижче наведені параметри взаємодії легуючих елементів з азотом в нікелі:

| Елемент *i* . . . . . | A1 | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $e_N^i$. . . . . | 0 | -0,21 | -0,13 | -0,1 | -0,051 | -0,021 | 0,005 |
| $e_N^i$. . . . . | 0,54 | -39,6 | -25,8 | -29,2 | -11,0 | -4,6 | -1,17 |

| Елемент *i* ..... | Zr | Nb | Mo | Ce | Ta | W |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $e_N^i$. . . . . | -0,23 | -0,072 | -0,043 | -0,53 | -0,065 | -0,023 |
| $e_N^i$. . . . . | -82,8 | -26,8 | -16,8 | -290 | -48,2 | -18,6 |

Перехресні параметри взаємодії мають значення: $e_N^{CrMo} = 0{,}34 \times \times 10^{-3}$; $e_N^{CrNb} = 0{,}8 \times 10^{-3}$; $e_N^{Mo,W} = e_N^{Mo,Nb} = e_N^{Cr,W} = 0$.

Порівняння параметрів взаємодії для нікелевих сплавів, а також сплавів на основі заліза показує, що елементи групи VIA сильніше знижують активність азоту в нікелі, ніж в залізі. Елементи групи VA діють однаково, групи IVA - слабо. Оскільки нікель володіє меншою хімічною спорідненістю до азоту, ніж залізо, то в нікелевих розплавах слід очікувати сильного впливу на активність азоту; це характерно і для групи хрому. При переході від VIA підгрупи до підгрупи IVA посилюється зв'язок легуючих елементів з нікелем в більшій мірі, ніж з залізом, що зменшує їх хімічну спорідненість до азоту.

Розчинність азоту в нікелі менше, ніж в залізі. Це можна пояснити тим, що нікель та кобальт мають більш високу ступінь заповнення d-оболонок електронами, ніж залізо, і тому володіють меншою здатністю акцептувати електрони, що вивільняються при іонізації атомів азоту, що переходять у розчин. Введення хрому, молібдену і вольфраму підвищує розчинність азоту, так як ці елементи мають недобудовані d-оболонки. Хром в шарі М — оболонку *3d5* і 4s; молібден в шарі *N* - оболонку *4d5* и 5s; вольфрам в *шарі О* — оболонку *5d4.* При введенні до 1 % Ti розчинність азоту зростає, а подальше введення титану не впливає на розчинність азоту. Титан також має майже вільну d-оболонку 3d2 в шарі М. Алюміній в межах до 1,5 % не впливає на розчинність азоту, так як він має недобудовану р-оболонку в шарі М.

Можливо, пояснення полягає також і у встановленні міцних зв'язків між нікелем і титаном, нікелем і алюмінієм, з утворенням сполук інтерметалідних: $Ni_3Ti$; $Ni_3Al$; NiTi; NiAl [40].

Ймовірність утворення нітридів нікелю в сплавах, легованих хромом, молібденом і вольфрамом, при введенні титану, алюмінію та церію зростає. Як показано А. Я. Стомахиным, в сплаві 20 % Cr − 80 %

Ni при $p_{N_2}$= 101 кПа,1550 °С і 0,65 % Ti відбувається утворення нітриду титану; при 1600 °С і тому ж тиску нітрид алюмінію утворюється при концентрації > 6 % Al. В розплавах Ni 28,9 % Mo при 1600 °С утворенні нітриду титану при 1,42 % Ti відбувається при p_(N_2 ) 40,2 кПа; при 2,04 % Ti - 4,2 кПа. В розплавах Ni - 43,8 %W при 1600°С і 1 % нітрид титану з'являється при p_(N_2 ) 28,1 кПа, а при 1,65 % Ti p_(N_2 ) = 8,24 кПа. При більш низьких концентраціях титану поява нітриду не спостерігається. Порівняння цих двох систем свідчить про те, що активність титану в розчині Ni-W вище, ніж у розчині Ni-Mo. Параметр взаємодії титану з азотом в розплавах Ni-Mo $e_N^{Ti} = -0{,}20$; в розплавах Ni-W $e_N^{Ti} = -0{,}22$; в розплавах Ni-Cr $e_N^{Ti} = -0{,}16$.

## 1.4 Термодинамічна модель розчинності азоту

Параметри енергії Гіббса взаємодії азоту з хімічними елементами в рідких сплавах заліза вивчали у ряді робіт, зокрема [41], однак досі існує проблема отримання надійних числових значень. Параметри взаємодії являють собою приватні похідні логарифма коефіцієнта активності азоту $\gamma_N$ за мольною часткою будь-якого хімічного елемента $x_j$ при нескінченному розведенні розплаву:

$$\varepsilon_j^N = \varepsilon_N^j = \left( \frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial x_j} \right)_{x_1=1}, \tag{1.30}$$

де $x_1$ – елемент-розчинник (залізо).

На практиці використовуються також ентальпійні параметри взаємодії:

$$\eta_j^N = \eta_N^j = \left( \frac{\partial h_N^M}{\partial x_j} \right)_{x_1=1}, \tag{1.31}$$

в яких диференціюють парциальную мольную ентальпію $h_N^M$ азота.

Параметри взаємодії є ключовими елементами термодинамічного аналізу розчинності азоту в рідкому залізі при його взаємодії з легуючими елементами. Будь-який подібний аналіз передбачає використання якої-небудь теоретичної моделі металевого розчину, починаючи з рядів Тейлора розкладання енергії Гіббса з емпіричними коефіцієнтами, вперше запропонованої К. Вагнером [42], і закінчуючи новою статистичною моделлю конденсованої фази [43].

Згідно моделі [43], для активності азоту в трикомпонентному розчині (в стандарті Рауля) можна записати:

$$\ln a_N^{mod} = \ln\left(x_i \cdot \psi_i\right) + 1 - \sum_{j=1}^{k} x_j \cdot \psi_j \cdot \beta_{ji} =$$

$$= 1 + \ln\left(\frac{x_N}{x_{Fe} \cdot \beta_{NFe} + x_R \cdot \beta_{NR} + x_N}\right) - \frac{x_N}{x_{Fe} \cdot \beta_{NFe} + x_R \cdot \beta_{NR} + x_N} - \frac{x_{Fe} \cdot \beta_{FeN}}{x_{Fe} + x_R \cdot \beta_{FeR} + x_N \cdot \beta_{FeN}} -$$

$$- \frac{x_R \cdot \beta_{RN}}{x_{Fe} \cdot \beta_{RFe} + x_R + x_N \cdot \beta_{RN}} \ , \qquad (1.32)$$

де $a_N^{\text{mod}}$ – активність азоту згідно моделі; $\beta_{ij} = \exp\left(E_{ij}/R \cdot T\right)$, $\psi_i = 1/\sum_{j=1}^{k} x_i \beta_{ij}$; $x_i$ – мольна доля компонента $i$; $R$ – другий компонент ($Mn, V, Ti...$); $\beta_{ij}$, $E_{ij}$ – енергетичні параметри моделі розчину, пов'язані з шуканими параметрами взаємодії формулами [43]:

$$\varepsilon_j^N = \varepsilon_N^j = 1 + \beta_{1N} \cdot \beta_{1j} - \frac{\beta_{Nj}}{\beta_{N1}} - \frac{\beta_{jN}}{\beta_{j1}} \ ; \qquad (1.33)$$

$$\eta_j^N = \eta_N^j = R \cdot T \cdot \left(\beta_{1N} \cdot \beta_{1j} \cdot \ln\left(\beta_{1N} \cdot \beta_{1j}\right) - \frac{\beta_{Nj}}{\beta_{N1}} \cdot ln\left(\frac{\beta_{Nj}}{\beta_{N1}}\right) - \frac{\beta_{jN}}{\beta_{j1}} \cdot \ln\left(\frac{\beta_{jN}}{\beta_{j1}}\right)\right) . \qquad (1.34)$$

Вважаємо, що в умовах розбавленого розчину для енергетичних параметрів справедливі співвідношення $\beta_{ij} = \beta_{ji}$, $E_{ij} = E_{ji}$, як і для самих параметрів взаємодії $\varepsilon_j^i$.

Існує також інший спосіб розрахунку активності азоту в розплаві $\ln a_N$ в тому ж стандарті, виходячи з парціального тиску азоту над залізним розплавом:

$$\ln a_N = 0{,}5 \ln p_{N_2} - \ln K_{solN_2} \qquad (1.35)$$

де $p_{N_2}$ – тиск молекулярного азоту; $\ln K_{solN_2} = \frac{\Delta G_{solN_2}}{R \cdot T} + \ln \frac{100 A_N}{A_{Fe}} - \ln \gamma_N^{\infty}$ – константа розчинення азоту в залізі, наведена до стандарту Рауля; $A_N$ ; $A_{Fe}$ – атомні маси азоту и заліза відповідно.

Відповідно, зокрема, Люпису [44], мольна енергія Гіббса розчинення азоту в рідкому залізі становить $\Delta G_{solN_2} = 3600{,}6 + 23{,}907T$, а в відповідності з моделлю [43]: $\ln \gamma_N^{\infty} = 1 - \beta_{FeN} - \ln \beta_{NFe}$.

Таким чином, для активності азоту маємо:

$$\ln a_N = 0{,}5 \ln p_{N_2} - \frac{3600{,}6 + 23{,}907T}{R \cdot T} - \ln\left(\frac{100 \cdot 14{,}0067}{55{,}847}\right) + 1 - \beta_{FeN} - \ln \beta_{NFe} \ , \qquad (1.36)$$

де $T$ – температура, К; $R$ – універсальна газова стала.

Прирівнюючи активності азоту, отримані двома способами, отримують рівняння нелінійної регресії:

$$\ln a_N - \ln a_N^{mod} = F_l\left(x_{Fe}, x_R, x_N, E_{FeN}, E_{RN}, T, p_{N_2}\right) = 0 \ , \qquad (1.37)$$

де $l$ – номер сплаву.

Таблиця 1.3 – Параметри взаємодії азоту з легуючими елементами в рідко залізі при температурі 1873 К

| Легуючий елемент | Параметри енергії Гіббса | | Ентальпійні параметри, кДж/моль | |
|---|---|---|---|---|
| | $\varepsilon_N^R$ | $\varepsilon_N^R$ | $\eta_N^R$ | $\eta_N^R$ |
| марганець | -4,944 | -0,566 | -136,6 | -8,64 |
| ванадій | -34,710 | 6,873 | -1779,0 | 207,60 |
| титан | -180,800 | 10,280 | -13320,0 | 365,80 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| хром | -10,600 | 0,267 | -369,0 | 4,29 |
| молібден | -5,803 | -0,502 | -167,9 | -7,66 |
| ніобій | -24,720 | 1,086 | -1098,0 | 18,81 |
| вольфрам | -3,165 | -0,940 | -77,1 | -14,39 |
| тантал | -27,410 | 5,234 | -1311,0 | 141,40 |
| алюміній | -4,886 | 8,363 | -169,6 | 273,70 |
| бор | 5,238 | 13,040 | 95,3 | 508,40 |
| нікель | 2,019 | 0,983 | 20,1 | 16,81 |
| кремній | 7,998 | 35,020 | 212,0 | 1902,00 |
| сірка | 0,879 | 7,814 | 24,1 | 568,60 |

Застосовуючи множинну нелінійну регресію по всьому масиву плавок Fe-R-N, визначають енергетичні параметри моделі конденсованої фази $E_{ij}$ по мінімальної сумі квадратів відхилень $\sum_l F_l\left(x_{Fe}, x_R, x_N, E_{FeN}, E_{RN}, T, p_{N_2}\right)^2$.

Енергетичні параметри моделі $\beta_{ij}$ у кожному сплаві повинні обчислюватися за формулою $\beta_{ij} = \exp\left(-E_{ij}/R \cdot T\right)$, тобто з урахуванням фактичної температури кожної експериментальної точки. Далі за формулами (14) і (15) визначають шукані значення параметрів взаємодії.

Крім визначення параметрів рівняння регресії (18) з відомими параметрами $E_{FeN}$, $E_{RN}$, для кожного сплаву знаходять розрахункову розчинність азоту , задаючись значеннями $x_R, p_{N_2}, T$ і вважаючи, що $x_{Fe} = 1 - x_R - x_N$. Такий підхід вимагає рішення нелінійного рівняння з одним невідомим $x_N$

$$F(x_{Fe}, x_R, x_N, E_{FeN}, E_{RN}, T, p_{N_2}) = 0, \qquad (1.38)$$

і дозволяє графічно оцінити адекватність термодинамічної моделі багатокомпонентного розчину [43]. Дане рівняння є рівнянням стану системи Fe-R-N з одним ступенем волі і з його допомогою можна визначити будь-яку з чотирьох змінних $x_R, x_N, p_{N_2}, T$, знаючи три інші величини.

## 1.5 Термодинаміка і кінетика азоту з розплавами на основі заліза при значному їх перегріві

Розробка способу ДШП сталей і сплавів, що містять азот, зажадала всебічної оцінки багатьох технологічних параметрів цього процесу. Особлива увага була приділена дослідженням термодинаміки і кінетики взаємодії азоту з рідкими металами і сплавами при високих температурах при індукційному і дуговому плавленні. Ці дослідження були початі в 70-х роках. До того часу в літературі практично були відсутні дані про високотемпературні процеси, що протікають на кордоні розділу азот–шлак– металевий розплав. У той же час такі дослідження повинні були стати науковою основою технології азотування не тільки для ДШП, але і для інших переплавних процесів.

Необхідність нових досліджень диктувалася різноманітністю параметрів реальних металургійних процесів (температура, тиск, склад сплавів і ін.), а також кількісними розходженнями літературних даних, особливо в області високих концентрацій легуючих компонентів, температур і тисків азоту.

Для проведення комплексу термодинамічних і кінетичних досліджень розчинності азоту в чистих металах, бінарних і багатокомпонентних сплавах в широкому діапазоні температур і парціального тиску азоту був використаний гартувальний метод плавки металу у зваженому стані, який був розроблений в ІЕЗ ім. Є.О. Патона В.І. Лакомським. Були розроблені оригінальні методики і дослідницьке обладнання, які дозволили вивчити розчинність азоту в цілій гаммі бінарних сплавів на основі заліза, легованих

ванадієм, ніобієм, хромом, марганцем, молібденом, вольфрамом, нікелем, вуглецем і киснем в широкому діапазоні температур і концентрацій цих елементів. Всі вивчені системи підкоряються закону Сівертса за винятком бінарних сплавів заліза, легованих ванадієм і ніобієм. Визначені основні термодинамічні константи, що характеризують розчинність азоту в цих системах.

Отримана узагальнююча залежність теплоти змішення азоту від концентрації легуючих елементів. Графічна і аналітична обробка результатів дозволила отримати вираження залежності логарифма коефіцієнта активності азоту в розплавах заліза від концентрації ванадію, ніобію, хрому, марганцю, молібдену, вольфраму, нікелю і вуглецю для різних температур. Залежність для сплавів заліза, легованих молібденом, вольфрамом і нікелем в межах вивчених концентрацій - прямолінійна і може бути описана рівнянням першого порядку. Аналогічна залежність для розплавів заліза з ванадієм, ніобієм, хромом, марганцем і вуглецем криволінійна і описується рівняннями з урахуванням параметрів взаємодії азоту першого, другого і третього порядків. Використовуючи методи математичної статистики, була отримана температурна залежність параметрів взаємодії азоту першого, другого і третього порядків для вивчених систем і показано, що із збільшенням температури вплив їх на величину логарифма коефіцієнта активності азоту слабшає.

Практично всі сучасні плавильні агрегати, в тому числі і ДШП, для виплавки сталей, що містять азот, працюють при тиску азоту що в десятки разів перевищують атмосферне. В літературі практично відсутні дані про розчинність азоту при підвищеному тиску. Була розроблена методика і створено обладнання для плавки металів у зваженому стані під тиском до 11 атм (1100 кПа). Проведені дослідження розчинності азоту в сплавах систем залізо-хром-нікель, залізо-хром-марганець, залізо-хром показали, що у випадку, коли вміст азоту в розплавах не перевищує 0,8%, розчинність азоту в них підкоряється закону Сівертса. При більшому вмісті азоту

спостерігаються значні позитивні відхилення від цього закону у вивчених системах, які пояснюються взаємодією атомів азоту між собою.

З підвищенням температури величина позитивного відхилення від закону Сівертса меншає, так як зменшуються сили взаємодії між атомами хрому і азоту, а як наслідок- концентрація атомів азоту біля атомів хрому, тим самим знижується можливість взаємодії між сусідніми атомами азоту.

Аналіз експериментальних даних показує, що позитивне відхилення від закону Сівертса, зокрема при температурі 2073К , спостерігається у вивчених сплавах і в чистому хромі при різних вмістах розчиненого в них азоту. Для сплаву Fe+30% Cr прямолінійність залежності порушується при [N]>0,8%. В цьому випадку розчин азоту в залізо-хромистому розплаві перестає бути ідеальним. В сплаві, що містить 60%Cr, це явище спостерігається при [N]>1,84%, а в рідкому хромі - при розчиненні більше – 3,9% $N_2$.

Пояснення цьому явищу потрібно шукати в збільшенні загальної кількості атомів хрому в розчині, поблизу яких переважно розташовуються атоми азоту. Зростання вмісту атомів хрому веде за собою збільшення загальної кількості розчиненого азоту і, як наслідок, [N]кр, при якій порушується прямолінійність залежності.

У загальному випадку величина [N]кр для системи Fe-Cr, а можливо і для інших систем, повинна бути постійною, оскільки вона характеризує концентрацію атомів азоту у одного або групи атомів хрому, при якій стає можливою взаємодія між атомами азоту. Виразивши концентрацію азоту і хрому в розплавах , при яких починається позитивне відхилення, в атомних процентах, ми визначаємо, що для сплавів Fe-Cr при Т=2073 К розчин азоту перестає бути нескінченно розбавленим в тому випадку, якщо на один атом азоту доводиться десять або менше атомів хрому. Таким чином, повинне приблизно витримуватися відношення атомів азоту до атомів хрому, рівне 1:10.

Аналогічна картина була відмічена при дослідженнях розчинності азоту у високованадієвих і ніобієвих сплавах заліза, а також в чистих ванадію

і ніобію. Сплави із змістом <20% ванадію і ніобію підкоряються закону Сівертса. З підвищенням змісту ванадію і ніобію в сплавах спостерігаються значні позитивні відхилення від закону Сівертса. Так, для сплаву Fe+41,05% V лінійність залежності порушується при [N]>0,77%, для сплаву Fe+58,6% V при [N]>1,09%, для сплаву Fe+78,6% V при [N]>1,49%, а для чистого ванадію при [N]>1,79%. Виразивши, так як і для системи Fe-Cr, концентрації азоту, ванадію і ніобію в розплавах в атомних процентах отримаємо, що для системи Fe-V відхилення від закону Сівертса починається при співвідношенні атомів азоту і атомів ванадію 1:15. Для системи Fe-Nb, це співвідношення становить 1:12.

Аналітична обробка отриманих результатів дозволила розрахувати температурну залежність параметрів.

# 2 ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ ВЗАЄМОДІЇ АЗОТУ В РІДКОМУ ЗАЛІЗІ ПО МАСИВУ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ МОДЕЛІ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ КОНДЕСОВАНОЇ ФАЗИ

## 2.1 Введення

Параметри енергії Гіббса взаємодії азоту з хімічними елементами в рідких сплавах заліза вивчали в ряді робіт, проте до цих пір існує проблема отримання їх надійних чисельних значень. Параметри взаємодії являють собою приватні похідні логарифма коефіцієнта активності азоту $\gamma_N$ по мольній частці якого-небудь хімічного елемента $x_j$ при нескінченному розведенні розплаву:

$$\varepsilon_j^N = \varepsilon_N^j = \left( \frac{\partial \ln \gamma_N}{\partial x_j} \right)_{x_1=1} \qquad (2.1)$$

де $x_1$ - елемент-розчинник (залізо).

На практиці використовуються також ентальпійні параметри взаємодії:

$$\eta_j^N = \eta_N^j = \left( \frac{\partial h_N^M}{\partial x_j} \right)_{x_1=1} \tag{2.2}$$

в яких диференціюють порціальну мольну ентальпію $h_N^M$ азоту.

Параметри взаємодії є ключовими елементами термодинамічного аналізу розчинності азоту в рідкому залізі при його взаємодії з легуючими елементами. Будь-який подібний аналіз передбачає використання будь-якої теоретичної моделі металевого розчину, починаючи з рядів Тейлора, розкладання енергії Гіббса з емпіричними коефіцієнтами, вперше запропонованийної К. Вагнером , і закінчуючи нової статистичною моделлю конденсованої фази.

## 2.2 Постановка завдання дослідження

У роботі ставиться завдання визначити параметри взаємодії на підставі великого масиву експериментальних даних про розчинність азоту в рідкому залізі у присутності марганцю, ванадію, титану, хрому, молібдену, ніобію, вольфраму, танталу, алюмінію, бору, нікелю, кремнію і сірки.

## 2.3 Основна частина дослідження

Згідно моделі для активності азоту в трехкомпонентному розчині (в стандарті Рауля) маємо:

$$\ln a_N^{\text{mod}} = \ln(x_i\psi_i) + 1 - \sum_{j=1}^{k} x_j\psi_j\beta_{ji} =$$

$$= 1 + \ln\frac{x_N}{x_{Fe}\beta_{NFe} + x_R\beta_{NR} + x_N} - \frac{x_N}{x_{Fe}\beta_{NFe} + x_R\beta_{NR} + x_N} - \frac{x_{Fe}\beta_{FeN}}{x_{Fe} + x_R\beta_{FeR} + x_N\beta_{FeN}} -$$

$$\frac{x_R\beta_{RN}}{x_{Fe}\beta_{RFe} + x_R + x_N\beta_{RN}} \tag{2.3}$$

де $R$ – другий компонент (Cr, Al, …); $\beta_{ij} = \exp\left(-\frac{E_{ij}}{RT}\right)$; $\beta_{ij}$, $E_{ij}$ – енергетичні параметри моделі розчину, пов'язані з шуканими параметрами взаємодії формулами:

$$\varepsilon_j^N = \varepsilon_N^j = 1 + \beta_{1N}\beta_{1j} - \frac{\beta_{Nj}}{\beta_{N1}} - \frac{\beta_{jN}}{\beta_{j1}}, \tag{2.4}$$

$$\eta_j^N = \eta_N^j = RT\left(\beta_{1N}\beta_{1j}\ln\beta_{1N}\beta_{1j} - \frac{\beta_{Nj}}{\beta_{N1}}\ln\frac{\beta_{Nj}}{\beta_{N1}} - \frac{\beta_{jN}}{\beta_{j1}}\ln\frac{\beta_{jN}}{\beta_{j1}}\right). \tag{2.5}$$

Вважаємо, що в умовах розведеного розчину для енергетичних параметрів справедливі співвідношення $\beta_{ij} = \beta_{ji}$, $E_{ij} = E_{ji}$, як і для самих параметрів взаємодії $\varepsilon_j^i$.

Існує також інший спосіб розрахунку активності азоту в розплаві $\ln a_N$ в тому ж стандарті, виходячи з зовнішніх умов:

$$\ln a_N = \frac{1}{2}\ln p_{N_2} - \ln K_{solN_2}, \tag{2.6}$$

де $p_{N_2}$ – тиск молекулярного азота; $\ln K_{solN_2} = \frac{\Delta G_{solN_2}}{RT} + \ln \frac{100 A_N}{A_{Fe}} - \ln \gamma_N^{\infty}$ – константа розчинення азоту в залізі, приведена до стандарту Рауля; атомні маси $A_N = 14{,}0067$; $A_{Fe} = 55{,}847$.

Згідно, зокрема, Люпісу, мольна енергія Гіббса розчинення азоту в рідкому залізі становить $\Delta G_{solN_2} = 3600{,}6 + 23{,}907T$ [Дж/моль]. Згідно моделі $\ln \gamma_N^{\infty} = 1 - \beta_{FeN} - \ln \beta_{NFe}$.

Таким чином, для активності азота маємо:

$$\ln a_N = \frac{1}{2} \ln p_{N_2} - \frac{3600{,}6 + 23{,}907T}{RT} - \ln \frac{100 \cdot 14{,}0067}{55{,}847} + 1 - \beta_{FeN} - \ln \beta_{NFe}, \qquad (2.7)$$

де $T$ – температура, К; $R$ = 8,314472 Дж/(моль*К) – універсальна газова стала.

Прирівнюючи активності азоту, отримані двома способами, отримуємо рівняння для нелінійної регресії:

$$\ln a_N - \ln a_N^{\mathrm{mod}} = F_l(x_{Fe}, x_R, x_N, E_{FeN}, E_{RN}, T, p_{N_2}) = 0, \qquad (2.8)$$

де $l$ – номер сплава;

Застосовуємо множинну нелінійну регресію по всьому масиву плавок *Fe-R-N* і знаходимо енергетичні параметри моделі конденсованої фази $E_{ij}$ по мінімальній сумі квадратів відхилень $\sum_l F_l()^2$, а потім по формулам (2.4) і (2.5) – шукані параметри взаємодії азоту.

Енергетичні параметри моделі $\beta_{ij}$ повинні в кажному сплаві обчислюватись як $\exp(-E_{ij}/RT)$, тобто з урахуванням фактичної

температури кожної експериментальної точки. Далі за формулами (2.4) и (2.5) знаходимо шукані значення параметрів взаємодії.

Обчислені таким чином параметри взаємодії наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Параметри взаємодії азоту з легуючими елементами в рідкому залізі при 1873 К.

| Легуючий елемент | Параметри енергії Гіббса | | Ентальпійні параметри, кДж/моль | |
|---|---|---|---|---|
| | $\varepsilon_N^R$ | $\varepsilon_N^R$ | $\eta_N^R$ | $\eta_N^R$ |
| Марганець | -4,944 | -0,566 | -136,6 | -8,64 |
| Ванадій | -34,710 | 6,873 | -1779,0 | 207,60 |
| Титан | -180,800 | 10,280 | -13320,0 | 365,80 |
| Хром | -10,600 | 0,267 | -369,0 | 4,29 |
| Молібден | -5,803 | -0,502 | -167,9 | -7,66 |
| Ніобий | -24,720 | 1,086 | -1098,0 | 18,81 |
| Вольфрам | -3,165 | -0,940 | -77,1 | -14,39 |
| Тантал | -27,410 | 5,234 | -1311,0 | 141,40 |
| Алюміній | -4,886 | 8,363 | -169,6 | 273,70 |
| Бор | 5,238 | 13,040 | 95,3 | 508,40 |
| Нікель | 2,019 | 0,983 | 20,1 | 16,81 |
| Кремній | 7,998 | 35,020 | 212,0 | 1902,00 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Сірка | 0,879 | 7,814 | 24,1 | 568,60 |

Крім визначення параметрів з рівняння регресії (2.8) з відомими параметрами $E_{FeN,}\, E_{RN}$ для кожного сплаву знаходимо розрахункову розчинність азоту $x_N$, задаючись значеннями $x_R, p_{N_2}, T$ та вважаючи, що $x_{Fe} = 1 - x_R - x_N$. Такий підхід, що вимагає рішення нелінійного рівняння з одним невідомим $x_N$

$$F(x_{Fe}, x_R, x_N, E_{FeN}, E_{RN}, T, p_{N_2}) = 0, \qquad (2.9)$$

дозволяє графічно оцінити адекватність термодинамічної моделі багатокомпонентного розчину. Дане рівняння є рівнянням стану системи *Fe-R-N* з одним ступенем свободи. З його допомогою будь-яку з чотирьох змінних $x_R, x_N, p_{N_2}, T$ можна визначити, знаючи три інші.

# 3 ОБРОБКА МАСИВУ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРОГРАМИ NEWTONPAR

## 3.1 Програма NewtonPar

Програма дозволяє робити обчислення в системі Fe-Me-N у відповідності з термодинамічної моделлю багатокомпонентної кондесованої фази [43].

Програма обчислює параметри взаємодії Вагнера 1-го і 2-го порядків й ентальпійні параметри.

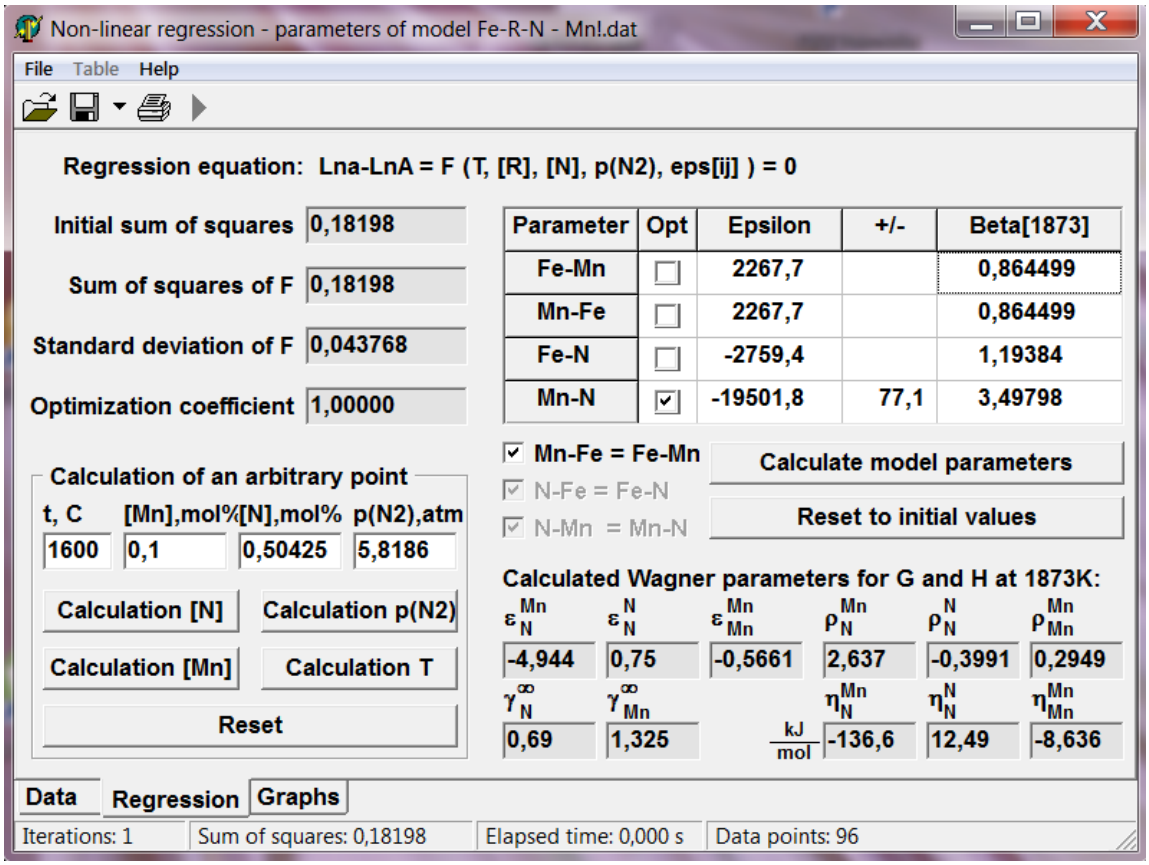
Можливі такі варіанти розрахунку:

1) по температурі, тиску і вмісту легованих елементів в рідкому залізі визначається рівноважний вміст азоту;

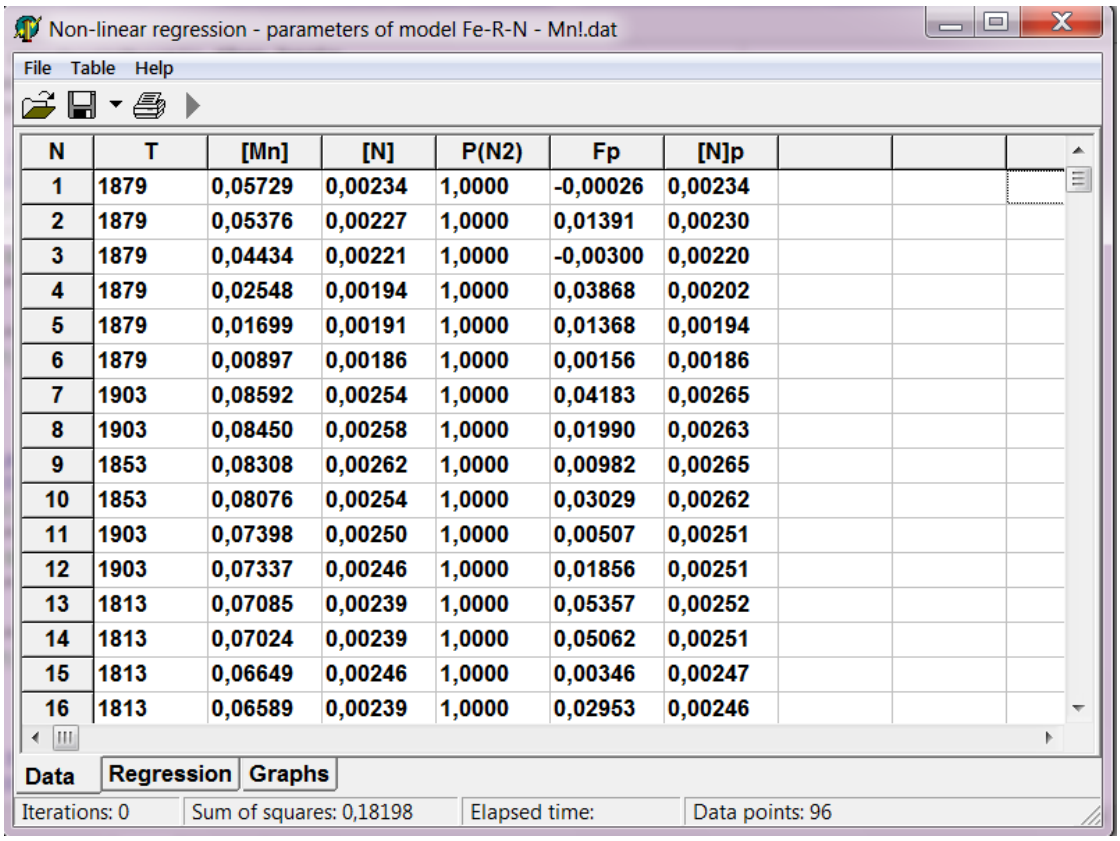
2) по рівноважному вмісту азоту, температурі і тиску визначається вміст легованого елемента в рідкому залізі;

3) по вмісту легованого елемента в рідкому залізі, рівноважному вмісту азоту і по заданому тиску визначається температура.

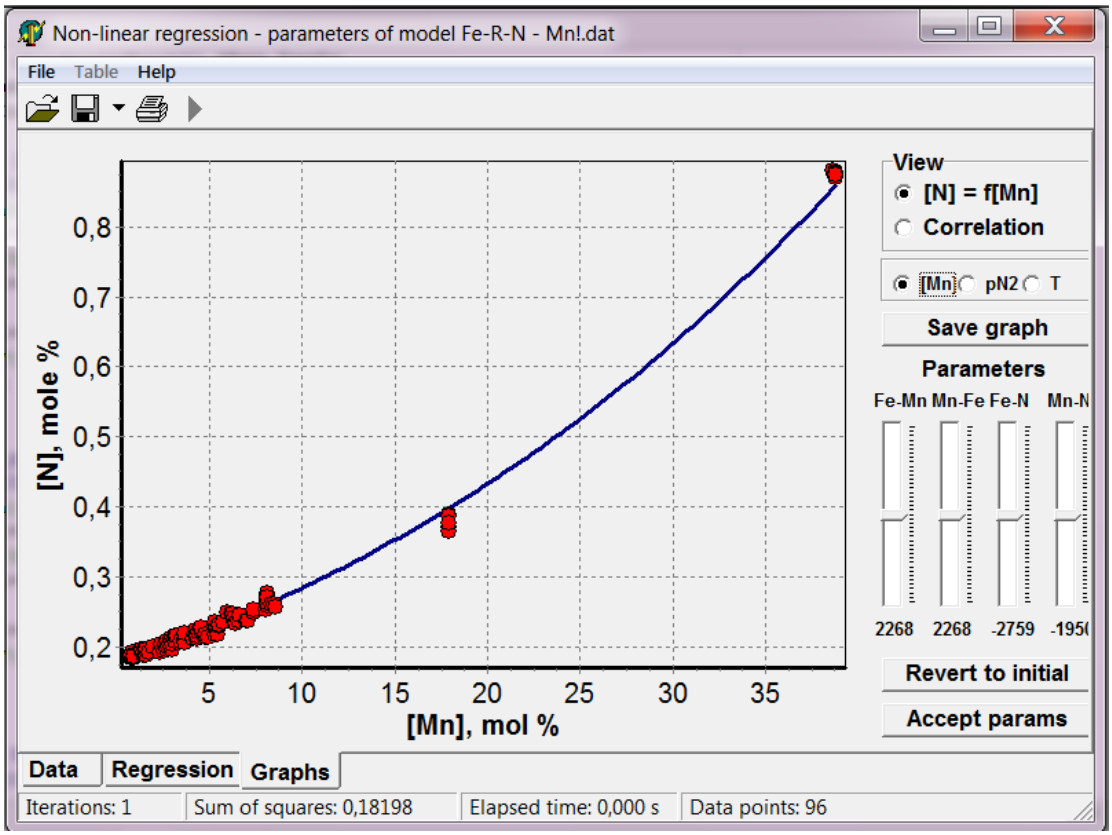
4) по заданій температурі, вмісту легованого елемента і рівноважному вмісту азоту визначається парціальний тиск азоту.


Non-linear regression - parameters of model Fe-R-N - Mn!.dat
File Table Help
Regression equation: Lna-LnA = F (T, [R], [N], p(N2), eps[ij] ) = 0
Initial sum of squares 0,18198
Sum of squares of F 0,18198
Standard deviation of F 0,043768
Optimization coefficient 1,00000
Parameter Opt Epsilon +/- Beta[1873]
Fe-Mn 2267,7 0,864499
Mn-Fe 2267,7 0,864499
Fe-N -2759,4 1,19384
Mn-N -19501,8 77,1 3,49798
Mn-Fe = Fe-Mn
N-Fe = Fe-N
N-Mn = Mn-N
Calculate model parameters
Reset to initial values
Calculation of an arbitrary point
t, C [Mn],mol% [N],mol% p(N2),atm
1600 0,1 0,50425 5,8186
Calculation [N]
Calculation p(N2)
Calculation [Mn]
Calculation T
Reset
Calculated Wagner parameters for G and H at 1873K:
-4,944 0,75 -0,5661 2,637 -0,3991 0,2949
0,69 1,325 -136,6 12,49 -8,636
Data Regression Graphs
Iterations: 1 Sum of squares: 0,18198 Elapsed time: 0,000 s Data points: 96

а)


Non-linear regression - parameters of model Fe-R-N - Mn!.dat
File Table Help
N T [Mn] [N] P(N2) Fp [N]p
1 1879 0,05729 0,00234 1,0000 -0,00026 0,00234
2 1879 0,05376 0,00227 1,0000 0,01391 0,00230
3 1879 0,04434 0,00221 1,0000 -0,00300 0,00220
4 1879 0,02548 0,00194 1,0000 0,03868 0,00202
5 1879 0,01699 0,00191 1,0000 0,01368 0,00194
6 1879 0,00897 0,00186 1,0000 0,00156 0,00186
7 1903 0,08592 0,00254 1,0000 0,04183 0,00265
8 1903 0,08450 0,00258 1,0000 0,01990 0,00263
9 1853 0,08308 0,00262 1,0000 0,00982 0,00265
10 1853 0,08076 0,00254 1,0000 0,03029 0,00262
11 1903 0,07398 0,00250 1,0000 0,00507 0,00251
12 1903 0,07337 0,00246 1,0000 0,01856 0,00251
13 1813 0,07085 0,00239 1,0000 0,05357 0,00252
14 1813 0,07024 0,00239 1,0000 0,05062 0,00251
15 1813 0,06649 0,00246 1,0000 0,00346 0,00247
16 1813 0,06589 0,00239 1,0000 0,02953 0,00246
Data Regression Graphs
Iterations: 0 Sum of squares: 0,18198 Elapsed time: Data points: 96

б)




в)

Риунок 3.1 – Скріншоти програми NewtonPar: а) регресія; б) вихідні дані; в) графіки.

## 3.2 Графічні результати

На рис. 3.2 - 3.44 наведені графіки відповідності фактичної і обчисленої розчинності азоту в залежності від вмісту легуючих елементів: марганцю, ванадію, титану, хрому, молібдену, ніобію, вольфраму, танталу, алюмінію, бору, нікелю, кремнію і сірки, вуглецю і фосфору. Фактична розчинність азоту представлена зафарбованими кружками, кожен з яких є експериментальною точкою, а обчислена розчинність - кривими. Всього в роботі було проаналізовано більше 2500 експериментальних точок про розчинність азоту в рідкому залізі в присутності різних легуючих елементів.

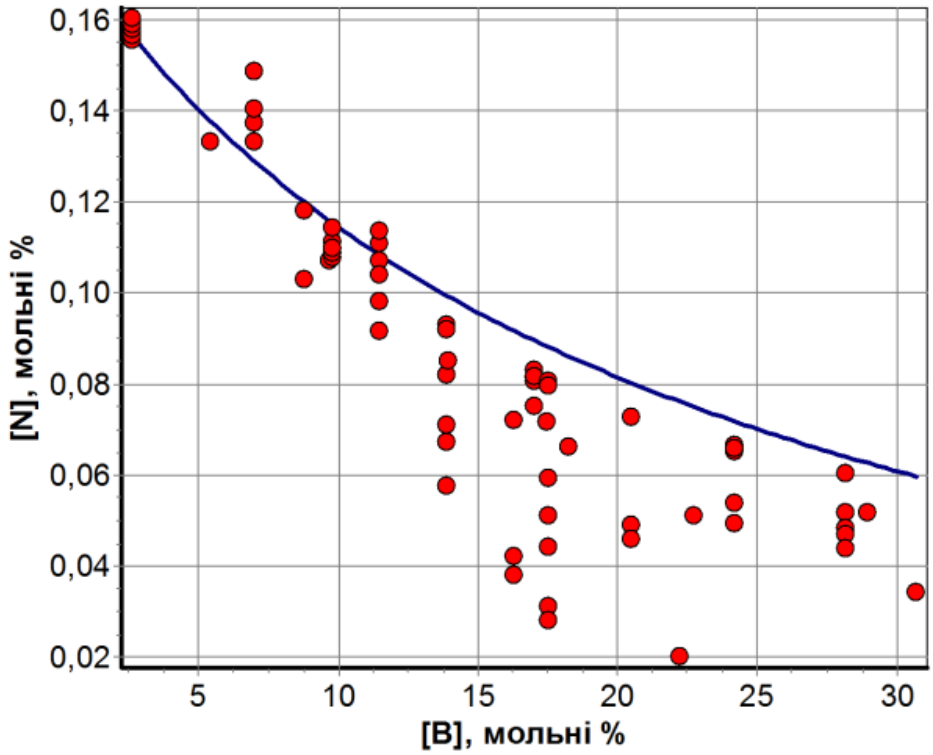



Рисунок 3.2 - Залежність розчинності азоту від вмісту бору в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

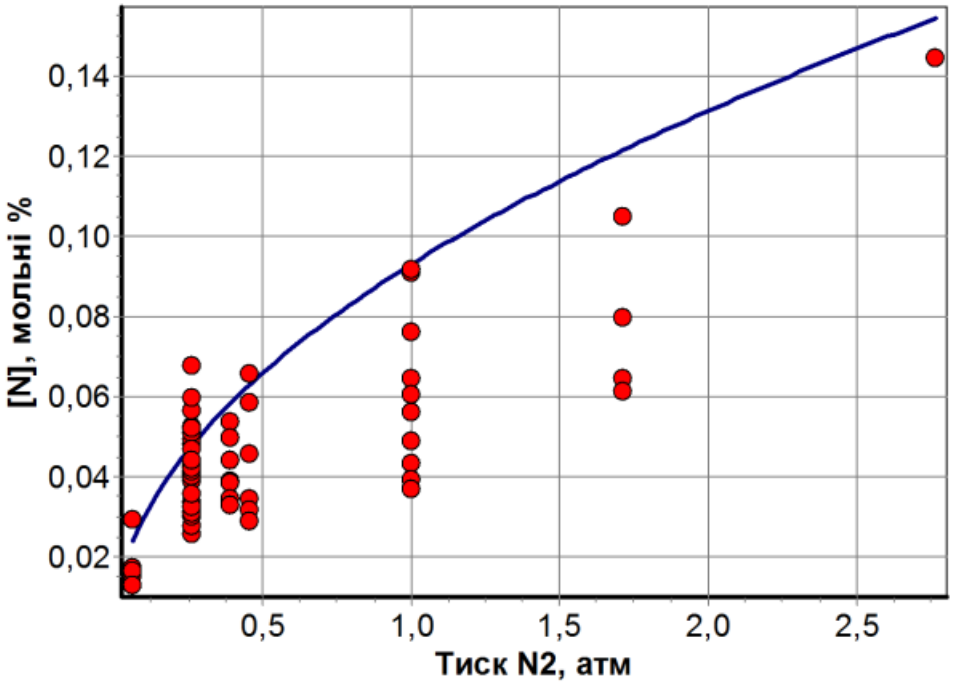



Рисунок 3.3 – Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті бору 16 мольних %.

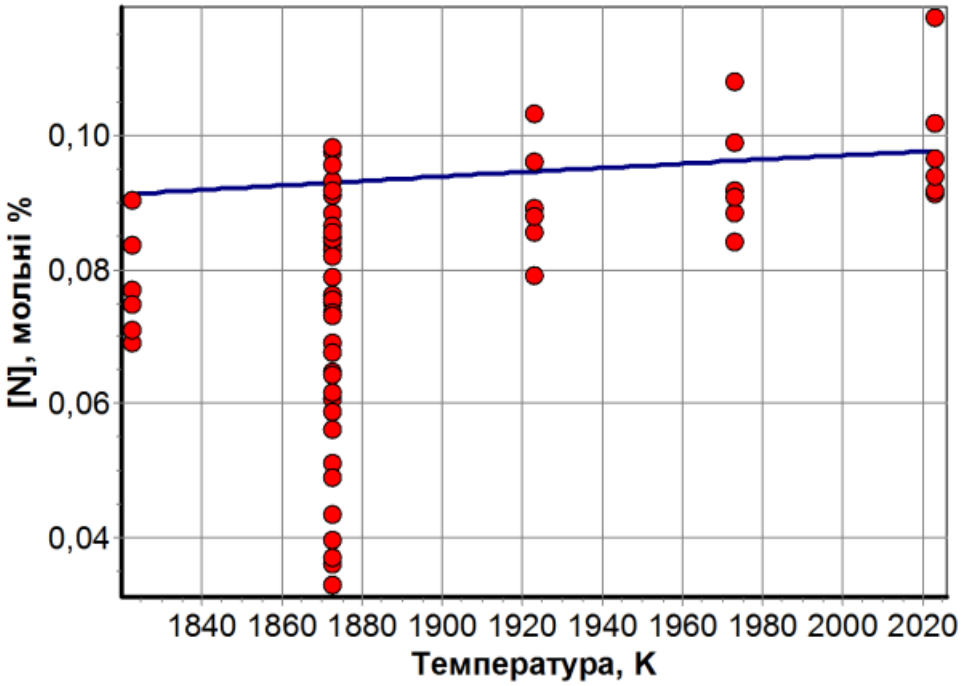



Рисунок 3.4- Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту бору 16 мольних %.

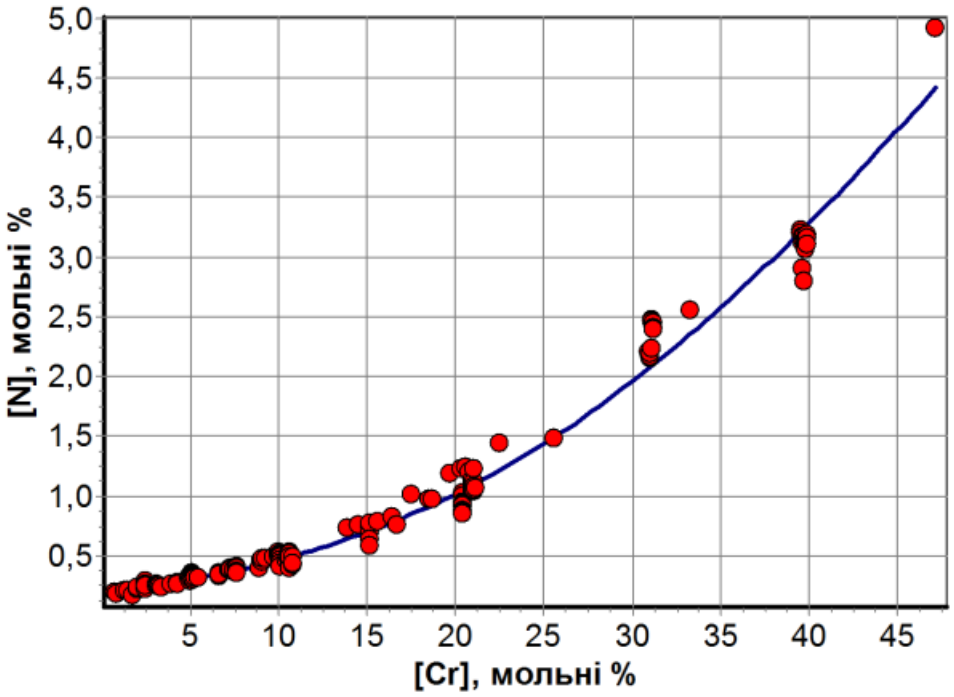



Рисунок 3.5 - Залежність розчинності азоту від вмісту хрому в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

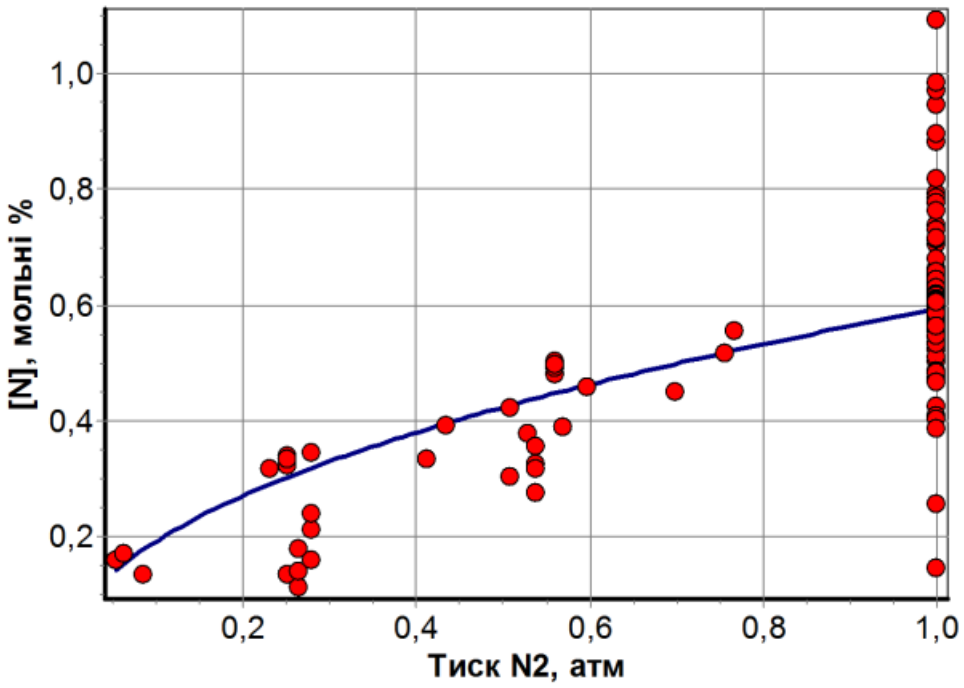



Рисунок 3.6- Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті хрому 25 мольних %.

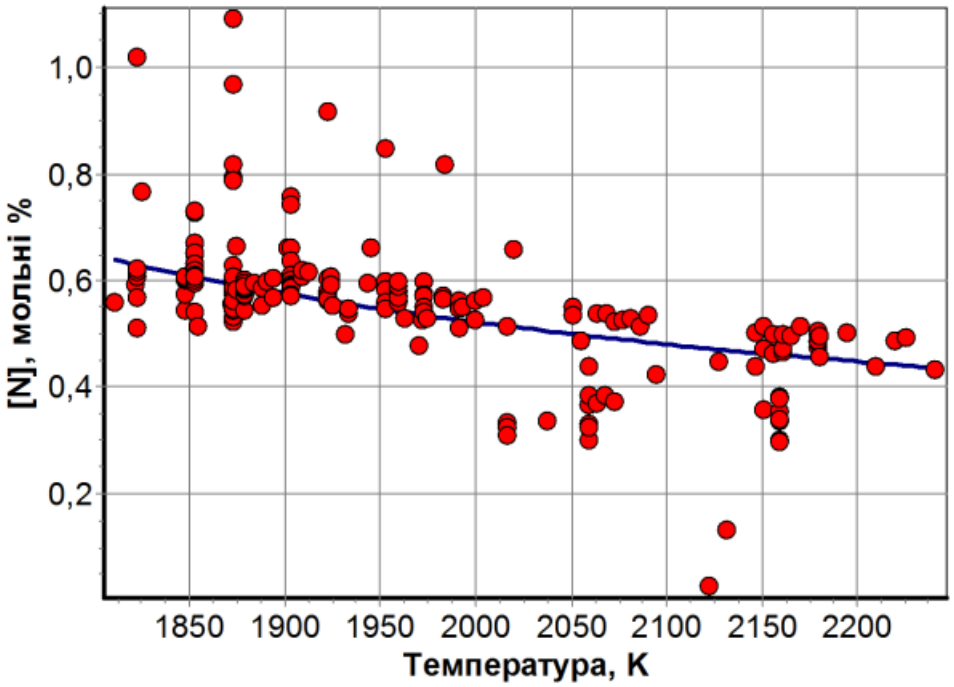



Рисунок 3.7- Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту хрому 25 мольних %.

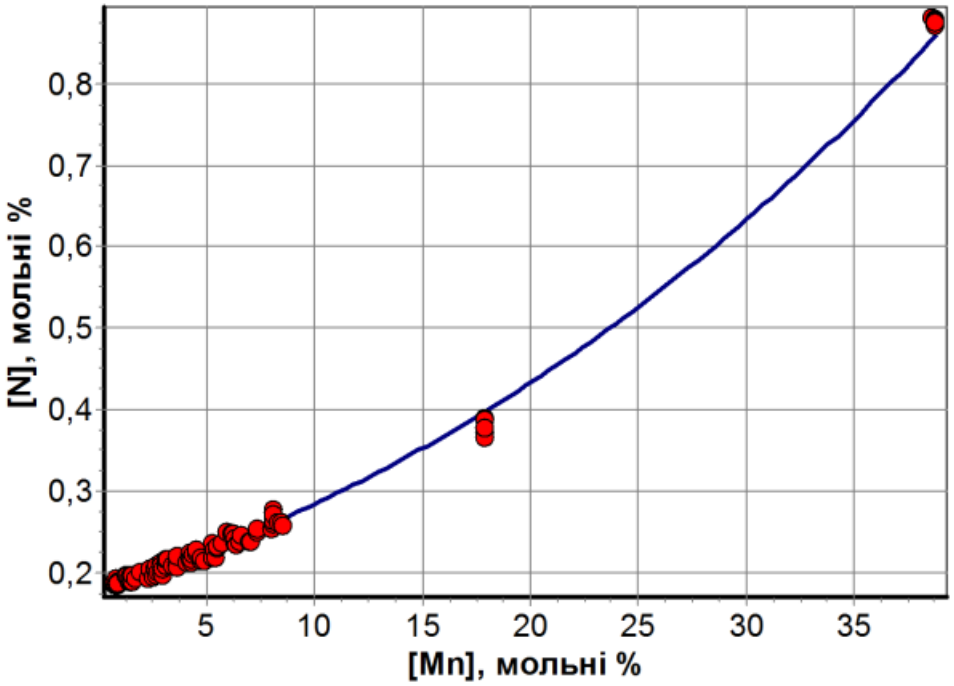



Рисунок 3.8 - Залежність розчинності азоту від вмісту марганцю в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

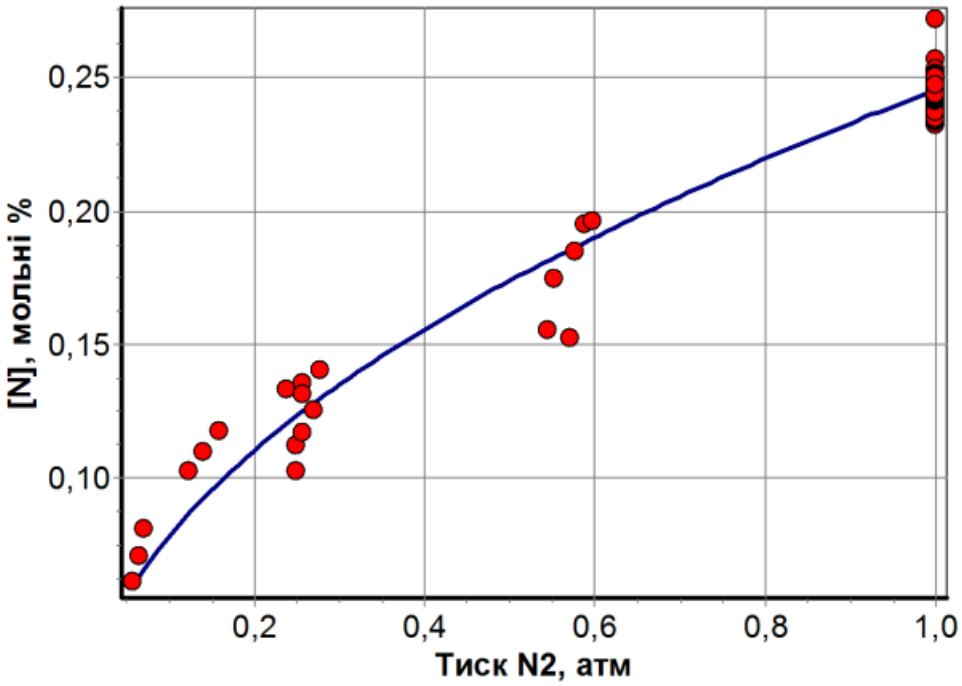



Рисунок 3.9- Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті марганцю 18 мольних %.

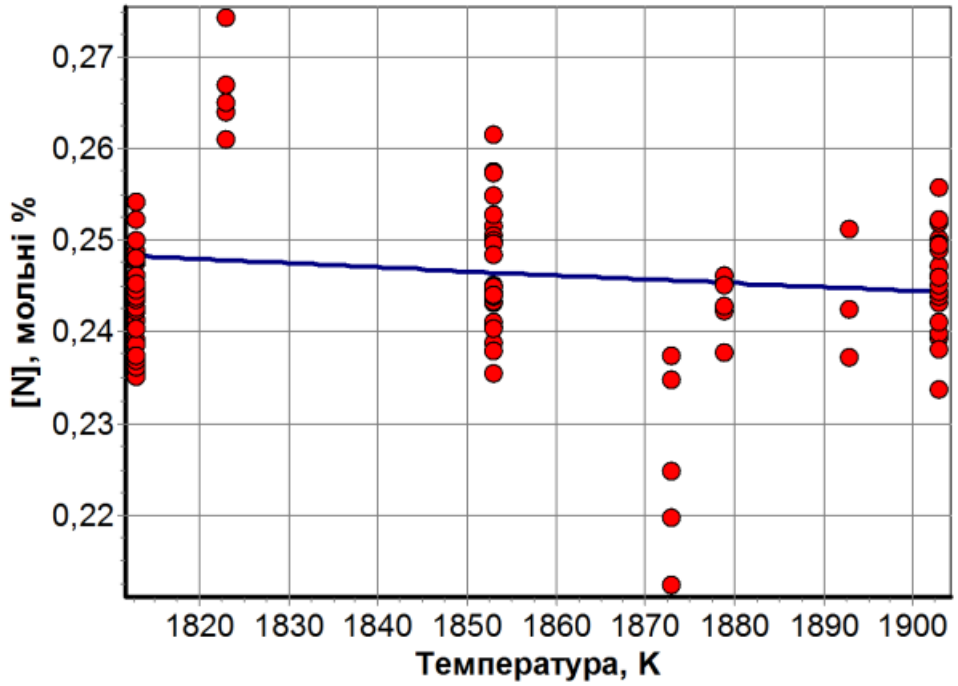



Рисунок 3.10 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту марганцю 18 мольних %.

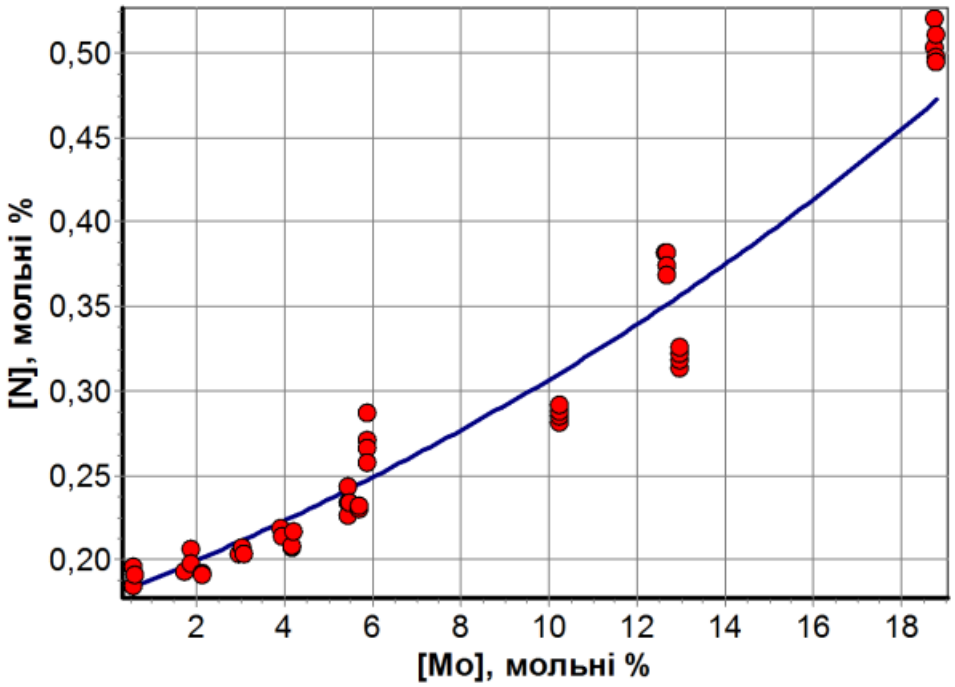



Рисунок 3.11 - Залежність розчинності азоту від вмісту молібдену в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

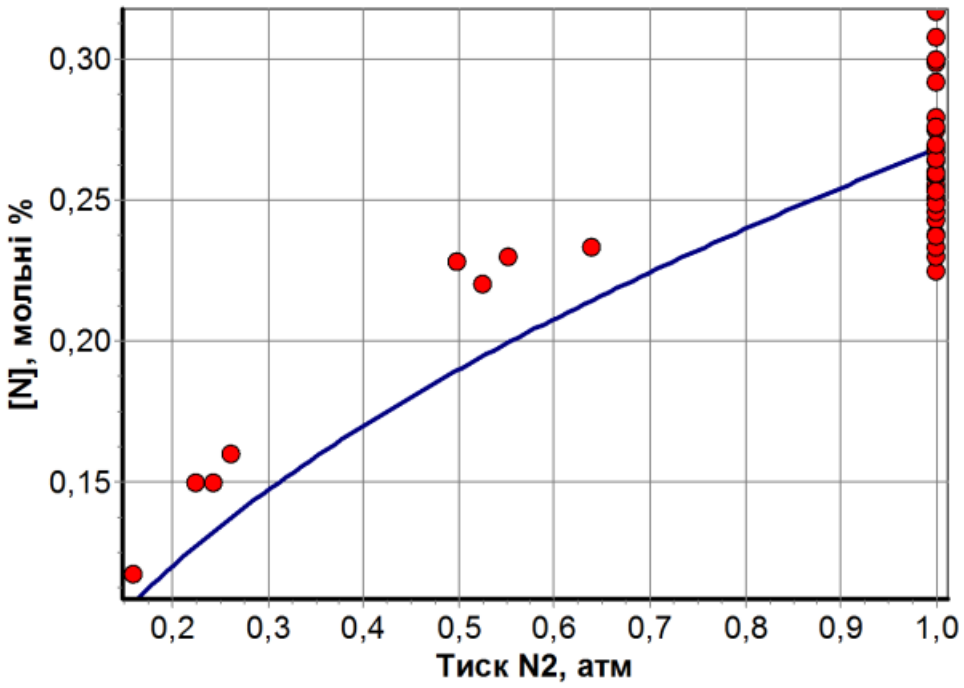



Рисунок 3.12- Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті молібдену 10 мольних %.

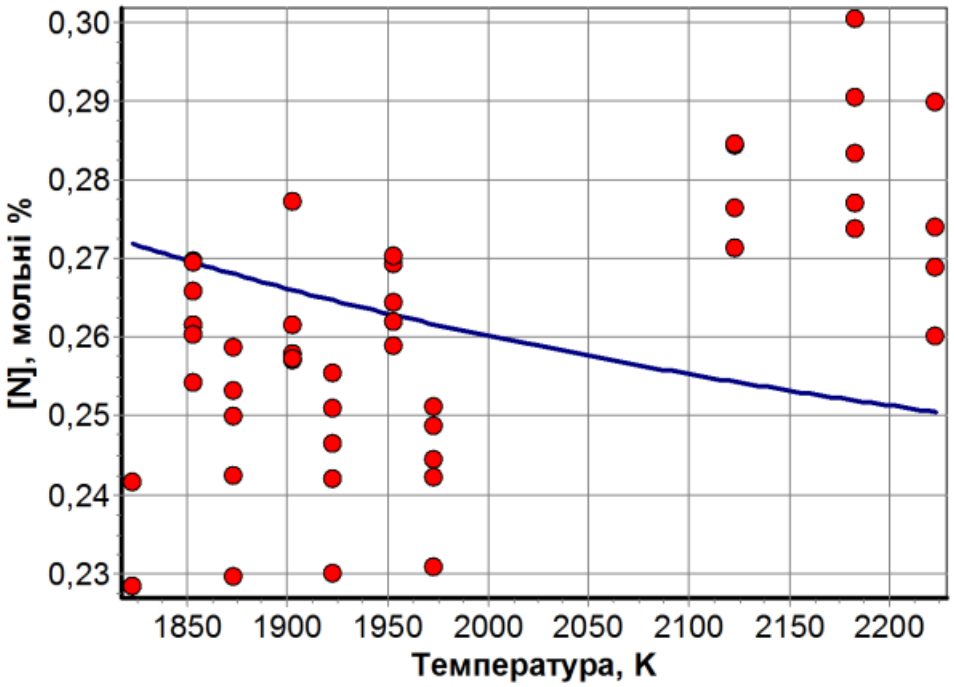



Рисунок 3.13 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту молібдену 10 мольних %.

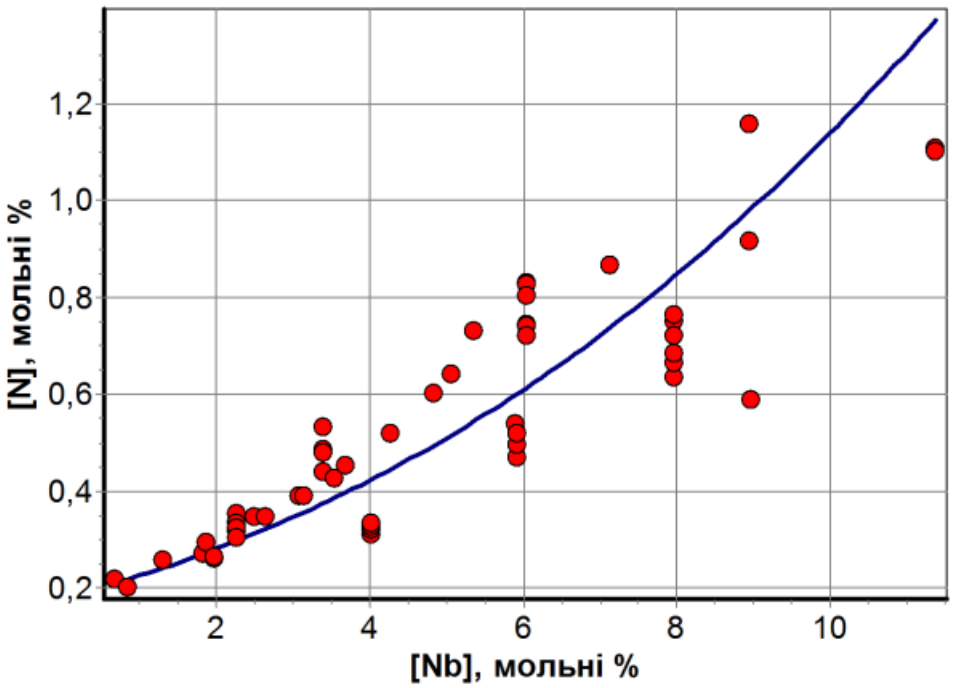



Рисунок 3.14 - Залежність розчинності азоту від вмісту ніобію в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

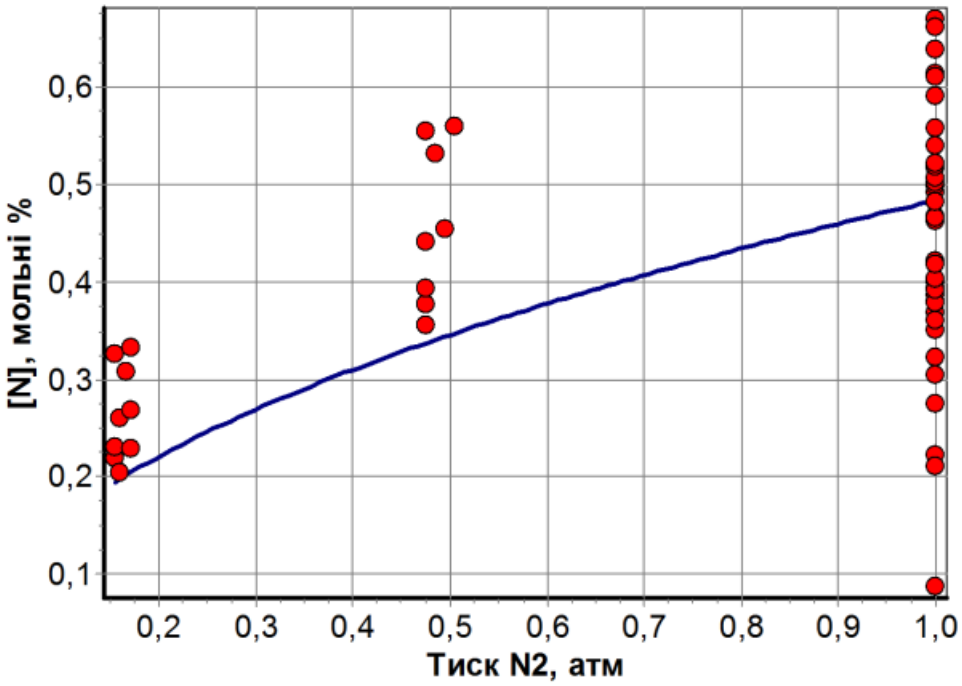



Рисунок 3.15- Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті ніобію 6 мольних %.

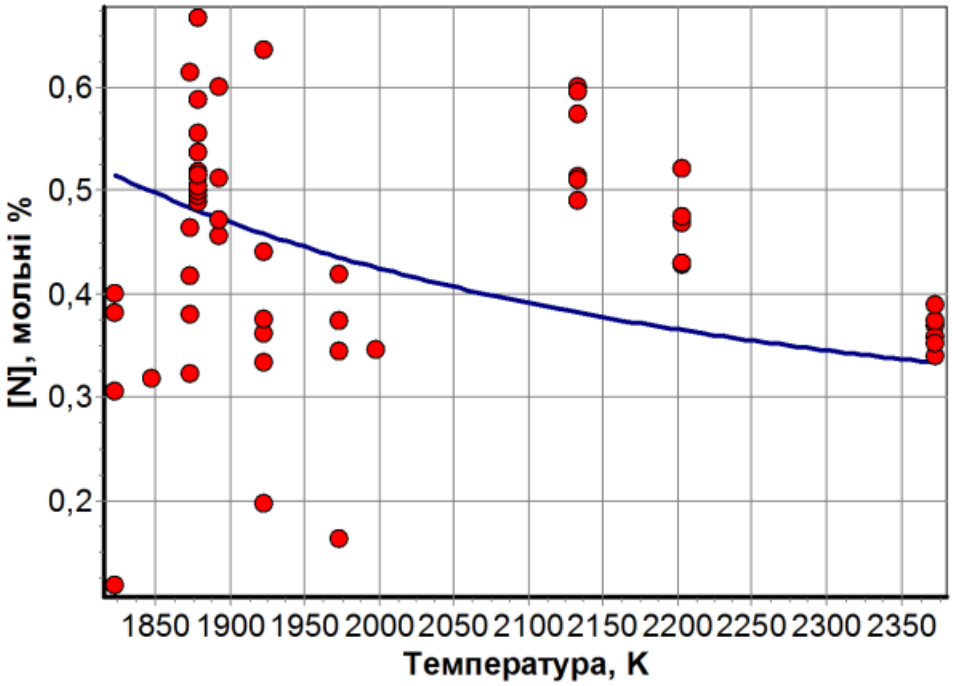



Рисунок 3.16 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту ніобію 6 мольних %.

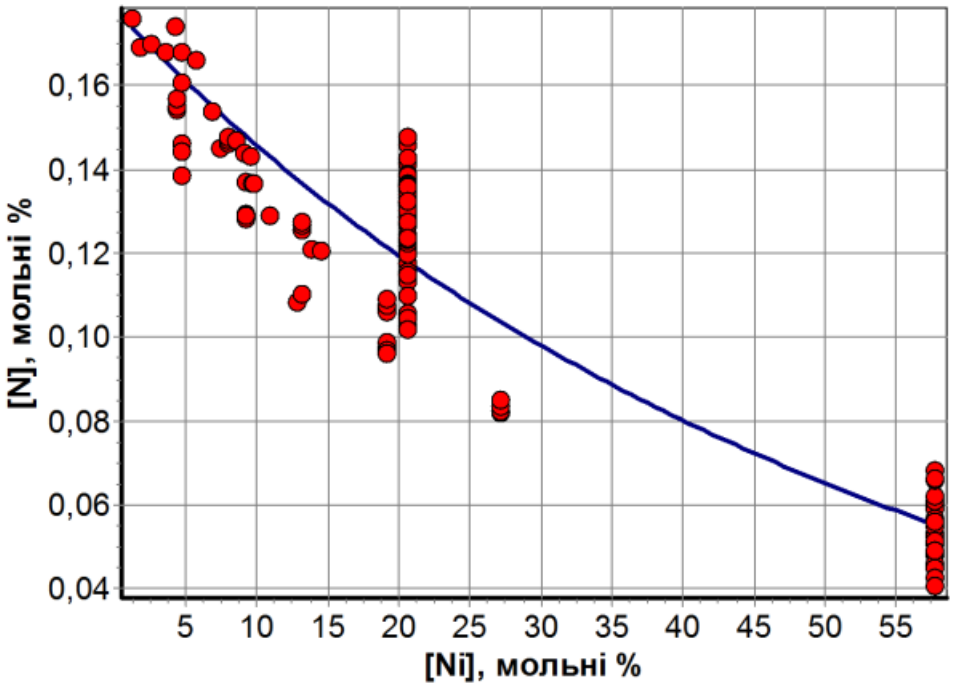



Рисунок 3.17 - Залежність розчинності азоту від вмісту нікелю в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

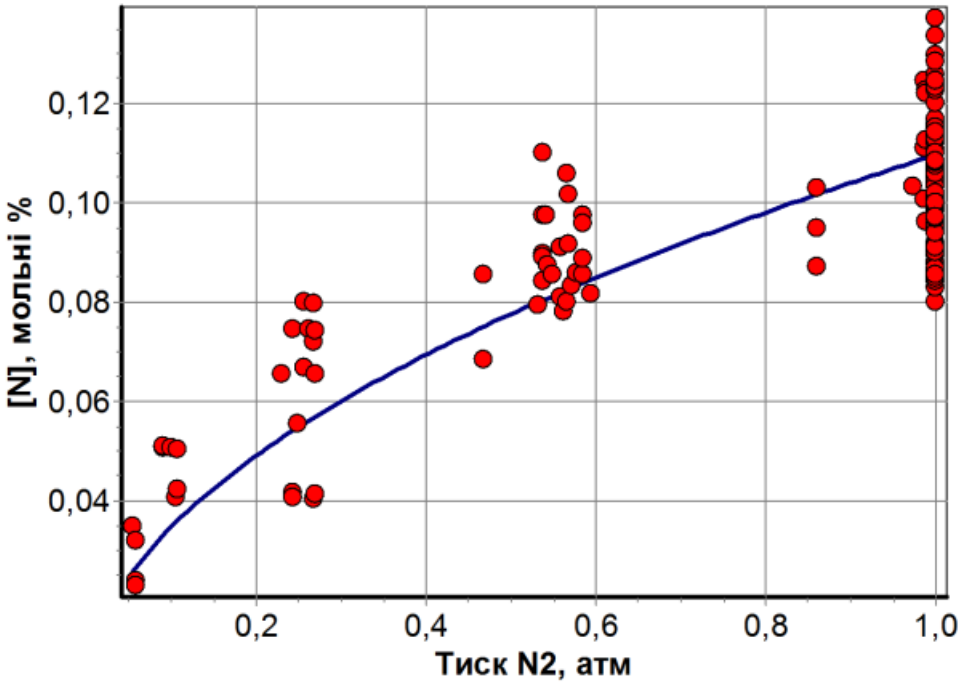



Рисунок 3.18- Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті нікелю 30 мольних %.

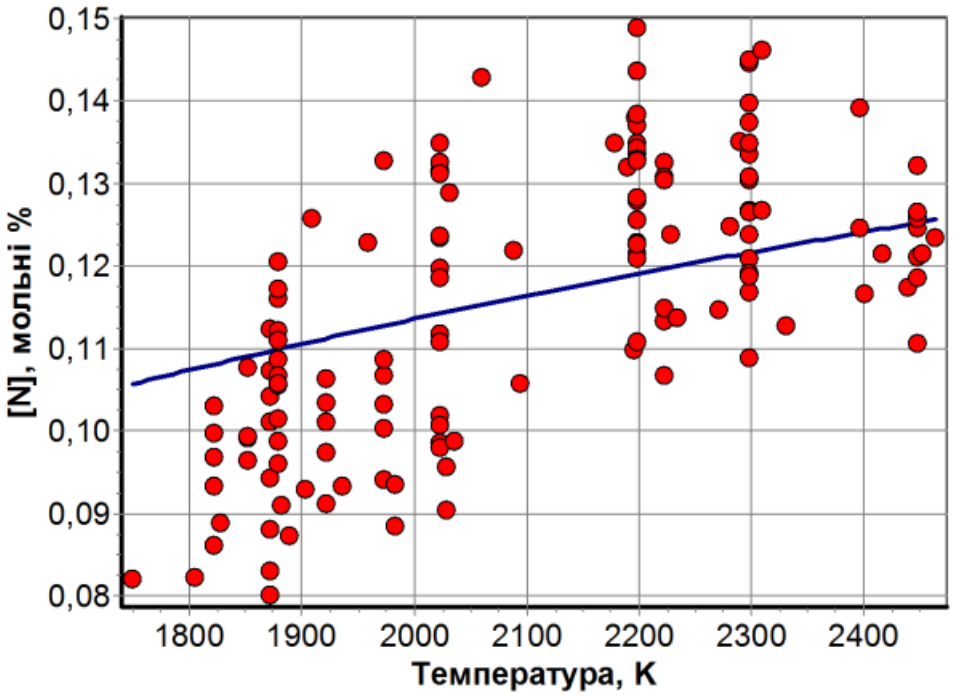



Рисунок 3.19 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту нікелю 30 мольних %.

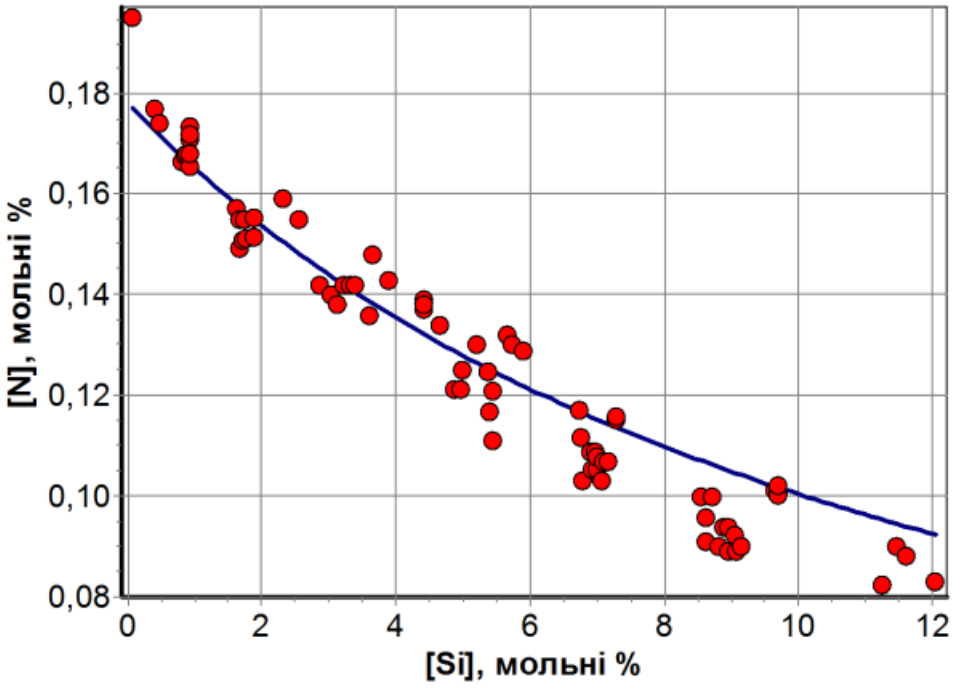



Рисунок 3.20 - Залежність розчинності азоту від вмісту кремнію в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

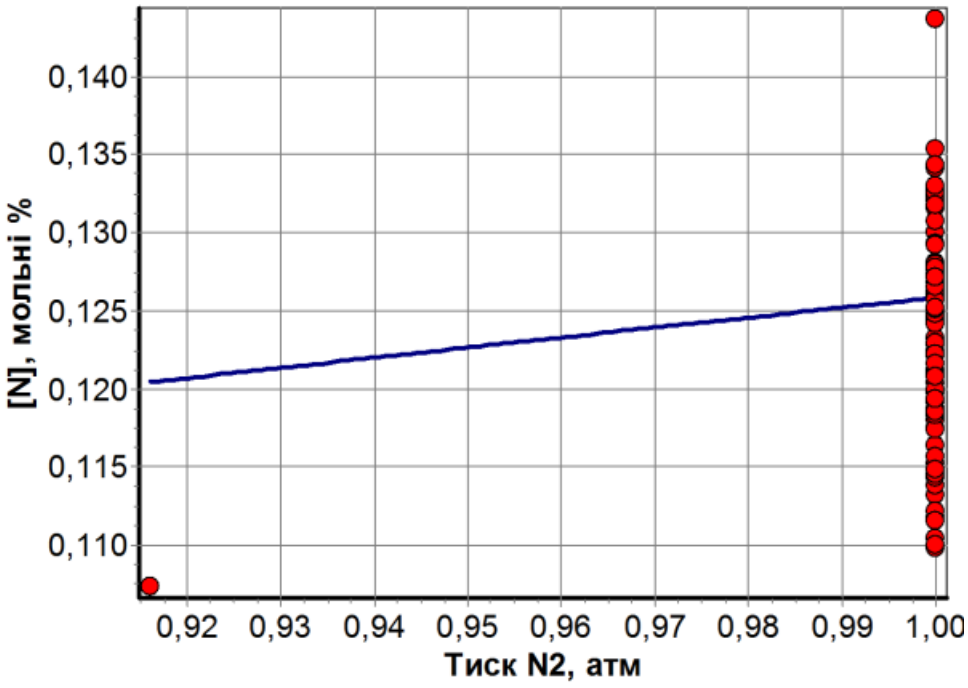



Рисунок 3.21- Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті кремнію 6 мольних %.

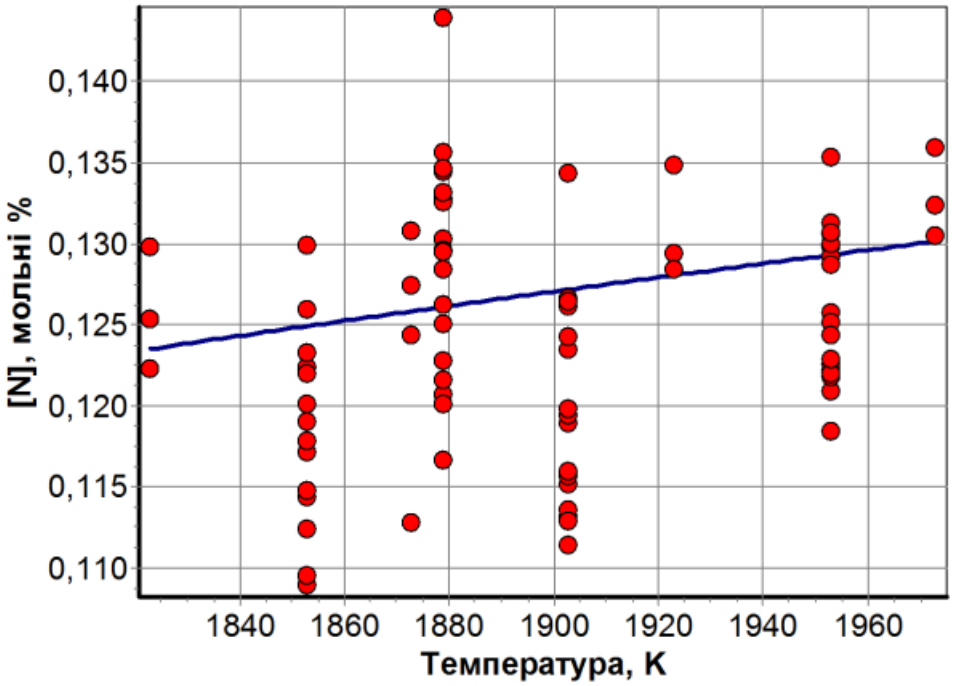



Рисунок 3.22 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту кремнію 6 мольних %.

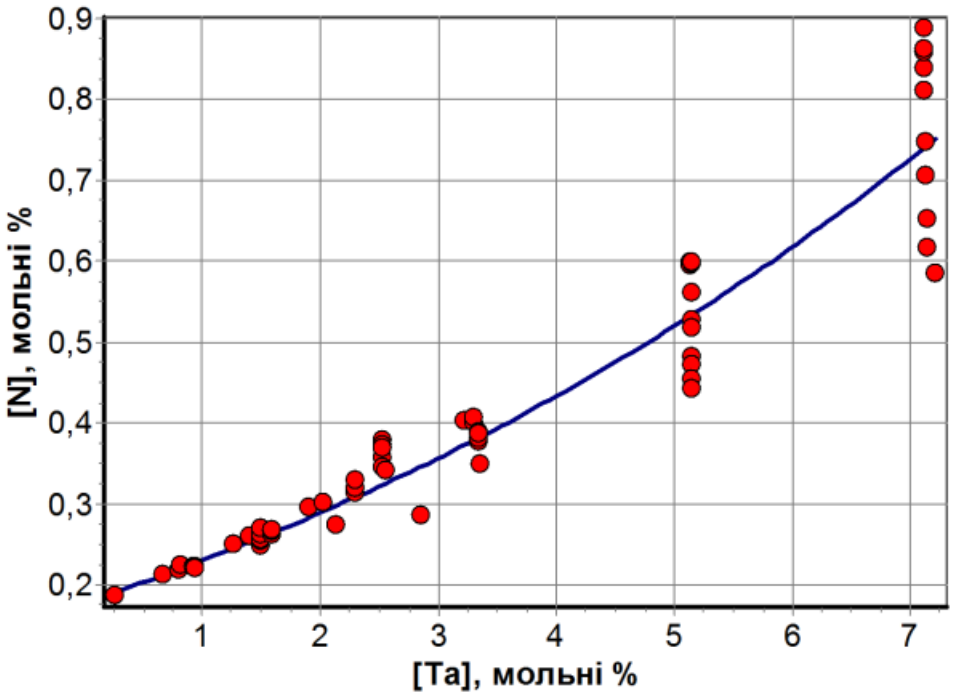



Рисунок 3.23 - Залежність розчинності азоту від вмісту танталу в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

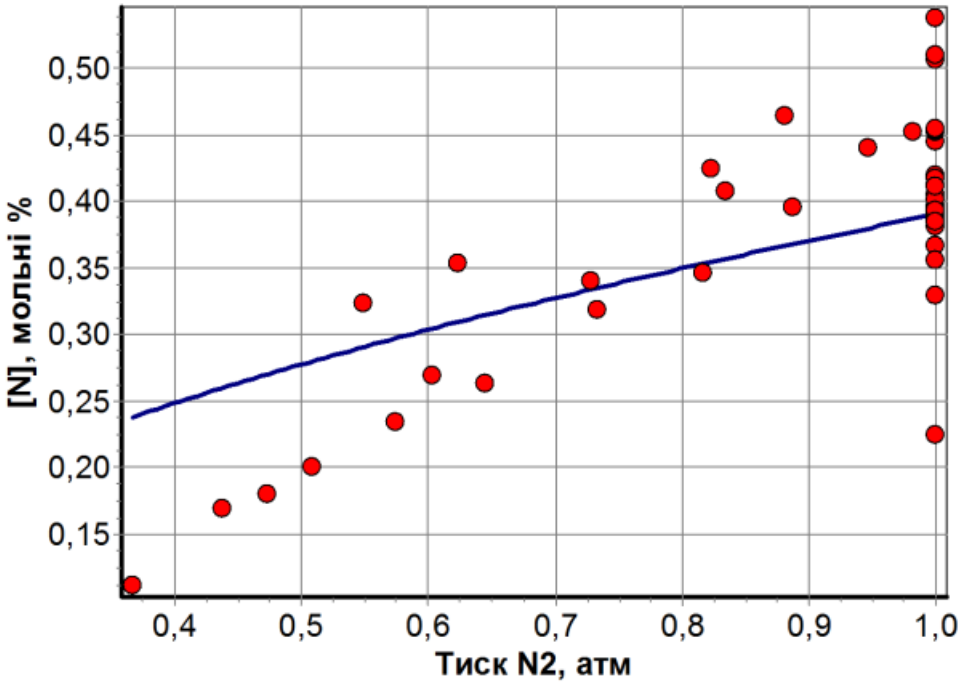



Рисунок 3.24 - Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті танталу 4 мольних %.

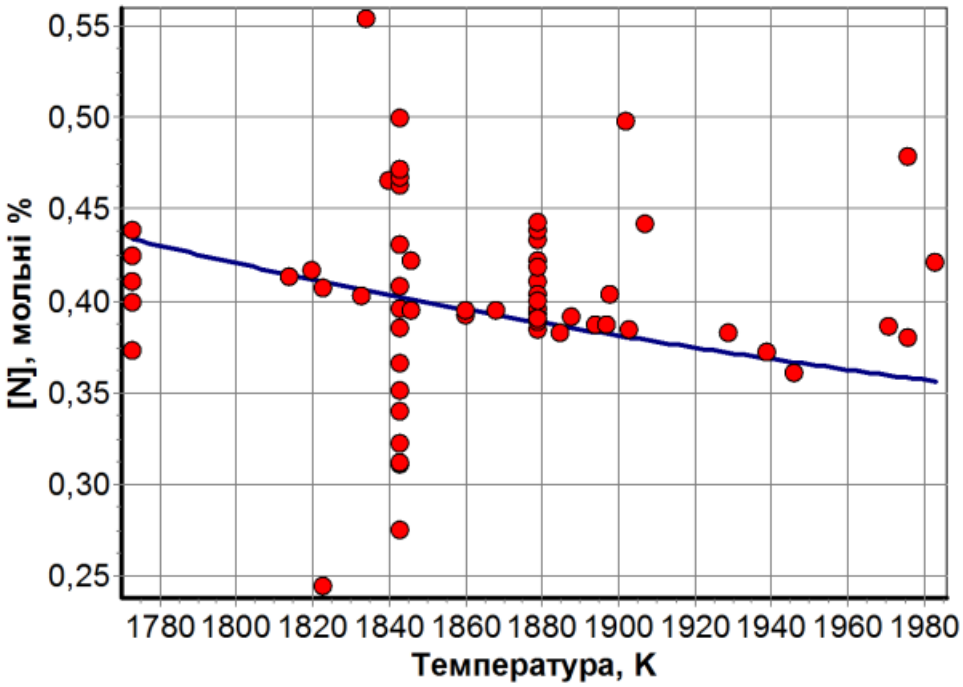



Рисунок 3.25 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту танталу 4 мольних %.

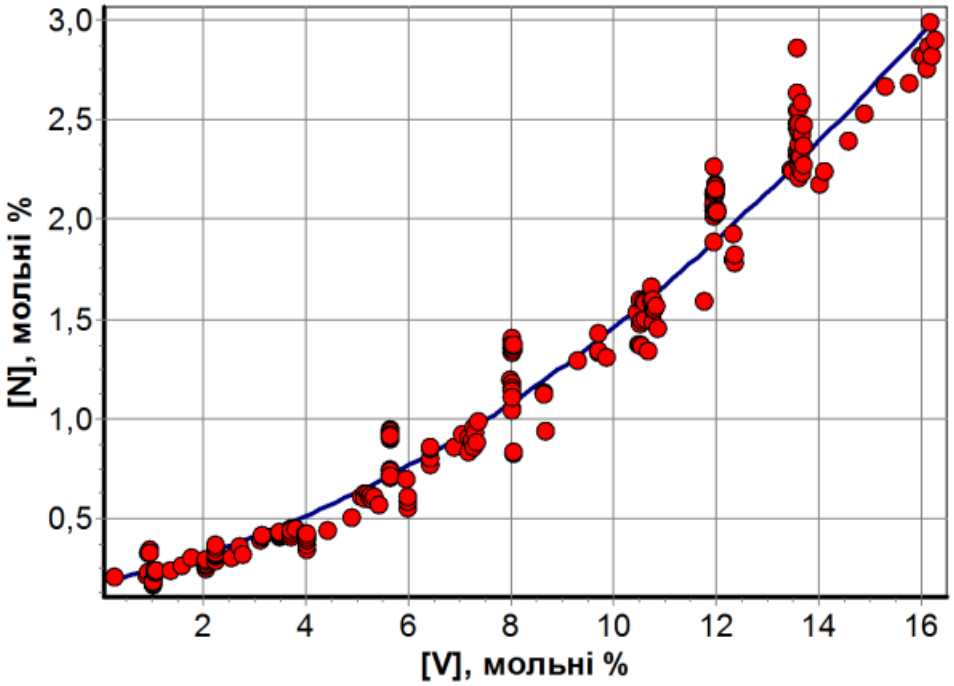



Рисунок 3.26 - Залежність розчинності азоту від вмісту ванадію в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

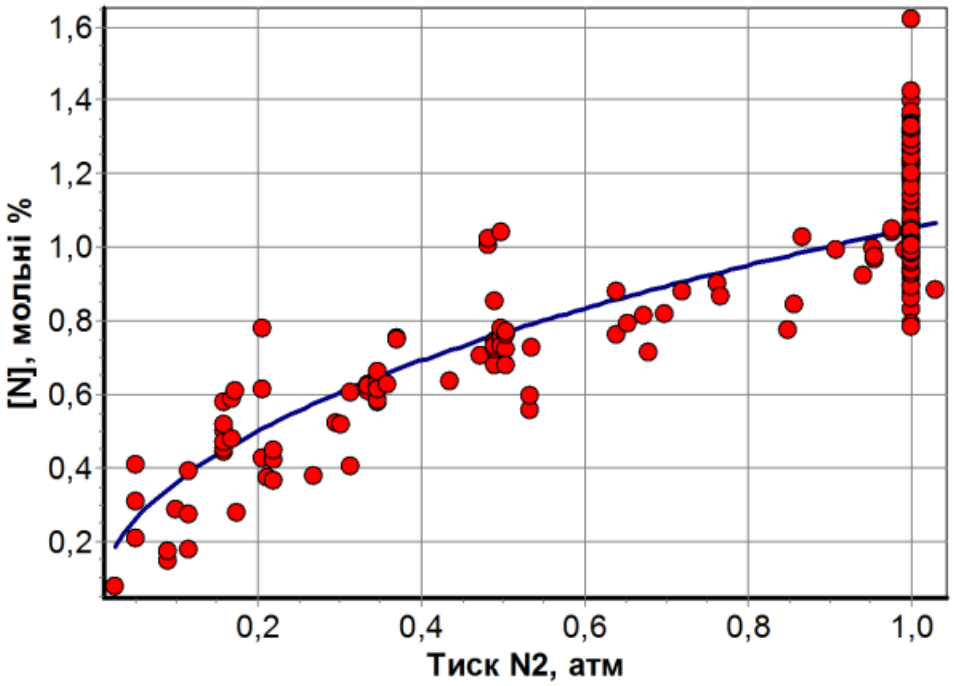



Рисунок 3.27- Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті ванадію 8 мольних %.

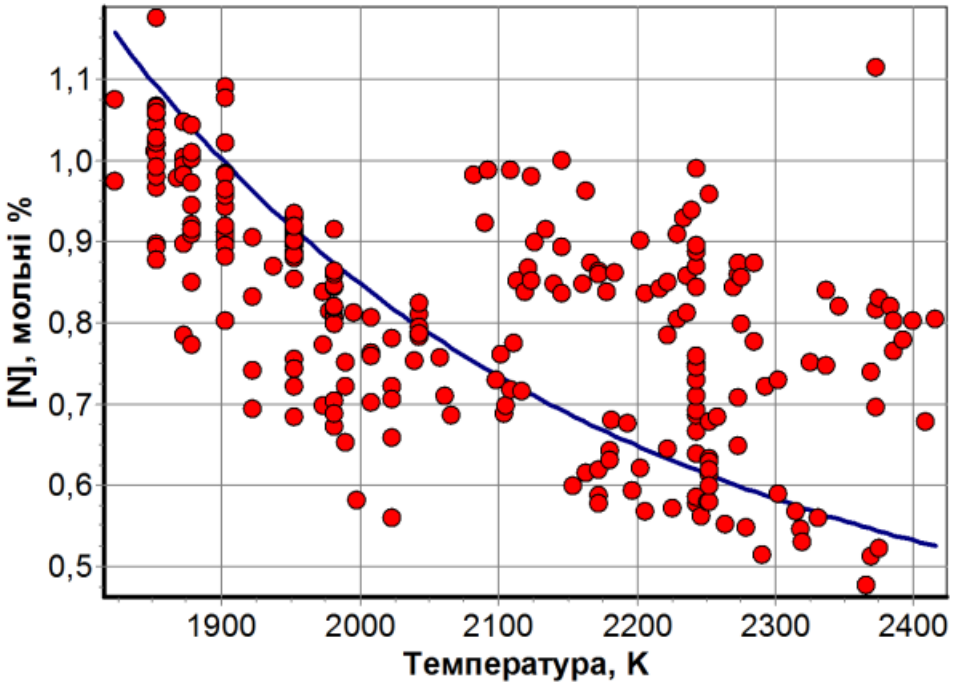



Рисунок 3.28 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту ванадію 8 мольних %.

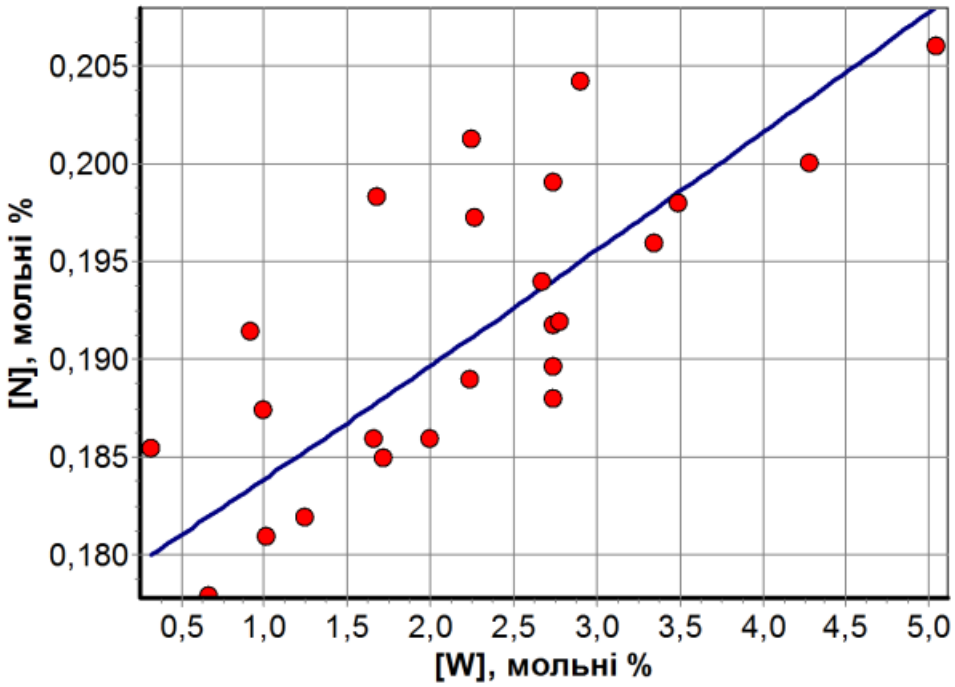



Рисунок 3.29 - Залежність розчинності азоту від вмісту вольфраму в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

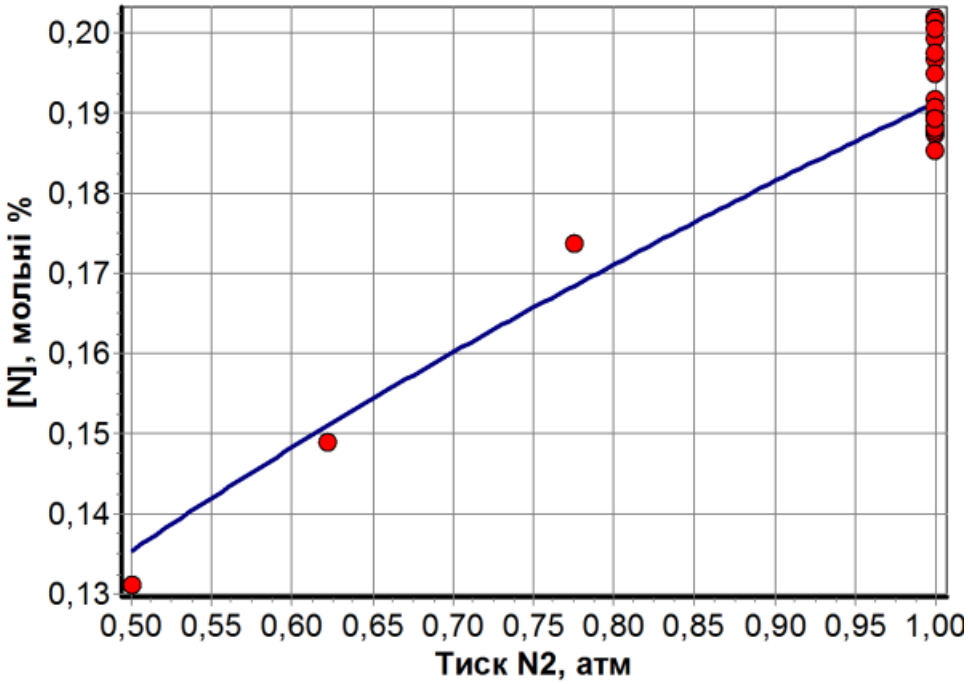



Рисунок 3.30 - Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті вольфраму 2,5 мольних %.

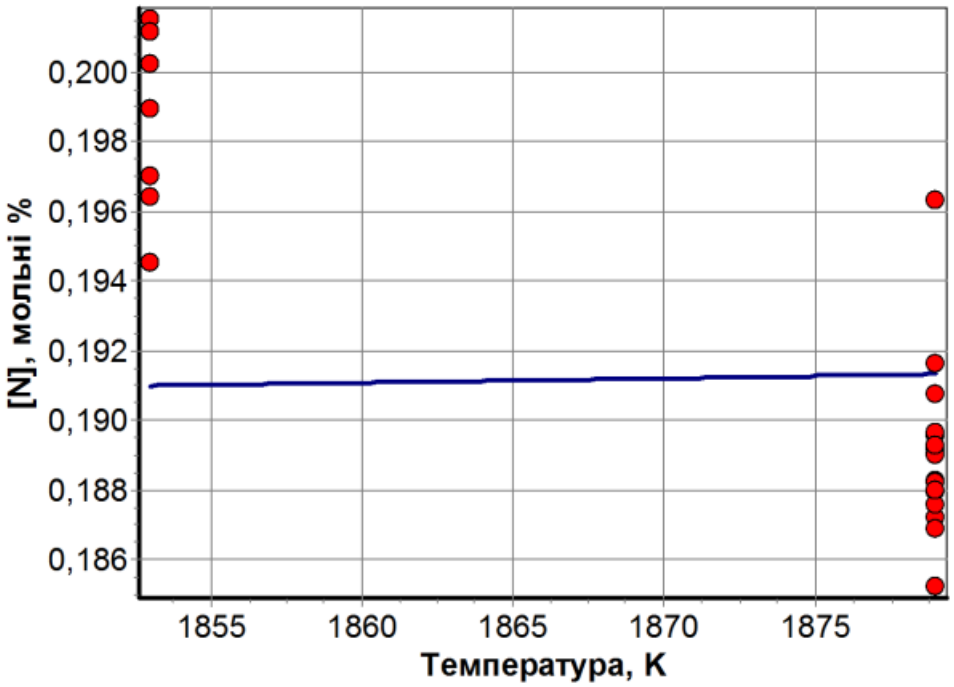



Рисунок 3.31 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту вольфраму 2,5 мольних %.

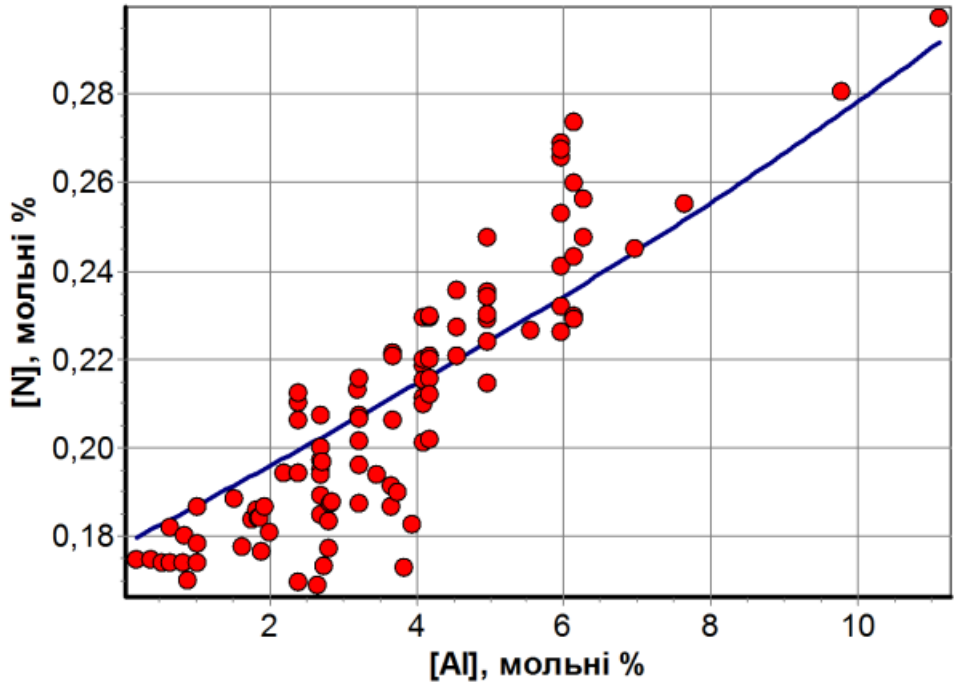



Рисунок 3.32 - Залежність розчинності азоту від вмісту алюмінію в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

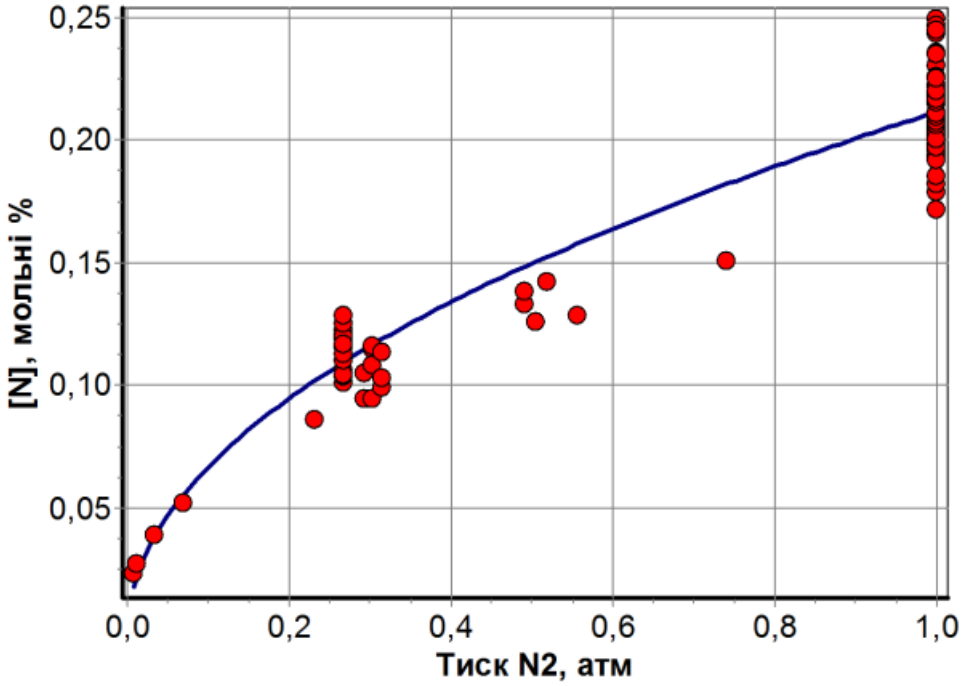



Рисунок 3.33 - Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті алюмінію 6 мольних %.

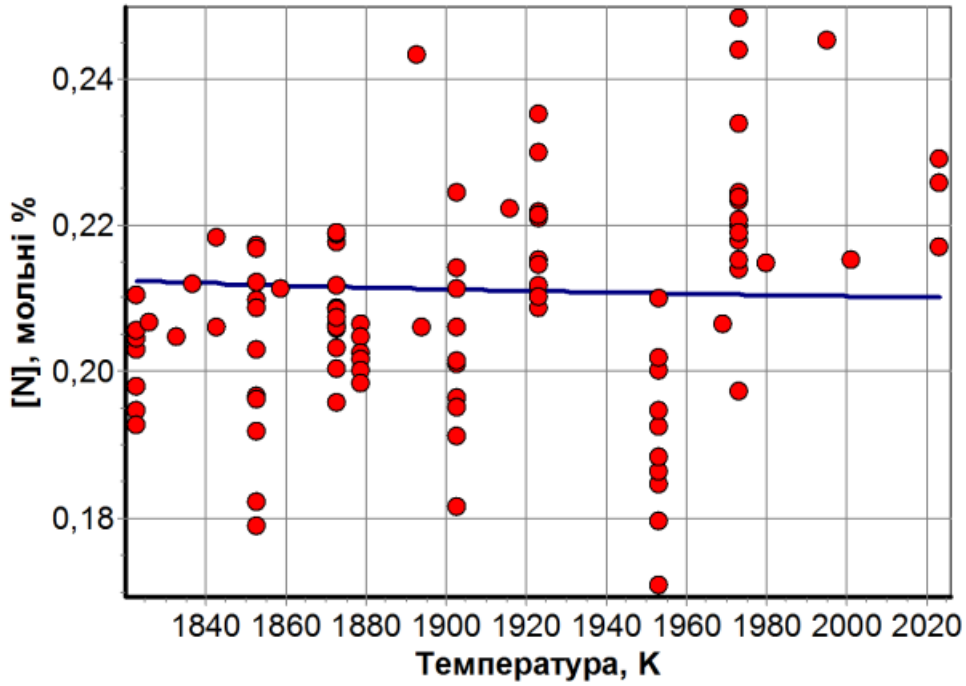



Рисунок 3.34 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту алюмінію 6 мольних %.

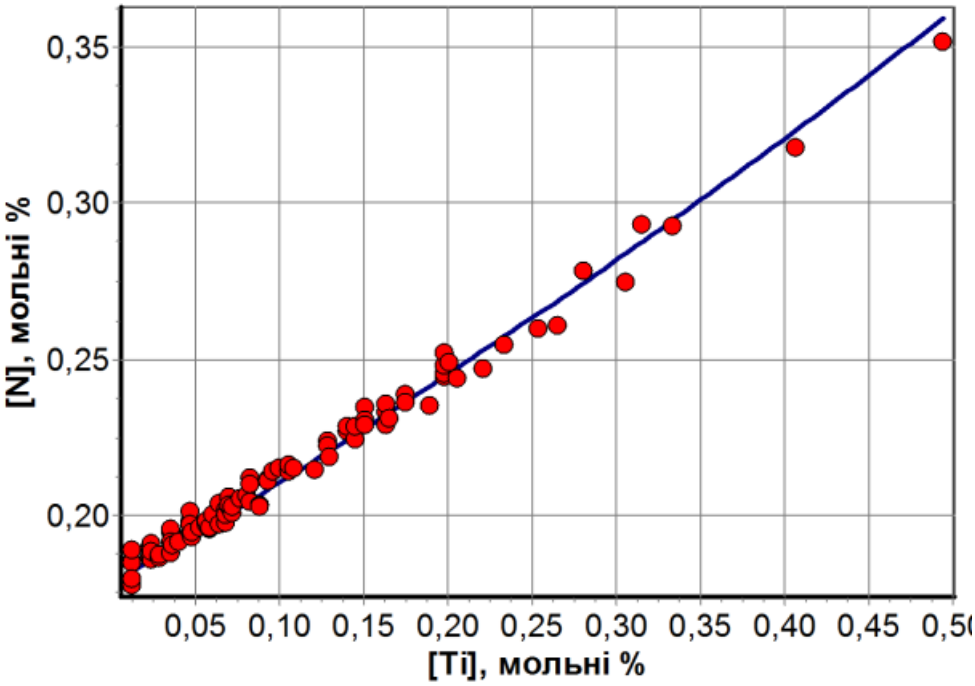



Рисунок 3.35 - Залежність розчинності азоту від вмісту титану в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

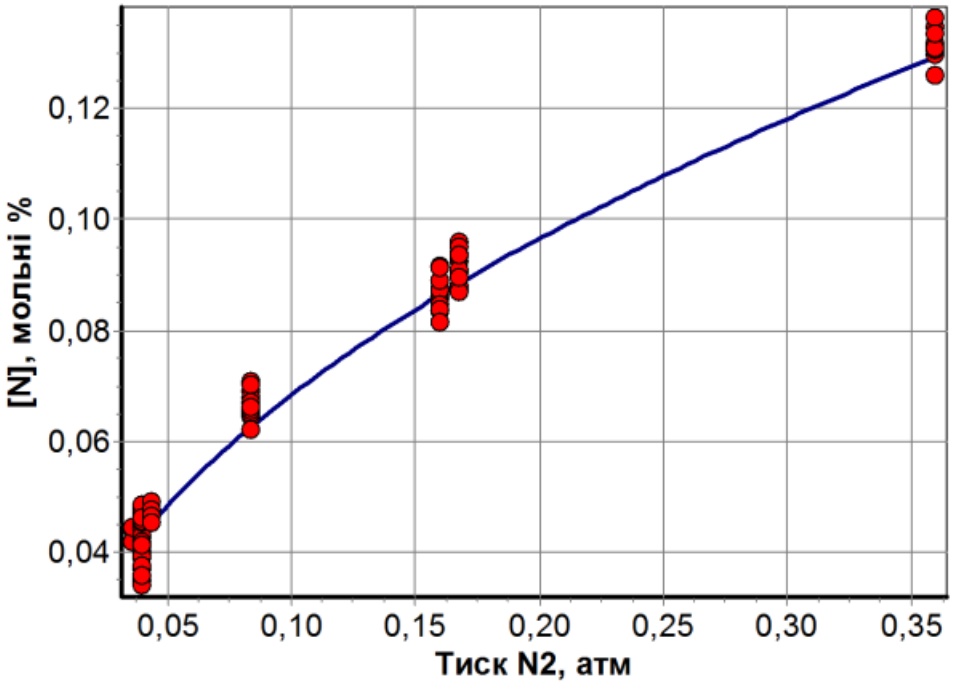



Рисунок 3.36- Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті титану 0,25 мольних %.

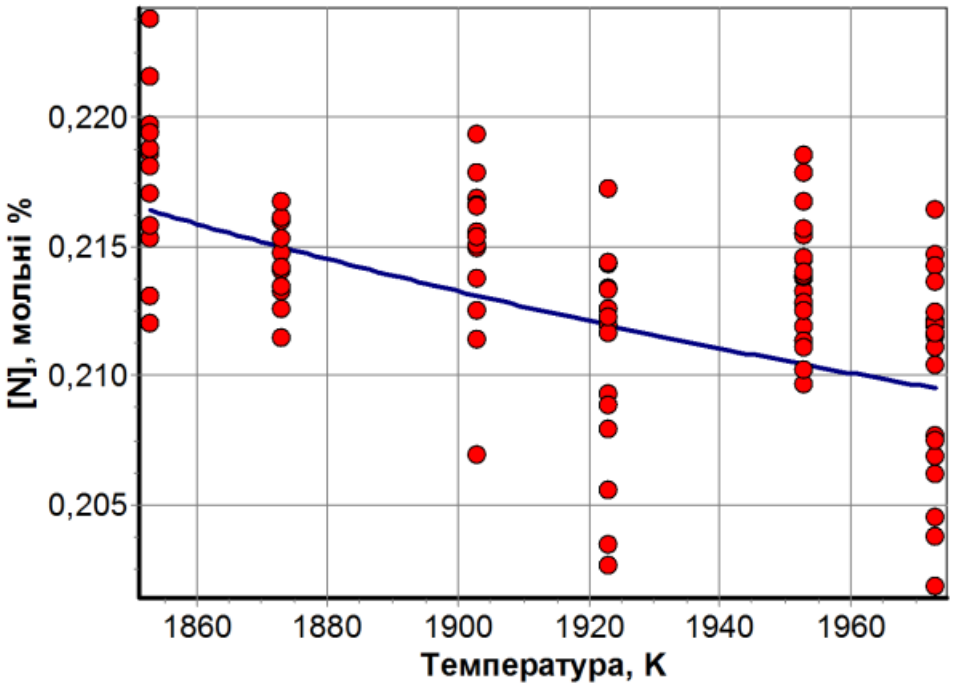



Рисунок 3.37 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту титану 0,25 мольних %.

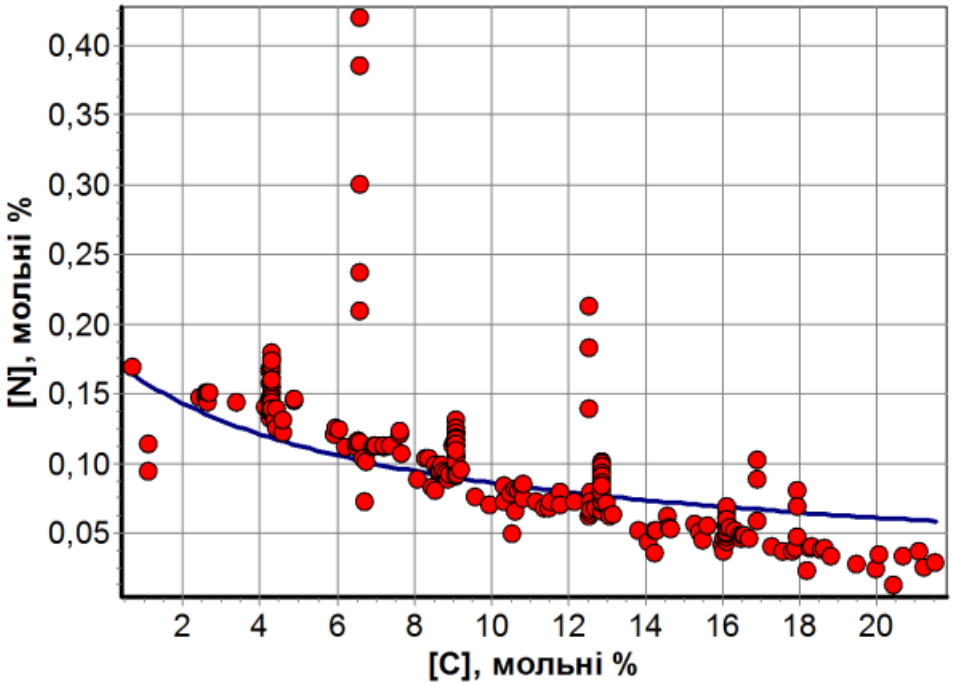



Рисунок 3.38 - Залежність розчинності азоту від вмісту вуглецю в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

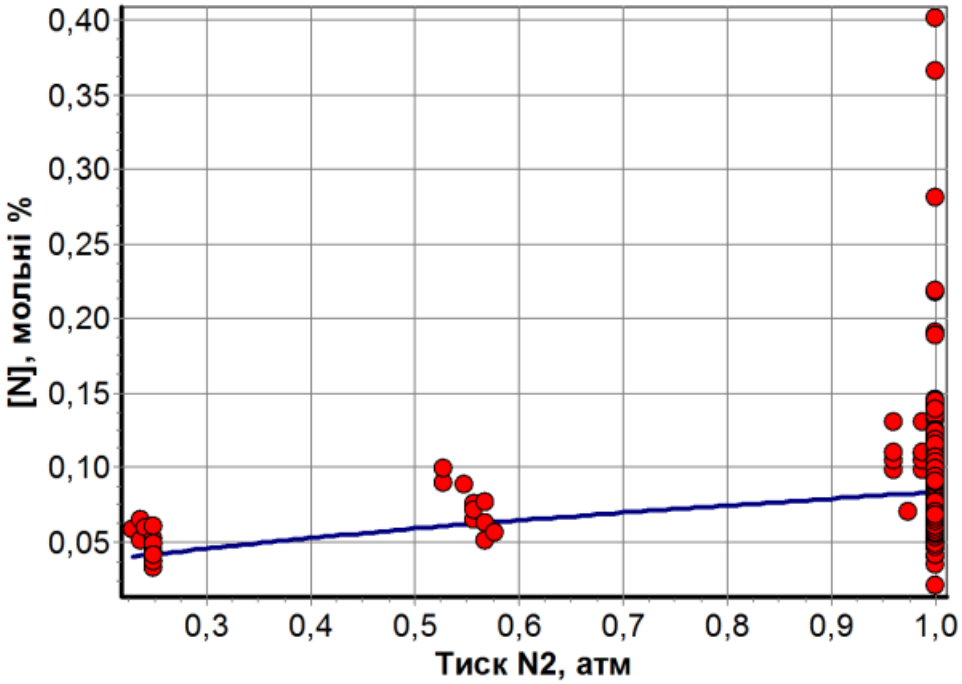



Рисунок 3.39 - Залежність розчинності азоту від тиску азоту при вмісті вуглецю 10 мольних %.

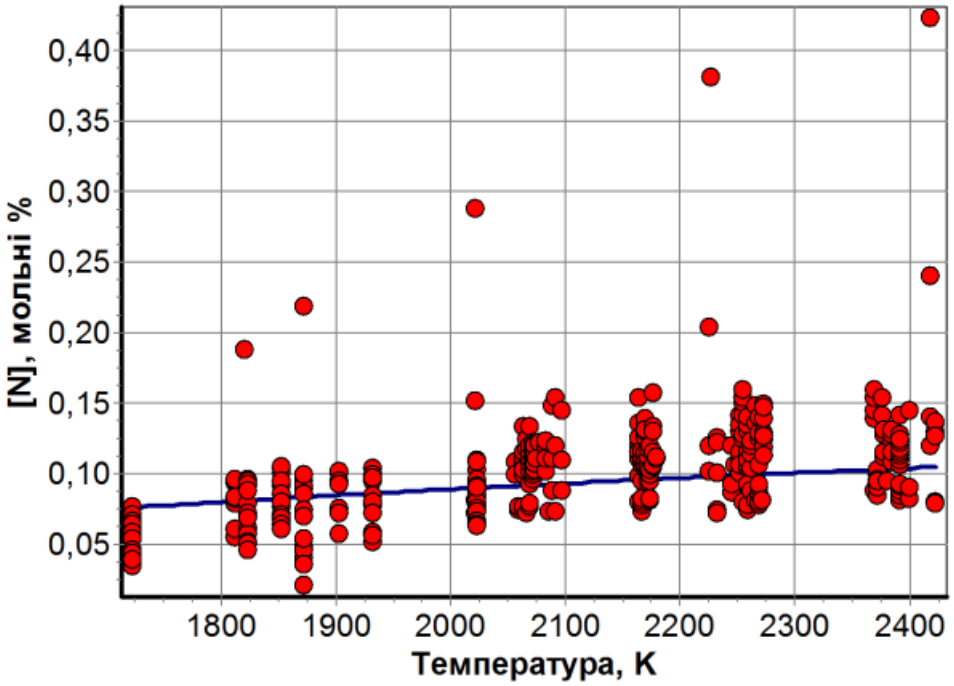



Рисунок 3.40 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту вуглецю 10 мольних %.

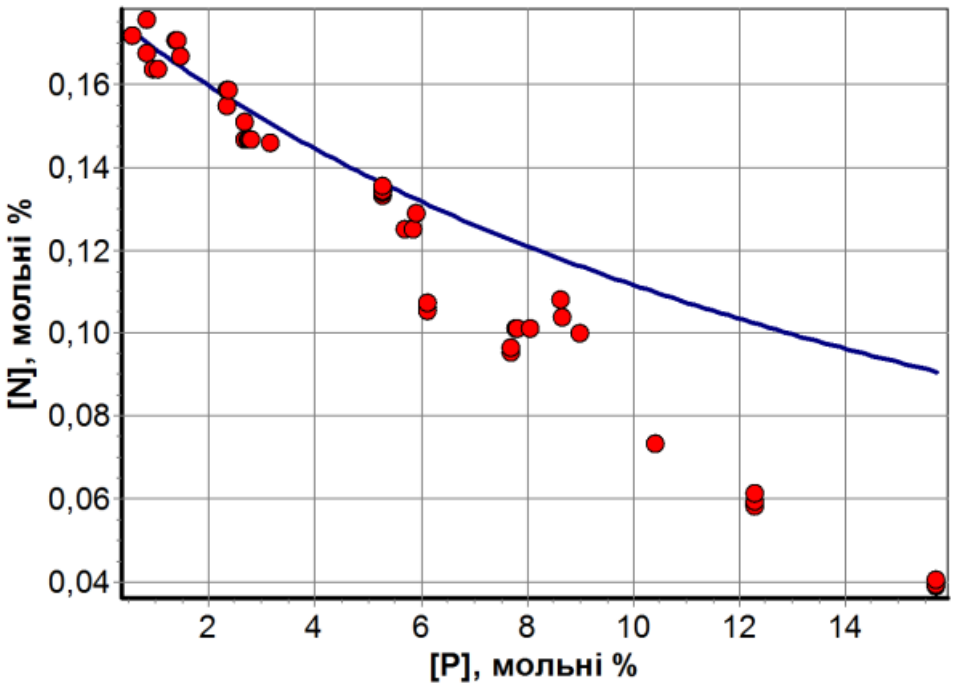



Рисунок 3.41 - Залежність розчинності азоту від вмісту фосфору в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і Т=1873К.

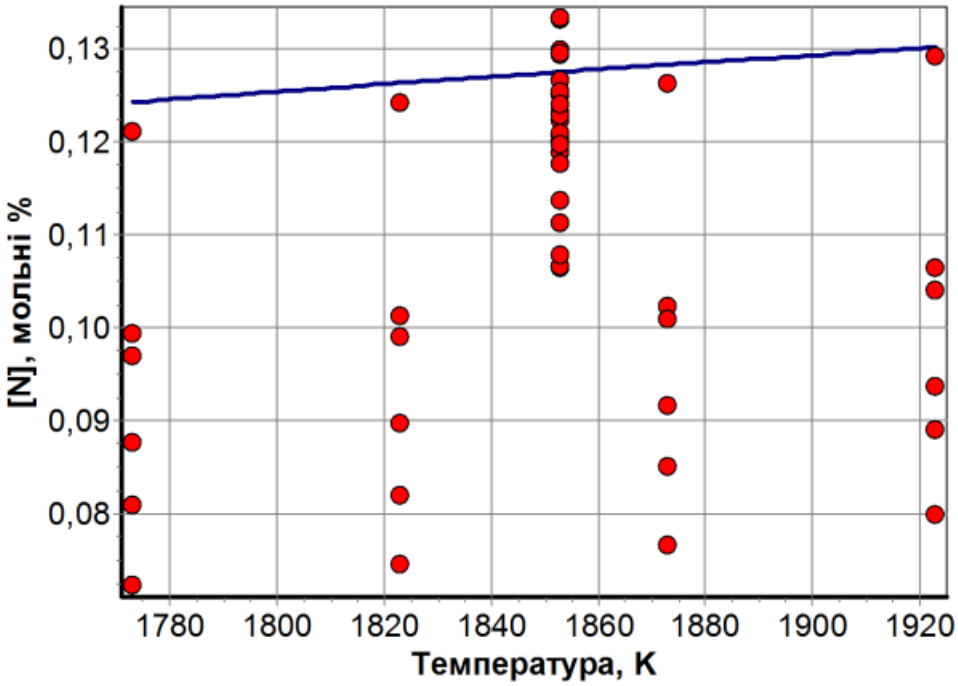



Рисунок 3.42 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту фосфору 8 мольних %.

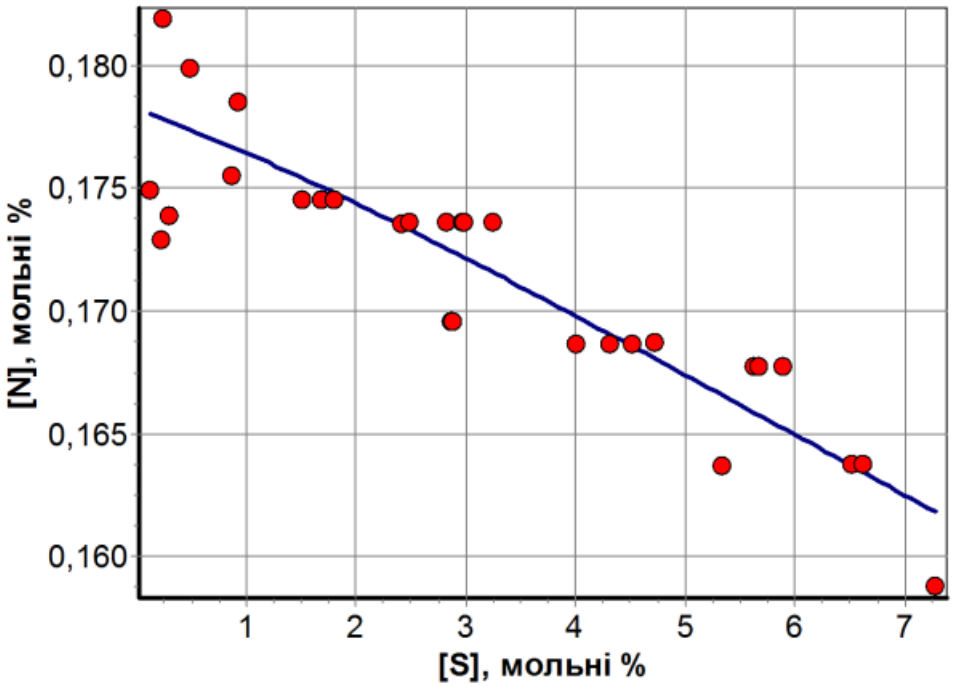



Рисунок 3.43 - Залежність розчинності азоту від вмісту сірки в рідкому залізі при тиску азоту 1 атм і T=1873K.

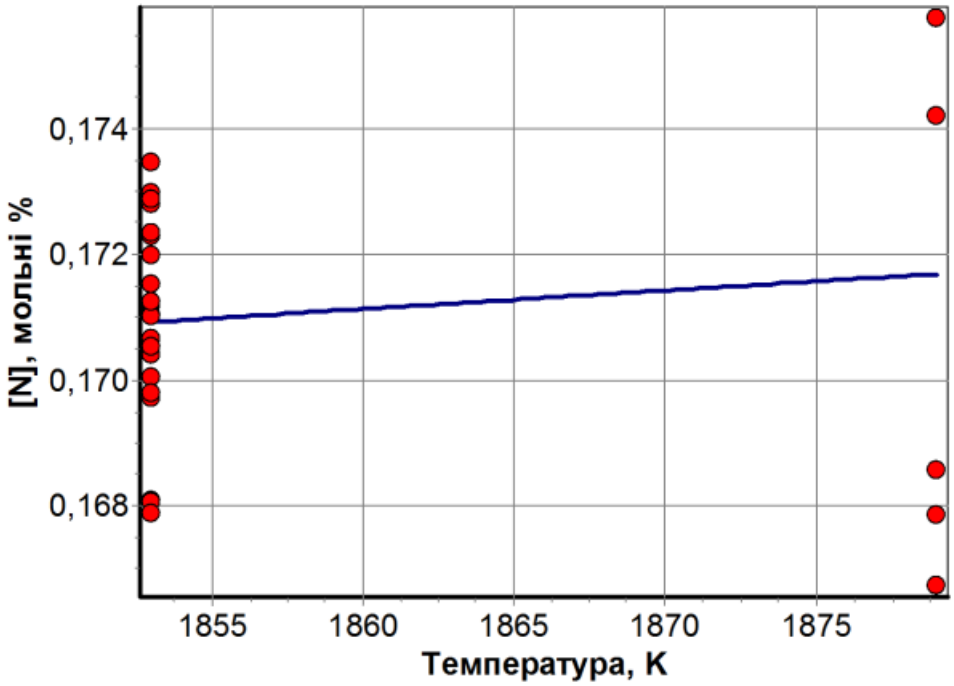



Рисунок 3.44 - Залежність розчинності азоту від температури при тиску азоту 1 атм і вмісту сірки 3,5 мольних %.

# 4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

## 4.1 Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих чинників, що впливають на працівника лабораторії

Всі види негативних впливів, що формуються при проведенні відповідного дослідження, поділяють на основні групи: фізичні та хімічні. Фізичні фактори – рухомі машини і механізми; пересувні вироби, заготовки, матеріали; підвищені рівні шуму і вібрацій; підвищена запиленість і загазованість повітря робочої зони; підвищена температура поверхонь устаткування, матеріалів; електромагнітні випромінювання, недостатня освітленість, підвищений рівень статичної електрики, підвищене значення напруги в електричному ланцюзі та інші. Хімічні фактори – речовини та сполуки, різні за агрегатним станом і володіючи токсичною, дратівливою, канцерогенною та мутагенною дією на організм людини і впливають на його репродуктивну функцію.

Основними шкідливими чинниками в приміщенні лабораторії при проведенні досліду є загазованість, та небезпека враження електричним струмом.

Лабораторія є приміщенням легкої категорії важкості праці (виконуються легкі фізичні роботи), тому повинні дотримуватися такі вимоги:

- оптимальна температура повітря – 22 $^{o}$C (допустима – 20-24 $^{o}$C);
- оптимальна відносна вологість – 40-60% (допустима – не більше 75%);
- швидкість руху повітря не більше 0,1 м/с;
- допустимий рівень звукового тиску 80 дБ(а);
- загальне освітлення 50 лк;
- категорія важкості праці – легка;
- категорія напруженості праці - мало напружена.

Загазованість повітря.

Основну небезпеку представляє оксид вуглецю – газ який не має кольору, запаху і дратівливих властивостей. Токсична дія оксиду вуглецю складається в тому, що він з'єднуючись з гемоглобіном, утворює речовину, яка перешкоджає постачанню кисню тканинам, внаслідок чого наступає їх кисневе голодування.

Згідно ДСТУ 12.1.005-88 ГДК для оксиду вуглецю складає 20 мг/м$^3$.

Дія токсичних речовин, у даному випадку окису вуглецю, може виявлятися в гострих і хронічних отруєннях. Симптоми отруєння, як правило, виявляються відразу.

Вага отруєння при вдиханні забрудненого повітря залежить від тривалості експозиції і концентрації отрути. Чим вище концентрація отрути в навколишньому повітрі, тим скоріше проявляться і будуть тяжчі наслідки.

Так, для монооксиду вуглецю :

- при $C \cdot t < 350$ - дія непомітна;
- при $C \cdot t = 700$ - дія слабка;
- при $C \cdot t = 1000$ - головні болі і нудота;
- при $C \cdot t = 1700$ - важке отруєння

(тут C - концентрація окису вуглецю, мг/м ; t - тривалість дії, год).

Впливають і умови навколишнього середовища. При високій температурі повітря розширюються шкірні судини, підсилюється потоотделение, учащається подих, підвищується хвилинний обсяг серця; це прискорює проникнення отрут в організм. Висока температура впливає на швидкість випару і летючість речовини, що підсилює небезпеку забруднення повітря. Вологість повітря підвищує токсичність речовин. Тому небезпека отруєння зростає саме в жаркий час року.

Для забезпечення необхідного по санітарних нормах якості повітряного середовища необхідна постійна зміна повітря в приміщенні. Потрібно

постійно видаляти "відпрацьоване" (забруднене) повітря і передбачати надходження чистого зовнішнього повітря, тобто здійснювати повітрообмін. Видалення з приміщення забрудненого повітря здійснюється витяжною вентиляцією (витяжкою).

Теплове випромінювання.

Основним джерелом надходження теплоти у виробничому приміщенні є піч Тамана.

Тепловиділення і створювані ними надлишки тепла - найбільше що часто зустрічається шкідливість.

Як відомо, у перший період, що безпосередньо настає після розігріву печі, частина теплоти витрачається на розігрів її маси, інша частина теплоти надходить у приміщення і може являти собою надлишкову теплоту, що видаляється засобами вентиляції. При зупинці печі виділення теплоти у повітря приміщення буде продовжуватися, поступово загасаючи і припиняючи після охолодження устаткування до температури навколишнього середовища. Отже, тепловиділення від печі Тамана в приміщенні не постійно в часі.

Визначення тепловиділення печі є складною задачею, тому що тепловіддача її не постійна і міняється в залежності від режиму роботи, ступеня зношеності устаткування; крім того, конструктивне оформлення грубного устаткування по-різному.

Поразка електричним струмом

Основні причини нещасливих випадків від впливу електричного струму наступні:

- випадковий чи дотик наближення на небезпечну відстань до струмоведучих частин, що знаходиться під напругою;
- поява напруги на металевих конструктивних частинах електроустаткування - у результаті ушкодження ізоляції й інших причин;

- поява напруги на відключених струмоведучих частинах, на яких працюють люди, унаслідок помилкового включення установки;
- виникнення крокової напруги на поверхні землі в результаті замикання проводу на землю.

На рівень електротравматизму впливають недоліки в конструкції і монтажі устаткування, недоліки в експлуатації, незадовільна організація робочих місць, недостатній інструктаж і т.д.

Проходячи через організм, електричний струм робить термічну, електролітичну і біологічну дії.

Термічна дія виражається в опіках окремих ділянок тіла, нагріванні кровоносних судин, нервів і інших тканин. Електролітична дія виражається в розкладанні крові й інших органічних рідин, що викликає значні порушення їхній фізико - хімічних складів.

Біологічна дія є особливим специфічним процесом, властивим лише живої матерії. Воно виражається в роздратуванні і порушенні живих тканин організму (що супроводжується мимовільними судорожними скороченнями м'язів), а також у порушенні внутрішніх біоелектричних процесів, що протікають у нормально діючому організмі і найтіснішому образі зв'язаних з його життєвими функціями. У результаті можуть виникнути різні порушення в організмі, у тому числі порушення і навіть повне припинення діяльності органів подиху і кровообігу. Дратівна дія струму на тканині організму може бути прямою, коли струм проходить безпосередньо по цих тканинах, і рефлекторною, тобто через центральну нервову систему, коли шлях струму лежить поза цими тканинами.

Це різноманіття дій електричного струму нерідко приводить до різних електротравмам, що умовно можна звести до двох видів: місцевим електротравмам (електричні опіки, електричні знаки, металізація шкіри, механічні ушкодження) і загальним електротравмам (електричним ударам).

Результат електротравм залежить від ряду факторів - умов зовнішнього середовища і параметрів організму людини. До умов зовнішнього середовища відносяться, насамперед, характер включення тіла людини в електричний ланцюг, сила струму і напруга в ланцюги, тривалість його впливу. Велике значення мають температура і вологість навколишнього середовища, з підвищенням якої вага результату зростає. На результат поразки електричним струмом впливають стомлення і хворобливий стан.

На результат поразки впливає і тривалість впливу струму. При цьому змінюється електричний опір тіла людини, що має на увазі вплив нагріву і пробивання рогового шару шкіри. При короткочасному впливі струму вага поразки залежить від фази роботи серця в момент проходження струму. Так, проходження струму через серце в стадії розслаблення (період між послідовними скороченнями і розширеннями передсердь і шлуночків серця, що триває близько 0,1 с) особливо небезпечно.

### 4.2 Інженерна розробка захисту від небезпечних і шкідливих факторів виробничого середовища та заходи з поліпшення умов праці

Видалення з приміщення забрудненого повітря здійснюється витяжною вентиляцією (витяжкою). При видаленні шкідливостей безпосередньо з місця їхнього виділення досягається найбільший ефект дії вентиляції, тому що при цьому не відбувається забруднення великих обсягів повітря і можна видалити малими обсягами повітря виділювані шкідливості. Такий спосіб вентилювання носить назву місцевої витяжної вентиляції.

Уловлювання шкідливостей у місці їхнього утворення виробляється за допомогою так званих місцевих відсмоктувачів.

Вони попереджають поширення шкідливостей по приміщенню, і, тим самим ефект дії вентиляції досягається при мінімальному повітрообміні і мінімальних капітальних витратах. Застосування місцевих відсмоктувачів дозволяє вирішувати основну задачу вентиляції - санітарно-гігієнічну.

Конструктивне оформлення місцевих відсмоктувачів визначається характером виділення шкідливостей і особливістю технологічного процесу. При розташуванні місцевого відсмоктівача поза джерелом виділення шкідливості, над ним чи збоку, він конструктивно виконується у виді витяжних зонтів.

Витяжний зонт являє собою металевий ковпак, розташовуваний над джерелом шкідливих виділень. Всмоктувальний перетин ковпака має форму, що геометрично подібна горизонтальній проекції дзеркала шкідливих виділень. Зонт повинен уловити всю кількість повітря, що підтікає до нього. Чим далі прийомний отвір від джерела виділення шкідливих речовин, тим більший обсяг повітря потрібно видаляти. Через зонт повинна віддалятися сумарна кількість повітря, що складається з початкової маси, що виділяється джерелом, і маси повітря, що приєдналося, по шляху від джерела до зонту. Якщо кількість повітря, що видаляється зонтом, буде меншою, то зонт буде переповнятися і частина забрудненого повітря буде надходити в приміщення. Тому необхідно, щоб швидкості всмоктування в просторі між поверхнею джерела виділень і приймальним отвором зонту були достатніми для захоплення газу під зонт (без вибивання в приміщення), швидкості по всій площині вхідного отвору зонту - рівномірні, а обсяг повітря, що відсмоктується - більше обсягу струменя, що підтікає. Для уловлювання зонтом забрудненого нагрітого повітря необхідно правильно визначити його обсяг на рівні зонту. Рішення цього питання ґрунтується на знанні закономірностей конвективних (теплових) струменів.

Зонт є досить ефективним при стійких конвективних потоках, що мають осьову швидкість на рівні всмоктувального отвору не менш 1 м/с.

Важливою умовою роботи зонту, що впливає на рівномірність швидкості всмоктування в прийомному перетині зонту, є кут розкриття

зонту. Забезпечити рівномірну швидкість всмоктування можна тільки при куті розкриття до 60°.

Основна вимога, пропонована до зонтів, - уловлювати максимальну кількість шкідливостей при мінімальній витраті повітря; конструктивні їхні елементи не повинні заважати виконанню робочих операцій.

Для попередження або зменшення впливу на працюючих небезпечних і шкідливих виробничих факторів в лабораторії застосовують засоби захисту. В кожному випадку вибір таких засобів здійснюється у відповідності з вимогами безпеки для даного вигляду робіт.

Засоби колективного захисту робітників, які застосовуються в залежності від їх призначення підрозділяються на декілька класів:

- Засоби захисту від впливу механічних факторів – відгороджуючі, запобіжні і гальмівні пристрої; засоби автоматичного контролю, сигналізації і дистанційного керування; знаки безпеки.

Призначення огороджуючих пристроїв – попереджувати механічний вплив фізичних небезпечних факторів на людину. По конструкції огороджуючі пристрої бувають стаціонарні і пересувні.

Обмежувальні пристрої – це конструкції, які обмежують зону, де можливий вплив на людину небезпечних і шкідливих виробничих факторів. Найбільш розповсюдженими видами обмежувальних пристроїв є бар’єри, перила, поручні та ін.

Запобіжні пристрої призначені для попередження виникнення небезпечних виробничих факторів при перенавантаженнях або перевищенні заданих параметрів шляхом нормалізації параметрів процесу або відключення обладнання.

- Засоби нормалізації повітряного середовища виробничих приміщень і робочих місць; засоби опалення, вентиляції, очистки,

кондиціонування повітря, а також засоби локалізації шкідливих факторів і прилади контролю і сигналізації.

Вентиляція – організований повітрообмін – застосовується для створення нормальних метеорологічних умов, видалення шкідливих речовин. Вентиляція буває природною (аерація), механічною, місцевою.

Кондиціонування – це подача повітря з заданими параметрами (температура, вологість, швидкість руху).

Нормалізація метеорологічних умов в виробничих приміщеннях безпосередньо пов’язана з необхідністю підтримання визначеної температури повітря шляхом опалення. В тих приміщеннях, де температура повітря підтримується завдяки тепловим виділенням від технологічного обладнання і металу, передбачається резервне опалення, яке дозволяє підтримувати в холодний період року температуру не менше 5 $^{o}$C.

- Засоби захисту від інфрачервоного випромінювання - відгороджуючі, герметизуючі і теплоізолюючі пристрої; засоби автоматичного контролю і управління.

Найбільш розповсюдженим і простим способом захисту від теплового опромінення є екранування. Екрани застосовують для екранування або джерел опромінення, або робочих місць від впливу променевої енергії.

- Засоби захисту від шуму – відгороджуючі, звукопоглинальні і звукоізоляційні пристрої, а також глушники шуму.

Звукопоглинання. Торкаючись з огороджуючою поверхнею, звукові хвилі втрачають частину своєї енергії, яка втрачається на приведення в коливання огородження; при цьому частина механічної енергії переходить в теплову в порах облицьованого матеріалу.

Звукоізоляція – це властивість огороджень знижувати рівень звуку, який через них проходить.

- Засоби захисту від ураження електричним струмом – прилади автоматичного контролю і сигналізації; ізолюючі пристрої і покриття; улаштування захисного заземлення, занулення, вирівнювання потенціалів, захисного відключення.
- Засоби захисту від високих і низьких температур – відгороджуючі, термоізолюючі прилади; засоби радіаційного обігріву і охолодження.
- Засоби нормалізації освітлення виробничих приміщень і робочих місць – джерела світла, освітлювальні прилади, світлові пройми, світлозахисні пристрої і фільтри.

До засобів індивідуального захисту відносяться прилади і приспособлення для захисту органів дихання , зору, слуху, голови, рук, ніг та шкіри.

Спеціальний одяг служить для захисту робітника від несприятливих впливів виробничого середовища і небезпечних факторів виробництва, не порушуючи при цьому нормального функціонування організму. Для виготовлення спецодягу, який використовують для захисту від теплових впливів використовують льняні тканини.

Для захисту рук використовують рукавиці.

Для захисту очей від впливу енергії випромінювання використовують окуляри зі світлофільтрами.

Для захисту органів дихання використовують респіратори. Найбільш ефективним є респіратор «пелюсток». Опір диханню цих приладів повинен бути не великим (до 50 Н/м$^2$).

Для захисту органів слуху застосовують зовнішні і внутрішні противошуми (антифони). Як зовнішні противошуми рекомендують використовувать шумозахисні навушники, які покривають вушну раковину,

як внутрішні противошуми – заглушки, вкладиші, які вставляють в зовнішній слуховий прохід.

### 4.3 Електробезпека

Навіть при розвиненій системі захисних заходів не слід вважати, що вони створюють умови абсолютної безпеки. В усіх випадках настійно необхідно високоякісне виробництво електричних установок і періодичний контроль їх, підтримка якісного стану ізоляції, висока дисципліна персоналу і дотримання правил безпеки.

Пристрій і експлуатація електротехнічних установок повинні відповідати обов'язковим для всіх підприємств Правилам пристрою електротехнічних установок (ПУЭ) і правилам технічної експлуатації і безпеки обслуговування електроустановок промислових підприємств .

Для безпечної експлуатації електротехнічних установок важливе значення мають виробничі умови, що характеризуються особливостями навколишнього середовища, ступенем приступності електричного устаткування, напругою електричного струму.

Основними мірами захисту від поразки струмом є: забезпечення неприступності струмоведучих частин, що знаходяться під напругою, для випадкового дотику; електричний поділ мережі; усунення небезпеки поразки з появою напруги на різних частинах електроустаткування, що досягається застосуванням малих напруг, використанням подвійної ізоляції, вирівнюванням потенціалу, захисним заземленням, зануленням, захисним відключенням і ін.; застосування спеціальних електрозахисних засобів - переносних приладів і пристосувань; організація безпечної експлуатації електроустановок .

### 4.4 Пожежна безпека

Будівлю, в якій знаходиться лабораторія, по вибуховій і пожежній небезпеці можна віднести до приміщення категорії Д, оскільки в лабораторії є горючі (книги, документи, меблі) і важкоспалимі речі (різне лабораторне устаткування), які при взаємодії з вогнем можуть горіти без вибуху. За конструктивними характеристиками будівлю можна віднести до будівель з несучими та огороджувальними конструкціями з природних або штучних кам'яних матеріалів, бетону або залізобетону, де для перекриттів допускається використання дерев'яних конструкцій, захищених штукатуркою або важко горючими листовими, а також плитковими матеріалами. Отже, ступінь вогнестійкості будівлі можна визначити як третю (III).

Причинами виникнення пожежі в лабораторії можуть бути:

- несправності електропроводки, розеток і вимикачів, які можуть призвести до короткого замикання або пробою ізоляції;

- використання пошкоджених (несправних) електроприладів;

- використання в приміщенні електронагрівальних приладів з відкритими нагрівальними елементами;

- виникнення пожежі внаслідок попадання блискавки в будинок;

- загоряння будівлі внаслідок зовнішніх впливів;

- неакуратне поводження з вогнем та недотримання заходів пожежної безпеки.

Для гасіння пожеж в лабораторії використовується вуглекислотний вогнегасник ОУ-5 та ручний пожежний інструмент – гаки, ломи, сокири, відра, лопати, ножиці для різання металу. Інструмент розміщується на видному і доступному місці на стендах та щитах.

Для швидкого виявлення та повідомлення про місце виникнення пожежі в лабораторії є автоматична пожежна сигналізація АДС (автоматичний димовий сповіщувач) і автоматична система пожежогасіння.

Для зв'язку використовують телефон, радіотелефон, радіо чи інші засоби першої зв'язку, що знаходяться у вищому навчальному закладі.

Необхідними заходами для запобігання пожежі є своєчасний ремонт електроприладів, якісне виправлення поломок, не використання несправних електроприладів, протипожежний інструктаж, на якому працівники ознайомлюються з правилами протипожежної безпеки та використання первинних засобів пожежогасіння.

Особливу увагу необхідно приділяти евакуації людей з приміщень. Евакуація проводиться за заздалегідь спланованими шляхами. Схеми евакуації розташовані в доступних для погляду людини місцях.

### 4.5 Розрахунок витяжного зонту для уловлювання ненаправленого потоку повітря

Метою розрахунку зонту є визначення швидкостей у зоні утворення шкідливостей і обсягу повітря, що відсмоктується, що забезпечують задовільну роботу зонту.

Власне розрахунку зонту передує виявлення наступних даних: габаритні розміри джерела виділення шкідливостей; швидкість поширення їх у приміщенні; висота установки зонт Н; форма, розміри а, б і кут розкриття зонту α приймаються по місцевих умовах.

Розрахунок витяжного зонту для уловлювання ненаправленого потоку при наступних даних: установка має розміри *в* х *г* =1,5 х1,5 м; швидкість поширення газу СО складає 0,15 м/с; швидкість всмоктування газу в поверхні установки $U_{xy}$ приймаємо 0,25 м/с (від краю установки, у крапці А); габарити зонт приймаємо на 0,2 м більше габаритів установки з кожної сторони : *а* х *б* = 1,9 х 1,9 м; висота від краю установки до зонт 0,7 м; кут розкриття зонт $\alpha$ = 60°; висота витяжного зонт $H$ = 1,51 м.

Розрахункова схема витяжного зонт представлена на малюнку 3.1.

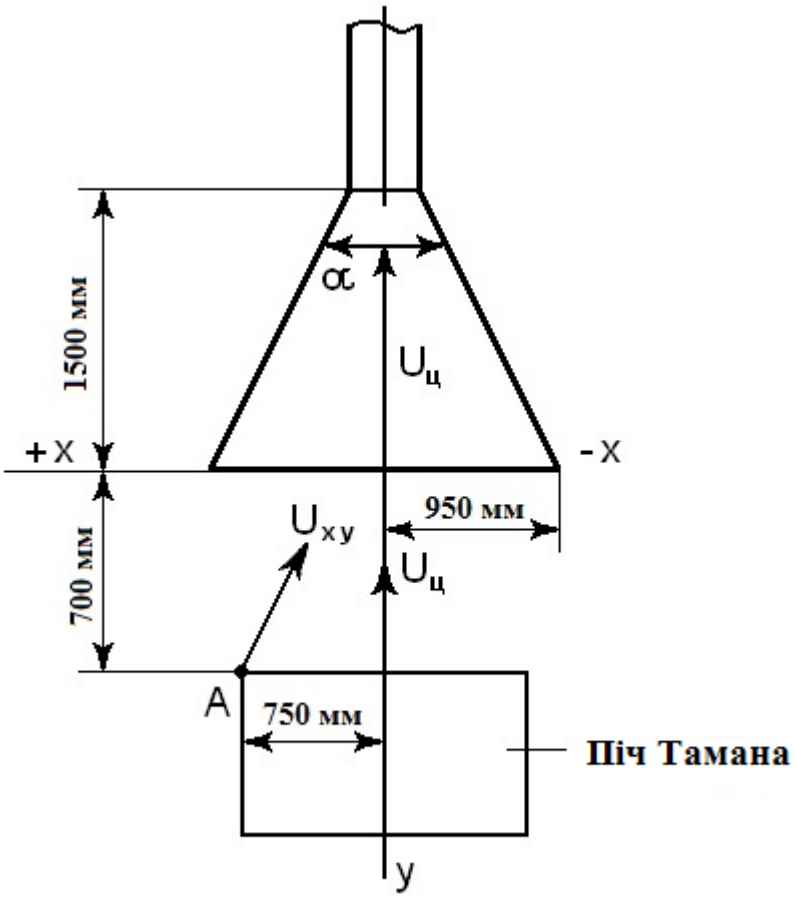



Рис. 4.1 – Розрахункова схема витяжного зонту

Еквівалентний діаметр зонту прямокутної форми визначаємо по формулі:

$$d_{эк} = 2аб / (а + б), \quad (4.1)$$

де а – ширина, б – довжина зонту.

$$d_{эк} = 2аб / (а + б) = 2 \cdot 1,9 \cdot 1,9 / (1,9 + 1,9) = 1,9м. \quad (4.2)$$

Визначаємо відносні величини $\overline{x_0}$, $\bar{x}$, $\overline{y_1}$, $\overline{H}$ у частках еквівалентного діаметра:

$$\overline{x_0} = x_0 / d_{эк}; \quad (4.3)$$

$$\bar{x} = x / d_{эк}; \quad (4.4)$$

$$\overline{y_1} = y_1 / d_{эк}; \quad (4.5)$$

$$\overline{H} = H / d_{эк}, \quad (4.6)$$

де $d_{эк}$ - еквівалентний діаметр зонту прямокутної форми;

$\overline{x_0}$ - відносна відстань від осі зонту до його крайки;

$x_0$ - відстань від осі зонту до його крайки;

$\bar{x}$ і $\overline{y_1}$ - координати крапки, для якого визначається відносна швидкість $U_{xy}/U_y$;

х - відстань від осі зонту до краю шкідливих виділень (тобто половина в);

$y_1$ - відстань по вертикалі від крайки зонту до оцінки виділення шкідливості;

$\overline{H}$ – відносна висота вытяжного зонта;

Н – висота витяжного зонта.

$$\overline{x_0} = x_0 / d_{эк} = 0{,}95 / 1{,}9 = 0{,}5; \quad (4.7)$$

$$\bar{x} = x / d_{эк} = 0{,}75 / 1{,}9 = 0{,}39; \quad (4.8)$$

$$\overline{y_1} = y_1 / d_{эк} = 0{,}7 / 1{,}9 = 0{,}37; \quad (4.9)$$

$$\overline{H} = H / d_{эк} = 1{,}51 / 1{,}9 = 0{,}8. \quad (4.10)$$

За графіком знаходимо для $\overline{y_1}$ = 0,37 значення $\frac{U_y}{U_ц}$ = 0,425. За формулою знаходимо значение $U_ц$ :

$$U_ц = U_{xy} / \left(\frac{U_y}{U_ц} - 0{,}1 \frac{\overline{x^2}}{\overline{x_0^2} \cdot (\overline{y_1} + 0{,}27) \cdot \sqrt{\overline{H}}}\right), \quad (4.11)$$

де $U_ц$ – швидкість в середині зонту;

$\frac{U_y}{U_ц}$ – відносна швидкість, в якій $U_y$ – швидкість повітря на відстані $y_1$ від зонту до відмітки виділення шкідливостей;

$\overline{x}$ і $\overline{y_1}$ – координати точки, для котрої визначається відносна швидкість $U_{xy} / U_y$;

$\overline{x_0}$ – відносна відстань від осі зонту до його кромки;

$\overline{H}$ – відносна висота зонта.

$$U_ц = U_{xy} / \left(\frac{U_y}{U_ц} - 0{,}1 \frac{\overline{x^2}}{\overline{x_0^2} \cdot (\overline{y_1} + 0{,}27) \cdot \sqrt{\overline{H}}}\right) 0{,}25 / \left(0{,}425 - 0{,}1 \frac{0{,}39^2}{0{,}5^2 \cdot (0{,}37 + 0{,}27) \cdot \sqrt{0{,}8}}\right) = 0{,}8 м/с \quad (4.12)$$

Середня швидкість всмоктування визначається за формулою:

$$U_o = \eta \cdot U_ц , \quad (4.13)$$

де $\eta$ – поправочний коефіцієнт, який визначається за графіком, залежний від кута розкриття зонту $\alpha$;

$U_ц$ – швидкість в центрі зонта.

$$U_o = \eta \cdot U_ц = 1 \cdot 0{,}8 = 0{,}8 \text{ м/с} \quad (3.14)$$

Обсяг відсмоктування повітря розраховуємо за формулою:

$$L = а \cdot б \cdot U_o \cdot 3600,$$

де а, б – габарити зонту;

$U_o$ – середня швидкість всмоктування зонта.

За графіком [37] при α = 60° η = 1. Об'єм відсмоктуваного повітря складе:

$$L = аб U_o \cdot 3600 = 1,9 \cdot 1,9 \cdot 0,8 \cdot 3600 = 10396,8 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Такий обсяг повітря, що відсмоктується, буде забезпечений за рахунок застосування вентилятора.

Підбор вентилятора здійснювався відповідно до аеродинамічної характеристики вентиляторів. Так по технічним даним вентилятора, відповідно до табличних даних , нас був обраний вентилятор Ц 14 - 46 № 4. Його технічна характеристика: потужність - 4 кВт, частота обертання - 1450 об/хв, електродвигун серії - АТ2 - 41 - 4, продуктивність - 4500 - 10500 м/год.

## ВИСНОВКИ

1. Одержано надійні значення параметрів взаємодії азоту в рідкому залізі як для енергії Гіббса, так і ентальпії.

2. Побудовано графічні залежності відповідності розрахункових та експериментальних значень розчинності азоту залежно від вмісту в залізі легуючих елементів: марганцю, ванадію, титану, хрому, молібдену, ніобію, вольфраму, танталу, алюмінію, бору, нікелю та кремнію.

3. Висока кореляція між розрахунковими і експериментальними значеннями розчинності азоту в залежності від вмісту в залізі легуючих елементів підтверджують адекватність термодинамічної моделі конденсованої фази для опису складних багатокомпонентних розчинів.

4. Отримані в роботі значення параметрів взаємодії азоту в рідкому залізі, як для енергії Гіббса, так і ентальпії можуть бути використані для термодинамічного опису процесів спеціальної електрометалургії, що використовуються для отримання сталей, як з низьким, так і високим вмістом азоту.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Взаємодія газів з металами: / Явойський В.І., Свяжин А.Г., Вишкарьов А.Ф. та ін. Київ : Наукова думка. 1973. С. 98-105.

2. Evans D., Pehlke R.D. *Transactions AIME,* 1964, v. 230, p. 1657-1662.

3. Maekawa S., Nakagawa I. Effect of Titanium, Aluminum and Oxygen on the Solubility of Nitrogen in Liquid Iron. *Tetsu to Hagane. Journal Iron and Steel Inst. Japan*. 1960. № 7. P. 748.

4. Kun Q., Bo C., Lei S, *et. al.* Nitrogen Solubility in Liquid Ni-V, Ni-Ta, Ni-Cr-V, and Ni-Cr-Ta Alloys. *MDPI. Metals*. 2019, №9, 1184.

5. Пермяков Л.М. *Металургія та гірнича справа*, 1964, № 4, с. 68-72.

6. Проблеми спецелектрометалургії / Помарін Ю. М., Григоренко Г.М., Лакомський В.І. Київ : Наукова думка, 1976, с. 81-88.

7. Gomersall D.W., McLean D. The solubility of nitrogen in liquid iron and liquid iron-carbon alloys *Transactions AIME*, 1968, v. 242, p. 1309-1315.

8. Morita Z., Kunisada K. *Trans. Ir. St. Inst. Jap.*, 1978, v. 18, p. 648-655.

9. Shahapurkar D. S., Small W.M. Effect of titanium on the nitrogen solubility in complex liquid Fe−Cr−Ni alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1987. Vol. 18. № 1. P. 231-235.

10. Fischer W.A., Frage H., Fleischner H.J., a.o. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1972, Bd 43, S. 291-297.

11. Morita S. *J. Iron a. St. Inst. Jap.*, 1973, v. 59, p. 214-219.

12. El-Tayeb N.M., Parlee N.A.D. *Transactions AIME,* 1963, v. 227, p. 928-935.

13. Pehlke R.D., Elliotte J. *Transactions AIME,* 1960, v. 218, p. 972-980.

14. Розчинність азоту в сплавах заліза з ванадієм та ніобієм / Помарін Ю.М., Григоренко Г.М., Лакомський В.І. *Метали*. 1975. №5. с.74-79.

15. Humbert J., Elliott J. The Solubility of Nitrogen in Liquid Fe–Cr–Ni Alloys. *Transactions AIME*. 1960. Vol. 218. № 12. P. 1076-1088.

16. Schürmann E., Kättlitz W. Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Dreistoffschmelzen Fe–N–Xi. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. 1981. Jg. 52. № 6. S. 219-224.

17. Schenk H., Steinmetz E. *Wirkungspaiameter von Begleiteelementen*, Düsseldorf, 1968.

18. Wada H., Pehlke R.D. *Trans. Met.*, 1977, v. 8B, p. 675-681.

19. Проблеми спецелектрометалургії / Помарін Ю. М., Григоренко Г.М., Лакомський В.І. Київ : Наукова думка, 1979, с. 219-225.

20. Взаємодія газів з металами: / Явойський В.І., Свяжин А.Г., Вишкарьов А.Ф. та ін. Київ : Наукова думка. 1973, с. 118-121.

21. Ishii F., Ban-Ya S., Fuwa T. Solubility of Nitrogen in Liquid Iron Alloys. *Tetsu-to-Hagané*. 1982. Vol. 68. № 10. P. 1551-1559.

22. Rasev Z., Ivanov R. *Arch. Eisenhüttenwesen*, 1979, Bd. 50, S. 369-373.

23. Взаємодія газів з металами / Лакомський В.І., Григоренко Г.М., Торхов Г.Ф. Київ : Наукова думка, 1973, с. 125-130.

24. Бєзобразов С.В., Пономаренко А.Г., Іноземцева О.Н. *Метали*, 1980, № 3, с. 53-55.

25. Pehlke R.D., Elliotte J. *Transactions AIME*, 1960, v. 218, p. 1088-1095.

26. Рафінуючі переплави / Помарин Ю.М., Григоренко Г.М. Київ : Наукова думка, 1975, с. 171-177.

27. Beer S.Z. *Transactions AIME*, 1961, v. 221, p. 2-8.

28. Коефіцієнт активності азоту у рідких сплавах заліза з нікелем: / Помарин Ю.М., Григоренко Г.М., Лакомський В.І. // *Методи визначення газів у металах та сплавах*. Київ, 1971. с.51-57.

29. Small W., Pehlke R.D. *Transactions AIME*. 1968, v. 248, p. 2561-2568.

30. Wada H., Pehlke R.D. *Metallurgical Transactions B*, 1978, v. 9B, p. 441-447.

31. Biizek Zd. Hutn. Usty, 1979, № 10, p. 699-721.

32. Wada H., Pehlke R.D. *Transactions AIME*, 1977, v. 8, № 9, p. 443-450.

33. Електрохімія та розплави / Ревякін А.В., Козіна Л.М., Фрідман А.Г. Київ : Наукова думка, 1974, с. 178-183.

34. Фізико-хімічні основи взаємодії газів з рідким металом та шлаком / Макунін М.С., Фромм Е., Ен Г. Київ : Наукова думка, 1978, с. 64-68.

35. Фізико-хімічні основи взаємодії рідкого металу з газами та зі шлаком / Козіна Л.М., Ревякін А.В., Громова М.М. Київ : Наукова думка, 1978, с. 61-65.

36. Харченко О. В. Визначення параметрів взаємодії азоту в рідкому залозі за масивом експериментальних даних. *Збірник наукових праць ЗДІА. Металургія,* 2014. Вип. 2(32). С. 21-26.

37. Wada H. Solubility of Nitrogen in Molten Fe-V Alloy. *Transactions ISIJ*, 1969, V.9, pp. 399-403..

*38.* Стомахін А.Я., Поляков А.Ю. *Метали*, 1967,№ 2, с. 49-52.

39. Pehlke R.D., Rizescu C. J. *St. Inst.*, 1971, v. 209, p. 776-782.

40. Стомахін А.Я., Поляков А.Ю. Фізико-хімічні основи виробництва стали. Київ : Наукова думка, 1968, 292с.

41. Wada H., Lee S.W., Pehlke R.D. Nitrogen solubility in liquid Fe and Mn alloys. *Metallurgical Transactions B*. 1986. Vol. 17, Iss. 1. P. 238-239.

42. Wagner C. Thermodynamic Investigations on Ternary Amalgams. *Journal of Chemical Physics*. 1951. Vol. 19. P. 626-631.

43. Харченко О.В., Пономаренко А. Г., Корзун Є. Л. Термодинамічна модель багатокомпонентної конденсованої фази. *Металургійна та гірничорудна промисловість*. 2004. № 8. С. 135-139.

44. Lupis, C. H. P. Chemical Thermodynamics of Materials. Prentice Hall, 1993. 602 p. ISBN-13 978-0444007797.

45. Лапін В.М. Основи охорони праці. Львів : ЛБІ НБУ, 2002. 142 с.

46. Трахтенберг А.М., Коршун М.М., Чебанова О.В. Гігієна праці та виробнича санітарія. Київ, 1997. 462 с.

47. Жидецький В.Ц. Основи охорони праці. Львів : Афіша, 2002. 320 с.

48. Кузнецов Б.В. Електробезпека при експлуатації електроустановок, Київ, 1987. 479 с.

49. Рожков А.П. Пожежна безпека на виробництві. Київ : Охрана праці, 1997. 448 с.