ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1976

Seria: Hutnictwo z. 8 Nr kol. 485

Eugeniusz Krzemień
Instytut Inżynierii Materiałowej

AZOT W ŻELIWIE

Streszczenie. W pracy opisano zagadnienia rozpuszczalności azotu w żelazie i jego stopach w zależności od różnych czynników. Scharakteryzowano wpływ azotu jako dodatku stopowego, na strukturę i własności żeliwa; przedstawiono także niektóre sposoby wprowadzania azotu do ciekłego żeliwa.

Na początku bieżącego stulecia zapoczątkowano badania nad pochłanianiem azotu przez żelazo.

Azotem jako pierwiastkiem stopowym zainteresowano się w okresie II wojny światowej, kiedy to do stopów z niklem, ze względu na deficyt tego ostatniego, zaczęto wprowadzać azot. W żeliwie azot występuje zawsze, lecz jego ilości są znikome; nie bierze się więc pod uwagę jego wpływu na własności żeliwa. Gdy jednak opracowano metody, pozwalające uzyskać żeliwo o zwiększonej zawartości azotu, wykazano, że pierwiastek ten znacznie wpływa na zmianę jego struktury i własności.

Już z załączonego zestawienia literatury widać, że ilość badań w tym zakresie jest bardzo duża.

W Polsce w zasadzie nie prowadzono badań nad problemem "azot w żeliwie" i dlatego niniejsze opracowanie stanowi studium, które sygnalizuje podjęcie tego problemu w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Śląskiej.

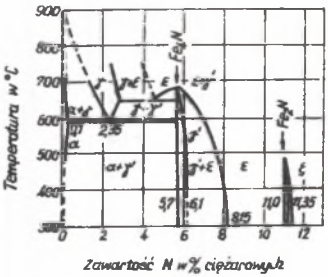
W następnej publikacji poświęconej temu problemowi przedstawione zostaną już wyniki badań własnych.

Rozpuszczalność azotu w żelazie

Stały kontakt żelaza z powietrzem zawierającym ok. 80% azotu, podczas topienia wskazywałby, że rozpuszczanie azotu w tym metalu powinno tak długo zachodzić, aż nie nastąpi nasycenie. Przypadek ten jednak nie zachodzi i normalnie zawartości azotu w stopach Fe nie przekraczają 0,008%, czyli są one niższe od maksymalnej rozpuszczalności określonej stałą równowagi. Przyczyną tego jest fakt, że w metalu rozpuszczać się może jedynie azot atomowy a nie cząsteczkowy, posiadający większą objętość i małą aktywność w stosunku do żelaza.

Cząsteczka N_2 jest bardzo trwała: w temperaturze 3500°C przy ciśnieniu normalnym zaledwie 5% tych cząsteczek ulega dysocjacji, zaś wzrost temperatury do 8000°C zwiększa ilość cząsteczek zdysocjowanych do 40%.

Azot z żelazem tworzy następujące fazy międzymetaliczne: Fe_2N, Fe_4N i $Fe_{16}N_2$ (Fe_8N). Azotek żelaza Fe_2N (faza ζ) nie stanowi związku o ściśle określonym stechiometrycznie składzie; zawartość w nim azotu zmienia się od 11,1 do 11,3%. Faza ζ posiada sieć heksagonalną o parametrach: a = = 2,676 Å i $\frac{c}{a}$ = 1,596.



Rys. 1. Układ żelazo-azot

Poszczególne fazy układu żelazo-azot (rys. 1) mogą się znajdować w stanie równowagi stabilnej i metastabilnej. Równowagę stabilną charakteryzuje proces

$$N_{2\ gaz} \rightleftharpoons 2\ \underline{N}\ \text{(w ciekłym żelazie)} \qquad (1)$$

Przykładowo poniżej 600°C reakcje absorpcji i desorpcji azotu zostają zahamowane przez reakcje powierzchniowe o dużej energii aktywacji, a sieć przestrzennie centrowana Fe_α może zatrzymać znacznie więcej azotu niż to możliwe wg reakcji (1).

Wprowadzenie atomów azotu do sieci Fe_α powoduje jej deformację. Wg Wriedta i Znella [48] parametr sieci Fe_α przy temperaturze pokojowej zwiększa się średnio o wartość $(3,17 \pm 0,28) \cdot 10^{-3}$ Å na każde 0,1% rozpuszczonego azotu. Dlatego przy chłodzeniu przesyconych roztworów wydzielają się z nich metastabilne fazy, takie jak γ' (Fe_4N) w przedziale 590-300°C i faza α'' ($Fe_{16}N_2$) poniżej 300°C [9].

Azotek żelaza Fe_4N (faza γ') jest jednorodny w wąskim przedziale koncentracji azotu (5,30-5,75%) i ma sieć sześcienną płaskocentrowaną o parametrze a = 3,79 A, a azotek $Fe_{16}N_2$ (faza α'') - tetragonalną przestrzennie centrowaną.

Ponieważ rozłożenie atomów żelaza w tej ostatniej sieci jest takie jak w Fe_α - dla utworzenia zarodków fazy α'' potrzebna jest znacznie mniejsza energia aktywacji niż dla zarodków fazy γ'. W czasie rozpadu roztworu stałego część fazy α'' rozkłada się, tworząc swego rodzaju płytki (dyski) zorientowane w płaszczyźnie (100), widoczne przy powiększeniu 40.000 razy [35].

Nad rozpuszczalnością azotu w ciekłym żelazie prowadzono wiele prac i zagadnienie to zostało stosunkowo dokładnie poznane. Wyniki 19 badań przeprowadzonych w okresie od 1939 do 60 r. zestawili Pehlke i Elliott [32] (tabl. 1), określając jednocześnie rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie w funkcji ciśnienia i temperatury. Zmiana standardowej energii swobodnej dla reakcji rozpuszczania (1) jest określona jako

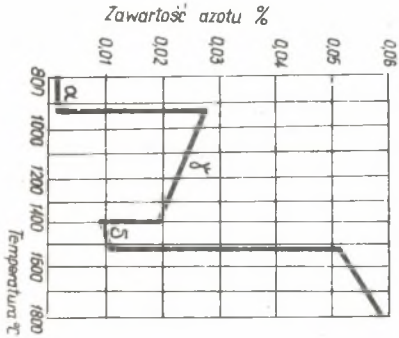
$$\Delta G^\circ = 860 + 5,71\ T\ \text{cal/gm-atom} \qquad (2)$$

Tablica 1

Rozpuszczalność N_2 w ciekłym żelazie przy temp. 1600°C i ciśnieniu 1 atm [32]

Autor	Rok	N % (cięż.)
Chipman i Murphy	1935	0,040
Sieverts i Zapf	1935	0,031
Eklund	1939	0,0425
Vaughan i Chipman	1939	0,041
Brick i Creevy	1940	0,038
Hayasi	1940	--
Kootz	1941	0,046
Taylor i Chipman	1952	0,040
Kamaukhov i Morozov	1947	0,0521
Saito	1949	0,039
Wentrup i Reif	1949	0,046
Kasamatu i Matobe	1957	0,044
Kashyap i Parlee	1957	0,042
Busch i Dodd	1959	0,0395
Humbert i Elliott	1958	0,0438
Schenck i współpracownicy	1958	0,044
Fedetov i Samarin	1958	0,050
Mackawa i Nakagawa	1958	0,0396
Pehlke i Elliott	1959	0,0451

Zgodnie z danymi zestawionymi w tablicy 1 można przyjąć, że rozpuszczalność azotu w ciekłym żelazie przy ciśnieniu 1 atm i temperaturze 1600°C wynosi średnio 0,0451%. Jak wykazano przy małych wartościach entalpii rozpuszczania, rozpuszczalność wzrasta ze wzrostem temperatury tylko nieznacznie. Na rys. 2 przedstawiono zależność rozpuszczalności azotu w czystym żelazie od temperatury oraz od budowy sieci krystalicznej metalu. Jak wynika z tego rysunku, rozpuszczalność zmienia się skokowo w temperaturach przemian fazowych. Przy stosunkowo wysokiej temperaturze (1800°C) zawartość rozpuszczonego azotu nie przekracza 0,06% [19].



Rys. 2. Rozpuszczalność azotu w żelazie w zależności od temperatury (przy ciśnieniu atmosferycznym) [19]

Rozpuszczalność azotu w żelazie ujęta jest prawem Sivertsa; jest ona wprost proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z ciśnienia cząstkowego azotu w fazie gazowej nad metalem, czyli

$$\% [N]_{Fe} = k \sqrt{p_{N_2}} \qquad (2)$$

Zależność rozpuszczalności azotu w żelazie od ciśnienia cząstkowego i temperatury wyraża wzór:

$$S = S_o \sqrt{p} \cdot e^{-\frac{Q}{2RT}}, \qquad (4)$$

gdzie:

S - rozpuszczalność azotu w żelazie w $cm^3/100$ g,

R - stała gazowa,

Q - ciepło rozpuszczania azotu w żelazie.

Współczynnik 2 w mianowniku potęgi wskazuje na to, że gaz wchodzi do roztworu w stanie zdysocjowanym.

Rozpuszczalność azotu w stopach żelaza z węglem

Rozpuszczalność azotu w stopach żelaza uzależniona jest od ich składu chemicznego. Wpływ pierwiastka stopowego R w pierwszej kolejności zależy od współzależności sił chemicznego wiązania między atomami Fe-R, Fe-N i R-N. Jeśli siły te między atomami R i N są nieznacznie mniejsze w porównaniu z siłami chemicznego wiązania Fe-R lub Fe-N, atomy azotu rozmieszczają się głównie w sieci atomów żelaza i rozpuszczalność azotu zmniejsza się ze wzrostem zawartości pierwiastka stopowego w stopie.

Odwrotnie, jeśli siły wiązania chemicznego R-N są mocniejsze w porównaniu z siłami między Fe-N i Fe-R, rozpuszczalność azotu zwiększa się z podwyższeniem koncentracji pierwiastka stopowego. W stopach zawierających pierwiastki skłonne do tworzenia trwałych azotków w wysokich temperaturach, w określonych warunkach wydzielają się niezależne (samodzielne) fazy azotkowe i rozpuszczalność azotu w metalu determinowana jest już nie przez ciśnienie cząstkowe azotu w fazie gazowej, a przez skład stopu i temperaturę.

Wpływ pierwiastków stopowych na rozpuszczalność azotu w ciekłych stopach żelaza był przedmiotem dociekań wielu badaczy. Opravil i Pehlke ujęli te wyniki w tabl. 2 [31].

Dodatni współczynnik dynamiczny wzajemnego oddziaływania e_N^f określony jako:

$$e_N^f = \frac{\partial \log f_N}{\partial f}, \qquad (5)$$

wskazuje na ujemny wpływ pierwiastka na rozpuszczalność azotu. Pierwiastki najczęściej występujące w stopach Fe-C można pod tym względem scharakteryzować następująco:

Węgiel. Ze wzrostem zawartości węgla maleje rozpuszczalność azotu w żeliwie. Przy zawartości węgla równej 6,68% azot nie rozpuszcza się w żeliwie [24]. Przyjmuje się, że rozpuszczalność azotu w żeliwie jest odwrot-

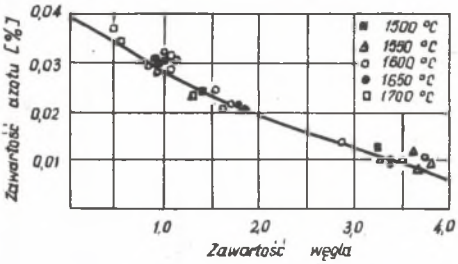
Tablica 2

Wpływ pierwiastków stopowych na współczynnik aktywności N_2 w ciekłym Fe przy zupełnym rozcieńczeniu i 1600°C

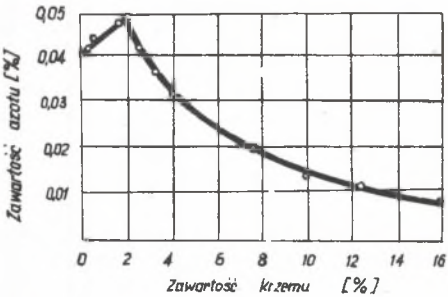
Dynamiczny współczynnik wzajemnego oddziaływania $e_N^f = \frac{\partial \log f_N}{\partial f}$ [31]

Pierwiastek stopowy	Opravil i Pehlke	Schenck	Mackawa i Nakagawa	Saito	Wentrup i Reif	Kootz	Kashyap i Parlee	Humbert i Elliott	Eklund	Inni
Al	0,0025	-	+0,006						-0,0103	
As	-	0,018	-							
C	0,25	0,125	0,135	0,135		0,13			0,147	
Nb	-0,067	-	-							
Co	0,011	0,007	0,005							
Cr	-0,045	-	-0,057	-0,415	-0,0385	-0,041		-0,045		-0,38
Cu	0,009	0,002	-							
Mn	-0,02	-	-0,020	-0,094	-0,0245					
Mo	-0,011	-0,044	-0,013				-0,013			
Ni	0,010	0,010	0,007	0,0095	0,000		0,007	0,011		
O	0,05	1,0, 0,00	-0,16							1,9
P	-	-	-			0,051				
S	-	0,013	-							
Sb	-	0,009	-							
Se	-	0,000	-							
Si	0,047	0,065	0,048							0,032 0,125 0,027
Sn	0,007	0,002	-							
Ta	-0,034	-	-							
Ti	-	-	-0,63							
V	-0,010	-	-0,11					-0,105		
W	-0,002	-	-							

nie proporcjonalna do zawartości wolnego węgla w postaci grafitu. Na rys. 3 pokazano zależność pomiędzy zawartością węgla i azotu w ciekłym żeliwie [25].



Rys. 3. Wpływ zawartości węgla na rozpuszczalność azotu w ciekłym żeliwie w zakresie 1500 - 1700°C [25]



Rys. 4. Wpływ krzemu na rozpuszczalność azotu przy 1630°C [19]

Współczynnik aktywności azotu w żeliwie przy zawartości węgla dochodzącej do 4,0% określony został w pracach [19], [45], a obliczone tam jego wartości są ze sobą zgodne Według tych badań

$$\lg f_N^{(C)} = (0,130 \div 0,135) \cdot (\%C) \quad (6)$$

Krzem. Ze wzrostem zawartości krzemu maleje również rozpuszczalność azotu w żeliwie. Przedstawiono to na rys. 4 [19]. Badania wykazały że do zawartości 2% krzemu następuje wzrost rozpuszczalności azotu w żeliwie, po czym, przy dalszym wzroście zawartości krzemu obserwuje się jej szybki spadek. Zjawisko to można wyjaśnić tworzeniem się azotka krzemu Si_3N_4, który ma ograniczoną rozpuszczalność w żeliwie. Azotek ten ulatnia się częściowo z ciekłego metalu poprzez parowanie.

W pracy [26] podano współczynnik aktywności azotu w żeliwie w zależności od zawartości krzemu

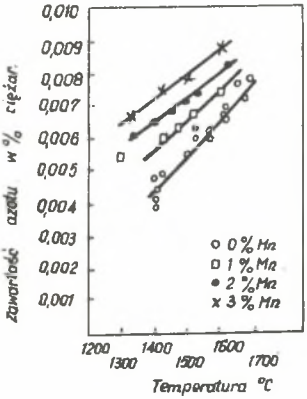
$$\lg f_N^{(Si)} = 0,048 \text{ I \% Si I} \quad (7)$$

Mangan. W przeciwieństwie do krzemu mangan nieznacznie zwiększa rozpuszczalność azotu w ciekłym żeliwie, co ukazuje rys. 5 [31].

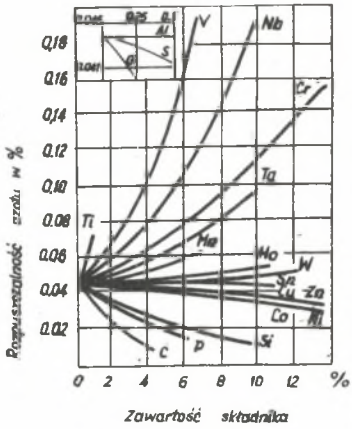
Fosfor i siarka. Przyjmuje się, że wpływ fosforu i siarki, w zakresie w jakim te pierwiastki występują w stopach żelaza nie ma większego znaczenia, chociaż stwierdzono, że fosfor nieznacznie obniża rozpuszczalność azotu w żeliwie [19].

Inne pierwiastki. Jeżeli chodzi o inne pierwiastki, które często występują w żeliwie to można je zestawić pod względem wpływu na rozpuszczalność azotu w żeliwie w dwa szeregi: pierwszy - zwiększający tę rozpuszczalność, drugi - zmniejszający ją. Levi [19], do pierwiastków zwiek-

szających rozpuszczalność azotu w żeliwie zalicza (wg malejącego działania): Ti, V, Ni, Cr, Ta, Mn, Mo i W, natomiast do zmniejszających (wg wzrastającego działania): Al(?), Cu, Zn, S, As, Co, Ni, Si, Al(?), P, O, C, Mg.



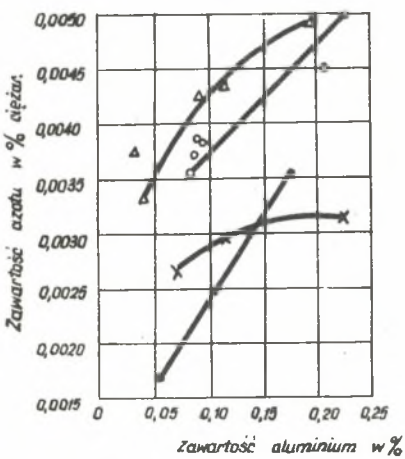
Rys. 5. Wpływ manganu na rozpuszczalność azotu przy ciśnieniu 1 atm [31]



Rys. 6. Wpływ pierwiastków na rozpuszczalność azotu w żeliwie [19]

Autor przedstawia wpływ tych pierwiastków w postaci graficznej (rys.6) Autor ten miał wątpliwości co do wpływu aluminium na rozpuszczalność azotu: umieścił bowiem obok Al znak zapytania. Jest to dowodem niejednoznaczności określania wpływu poszczególnych pierwiastków na rozpuszczalność azotu w żeliwie. Charakterystyczne w tym zestawieniu jest umieszczenie niklu w obu tych grupach oraz podanie aluminium w drugiej grupie i to w dodatku w dwu różnych miejscach. Rauterkus [37] wykazał, że aluminium jest obok tytanu pierwiastkiem, który szczególnie wydatnie zwiększa rozpuszczalność azotu w żeliwie (rys. 7). Natomiast Simose Nakita [42] oraz Ptaszkin i Konowałow [36] stwierdzają, że aluminium tę rozpuszczalność obniża. Zależność logarytmu aktywności azotu od zawartości w żeliwie aluminium do 8% przy 1700°C wyraża się wzorem:

$$\lg f_N^{(Al)} = 0{,}09\ I\ \%\ Al\ I^2 + 0{,}008\ I\ \%\ Al\ I - 0{,}011 \qquad (8)$$



Rys. 7. Wpływ aluminium na rozpuszczalność azotu w żeliwie przy wdmuchiwaniu azotu gazowego [37]
0-10 min. N_2 + dodatek Al, Δ - dodatek Al ∓ 10 min. N_2, X - dodatek Al + 5 min N_2, • - 5 min. N_2 + dodatek Al

Wpływ azotu na strukturę i własności żeliwa

Azot jest pierwiastkiem, który zwiększa skłonność do krzepnięcia żeliwa jako białe; zwiększona zostaje głębokość strefy przechłodzenia. Również w stanie stałym zostaje zwiększona stabilność cementytu. W pracach [29], [46], [21] wykazano istotny wpływ azotu na ilość i wielkość komórek eutektycznych powstających przy krystalizacji żeliwa. Na przykład Volionik [46] zaobserwował w strukturze żeliwa, przedmuchiwanego azotem przy pomocy lancy wzrost liczby komórek eutektycznych z 14 do 40 na 1 cm^2, przy wzroście azotu z 0,002 do 0,02%. Zjawisko to mogłoby być tłumaczone również modyfikującym działaniem materiału lancy, zużywającemu się przy wdmuchiwaniu azotu. Jednakże Mountford [29], który zwiększył wartość azotu z 0,006 do 0,012% przez obróbkę żeliwa żelazocyjankiem sodu, zaobserwował także zwiększenie się liczby komórek eutektycznych z 680 do 1400 na 1 cal kwadratowy. Wyniki badań na surówce wielkopiecowej oraz na żeliwie nadeutektycznym otrzymanym w żeliwiaku, przeprowadzone przez Leviego i wsp. [21] pod kątem zmian liczby komórek eutektycznych zestawiono w tabl. 3.

Azot w żeliwie wpływa również w znaczny sposób na zmianę postaci wydzieleń grafitowych: ze wzrostem jego zawartości płatki grafitu stają się krótsze i grubsze, a ich końce - bardziej zaokrąglone, przy czym zwarte wydzielenia grafitu pojawiają się i wówczas, gdy azot jest wprowadzony do żeliwa o niskim stopniu nasycenia S_c [20], [29], [5]. Na podstawie prac Mountforda [29] zaokrąglone wydzielenia grafitu pojawiają się i wtedy, kiedy grubość ścianki odlewu staje się większa i zmniejsza się zawartość azotu. Na przykład w przypadku wlewnic taka postać grafitu została zaobserwowana już przy zawartościach od 0,007% N. Postać grafitu w żeliwie zawierającym dużo azotu zbliżona jest niekiedy do grafitu pseudopłatkowego, który występuje w żeliwie sferoidalnym z małą ilością magnezu, niewystarczającą dla utworzenia grafitu kulkowego.

Zwiększenie zawartości azotu do ok. 0,015% N w żeliwie wpływa korzystnie na wzrost jego własności wytrzymałościowych, co jest zgodne z wynikami wszystkich badań. Przy wyższych zawartościach azot atomowy wskutek obniżającej się rozpuszczalności w żeliwie wraz ze spadkiem temperatury łączy się w cząsteczkowy, powodujący powstanie wad odlewniczych (pęcherze, rzadzizny), które obniżają własności wytrzymałościowe żeliwa. Wynika to między innymi z badań [16], których wyniki zamieszczono w tablicy 4. Zapobiec temu procesowi można, wprowadzając do żeliwa pierwiastki tworzące azotki. Najczęściej w tym celu stosuje się aluminium i tytan tworzące bardziej stabilne azotki niż związki azotu z żelazem. Azotki te występują jako odrębne fazy. Poprawa własności wytrzymałościowych jest względnie największa przy żeliwach nadeutektycznych, podczas gdy przy żeliwach podeutektycznych jest bezwzględnie najsilniejsza [15]. Wpływ azotu na własności żeliwa wynika z jego oddziaływania na kształtowanie się struktury pierwotnej i wtórnej. I tak wpływ na strukturę pierwotną polega na rozdrobnieniu komórek eutektycz-

Tablica 3

Wpływ zawartości azotu na liczbę komórek eutektycznych żeliwa 21

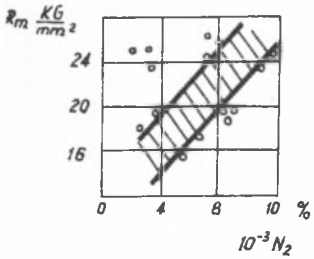
Stan surówki i żeliwa	Skład chemiczny żeliwa w %							Własności mechaniczne		Liczba komórek eutektycznych	
	C	Si	Mn	P	S	C_E	azot	R_m $\frac{kG}{mm^2}$	HB $\frac{dkG}{mm^2}$	przy powiększeniu 100x	na 1 mm^2
Surówka wielkopiecowa											
a) wyjściowa	3,32	3,18	0,61	0,16	0,024	4,34	0,003	14	179-187	4	45
b) po wprowadzeniu amoniaku w czasie:											
2 minut	3,22	3,18	0,58	0,16	0,021	4,25	0,006	18	179-217	4,2	48
4 minut	3,24	3,18	0,58	0,16	0,020	4,26	0,008	20	197	7,6	79
6 minut	3,20	3,18	0,57	0,15	0,020	4,22	0,010	22	197	11,6	115
8 minut	3,00	3,18	0,58	0,15	0,020	4,03	0,015	25	217	12,5	128
c) po wprowadzeniu azotu przy pomocy dodatku $CaCN_2$	3,28	3,00	0,60	0,16	0,015	4,25	0,004	20	197	12,4	126
	3,34	2,94	0,59	0,16	0,014	4,10	0,012	23	217	13,2	136
Żeliwo z żeliwiaka											
a) wyjściowe	3,24	3,06	0,90	0,15	0,11	4,36	0,003	16	187-197	6,1	68
b) po wprowadzeniu azotu za pomocą $CaCN_2$	3,15	3,06	0,74	0,14	0,07	4,15	0,011	26	197-241	13,6	140

Tablica 4

Wpływ zawartości azotu na wytrzymałość na rozciąganie żeliwa o składzie: C = 3,12%, Si = 1,35%, Mn = 0,71%, S = 0,09%, P = 0,13% - modyfikowanego dodatkiem 0,3% wapnio-krzemu [16]

Ilość wprowadzonego cyjanamidu żelazawo-sodowego w %	Zawartość azotu w %	R_m kG/mm^2	Uwagi
-	0,008	28,9	
0,1	0,010	31,7	
0,2	0,014	34,0	
0,3	0,015	37,5	
0,4	0,017	35,7	pojawienie się w próbkach pojedynczych porów
0,5	0,022	34,8	próbki porowate

nych, zmianie postaci wydzieleń grafitowych oraz zwiększeniu ich ilości. Natomiast wpływ azotu na strukturę wtórną żeliwa wyraża się wzrostem ilości i dyspersji perlitu oraz zanikiem ferrytu [29].



Rys. 8. Wpływ azotu na wytrzymałość na rozciąganie żeliwa [17]

Na rys. 8 pokazano wyniki badań wpływu zawartości azotu na wytrzymałość na rozciąganie żeliwa szarego, a w tabl. 5 zamieszczono dane o zmianie ilości ferrytu w osnowie metalicznej w zależności od zawartości azotu [17].

Wpływ azotu na twardość żeliwa szarego pokazano na rys. 9, z którego wynika, że azot powoduje wzrost tego wskaźnika, co można wyjaśnić jego stabilizującym wpływem na strukturę.

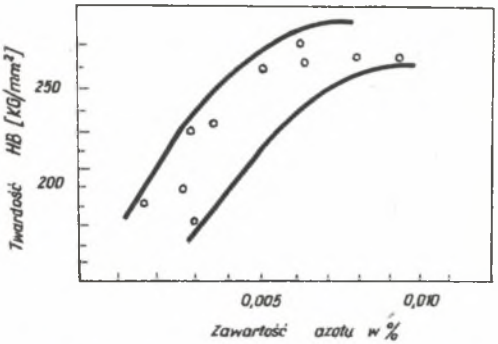
Dla potwierdzenia stabilizującego działania azotu na strukturę żeliwa przeprowadzono badania prędkości rozpadu cementytu nasyconego azotem, czystego cementyntu oraz fazy ε [3].

Struktury te przygotowano w specjalnych warunkach. Fazę ε otrzymano na drodze nasycenia sproszkowanego żelaza azotem w temperaturze 550°C w atmosferze amoniaku; cementyt uzyskano z fazy ε na drodze obróbki tej fazy w temperaturze 700°C w czasie 20 minut w atmosferze tlenku węgla; cementyt nasycony azotem otrzymano również z fazy ε przez nasycenie azotem w czasie 5 minut przy 450°C. Przedstawione na rys. 10 wyniki tych badań wskazują na stabilizujące cementyt działanie azotu: po upływie 35 godzin nagrzewania w temperaturze 550°C w atmosferze azotu pozostało 5% nierozło-

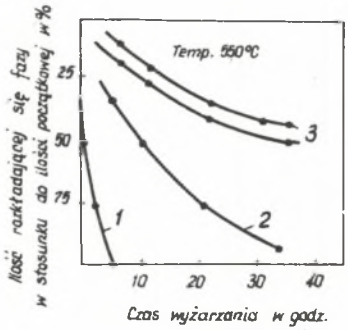
Tablica 5

Zmiana ilości ferrytu w osnowie w zależności od zawartości azotu [17]

Srednica próbki w mm	Zawartość azotu w %	Srednia ilość ferrytu w osnowie w %
40	0,00296	48
	0,00621	18
	0,00792	4,3
	0,0108	4,6
60	0,00296	6,6
	0,00621	42
	0,00792	34
	0,0108	26
80	0,00296	82
	0,00621	82
	0,00692	29
	0,0108	28



Rys. 9. Wpływ azotu na twardość żeliwa szarego o zawartości 3,2% C [12]



Rys. 10. Wpływ czasu wyżarzania na rozpad fazy ε (1), cementytu zwykłego (2) i cementytu nasyconego azotem (3) [3]

żonego cementytu, natomiast 50-60% ogrzewanego w tych samych warunkach cementytu nasyconego azotem nie uległo rozpadowi.

Otrzymywanie żeliwa z azotem

Jak już wspomniano, zawartość azotu w żeliwie nie przekracza zazwyczaj 0,004-0,008%, co uzależnione jest w znacznym stopniu od użytych do wytopu materiałów wsadowych oraz od warunków wytapiania. Istotny wpływ na zawartość azotu w żeliwie ma udział złomu stalowego we wsadzie. Stwierdzono bo-

wiem [23], [29], że zawartość azotu w żeliwie wzrasta ze wzrostem ilości złomu stalowego we wsadzie żeliwiakowym. Dane w tym względzie zestawiono w tabl. 6.

Niemniej stwierdzenia tego nie można traktować jednoznacznie: azot do żeliwa przechodzi być może ze złomu stalowego, ale zwiększenie zawartości azotu spowodowane może być też wynikiem stosowania w żeliwiaku dmuchu. Jeżeli bowiem różnice w zawartości azotu w żeliwie zależałyby tylko od zawartości azotu w złomie stalowym, to jego ilość musiałaby z biegiem czasu zmniejszyć się, gdyż udział stali ubogiej w azot, otrzymywanej w procesie z dmuchem tlenu, stale wzrasta i stanowi coraz większą część złomu stalowego.

Tablica 6

Wpływ udziału złomu stalowego we wsadzie żaliwiakowym na zawartość N_2 w żeliwie [29]

% złomu stalowego	% N_2
25	0,011
80	0,015
100	0,017

Aby azot wywierał znaczny wpływ na strukturę i własności żeliwa, konieczne jest uzyskanie jego zawartości powyżej 0,008%. Można wtedy mówić o stopie żelaza z azotem. Otrzymanie takiego stopu jest możliwe, kiedy azot w kontakcie z ciekłym żeliwem będzie występował "in statu nascendi". Warunek ten może być spełniony podczas wprowadzenia azotu do ciekłego żeliwa poprzez:

1) kontakt ciekłego żeliwa z amoniakiem,
2) kontakt ciekłego żeliwa ze związkami chemicznymi, zawierającymi azot oraz żelazostopami z azotem,
3) wprowadzenie azotu z fazy gazowej przy podwyższonym ciśnieniu.

Obróbka ciekłego żeliwa poprzez kontakt z amoniakiem

Amoniak w kontakcie z ciekłym żeliwem o temperaturze wyższej od 1250--1400°C ulega zupełnej dysocjacji wg reakcji

$$2\ NH_3 \rightarrow 2N + 3H_2 \qquad (9)$$

Zależność stałej prędkości reakcji K od temperatury można znaleźć z równania

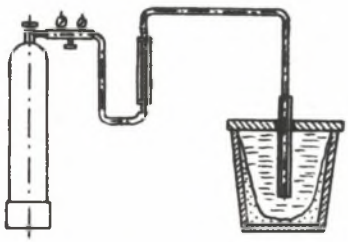
$$\frac{d \ln K}{dt} = \frac{\Delta E}{RT^2} \qquad (10)$$

Wielkość ΔE jest energią aktywacji reakcji, którą można obliczyć, mierząc prędkość reakcji przy różnych temperaturach. W pracy [19] wykazano, że energia ta dla amoniaku wynosi od 30000 do 34000 kal/mol. Do obróbki żeliwa używa się amoniaku z butli, zawierającego nie więcej niż 0,2% wilgoci. Z 1 kg ciekłego amoniaku otrzymuje się 2,64 m^3 mieszaniny gazowej, zawierającej 1,98 m^3 wodoru i 0,66 m^3 azotu. Obróbka amoniakiem w normalnych warunkach nie stwarza niebezpieczeństwa. Niebezpieczna jest tylko sucha mieszanina amoniaku z powietrzem, która może eksplodować już przy temperaturze 18°C w mieszaninie z powietrzem, zawierającej 18-25% amoniaku. Praktycznie przy obróbce ciekłego żeliwa amoniakiem przypadek utworzenia się suchej mieszaniny o takim składzie jest niemożliwy ponieważ nawet znikoma ilość amoniaku w powietrzu staje się łatwo dostrzegalną dzięki jego specyficznemu zapachowi i działaniu na śluzówki oczu.

Amoniak wprowadza się do żeliwa przy pomocy stalowej rurki. Jego dysocjacja zachodzi wówczas w ciekłym żeliwie i towarzyszy jej intensywne mieszanie kąpieli metalowej. Duża część wydzielającego się przy tym azotu zostaje przyswajana przez żeliwo.

Natomiast drugi produkt dysocjacji - wodór - wydziela się z kąpieli i spala nad jego powierzchnią.

Prosty schemat urządzenia do obróbki mniejszych porcji żeliwa (do 250 kg) amoniakiem przedstawiono na rys. 11, natomiast w tabl. 7 zestawiono wyniki zmian własności żeliwa wraz ze wzrostem zawartości azotu.



Rys. 11. Schemat urządzenia do obróbki mniejszych porcji żeliwa (do 250 kg) amoniakiem [19]

Obróbka żeliwa związkami chemicznymi, zawierającymi azot oraz żelazostopami z azotem

Azot, "in statu nascendi" można również uzyskać w wyniku dysocjacji termicznej takich związków chemicznych, jak cyjanamid wapniowy ($CaCN_2$), żelazocyjnek oraz żelazicyjnek potasu ($K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$) albo żelazicyjanek sodu ($Na_3Fe(CN)_6$) i cyjanożelazian $Na_4Fe(CN)_6$ (żółta względnie czerwona sól), saletra potasowa, albo sodowa(KNO_3,$NaNO_3$), salamiak (NH_4Cl), mocznik (CH_4N_2O), urotropina ($C_6H_{12}N_4$) i dicyandiamid (DCD-$C_2H_4N_4$).

Także węglik wapniowy zawiera pewną ilość azotu w postaci cyjanamidu wapniowego (azotniaku), co przy obróbce żeliwa węglikiem wapniowym, np. przy odsiarczaniu, powoduje jednoczesny wzrost zawartości azotu.

W wyniku wielu prac [46], [13], [39] i in. prowadzonych nad wykorzystaniem tych związków do wprowadzenia azotu do żeliwa można wyciągnąć wniosek, że praktyczne zastosowanie znalazły przede wszystkim: azotniak, dicyandiamid oraz mocznik. Inne materiały są zbyt drogie lub wydzielają trujące gazy, (żelazocyjanki i salmiak) lub też zawierają tlen(saletra) pierwiastek wybitnie szkodliwy w procesie naazotowywania.

Tablica 7

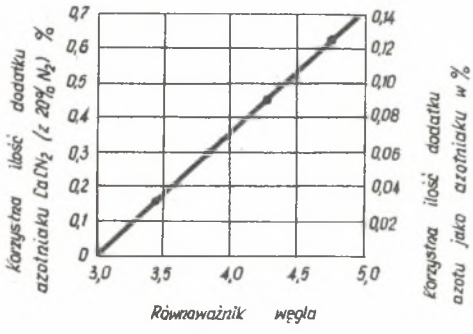
Wyniki zmian własności żeliwa wraz ze wzrostem zawartości azotu [19]

Lp.	Warunki obróbki	Temperatura obróbki w °C		Obniżenie temp. żel. °C/min	Skład chemiczny żeliwa w %					Równoważnik węglowy	Zawartość azotu w %	Wytrzymałość w kG/mm²			Twardość HB
		początku	końca		C	Si	Mn	P	S			na rozciąg.	na zginanie	na ściskanie	
1	bez obróbki	-	-	-	3,15	2,66	0,56	0,61	0,10	4,17	0,004	18,3	42,0	89,0	170-179
2	obróbka amoniakiem														
	7 min.	1500	1310	27	2,90	2,63	0,55	0,70	0,10	3,97	0,020	30,5	48,4	150	217-237
3	8 min.	1530	1380	25	2,92	1,17	0,50	0,09	0,06	3,44	0,021	38,2	56,2	-	341
4	5 min.	1520	1420	20	2,95	1,90	1,25	0,14	0,08	3,46	0,020	49,4	60,8	126,5	350
5	7 min.	1510	1380	18,5	3,34	1,92	1,09	0,13	0,08	4,0	0,019	41,0	58,0	120	285
6	3 min.	1500	1380	40	3,28	1,90	0,77	0,15	0,08	3,94	0,018	40,0	61,6	123	350
7	bez obróbki	-	-	-	3,35	2,81	0,68	0,42	0,08	4,28	0,005	15,9	35,0	74	163-170
8	obróbka z amoniakiem														
	7 min.	1540	1300	20	3,29	2,85	0,68	0,40	0,08	4,34	0,019	32,4	51,8	127	217-229
9	3 min.	1560	1420	30	3,20	2,46	0,46	0,26	0,10	4,07	0,017	36,5	61,6	128	255
10	5 min.	1580	1460	25	3,10	2,46	0,46	0,27	0,10	4,07	0,017	37,8	63,0	122,7	241-269
11	5 min.	1570	1440	26	3,24	2,47	0,49	0,23	0,10	4,11	0,016	31,2	50,0	105	217-255
	To samo po 10 min. przetrzymania	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,016	33,5	53,2	108,8	229-255
12	obróbka amoniakiem:														
	8 min.	1570	1410	16 x)	3,20	2,53	0,48	0,22	0,10	4,08	0,018	29,4	42,0	104,5	229-241
	To samo po 10 min. przetrzymania	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,017	32,4	49,0	111,3	229-241
13	obróbka amoniakiem:														
	8 min.	1530	1480	6 x)	3,00	3,55	0,54	0,24	0,09	4,21	0,019	39,3	60,0	128,5	241

x) W czasie obróbki nie wyłączono pieca.

Cyjanamid wapnia rozkłada się powyżej 1200°C. Azotniak technicznie czysty zawiera ok. 55-60% cyjanamidu wapnia, reszta to w zasadzie: CaO, grafit, kwarc i tlenek glinowy. Materiał ten był wdmuchiwany do kąpieli metalowej przy pomocy rur grafitowych i azotu jako czynnika transportującego, przy czym temperatura żaliwa podczas wdmuchiwania wynosiła 1480-1500°C [46].

Najkorzystniejsza ilość azotniaku, dająca zawartość azotu od 0,016 do 0,02% zależy od składu chemicznego żeliwa i jest tym wyższa, im wyższy jest stopień nasycenia S_c, względnie równoważnik węgla.



Rys. 12. Korzystne ilości dodatku azotniaku do żeliwa w zależności od równoważnika węgla [46]

Na rys. 12 przedstawiono zależność ilości dodawanego azotniaku od wartości równoważnika węgla [46].

Dicyandiamid DCD, który dysocjuje na węgiel, wodór i azot był wprowadzony do kadzi z ciekłym żeliwem za pomocą dzwonu rurkowego [38]. Celem uzyskania wyższego współczynnika wykorzystania DCD kadź umieszczono w autoklawie jaki stosuje się przy wprowadzaniu magnezu do żeliwa. Dane w tym względzie umieszczono w tabl. 8.

Tablica 8

Wzrost zawartości azotu w żeliwie przez zanurzenie Dicyandiamidu (DCD) [38]

Dodatek DCD %	Przeciętna zawartość w żeliwie azotu %	Przeciętne wykorzystanie azotu %
-	0,0066	-
0,04	0,0159	33,7
0,08	0,0210	27,1
0,16	0,0227	15,1
0,32	0,0301	11,1

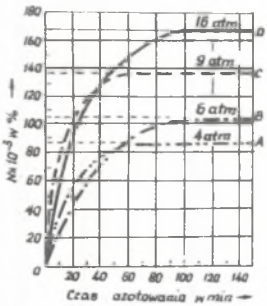
Próby nad wykorzystaniem mocznika (CH_4N_2O) jako nośnika azotu przeprowadzili Koeziel i Paliestin [17]. Mocznik wprowadzono do kadzi z ciekłym żeliwem. Wykazano, że przy dodawaniu 0,02-0,05% mocznika, zawierającego 46,7% N_2, do żeliwa przechodzi do 40% tego azotu.

Zwiększenie zawartości azotu w stopach żelaza można również uzyskać poprzez wprowadzenie do kąpieli żelazostopów z azotem. W tym celu używano żelazochrom o zawartości 4-5% N_2 (w tym wypadku wytwarzano stale austeni-

tyczne z azotem [12]) oraz żelazomangan o zawartości 5,5-7,5% N_2 [18]. Oczywiście, wprowadzając azot w takiej postaci należy liczyć się ze znacznym wzrostem pierwiastków stopowych (Cr, Mn), co może mieć większy wpływ na zmianę własności stopu niż to wynika ze wzrostu w nim zawartości azotu Tą drogą uzyskano zawartość azotu w stopie, dochodzącą do 0,8%.

Wprowadzenie azotu z fazy gazowej przy podwyższonym ciśnieniu

Zgodnie z przedstawionym uprzednio prawem "pierwiastka kwadratowego" Sievertsa, dotyczącym rozpuszczalności azotu w żelazie osiągnięto stopy żelaza o maksymalnej zawartości azotu do 0,35% przy czym potwierdzono zgodność tego prawa do 4 atm. Celem uzyskania danych przy wyższych ciśnieniach przeprowadzono badania [12] z wytapianiem technicznie czystego żelaza i stali w ciśnieniowym piecu indukcyjnym. Chłodzony wodą autoklaw ciśnieniowy został przewidziany na ciśnienie próbne 20 atm. Stosowano azot z butli. Rozpuszczanie azotu przez żelazo w zależności od czasu trwania procesu azotowania i ciśnienia przedstawiono na rys. 13. Jak widać z niego, wraz ze wzrostem ciśnienia azotu zwiększa się nasycenie nim stopu. Podobne próby można by zastosować przy otrzymywaniu żeliwa z azotem. Metoda wymaga jednak rozwiązania trudnych problemów techniczno-konstrukcyjnych.



Rys. 13. Rozpuszczalność azotu w żelazie w zależności od czasu azotowania i ciśnienia [12]

Podsumowanie

Azot, gdy jego zawartości są wyższe od ok. 0,008% wpływa w znaczący sposób na zmianę struktury i własności żeliwa, tworząc roztwory, czy też związki z żelazem - azotki. Istnieje szereg technologii wprowadzania azotu w stanie atomowym do żeliwa i technologie te należy sklasyfikować. Celowym zatem wydaje się prowadzenie badań nad otrzymaniem różnych gatunków żeliwa z azotem jako pierwiastkiem stopowym, zwłaszcza zaś sferoidalnego żeliwa aluminiowego o strukturze ferrytycznej.

LITERATURA

[1] Beghem J., Dewos C.: L'azote dans les fontes-les tencurs on gaz dans le graphite de recorburation, Fond Belge, 1972 nr 2, s. 26-27.

[2] Blake P.D., Jordan M.F.: Nitrogen absorption during the arc melting of iron, Journal of the Iron and Steel Institute, 1971 nr 3, s. 197.

[3] Burdese A., Lu co Boviera M.: Ricerche sull'effetto dell' azoto nelle ghise e in partiedare e perlite e sulla sua solubilin nella cementite Fond. Ital., 1965 nr 12, s. 461,472.

[4] Chipman J., Corrigan D.A.: Prediction of the solubility of nitrogen in molten steel, Trans. Met. Soc. AIME, 1965, t. 233, s. 1249-52.

[5] Dawson J.V., Smith W.L., Bach B.B.: BCIRA J. 1953 nr 4, s. 540-542.

[6] Evans D.B., Pehlke R.D.: The Aluminum - Nitrogen Equilibrium in Liquid Iron, Trans. Met. Soc. AIME, 1964, t. 230, s. 1651-6.

[7] Falęcki Z.: Badania nad rafinacją żeliwa gazami, Materiały konferencji PAN-STOP, 1970, z. 2, s. 18-28.

[8] Falęcki Z., Suchonek A., Chojnacki M.: Badanie nad wpływem rafinacji żeliwa azotem na tworzenie się porów w emalii kwasoodpornej autoklawów, Ochrona przed korozją, 1972 nr 2, s. 29-32.

[9] Fast J., Verrijp M.J.: Iron and Steel Inst., 1954, t. 176, nr 4, s. 24.

[10] Fast J., Verrijp M.J.: Iron and Steel Inst., 1955, t. 180, s. 337.

[11] Fisher W.A., Hoffman A.: Aufnahmegeschwindigkeit und Loeslichkeit von Stickstoff in Flussigem Eisen in Abhaengigkeit vom geloesten Sauerstoff, Archiv Eisenhuttenw, 1960, t. 31, s. 215-9.

[12] Frehser J., Kubich Ch.: Eigenschaften stickstoffhaltiger legierter Stahle, Berg und Huttenmannische Monatshefte 1963 nr 11, s.369-380.

[13] Gertman S.L.: Foundry, 1958 nr 8, s. 48-53.

[14] Gomersall D.W., McLean A., Ward R.G.: Nitrogen solubility in liquid iron-carbon alloys, Trans. Met. Soc. AIME 1968, t. 242, s. 1309-15.

[15] Henke F.: Stickstoff im Gusseisen, Giesserei-Praxis, 1968 nr 12, s. 215-222.

[16] Hughes I.C.: The role of gases in the structure of cast iron Mod. Cast., 1969 nr 1, Suppl. New Technol., s. 121-133.

[17] Kosziel W.P., Paliestin S.M.: Wlijanije azota na swoistwa czuguna. Lit. Proizw. 1971 nr 4, s. 11.

[18] Kniew L., Koliew B., Bubiew E., Mocewa A.: Wozmożnosti połuczienia czuguna z powyszenym sodierżaniem azota, referat na Sympozjum odl. Warna, 1973.

[19] Levi L.I.: Azot w czugunie dla otliwok,,Maszinostrojenije, Moskwa, 1964.

[20] Levi L.I.:Rostworimost i sodierżanije azota w czugunie, Lit. proizwod,1962 nr 10, s. 32.

[21] Levi L.I., Sieriebriakow I.G., Pattichal P., Protan Sz.: O wlijani azota na wieliczinu ewtiekticzeskich ziaren w czugunie,Izw. Wyssz. Ucz. Zaw. Czernaja Mietałłurgia, 1968 nr 1, s. 152-154.

[22] Levi L.I., Sieriebriakow I.G.: Wlijanije produwki moliekuliarnym azotom na strukturu i swoistwa domiennego litiejnego czuguna, Izw. Wyssz. Ucz. Zaw. Czernaja Mietałłurgia 1967 nr 5, s. 132-135.

[23] Levi L.I.: Lit. proizwodstwo (niem.) 1962 nr 11, s. 22-27.

[24] Łakomski W.J., Jawojski W.J.: Gazy w czugunach, Kijów, 1960.

[25] Mackawa S., Nakagawa Y.: Effect of titanium, aluminium, and oxygen on the solubility of nitrogen in liquid iron. Tetsu-to-Hagane, 1960, t. 46, s. 1438-41.

[26] Mackawa S., Nakagawa T.: Tetsu-to-Hagane, Journal Iron and Steel Inst., Japan, 1960 nr 7, s. 748.

[27] Mazandarary E.N., Wada H., Pehlke R.D.: The Solution of nitrogen in solid cast irons, cz. II. Trans AFS, 1971, t. 79 s. 584-588.

[28] Morozow A.N.: Wodorod i azot w stali, Izd. Mietałłurgija Moskwa,1968,

[29] Mountford F.A.: The influence of nitrogen on the strength, soundness and structure of grey cast iron, Brit. Foundrym, 1966, s. 141-151.

[30] Nelson E.C.: Approximate calculation of the change in solubility of nitrogen in molten iron alloys as a function of temperature, Trans. Met. Soc. AIME, 1963, t. 227, s. 189-91.

[31] Opravil O., Pehlke E.D.: The solubility of nitrogen in carbon - saturated liquid iron alloys, Trans. AFS, 1969, t. 77, s. 415-421.

[32] Pehlke R.D., Elliot J.F.: Solubility of nitrogen in liquid iron alloys: I Thermodynamics, Trans. Met. Soc. AIME, 1960, t. 218 s. 1088- - 1101.

[33] Pehlke R.D., Elliot J.F.: Solubility of nitrogen in liquid iron alloys: II. Kinetics, Trans. Met. Soc. AIME 1963, t. 227, s. 844-55.

[34] Pehlke R.D., Opravil O.: Effect of sulfur on nitrogen content of liquid cast irons, AFS Transaction, 1970, t. 78, s. 401.

[35] Pitcz W.: Ref. Żurnał Met., 1963, t. 11 s. 217..

[36] Ptaszkin M.F., Konowałow A.T.: Sowierszienstwowanija procesa modificirovanija i otrziga kowkowo czuguna na Zll-ie - Lit. proizw., 1961 nr 4, s. 38-40.

[37] Rauterkus W.: Giesserei, tech-wiss. Beih., 1951, s. 211-218.

[38] Reznicek M., Hostinsky Z., Kreton R.: Referat na 32 MKO Warszawa, 1965.

[39] Schenck H., Fohberg M., Grof H.: Untersuchung uber die Beein-flussung der Gleichgewichte von Stickstoff mit flussigen Eisenlosungen durch den Zusatz weiterer Elemente, Arch. Fur das Eisenhuttenwesen, 1958 nr 11, s. 673-676.

[40] Sieverts A., Zappfe C.: Zeitschrift fur phys Chemie, 1935, t. 184, s. 359.

[41] Sieverts A., Zaft G., Moritz H.: Zeitschrift fur phys. Chemii, 1938, t. 183, s. 19-37.

[42] Simose Natita - Testu-to-Hagane, Journal Iron and Steel Inst. Japan, 1954 nr 3, s. 279.

[43] Szpunar E.: Wpływ dodatku magnezu na zawartość tlenu, azotu, wodoru i siarki w żeliwie, Prace Inst. Mech. Prec., Warszawa, 1970, z. 68.

[44] Turnock P.H., Pehlke R.D.: The solubility of nitrogen in multi-component liquid iron alloys. Trans. Met. Soc. AIME 1966 t. 236, s. 1540-7.

[45] Uda M., Pehlke R.D.: The solubility of nitrogen in cast irons cz. I. Trans. AFS 1971, t. 79, s. 577-583.

[46] Volionik M.: L'azote dans les fentes, Fonderie, 1963 nr 207, s. 183- -191.

[47] Waszczenko K.J., Czerniego D.F., Jarmolienko W.K.: Gazy w wysokoprocznom czugunie, Lit. proizw. 1971 nr 11, s. 27-29.

[48] Wriedt H., Znell L.: Trans. Met. Soc. AIME, 1962, t. 224 nr 6,s.1242.

АЗОТ В ЧУГУНЕ

Р е з ю м е

В работе описана проблема растворимости азота в чугуне и его сплавах в зависимости от разных факторов. Определены влияния азота, как сплавочной присадки, на структуру и свойства чугуна, представлены также некоторые способы загрузки азота в жидкий чугун.

NITROGEN IN CAST IRON

S u m m a r y

The problems of nitrogen solubility in iron and its alloys due to different factors have been described in the paper. The influence of nitrogen as an alloying element upon the structure and properties of cast iron has been described; some methods of introducing of nitrogen to liquid cast iron have been presented as well.