

54  
А-90

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА  
Химический факультет

На правах рукописи

И. Н. Милинская

РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В ЖЕЛЕЗЕ И ЕГО  
СПЛАВАХ С УГЛЕРОДОМ И КРЕМНИЕМ

(Физическая химия-073)

Автореферат диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Москва  
1969

10

541.1

А 90

СК

Работа выполнена в Институте металловедения и физики металлов ЦНИИЧМ им. И.П. Бардина.

Научные руководители:

кандидат технических наук, старший научный сотрудник И.А. Томилин,  
доктор химических наук, профессор Л.А. Шварцман.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор А.А. Хуховицкий,  
кандидат химических наук В.А. Гейдерих.

Ведущее предприятие:

Институт Геохимии и Аналитической химии им. В.И. Вернадского  
АН СССР.

Автореферат разослан *2 мая* 1969 г.

Защита состоится *в сентябре* 1969 г.

на заседании Совета физико-химического отделения /секция термодинамики и строения вещества/ Химического факультета МГУ.

Адрес: Москва, Ленинские горы, Химический факультет, северная химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГУ.

Ученый секретарь:

кандидат физико-математических наук

*Ланкина*

Л.В. Ланкина

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук и Госплана СССР

Механические, электротехнические, антикоррозионные свойства сплавов переходных металлов и, особенно, железа в значительной степени определяются наличием примесей, образующих растворы внедрения. В связи с этим необходимо иметь всесторонние сведения о растворимости таких примесей к которым, в первую очередь, относятся углерод и азот.

Имеющиеся в настоящее время данные о растворимости азота в сплавах железа в основном относятся к жидкому состоянию. Растворимость азота в твердых сплавах изучена значительно меньше, хотя с практической точки зрения такие сведения не менее важны.

Задача настоящей работы состояла в определении растворимости азота и температурной зависимости этой величины в чистом альфа- и гамма-железе и сплавах железа с углеродом и кремнием. Получение данных об этих системах имеет как практическое, так и теоретическое значение.

Сплавы железо-углерод являются основой углеродистой стали, а сплавы железо-кремний - трансформаторной стали, магнитные свойства которой существенно зависят от присутствия в ней азота. Исследования системы железо-углерод-азот представляет также интерес в связи с тем, что азот и углерод образуют в железе растворы типа внедрения, и термодинамические данные об этой системе могут быть полезны для теории растворов этого типа.

#### 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Обзор литературных данных, посвященных определению растворимости азота в гамма-железе показал, что растворы азота подчиняются закону Сиверта в широком диапазоне давлений азота в газовой фазе: от 1 до 64 атмосфер, растворимость азота понижается при увеличении температуры. Литературные данные, полученные различными методами, удовлетворительно согласуются между собой при температурах выше 1050°C, при более низких температурах разброс данных существенно увеличивается. Поэтому имеющиеся данные недостаточны для количественного решения вопроса о температурной зависимости растворимости азота в гамма-железе. Парциальная энтальпия азота в твердом растворе по данным различных работ находится в пределах от 1740  $\frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$  до 3200  $\frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$ .

Растворимость азота в альфа-железе значительно ниже, чем в гамма-железе, и возрастает при повышении температуры. Парциальная энтальпия азота по данным различных исследований изменяется от 7200  $\frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$  до 9060  $\frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$ .

Имеющиеся данные можно условно разделить на две группы: результаты, показывавшие относительно более высокую растворимость, и показывавшие относительно более низкую растворимость азота в альфа-железе, при этом нельзя отдать предпочтение тем или иным результатам.

Имеющиеся в литературе данные о растворимости азота в сплавах железо-кремний характеризуются значительными расхождениями. Можно считать достоверно установленным, что кремний понижает растворимость азота в сплавах железо-кремний при содержании последнего до 3%, однако остается невыясненным вопрос о характере температурной зависимости растворимости азота в этих сплавах и теплоте растворения азота в них. Установлено также, что в сплавах железо-кремний образуется нитрид кремния  $Si_3N_4$ , но не определены термодинамические условия его стабильности.

Данные о растворимости азота в сплавах железо-углерод свидетельствуют о понижении растворимости азота при увеличении концентрации углерода в сплавах. Температурная зависимость растворимости азота в этих сплавах не установлена.

## II. МЕТОДИКА

В работе использовался метод, при котором количество растворенного азота в сплаве определяется по изменению объема газа при постоянном давлении (метод Сивертса). Этот метод позволяет проводить определение растворимости газа непосредственно в процессе поглощения его образцом и надежно фиксировать момент достижения равновесия.

Принципиальная схема экспериментальной установки включает следующие основные детали: помещенный в печь сосуд с образцом, который соединяется с измерительной системой, состоящей из газовых бюреток, заполненных ртутью, и предназначенной для определения изменений объема азота в системе, манометра, вакуумных насосов для откачки и системы получения азота. Установка имеет два варианта измерительной системы с различным объемом измерительных бюреток (25 и 50 см<sup>3</sup>, 50 и 100 см<sup>3</sup>).

Азот получали по реакции:



Очистка азота от паров воды и кислорода проводилась последовательно концентрированной серной кислотой, хлористым кальцием и жидким сплавом калия и натрия эвтектического состава.

Предварительно взвешенный образец сплава помещался в реакционную трубку и подвергался тщательной дегазации при нагреве в вакууме. Вес образца составлял 20-30 г, если определялась растворимость азота в гамма-области, и 400-450 г, если определялась растворимость азота в альфа-области. Затем проводилось насыщение образца азотом, которое фиксировалось по изменению объема азота в системе. Контроль за установлением равновесия проводился с помощью микрокатетометра, что позволяло с высокой чувствительностью фиксировать тенденцию к изменению объема.

Время достижения равновесия существенно зависело от температуры и составляло от 10-20 часов при 1000°C в гамма-железе до ~300 часов при 720°C в альфа-железе.

При проведении опытов равновесие достигалось как при поглощении азота образцом, так и при выделении азота из образца. Результаты, полученные при достижении равновесия "сверху" и "снизу" совпадают в пределах экспериментальной точности.

Измеряемое изменение объема азота в системе складывается из "горячего объема", т.е. объема азота, который заполняет реакционную зону при заданной температуре, и объема азота, поглощенного образцом.

"Горячий" объем определялся в холостых опытах, в которых азот заменялся аргоном. Кроме того "горячий" объем находился независимо в серии опытов при постоянной температуре и различных давлениях с одним и тем же образцом. В этом случае величина "горячего" объема определяется как параметр в уравнении, описывающем зависимость измеряемого изменения объема азота от его давления в газовой фазе:

$$\Delta V = V_0 + \frac{K'RT_0}{V_{N_2}} \quad (2)$$

где:  $\Delta V$  - измеряемое изменение объема азота  
 $V_0$  - горячий объем  
 $K'$  - функция температуры  
 $R$  - универсальная газовая постоянная  
 $T_0$  - температура бюретки в 0°K  
 $V_{N_2}$  - давление азота.

Результаты определения "горячего" объема в холостых опытах хорошо согласуются с вычисленными по уравнению (2).

Чувствительность метода применявшегося в настоящем исследовании составляла  $2 \cdot 10^{-5}$  +  $3 \cdot 10^{-6}$  масс % азота. Относительная точность определения растворимости азота, вычисленная с учетом ошибок в измерении объема и давления газа, в строгости термостатирования измерительной системы и поддержания температуры образца, составляла  $\pm 5\%$  от измеряемой величины.

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Эксперименты с образцами железа и его сплавов с углеродом и кремнием проводились при различных давлениях азота от 50 до 500 мм рт.ст. Зависимость концентрации от квадратного корня из его давления в газовой фазе во всех случаях была линейной, т.е. эти растворы подчиняются закону Сиверса и, следовательно, являются идеальными разбавленными. Соответственно вычислялась константа равновесия  $K$  для реакции:



$$K = \frac{[\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} \quad (4)$$

где  $N$  - азот, растворенный в сплаве.

Растворимость азота в гамма-железе была экспериментально определена при температурах 925° и 1000°C. Температурная зависимость растворимости азота в гамма-железе, полученная на основании литературных данных и результатов настоящей работы, описывается уравнением:

$$\lg \frac{[\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} = \frac{656(\pm 25)}{T} - 2,09(\pm 0,02) \quad (5)$$

При его выводе учитывались результаты настоящей работы и критически отобранные литературные данные, полученные в опытах максимальной продолжительности. Полученная температурная зависимость позволила уточнить значение парциальной энтальпии азота в гамма-железе, которая составляет  $-3000 (\pm 120) \frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$  (или  $-12560 (\pm 500) \frac{\text{дж}}{\text{г-ат}}$ ).

Растворимость азота в альфа-железе определялась при температурах: 850°, 800°, 750° и 720°C.

Температурная зависимость растворимости азота в альфа-железе описывается уравнением:

$$\lg \frac{[\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} = -\frac{1820(\pm 90)}{T} - 0,88(\pm 0,09) \quad (6)$$

Отсюда следует, что парциальная энтальпия азота в альфа-железе составляет  $8300 (\pm 400) \frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$  ( $34750 (\pm 1670) \frac{\text{дж}}{\text{г-ат}}$ ).

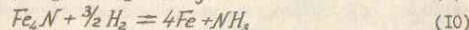
Результаты настоящего исследования хорошо согласуются с литературными данными и, вместе с тем, отличаются значительно меньшим разбросом.

Расчет фазовой границы  $\alpha$ - $\delta'$  в системе железо-азот. Результаты определения растворимости азота в альфа-железе могут быть ис-

пользованы для расчета фазовой границы альфа твердого раствора ( $\alpha$ ) и нитрида железа  $Fe_4N$  ( $\gamma'$ -фаза) в системе железо-азот. Для этого была рассчитана свободная энергия реакции:



которая соответствует равновесию на границе фаз  $\alpha$ - $\gamma'$ . Реакции (7) можно представить как сумму реакций:



и свободная энергия реакции (7):

$$\Delta G_7 = \Delta G_8 + \Delta G_{10} - \Delta G_9 \quad (11)$$

Свободная энергия реакции (8) рассчитана на основании результатов настоящего исследования и составляет:

$$\Delta G_8 = 8,360 + 3,98T \quad (12)$$

Свободные энергии реакций (9) и (10) известны из литературных данных, с учетом этого

$$\Delta G_7 = -RT \ln [\%N]_{\text{нас.}} = 8960 - 5,55T \quad (13)$$

откуда следует:

$$\lg [\%N]_{\text{нас.}} = -\frac{1960}{T} + 1,22 \quad (14)$$

где  $[\%N]_{\text{нас.}}$  - концентрация азота в альфа-твердом растворе в равновесии с  $\gamma'$ -фазой.

Результаты расчета хорошо согласуются с литературными данными о растворимости нитрида железа в феррите, которые были получены прямыми методами.

Растворимость азота в сплавах железо-кремний определялась при концентрациях кремния 3,4; 4,8; 5,6; 6,0 и 8,0 масс % и различных температурах в интервале от 750° до 1050°C. На основании экспериментальных данных получены следующие уравнения температурной зависимости растворимости азота:

$$(3,4\% Si) \quad \lg \frac{[\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} = -\frac{1900 (\pm 90)}{T} - 1,48 (\pm 0,02) \quad (15)$$

$$(4,8\% Si) \quad \lg \frac{[\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} = -\frac{640 (\pm 95)}{T} - 2,12 (\pm 0,08) \quad (16)$$

Полученные данные свидетельствуют о понижении растворимости азота в этих сплавах при увеличении концентрации кремния. Экспериментальные данные позволяют рассчитать термодинамические функции азота в сплавах железо-кремний. Вычисленные из уравнений (15) и (16) значения парциальных энтальпий азота составляют 5900 и 2900  $\frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$ ; (24.700 и 12.100 дж/г-ат) соответствующая величина при растворении азота в альфа-железе, не содержащем кремния, равна 8300  $\frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$  (34750  $\frac{\text{дж}}{\text{г-ат}}$ ).

Уменьшение парциальной энтальпии азота в присутствии кремния, по-видимому, обусловлено тем, что кремний является нитридообразующим элементом и поэтому усиливает связь азота с твердым раствором. Такое уменьшение парциальной энтальпии должно было бы приводить к повышению растворимости азота. Однако этого не наблюдается, так как одновременно уменьшается парциальная энтропия азота, как это видно из уравнений (6, 15, 16). Уменьшение парциальной энтропии азота перекрывает действие энергетического фактора и в результате растворимость азота понижается с ростом концентрации кремния.

Эксперименты со сплавами, содержащими 5,6 и 6,0 масс % кремния, проводились в узком температурном интервале, так как при понижении температуры из твердого раствора выпадает нитрид кремния. Результаты опытов, проведенных с этими сплавами, подтверждают общую тенденцию к уменьшению величин парциальных энтальпии и энтропии азота по сравнению с соответствующими значениями для азота в чистом альфа-железе.

Полученные в настоящей работе данные об образовании нитрида кремния позволяют оценить растворимость этого соединения в феррите в зависимости от температуры. При растворении азота в сплавах железо-кремний между азотом и кремнием, находящимися в растворе, протекает реакция:



При достижении равновесия произведение активностей кремния и азота в степенях, соответствующих стехиометрическому составу  $Si_3N_4$ :  $a_{Si}^3 \cdot a_N^4 = L$ , есть величина постоянная при постоянной температуре. Активность азота принималась равной единице при его давлении равном I атмосфере. Активность азота в сплаве находилась как отношение концентрации азота при заданном давлении к его концентрации при давлении I атмосфера и соответствующей температуре:

$$a_N = \frac{[\%N]}{[\%N]_{P_{at}=1}}$$

Для определения активности кремния в изучаемых сплавах были

использованы литературные данные. Были рассчитаны произведения активностей, относящиеся к двум состояниям: к равновесному твердому раствору и к пересыщенному раствору, в котором образуется нитрид кремния. Температурная зависимость растворимости нитрида кремния была определена с учетом того, что ниже соответствующей линии в координатах  $\lg L - \frac{1}{T}$  должны находиться точки, относящиеся к равновесному твердому раствору, а выше - к пересыщенному раствору. В соответствии с этой зависимостью определена энтальпия растворения нитрида кремния, которая составляет - 122000  $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$  (-510.000  $\frac{\text{дж}}{\text{моль}}$ ).

Сопоставление энтальпии образования нитрида кремния  $Si_3N_4$  из твердого кремния и газообразного азота, вычисленной путем комбинации энтальпий реакции (17) и реакций растворения кремния и азота в феррите, с литературными данными показало хорошее согласие. Следовательно, при проведении настоящих экспериментов действительно образовался нитрид кремния  $Si_3N_4$ .

Растворимость азота в сплавах железо-углерод, содержащих 0,5+1,65 масс % углерода определялась в температурном интервале от 910° до 1060°C. Из-за ограниченной растворимости азота определена во всем указанном интервале температур в сплавах, содержащих 0,5; 0,66; 1,0 и 1,2 масс % углерода, в сплавах с более высоким содержанием углерода результаты получены лишь для некоторых температур:

$$(0,50\%C) \quad \lg \frac{[\%N]}{\sqrt{D_N}} = \frac{682(\pm 80)}{T} - 2,148 (\pm 0,060) \quad (18,а)$$

$$(0,66\%C) \quad \lg \frac{[\%N]}{\sqrt{D_N}} = \frac{673(\pm 80)}{T} - 2,155 (\pm 0,060) \quad (18,б)$$

$$(1,00\%C) \quad \lg \frac{[\%N]}{\sqrt{D_N}} = \frac{769(\pm 60)}{T} - 2,272 (\pm 0,050) \quad (18,в)$$

$$(1,20\%C) \quad \lg \frac{[\%N]}{\sqrt{D_N}} = \frac{817(\pm 110)}{T} - 2,352 (\pm 0,090) \quad (18,г)$$

Дисперсионный анализ экспериментальных данных показал, что парциальная энтальпия азота является одинаковой для всех сплавов и находится в пределах от -3000 до -3800  $\frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$  (от -12560 до -15900  $\frac{\text{дж}}{\text{г-ат}}$ ).

Растворимость азота уменьшается при увеличении концентрации углерода в сплавах. На это указывает уменьшение второго члена в уравнениях (18 а-г), характеризующего изменение парциальной энтропии азота.

Коэффициент активности азота, который вычислялся, как отношение концентрации азота в чистом гамма-железе к концентрации его в

сплавах железо-углерод, возрастает при увеличении содержания углерода в сплавах.

Влияние углерода на активность и коэффициент активности азота в аустените объясняется тем, что азот и углерод образуют в гамма-железе растворы внедрения, и предполагается, что атомы этих элементов занимают одни и те же междоузлия в металлической решетке. На основании статистической модели, предложенной в [1] для растворов углерода в гамма-железе, была установлена зависимость коэффициента активности азота от суммарной концентрации азота и углерода:

$$f_N^c = \frac{1}{1 - 5(N_C + N_N)} \quad (19)$$

где  $N_C$  и  $N_N$  - молярные доли углерода и азота, соответственно. Значением  $N_N$  в знаменателе можно пренебречь, так как концентрация азота в исследованных сплавах много меньше, чем концентрация углерода.

С учетом влияния углерода на активность азота константу равновесия реакции растворения азота в сплавах железо-углерод можно записать следующим образом:

$$K = \frac{f_N^c [\%N]}{\sqrt{p_{N_2}}} \quad (20)$$

Вычисленная таким образом, величина  $K$  не зависит от концентрации углерода и подчиняется общей для всех сплавов, включая и чистое гамма-железо, температурной зависимости:

$$\lg \frac{f_N^c [\%N]}{\sqrt{p_{N_2}}} = \frac{755 (\pm 90)}{T} - 2,152 (\pm 0,090) \quad (21)$$

Парциальная энтальпия азота в сплавах железо-углерод, вычисленная в соответствии с уравнением (21) составляет - 3450 ( $\pm$  400)  $\frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$ , что хорошо согласуется с более точно определенным значением - 3000 ( $\pm$  120)  $\frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$  для азота в чистом гамма-железе.

Таким образом, поведение азота в сплавах железо-углерод может быть описано на основании статистической модели твердых растворов внедрения, предложенной для углерода в гамма-железе. Азот и углерод являются практически неразличимыми при вычислении их термодинамических функций, таких как коэффициент активности и конфигурационная энтропия.

В порядке сопоставления были вычислены коэффициенты активности азота в жидких сплавах железо-углерод на основании литературных данных. При этом установлено, что в жидких сплавах железо-углерод

[1] М.И. Темкин, Л.А. Шварцман, ЖЭХ, 23 (6), 755, (1949)

так же, как и в аустените, коэффициент активности азота практически не зависит от температуры в пределах от 1500° до 2150°С, а его изменение при увеличении концентрации углерода совпадает с зависимостью коэффициента активности углерода от его концентрации.

На основании статистической модели растворов внедрения были также рассмотрены литературные данные о растворах азота в сплавах железо-марганец, которые характеризуются высокими концентрациями азота, до 8,4 масс %. На основании этих данных была определена константа равновесия реакции растворения азота (при данном содержании марганца) с учетом изменения коэффициента активности азота с ростом его концентрации (19):

$$K' = \frac{N_N}{(1 - 5N_N)\sqrt{p_{N_2}}} \quad (22)$$

Вычисленная таким образом константа не зависит от концентрации азота во всех сплавах, содержащих до 55% марганца включительно. Зависимость логарифма этой величины от атомной доли марганца в сплавах является линейной. Это позволяет утверждать, что отклонения от закономерностей, справедливых для идеальных разбавленных растворов, наблюдавшиеся в этих сплавах объясняются взаимодействием атомов азота между собой, влияние марганца на активность азота прямо пропорционально его атомной доле в сплаве.

#### IV. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В ЖЕЛЕЗЕ

Полученные данные о растворимости азота в чистом альфа- и гамма- железе позволили более детально рассмотреть вопрос о влиянии легирующих элементов на растворимость азота в сплавах на основе железа и на его термодинамические функции. В общем случае введение в сплав легирующего элемента может приводить к изменению парциальной энтальпии и парциальной энтропии азота, которые определяют его термодинамическую активность и, следовательно, его растворимость.

Были рассмотрены литературные данные о растворимости азота в сплавах железа с марганцем, никелем, кобальтом, молибденом, ванадием и хромом и результаты определения растворимости азота в гамма-железе, полученные в настоящей работе. Анализ показал, что влияние легирующих элементов проявляется в изменении парциальной энтальпии азота, а его энтропия остается неизменной, такой же как в чистом гамма-железе, в пределах экспериментальной точности. Парциальная энтальпия азота при введении в сплав различных леги-

рущих элементов закономерно возрастает в пределах одного периода от ванадия до никеля.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана методика определения растворимости азота в железе и сплавах на его основе в твердом состоянии при различных давлениях азота ниже I атмосферы, основанная на измерении изменения объема азота в системе при его постоянном давлении. Предельная чувствительность, достигаемая при определении растворимости азота в гамма-железе, составляла  $2 \cdot 10^{-5}$  масс %, в альфа-железе -  $3 \cdot 10^{-6}$  масс %. Измерения проведены с относительной точностью  $\pm 5\%$ .

2. Определена растворимость азота в гамма-железе при температурах  $925^\circ$  и  $1000^\circ\text{C}$ . На основании экспериментальных результатов и анализа литературных данных установлена температурная зависимость растворимости азота в гамма-железе в интервале от  $915^\circ$  до  $1400^\circ\text{C}$ :

$$\lg \frac{[\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} = - \frac{656 (\pm 25)}{T} - 2,09 (\pm 0,02)$$

С использованием совокупности данных получено значение парциальной энтальпии азота в гамма-железе, равное  $-3000 (\pm 120) \frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$  ( $-12.560 (\pm 500) \frac{\text{Дж}}{\text{г-ат}}$ ).

3. Определена растворимость азота в альфа-железе в интервале температур от  $720^\circ$  до  $850^\circ\text{C}$  и установлена температурная зависимость этой величины:

$$\lg \frac{[\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} = - \frac{1820 (\pm 90)}{T} - 0,88 (\pm 0,09)$$

Найдена парциальная энтальпия азота в альфа-железе, которая составляет  $8.300 (\pm 400) \frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$  ( $34.750 (\pm 1670) \frac{\text{Дж}}{\text{г-ат}}$ ). С использованием полученных данных о растворимости азота в альфа-железе рассчитана фазовая граница альфа-твердого раствора и нитрида железа  $\text{Fe}_4\text{N}$  в системе железо-азот.

4. Определена растворимость азота в сплавах железо-кремний, содержащих от 3,4 до 8,0 масс % кремния, при различных температурах от  $750^\circ$  до  $1050^\circ$  и получена температурная зависимость этой величины для двух сплавов в интервале от  $800^\circ$  до  $1050^\circ\text{C}$ :

$$(3,4\% \text{Si}) \quad \lg \frac{[\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} = - \frac{1300 (\pm 90)}{T} - 1,48 (\pm 0,02)$$

$$(4,3\% \text{Si}) \quad \lg \frac{[\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} = - \frac{640 (\pm 95)}{T} - 2,12 (\pm 0,08)$$

Установлено, что при увеличении концентрации кремния в сплаве парциальная энтальпия азота и его парциальная энтропия уменьшаются при этом изменение энтропии перекрывает действие энергетического фактора и в результате растворимость азота понижается.

Рассмотрены термодинамические условия образования нитрида кремния в сплавах железо-кремний и температурная зависимость произведения растворимости этого соединения. Сопоставление с литературными данными показало, что образующееся в условиях экспериментов соединение отвечает формуле  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

5. Определена растворимость азота в сплавах железа с концентрациями углерода от 0,5 до 1,65 масс % в температурном интервале от  $910^\circ$  до  $1060^\circ\text{C}$ . Определена температурная зависимость растворимости азота в этих сплавах:

$$\lg \frac{[\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} = \frac{755 (\pm 90)}{T} - 2,152 (\pm 0,090)$$

где коэффициент активности азота ( $f_N^c$ ) определялся по формуле:

$$f_N^c = \frac{1}{1 - 5(N_C + N_N)}$$

Установлено, что парциальная энтальпия азота остается неизменной при всех исследованных концентрациях углерода в сплавах и равной  $-3450 (\pm 450) \frac{\text{кал}}{\text{г-ат}}$  ( $-14400 (\pm 1700) \frac{\text{Дж}}{\text{г-ат}}$ ), а его парциальная энтропия понижается при увеличении концентрации углерода. Полученные результаты объяснены на основании представлений о твердых растворах внедрения, в которых углерод и азот занимают одни и те же позиции внедрения.

6. Показано, что отклонения от закономерностей справедливых для бесконечно разбавленных растворов, наблюдаемые при высоких концентрациях азота, могут быть объяснены повышением коэффициента активности азота с ростом его концентрации, аналогично тому, которое наблюдалось в системе железо-углерод-азот при увеличении концентрации углерода.

7. Проведен анализ влияния легирующих элементов на растворимость азота в сплавах на основе железа с использованием экспериментально определенной растворимости азота в чистом железе и литературных данных о растворимости азота в различных сплавах. Показано, что влияние большинства легирующих элементов может быть объяс-

нено изменением парциальной энтальпии азота при увеличении концентрации легирующего элемента, при этом парциальная энтропия азота остается неизменной по сравнению с чистым гамма-железом.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих статьях:

1. И.Н. Милинская, И.А. Томилин. Растворимость и теплота растворения азота в гамма-железе. ДАН СССР, 1967, 174, № 1, 135.

2. И.Н. Милинская, И.А. Томилин. Растворимость азота в альфа-железе. Изв. АН СССР, Металлы, 1968, № 5, 132.

3. И.Н. Милинская, И.П. Томилин. Растворимость азота в твердых сплавах железо-углерод, ДАН СССР, 1968, 178, № 5, 1140.

Результаты работы были доложены на -

1. Первом Всесоюзном совещании по термодинамике сплавов (Москва, МГУ, февраль 1967 г.).

2. Всесоюзном совещании по физике и металлосведению электро-технических сталей и сплавов (Свердловск, ноябрь 1968 г.).

Черметинформация, зак. 618,  
тип. 150, уч.-изд. л. 0,77,  
1,0 н.л., л-55810 от 27/VI-69г.