

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ АЗОТА В АЗОТИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В ТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Новикова М. Н., Эндебера Т. С., Ахметова Е. А., Айсарина Д. Т., Загороднова И. Н.
ЗАО «Институт стандартных образцов»
г. Екатеринбург, Россия, ул. Ульяновская, д. 13а, литер А. E-mail: analitik@icrm-ekb.ru

Для повышения антикоррозионных свойств в стали вводят азот с помощью азотированных ферросплавов [1, 2, 3]. В свою очередь азотирование хрома и ферросилиция реализуется методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Содержание нормированного количества азота в продуктах СВС имеет большое значение, так как избыток или недостаток азота негативно отражаются на свойствах легированных материалов [4, 5]. В связи с этим необходима разработка как стандартных образцов (СО), так и методик для определения содержания азота в ферросплавах азотированных.

Цель работы – разработка методик определения азота в стандартных образцах ферросилиция азотированного (ИСО Ф53) и хрома азотированного (ИСО Ф55) методом восстановительного плавления в токе инертного газа.

Измерения проводили на анализаторе газа в твердых материалах ELTRA ONH 2000 (ELTRA, Германия), снабженном импульсной печью, термокондуктометрической ячейкой (Рис. 1).



Рисунок 1
Анализатор газов в твердых материалах ONH 2000 (ELTRA, Германия)

Работа включала несколько этапов: исследование поведения материалов при восстановительном плавлении в токе инертного газа, подбор оптимальных условий проведения анализа, разработка и аттестация методик измерений.

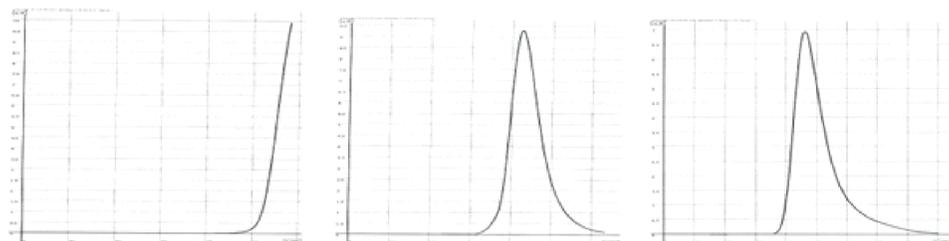
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В соответствии с ТУ 24.10.12.110-37-05762312-2022 Ферросилиций азотированный и ТУ 24.45.30.224-24.05762312-2023 Хром азотированный химические составы должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав ферросилиция азотированного и хрома азотированного

Образец	Марка/ технические условия	Массовая доля элемента, %
ИСО Ф53 ферросилиций азотированный	ФСА 20/ ТУ 24.10.12.110-37-05762312-2022 Ферросилиций азотированный	N – 21,28; Si – не менее 45; C – не менее 0,5; Ti – не более 0,3; Al – не более 2,0
ИСО Ф55 хром азотированный	ХН 15/ ТУ 24.45.30.224-24.05762312-2023 Хром азотированный	N – не менее 15,0; Cr – не менее 75; Si – не более 0,4; Al – не более 0,5; Fe – не более 0,5; C – не более 0,05; S – не более 0,015; P – не более 0,1

При проведении испытаний СО было обнаружено, что при навеске 0,1 г термокондуктометрическая ячейка анализатора (ELTRA ONH 2000) перенасыщается азотом (Рис. 2-1), что приводит к некорректному определению массовой доли азота в испытуемых СО. По этой причине были подобраны оптимальные навески, обеспечивающие полноту выделения азота и адекватную работу прибора (Рис. 2-2, 3).



1 - ИСО Ф55 из навески 0,1 г 2 - ИСО Ф55 из навески 0,05 г 3 - ИСО Ф53 из навески 0,04 г

Рисунок 2 – Графики выделения азота при восстановительном плавлении в токе инертного газа

Для построения градуировочного графика использовали ГСО и СО зарубежного выпуска, сведения о которых представлены в таблице 2. Путем варьирования массы навесок был обеспечен необходимый диапазон измерения массовой доли азота.

Таблица 2
Сведения об аттестуемых СО и СО для градуировочного графика

Индекс СО	Ориентировочное содержание азота, %	СО для градуировочного графика	A, %	U _{0,95} (A)
ИСО Ф53 ферросилиций азотированный	23,2	CRM NCS HC25652 ферросилиций азотированный	28,15	0,12
		CRM 58A ZB63108 ферросилиций азотированный	29,65	0,40
		CRM 58A ZB63107 нитрид кремния	36,00	0,31
ИСО Ф55 хром азотированный	17,0	ИСО Ф50 феррохром азотированный ГСО 10740-2015	11,2	0,1
		CRM NCS HC25644 феррохром азотированный	8,69	0,08

В ходе проведения испытаний были найдены оптимальные условия проведения анализа с учетом специфики исследуемых материалов. Для анализа был выбран ступенчатый нагрев в связи с высоким содержанием азота в материалах. В таком режиме работы проба плавится постепенно, выделяющийся азот дозированно поступает в ячейку теплопроводности, что позволяет наиболее эффективно регистрировать высокие содержания азота. В качестве плавня использовали никель металлический. Условия проведения анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3
Условия определения массовой доли азота в ферросилиции азотированном и хrome азотированном

Индекс СО	Навеска, г	Условия проведения анализа
ИСО Ф53 ферросилиций азотированный	0,04	Ступенчатый нагрев, допускается автоматическая и ручная загрузка пробы Пламень – никель металлический
ИСО Ф55 хром азотированный	0,05	

Результаты оценивания межфракционной однородности ИСО Ф53 на навеске 0,04 г и ИСО Ф55 на навеске 0,05 г подтвердили выбор наименьших представительных проб при анализе азота в ферросилиции азотированном и хrome азотированном.

РЕЗУЛЬТАТЫ

На основании полученных экспериментальных данных были разработаны и аттестованы методики измерений, представленные в таблице 4. Методика НДИ 01.04.193-2023 «Ферросилиций азотированный. Определение массовой доли азота. Термокондуктометрический метод. Восстановительное плавление в токе инертного газа.» была разработана впервые. Методика НДИ 01.04.97-2009 ред.2020 «Ферросплавы, хром металлический, марганец металлический азотированный. Определение массовой доли азота. Термокондуктометрический метод. Восстановительное плавление в токе инертного газа.» была дополнена новым материалом хромом азотированным.

Таблица 4
Разработанные методики для определения массовой доли азота в ферросплавах

Индекс СО	Методика измерений	Диапазон измерений, %
ИСО Ф53 ферросилиций азотированный	НДИ 01.04.193-2023	От 20 до 30
ИСО Ф55 хром азотированный	НДИ 01.04.97-2009 ред.2020	От 10 до 20

ВЫВОД

На основании экспериментальных данных разработаны и аттестованы методики измерения массовой доли азота в ИСО Ф53 ферросилиции азотированном и в ИСО Ф55 хrome азотированном. Методики измерений прошли метрологическую экспертизу в соответствии с федеральным законом от 26 июня 2008 г. №102-ФЗ [6]. В декабре 2024 года в ЗАО «ИСО» планируется выпуск ГСО состава ферросилиция азотированного типа ФСА20 (ИСО Ф53), в декабре 2025 года планируется выпуск ГСО состава хрома азотированного типа ХН15 (ИСО Ф55).

ЛИТЕРАТУРА

- Шапиро М.Б., Барсукова И.М. Эффективность применения коррозионно-стойких сталей в химическом машиностроении // Технология химического и нефтяного машиностроения и новые материалы. ЦИИТИхимнефтемаш. Серия ХМ-9. – М., 1989. – 43с.
- Рашев Ц. Высокоазотистые стали. Металлургия под давлением. – София : Изд. Болгарской АН «М. Дринов», 1995. – 268 с.
- Зиатдинов М.Х., Шатохин И.М. Перспективы использования СВС-нитрида ферросилиция марки NITRO-FESIL в леточных и желобных массах // Новые огнеупоры №9, 2008 С. 45-50
- Зиатдинов М.Х., Шатохин И.М. Перспективы применения СВС-нитрида ферросилиция // «Сталь». №1, 2008 С. 2-31
- Шатохин И.М., Букреев А.Е., Никифоров А.Б., Бахметьев В.В., Коротких В.Ф. Лигатура на основе СВС-нитрида хрома и опыт ее использования // «Сталь». №2, 2009 С. 35-38
- Об обеспечении единства измерений: Федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. (в редакции от 27 декабря 2019 г. № 496-ФЗ) // Рос. газета. 2019. 31 декабря.