

И. А. НОВОХАТСКИЙ, академик АН УССР В. И. АРХАРОВ,
Г. С. ЕРШОВ, В. З. КИСУНЬКО

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ РАСТВОРЕННЫХ ГАЗОВ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ СОСТАВЛЯЮЩИМИ РАСПЛАВЛЕННОГО ЖЕЛЕЗА

В работе (1) была предложена квазиполикристаллическая модель расплавов, которая, по нашему мнению, наиболее успешно объясняет эффекты значительного влияния некоторых (гирофильных) малых примесей на их объемные структурно-чувствительные свойства. Отмечено также (1), что эти эффекты являются следствием неравномерного распределения примесей между различными структурными составляющими расплавленной среды (кластерами и разупорядоченной зоной). Это явление, обнаруженное ранее в гомогенных твердых поликристаллах и названное внутренней адсорбцией (2-4), свойственно и расплавам из упомянутой квазиполикристаллической модели. Таким образом, структурная микронеоднородность расплавов обуславливает и их химическую микронеоднородность. Наиболее контрастные и удобные для экспериментального наблюдения картины химической микронеоднородности можно получить на основе двухкомпонентных разбавленных растворов.

В настоящей работе ставилась задача определения степени гирофильности растворенных в расплавленном железе кислорода, азота и водорода. С этой целью были исследованы концентрационные зависимости кинематической вязкости (ν) систем $Fe_{ж} - [O]_{Fe}$, $Fe_{ж} - [N]_{Fe}$ и $Fe_{ж} - [H]_{Fe}$ в области малых (до 0,1 вес. %) содержаний второго (примесного) компонента в интервале температур 1560—1700°С*. Измерения проведены при помощи метода затухающих крутильных колебаний тигля с металлом с верхней подвеской (5). В опытах использовалось специально очищенное железо с суммарным содержанием примесей около 0,002 вес. %. Введение в него кислорода осуществлялось добавками закиси железа и контролировалось после каждого опыта методом вакуум-плавления. Измерение вязкости расплавов в этом случае проводилось в проточной атмосфере гелия, очищаемого пропусканием через титановую губку при 750°. Содержания азота и водорода в железе задавались проточными атмосферами соответствующих стабильных составов из смесей N_2 и аргона, H_2 и гелия. Данные о растворимости N_2 и H_2 в $Fe_{ж}$ при этом заимствованы из работы (6). Конструкция установки обеспечивала надежную защиту расплава от загрязнения его углеродом при применении графитовых нагревателей сопротивления. Полученные таким образом данные в виде изотерм вязкости (1600°) расплавленного железа при различных содержаниях растворенных газов приведены на рис. 1, на котором приведены также (кривая 4) вспомогательные данные для системы $Fe_{ж} - [Al]_{Fe}$ в атмосфере гелия. Точность измерения ν по принятой методике $\pm 3-5\%$.

Как следует из рис. 1, ν расплавленного железа повышается с ростом концентрации кислорода приблизительно до 0,02 вес. %. Дальнейшее же повышение содержания кислорода практически не сказывается на вязкости раствора. Азот влияет на ν железа подобным же образом, но существенно менее эффективно.

Величина ν расплавов системы $Fe_{ж} - [N]_{Fe}$ возрастает с увеличением концентраций $[N]_{Fe}$ приблизительно до 0,03 вес. %. Измерение содержаний водорода от 0 до 28,0 см³ на 100 г сопровождается незначительным пониже-

* Здесь и в дальнейшем символы $[O]_{Fe}$, $[N]_{Fe}$ и $[H]_{Fe}$ означают как природу растворенного в $Fe_{ж}$ газа, так и его концентрацию.

нием ν железа. Наблюдавшиеся нами эффекты повышения вязкости $Fe_{ж}$ при растворении в нем кислорода и азота качественно согласуются с результатами последних работ в этой области (7-9). Данные по влиянию $[H]_{Fe}$ на ν железа не могут быть сопоставлены с литературными из-за отсутствия аналогичных экспериментальных измерений.

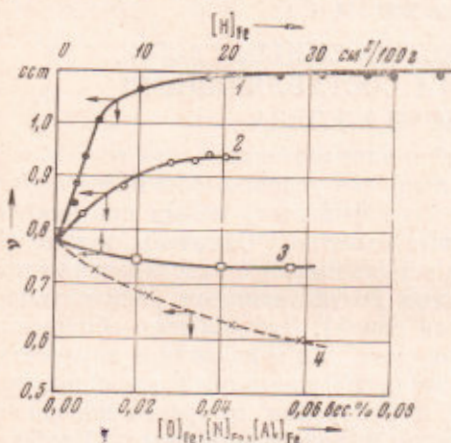


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы (1600°С) концентрационных зависимостей кинематической вязкости (ν) расплавленного железа с растворенными в нем кислородом (1), азотом (2), водородом (3) и алюминием (4)

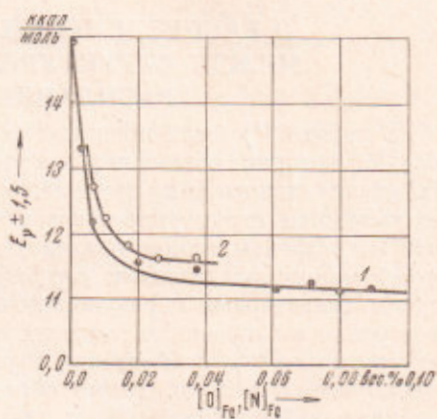


Рис. 2

Рис. 2. Концентрационные зависимости энергии активации (E_v) вязкого течения для систем $Fe_{ж} - [O]_{Fe}$ (1) и $Fe_{ж} - [N]_{Fe}$ (2)

Характер изотерм (рис. 1) вязкости расплавов систем $Fe_{ж} - [O]_{Fe}$ и $Fe_{ж} - [N]_{Fe}$ дает основание заключить, что кислород и азот являются гомофильными примесями в $Fe_{ж}$. В соответствии с механизмом внутренней адсорбции в расплавах (4) они сосредоточиваются преимущественно в разупорядоченной зоне последних, внося существенные изменения в энергию и направленность межчастичного взаимодействия в ней. Указанное обстоятельство и проявляется в значительном повышении ν рассматриваемых растворов. С точки зрения квазиполикристаллической модели (4) элементарные акты вязкого течения локализуются также в разупорядоченной зоне, которая образует в расплавленной среде трехмерную ячеистую сеть, заполняющую промежутки между более упорядоченными и более устойчивыми кластерами.

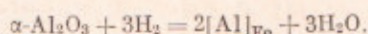
При концентрациях 0,02 вес. % для кислорода и 0,03 вес. % для азота, при повышении которых вязкость соответствующих металлических расплавов стабилизируется, наступает своеобразное адсорбционное насыщение разупорядоченных зон. При дальнейшем повышении величины $[O]_{Fe}$ и $[N]_{Fe}$, характеризующих средние объемные концентрации исследованных примесей, кислород и азот растворяется в основном в кластерах.

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости энергий активации вязкого течения (E_v) для расплавов систем $Fe_{ж} - [O]_{Fe}$ и $Fe_{ж} - [N]_{Fe}$, полученные по экспериментальным данным для интервала 1560-1700°. Величина E_v интенсивно снижается (от $15,0 \pm 1,5$ до $11,5 \pm 1,5$ ккал/моль) с ростом $[O]_{Fe}$ от 0,001 до 0,02 вес. %, а за тем практически стабилизируется. Подобный же ход E_v зафиксирован и для системы $Fe_{ж} - [N]_{Fe}$. Ход кривых рис. 2, таким образом, аналогичен соответствующим кривым $\nu - [O]_{Fe}$ и $\nu - [N]_{Fe}$ рис. 1. Все это в совокупности подтверждает заключение о достижении адсорбционного насыщения разупорядоченной зоны расплавов кислородом или азотом при суммарных объемных концентрациях их около 0,02 и 0,03 вес. % соответственно. С другой стороны, зависимости рис. 2 дают основание предполагать, что введение в $Fe_{ж}$ кислорода

и азота повышает как термическую стабильность кластеров, так и продолжительность их жизни*, что и проявляется в меньшей интенсивности спада ν с ростом температуры для растворов $Fe_{ж} - [O]_{Fe}$ и $Fe_{ж} - [N]_{Fe}$ по сравнению с таковой для чистого растворителя ($[O]_{Fe} \approx 0,001$ вес.%; $[N]_{Fe} \approx 0,001$ вес.%)

Повышение вязкости железа при растворении кислорода, по-видимому, связано с тем, что силы связи примесной частицы в этом случае в разупорядоченной зоне с ближайшим окружением из атомов растворителя (комплекс $O - Fe_n$) преобладают над силами межчастичного взаимодействия в этой зоне в чистом $Fe_{ж}$. Высказанное предположение согласуется с соотношением рассчитанных с привлечением данных^(13, 11) термодинамических характеристик процессов газовой диссоциации (на свободные атомы) и испарения соответственно низшего оксида железа и расплавленного железа при исследованных температурах. При растворении азота образующие им с окружением нитридные связи обладают, как можно показать, меньшей энергией по сравнению с таковой для связей $Fe - Fe$. Однако преимущественно ковалентная природа этих связей, свойственная нитридам, делает, по-видимому, весь комплекс $N - Fe_n$ довольно жестким и менее подвижным. Последнее и проявляется в повышении вязкости разупорядоченной зоны, а вместе с тем и всего расплава.

Вопрос о горофильности водорода в $Fe_{ж}$ не может быть решен только с помощью данных по концентрационной зависимости ν растворов системы $Fe_{ж} - [H]_{Fe}$ (кривая 3, рис. 1). Наблюдаемый при этом небольшой эффект снижения ν расплава может быть и следствием влияния восстанавливаемого из корундовых тиглей (примененных в настоящем исследовании) алюминия по схеме:



По результатам химического анализа содержание $[Al]_{Fe}$ в исследованных образцах при $P_{H_2} = 1$ атм. (максимум $[H]_{Fe}$) составляет 0,016 вес.%, что, согласно кривой 4 рис. 1 (влияние алюминия на ν расплавов системы $Fe_{ж} - [Al]_{Fe}$), может объяснить некоторое снижение ν железа в атмосфере H_2 . С другой стороны, ранее было отмечено⁽⁴⁾, что в проявлениях поверхностной и внутренней адсорбции существует принципиальное сходство. Согласно измерениям поверхностного натяжения растворов обсуждаемой системы⁽¹²⁾, водород, растворенный в жидком железе, не является поверхностно-активным компонентом. Все это вместе взятое дает основание заключить, что водород не является горофильным и распределяется равномерно между структурными составляющими $Fe_{ж}$. Такой вывод согласуется и с представлениями о форме существования водорода в железе и его сплавах в виде «протонного» газа⁽⁶⁾, обладающего аномально высокой диффузионной подвижностью.

Донецкий физико-технический институт
Академии наук УССР

Поступило
24 III 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Архаров, И. А. Новохатский, ДАН, 185, № 5, 1069 (1969). ² В. И. Архаров, Тр. инст. физ. мет., в. 8, 54 (1946). ³ В. И. Архаров, там же, в. 14, 16 (1954). ⁴ В. И. Архаров, там же, в. 20, 201 (1958). ⁵ А. А. Вертман, А. М. Самарин, Методы исследования свойств металлических расплавов, «Наука», 1969, стр. 25. ⁶ А. Н. Морозов, Водород и азот в стали, М., 1968, стр. 72, 169. ⁷ А. А. Вертман, А. М. Самарин, Свойства расплавов железа, «Наука», 1969, стр. 162. ⁸ П. П. Арсентьев, С. И. Филиппов, В. П. Буркин, Изв. высш. учебн. завед., Черная металлургия, № 9, 93 (1968). ⁹ П. П. Арсентьев, С. И. Филиппов, Б. С. Лисницкий, там же, № 12, 111 (1968). ¹⁰ Д. Ф. Эллист, М. Глейзер, В. Рамакришна, Термохимия сталеплавильных процессов, 1969, стр. 24, 88. ¹¹ И. С. Куликов, Термическая диссоциация соединений, 1966, стр. 119. ¹² Б. А. Баум, К. Т. Курочкин, П. В. Умрихин, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, № 3, 82 (1966).

* Здесь предполагается, что при обогащении горофильной примесью разупорядоченной зоны акты зарождения и распада кластеров затруднены диффузионными процессами перераспределения примеси.