

Член-корреспондент АН СССР В. Б. АЛЕСКОВСКИЙ, Г. И. НИКОЛАЕВ,
Э. Н. ВИТОЛЬ, А. М. НЕМЕЦ, К. Б. ОРЛОВА

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ВНЕДРЕНИЯ НА ИСПАРЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Скорость испарения и давление насыщенного пара железа характеризуют поведение железа и его сплавов при высоких температурах, а также дают ценные сведения о термодинамических свойствах этих материалов. Среди многочисленных публикаций, посвященных исследованию процесса испарения, отсутствуют какие-либо количественные данные о влиянии примесей на испарение железа ⁽¹⁾). В настоящей работе рассматривается влияние примесей внедрения — кислорода и углерода.

Будем считать, что процесс испарения железа протекает через адсорбированный слой (самоадсорбция железа). Тогда этот процесс можно представить как двухстадийный: 1) переход атомов железа в адсорбированное состояние и 2) десорбция адсорбированного слоя в газовую фазу. Соответствующие кинетические уравнения имеют вид

$$\frac{dN_{Fe}}{dt} = S(\omega_4 \theta_v a_{Fe} - \omega_3 \theta_{Fe}); \quad (1)$$

$$\frac{dN_{Fe}}{dt} = S(\omega_2 \theta_{Fe} - \omega_1 \theta_v P). \quad (2)$$

Здесь N_{Fe} — количество атомов железа; S — геометрическая поверхность раздела фаз, см^2 ; P — давление пара железа, тор; a_{Fe} — активность железа; ω_1 — константа скорости адсорбции, $\text{ат}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}\cdot\text{тор}^{-1}$; ω_2 — константа скорости десорбции, $\text{ат}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$; ω_3 и ω_4 — константы скорости перехода атомов железа из адсорбированного состояния в растворенное и обратно ($\text{ат}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$); θ_{Fe} — доля поверхности, занятая адсорбированными атомами железа; θ_v — доля свободной поверхности

$$\theta_v = 1 - \theta_{Fe} - \bar{\theta},$$

где $\bar{\theta}$ — доля поверхности, занятая атомами примеси внедрения.

Для состояния равновесия ($dN_{Fe}/dt=0$) из соотношений (1) и (2) следует

$$P_{up} = \omega_2 \theta_{Fe} / \omega_1 \theta_v; \quad (3)$$

$$P_{up} = (\omega_2 \omega_4 / \omega_1 \omega_3) a_{Fe}. \quad (4)$$

Экспериментальные данные ^{(1), (2)} свидетельствуют, что для большинства металлов, в том числе железа, теплота испарения совпадает по величине с энергией активации процесса испарения, которая входит в выражение для констант скорости испарения. Отсюда следует, что скорость испарения лимитируется стадией десорбции. В свою очередь, это равносильно тому, что процесс, определяемый уравнением (1), в каждый данный момент находится в состоянии квазиравновесия. Кроме того, учтем, что величина θ_{Fe} очень мала ⁽³⁾. Тогда при $P=0$ уравнение (2) преобразуется следующим образом:

$$\frac{dN_{Fe}}{dt} = S(1 - \bar{\theta}) \frac{\omega_2 \omega_4}{\omega_3} a_{Fe}. \quad (5)$$

Рассмотрим случай, когда каждый атом, падающий на поверхность, адсорбируется на ней (для этого случая коэффициент Лэнгмюра равен 1). Определив количество падающих атомов по известной формуле газокинетической теории⁽²⁾ и приравняв эту величину количеству адсорбированных атомов, т. е. второму члену в правой части уравнения (2) при $\theta_v=1$ (чистое железо), получаем, что при температуре 1600° С $\omega_1=1,08 \cdot 10^{20}$. С другой стороны, из уравнений (4) и (5) следует, что константа ω_1 равна отношению скорости испарения с 1 см² поверхности к давлению на-

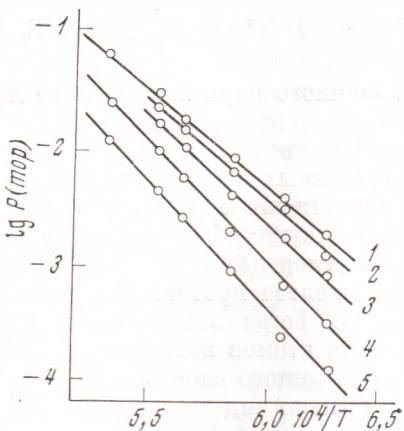


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость давления пара железа над поверхностью сплава железо – кислород ($\rho_0=7,68 \cdot 10^{-3}$). 1 – $P_{\text{упр}}$; 2, 3, 4, 5 – $P_{\text{изм}}$ при разных площадях поверхности испарения – 0,9; 0,2; 0,06 и 0,02 см² соответственно

Рис. 2. Температурная зависимость давления пара железа над поверхностью железа и сплава железо – углерод. 1 – $P_{\text{упр}}$ для чистого железа, 2 – $P_{\text{упр}}$ для сплава железо – углерод ($\rho_c=0,168$), 3, 4 – $P_{\text{изм}}$ для чистого железа при разных площадях поверхности испарения – 0,02 и 0,01 см² соответственно

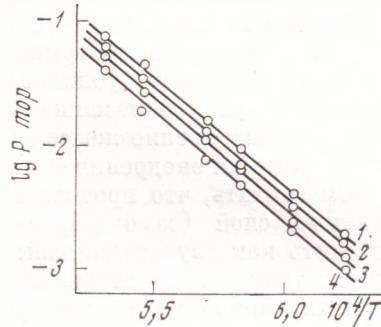


Рис. 2

сыщенного пара, которое можно найти из экспериментальных данных^(1, 2). Эта оценка дает величину ω_1 , близкую к приведенной выше.

Вернемся к испарению железа, содержащего примесь внедрения. Величину $\bar{\theta}$ можно выразить, воспользовавшись кинетическим уравнением, аналогичным (1). Например, для кислорода

$$\frac{dN_O}{dt} = S(\kappa_4 \theta_v a_0 - \kappa_3 \theta_0). \quad (6)$$

Учитывая, что $a_0 \approx \rho_0$, где ρ_0 – атомная доля кислорода в металле, перепишем (6) для состояния равновесия:

$$\theta_0 = \frac{\kappa_4}{\kappa_3} \rho_0 / \left(1 + \frac{\kappa_4}{\kappa_3} \rho_0 \right). \quad (7)$$

При исследовании процесса испарения применялся атомно-абсорбционный метод^(4, 5). Образцы представляли собой полоски холоднокатаной фольги. В тех случаях, когда эксперименты проводились при температуре выше точки плавления железа, металл принимал форму капли. Чистое железо (99,9% Fe) содержало 0,003 вес. % O, 0,002 вес. % S и 0,002 вес. % C. Влияние кислорода изучалось на образцах с различными его концентрациями вплоть до 0,22%.

Естественно предположить, что скорость выноса вещества из измерительной ячейки (куветы) пропорциональна давлению пара железа в

ячейке

$$\frac{dN_{\text{Fe}}}{dt} = bP_{\text{изм.}} \quad (8)$$

Пользуясь (2), (3) и (8), находим

$$P_{\text{изм.}} = P_{\text{упр.}} / \left(1 + \frac{1}{S(1-\theta_0)} \frac{b}{\omega_1} \right). \quad (9)$$

Это уравнение хорошо описывает полученные нами экспериментальные данные, если принять, что θ_0 выражается формулой (7), где ⁽⁶⁾

$$\kappa_3/\kappa_4 = 5,4 \exp(-64000/2RT), \quad (10)$$

а $b/\omega_1 = 8,5 \cdot 10^{-3}$. В качестве примера приведены данные для наибольшего содержания кислорода в железе (рис. 1).

Влияние углерода исследовалось на образцах с концентрациями этой примеси от 0,002 до 4,2%. Экспериментальные данные (рис. 2) свидетельствуют о том, что упругость пара железа над поверхностью сплава железо — углерод подчиняется закону Рауля, т. е. в формуле (4) $a_{\text{Fe}} = \rho_{\text{Fe}}$.

Таким образом, примеси внедрения мало влияют на упругость пара железа. На скорости испарения железа заметным образом сказывается присутствие поверхностноактивных примесей. Это, в первую очередь, кислород, обычно содержащийся в таких количествах, которые необходимо учитывать.

Поступило
5 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, Изд. АН СССР, 1961.
² С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, М., 1964. ³ Д. Хирс, Г. Паунд, Испарение и конденсация, 1966. ⁴ Г. И. Николаев, В. Б. Александровский, ЖТФ, т. 34, 753 (1964). ⁵ Г. И. Николаев, А. М. Немец, Журн. прикл. спектроскоп., т. 15, 23 (1971). ⁶ Э. Н. Витоль, К. Б. Орлова, Изв. АН СССР, Металлы, № 3, 59 (1973).