



УДК 669.187.2.001.3

## ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ПОГЛОЩЕНИЯ АЗОТА ВЫСОКОРЕАКЦИОННЫМИ МЕТАЛЛАМИ

**Г. М. Григоренко, Ю. М. Помарин,  
В. В. Лакомский, В. Ю. Орловский**

На основании проведенных ранее исследований кинетики взаимодействия азота с жидкими высокорреакционными металлами предложен механизм этого процесса, отличный от механизма взаимодействия азота с металлами триады железа. Показано, что лимитирующей стадией процесса поглощения азота высокорреакционными металлами является химико-адсорбционное звено.

On the basis of earlier conducted investigations of kinetics of nitrogen interaction with liquid high-reaction metal, a mechanism of this process has been suggested which differs from a mechanism of nitrogen interaction with metals of iron triad. It is shown that the limiting stage of the process of nitrogen absorption by high-reaction metals is a chemical-adsorption link.

**Ключевые слова:** азот; жидкий металл; адсорбция; лимитирующее звено реакции

Кинетические процессы абсорбции азота высокорреакционными металлами, как об этом свидетельствуют проведенные ранее исследования [1–3], лимитируются химико-адсорбционным звеном и поэтому описываются уравнениями второго порядка. В соответствии с моделями взаимодействия азота с жидкими металлами [4–6], разработанными при исследовании систем азот — металлы триады железа, абсорбция лимитируется диффузионными звеньями и описывается уравнением первого порядка. И только в случае присутствия поверхностно-активных веществ — уравнениями второго порядка.

Для рассмотрения механизма абсорбции азота жидкими высокорреакционными металлами необходимо вначале вспомнить строение жидкости и ее поверхностных слоев. Согласно Ван-дер-Ваальсу [7] жидкость — это реальный газ, сжатый до малого объема под влиянием внутренних межмолекулярных сил. На поверхности жидкости существует при этом тонкий мономолекулярный слой, определяющий адсорбционные свойства и силы поверхностного натяжения. Позже Я. И. Френкель [8] продемонстрировал близость строения жидкостей и твердых тел (вблизи точки плавления) и предположил квазикристаллическое строение жидкостей. Согласно этой теории тепловое движение атомов или мо-

лекул жидкости происходит путем нерегулярных колебаний вокруг положений равновесия. Они не локализируются в одном месте, как в кристалле твердого тела, а периодически меняют свое положение. При этом на поверхности жидкости существует поверхностный слой, толщина которого составляет несколько молекул или атомов [8, 9]. Особые свойства этого слоя и его состояние определяют поверхностное натяжение металла. По данным Гиббса [10] поверхностное натяжение обусловлено активностью металла в поверхностном слое, отличной от активности металла в объеме расплава. Указанные особенности позволили авторам названных работ предположить, что поверхностный слой является отдельной фазой, которой присущи свойства, отличные от свойств всего объема жидкости. Но стоит отметить, что эти предположения строились на исследовании системы жидкость — пар, который состоит из молекул этой же жидкости и находится с ней в состоянии термодинамического равновесия. При переходе к рассмотрению системы жидкий металл — газ необходимо отметить, что, во-первых, расплавленный металл — это немоллекулярная жидкость, во-вторых, с ней контактирует не пар, а газ, отличающийся по составу от жидкости. И, в-третьих, не всегда в этих двойных системах достижимо состояние равновесия [11–14]. Поверхностный слой в этом случае контактирует с газовой фазой и в нем



происходит адсорбция атомов газа-адсорбата и передача их в расположенный глубже диффузионный слой. Этот слой называется адсорбционным.

Находящиеся в адсорбционном слое атомы металла имеют свободные силы, направленные как в сторону газовой фазы, так и в сторону металлического расплава (диффузионный слой). Эти силы могут быть использованы при захвате атомов активных газов, способных растворяться в металле. Места или области поверхности металла, способные воспринять атомы газа, и есть вакансии. Эти же вакансии имеются и в объеме жидкой фазы, но там их на два-три порядка меньше, чем в поверхностном слое [11–14]. Поэтому поверхность насыщается адсорбированным компонентом быстрее, чем внутренние массы жидкости. Однако следует отметить, что не каждый атом газа, попавший на адсорбционный слой, будет захвачен атомами металла. Способность металла к захвату атомов газа оценивается плотностью (количеством на единицу площади) вакансий адсорбционного слоя. Известные эмпирические методы оценки этой плотности свидетельствуют о том, что у железа, например, плотность их значительно выше, чем у ниобия и хрома [14].

Атомы металла в адсорбционном слое не статичны, а колеблются относительно их положения в решетке раствора, и чем больше температура расплава (перегрев над линией ликвидус), тем больше амплитуда этих колебаний. С увеличением колебаний атомов металла расстояние между ними изменяется и может создаться ситуация, при которой это расстояние увеличится настолько, что силы связи между атомами могут ослабеть до уровня, позволяющего адсорбированным атомам газа занять освободившееся пространство [11–14].

Согласно нашему представлению, молекула азота, приближаясь к поверхности раздела газ — жидкий металл на расстояние, соизмеримое с ее размером, адсорбируется на поверхности металла, а затем диссоциирует на атомы (рис. 1). Последние располагаются на всей поверхности расплавленного металла, но только атомы газа, попавшие в вакансии, будут захвачены атомами металла. Таким образом,

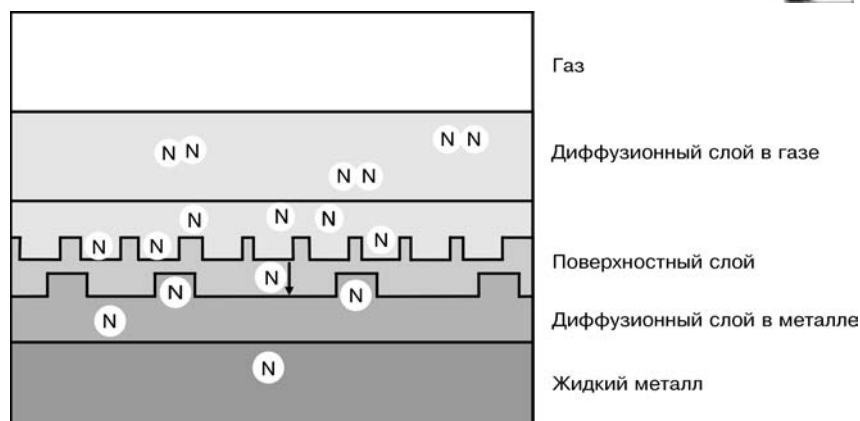


Рис. 1. Схема транспорта азота из газовой фазы в жидкий металл

при подходе атомов газа на достаточно малое расстояние к поверхности металла между ними и атомами адсорбционного слоя возникают силы взаимного притяжения, подобные ван-дер-ваальсовым (физическая адсорбция) или ковалентным (хемосорбция). Захваченные атомы газа со временем перемещаются к вакансиям, находящимся на границе с диффузионным слоем, освобождая при этом вакансии на границе с газовой фазой для захвата следующих атомов газа. Диффузионный слой в дальнейшем воспринимает в свой объем атомы газа, освобождая вакансии на его границе с адсорбционным слоем. В этом слое движение атомов газа происходит путем молекулярной диффузии к тем областям жидкости, которые способны перемещать их уже путем конвективной диффузии. В случае взаимодействия азота с металлами триады железа наблюдается физическая, а с высокорекреактивными металлами (хромом, ниобием, ванадием, титаном, цирконием) — химическая адсорбция. Следовательно, на поверхности адсорбционного слоя (а может быть и диффузионного) между атомами азота и металла устанавливаются более прочные связи, чем в случае физической адсорбции. Связи эти сродни ковалентным или ионным и при определенных условиях возможно насыщение их до полного блокирования вакансионных связей металла (или образования нитридов). В этом случае скорость адсорбции азота лимитируется не диффузионными стадиями в газе и жидкости, а процессами, происходящими в химико-адсорбционном слое. Этим и определяется различие в кинетике абсорбции азота различными металлическими расплавами.

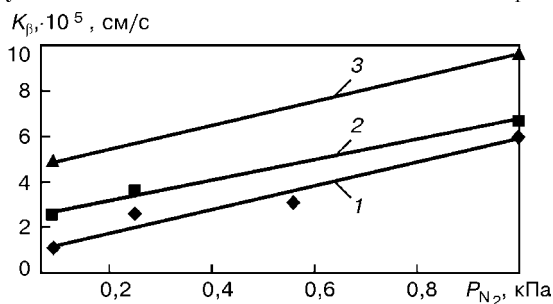


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции поглощения азота жидким ванадием от парциального давления азота: 1 —  $T = 2273$  К; 2 —  $T = 2373$  К; 3 —  $T = 2473$  К

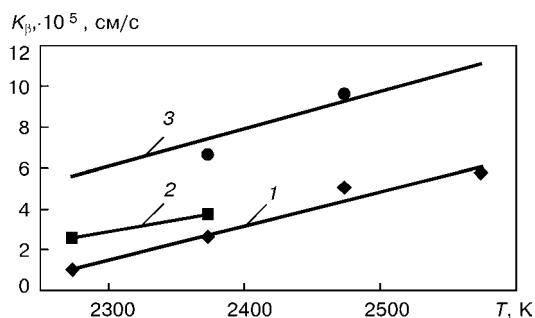


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции поглощения азота жидким ванадием от температуры расплава: 1 —  $P_{N_2} = 0,09$  кПа; 2 —  $P_{N_2} = 0,25$  кПа; 3 —  $P_{N_2} = 1,0$  кПа



**Скорость реакции поглощения азота для различных металлов**

Металл	$P_{N_2}$ , кПа	$T$ , К	$\beta$ , см/с	$K_\beta$ , см/с	
Хром	57,0	2073	$1,20 \cdot 10^{-2}$	–	
	100,0		$2,06 \cdot 10^{-2}$	–	
	100,0		$4,30 \cdot 10^{-2}$	–	
Ниобий	0,05	2923	–	$1,996 \cdot 10^{-3}$	
	1,0		–	$1,475 \cdot 10^{-3}$	
	5,0		–	$1,649 \cdot 10^{-3}$	
	10,0		–	$1,681 \cdot 10^{-3}$	
	29,2		–	$1,931 \cdot 10^{-3}$	
	57,0		–	$2,184 \cdot 10^{-3}$	
	100,0		–	$2,905 \cdot 10^{-3}$	
	0,05		3123	–	$4,499 \cdot 10^{-3}$
	1,0			–	$2,492 \cdot 10^{-3}$
5,0	–	$3,445 \cdot 10^{-3}$			
Ванадий	0,09	2273	–	$1,082 \cdot 10^{-5}$	
	0,25		–	$2,670 \cdot 10^{-5}$	
	0,56		–	$3,110 \cdot 10^{-5}$	
	1,0		–	$6,050 \cdot 10^{-5}$	
	0,09		2373	–	$2,566 \cdot 10^{-5}$
	0,25			–	$3,710 \cdot 10^{-5}$
	1,0			–	$6,690 \cdot 10^{-5}$
	0,09		2473	–	$4,962 \cdot 10^{-5}$
	1,0			–	$9,600 \cdot 10^{-5}$
0,09	–	$5,725 \cdot 10^{-5}$			
Титан	0,09	2373	–	$3,28 \cdot 10^{-5}$	
	6,25		–	$4,30 \cdot 10^{-5}$	
	6,25		–	$5,77 \cdot 10^{-5}$	
25,0	–	–	$1,93 \cdot 10^{-4}$		
Цирконий	0,09	2273	–	$2,78 \cdot 10^{-5}$	
	0,25		–	$6,78 \cdot 10^{-5}$	
	0,56		–	$1,50 \cdot 10^{-4}$	
	0,09		2373	–	$3,54 \cdot 10^{-5}$
	0,25			–	$7,25 \cdot 10^{-5}$
	0,56			–	$1,94 \cdot 10^{-4}$
	1,0		–	$4,26 \cdot 10^{-4}$	
	0,09		2473	–	$4,77 \cdot 10^{-5}$
	0,25			–	$9,40 \cdot 10^{-5}$
0,09	–	$5,35 \cdot 10^{-5}$			

Таков, по-нашему мнению, механизм адсорбции газов высокорреакционными расплавами. Последовательность реакций, происходящих при этом, выглядит так:

$$\frac{1}{2} \{ G_2 \} = \{ G \} \quad \text{или} \quad \{ G_2 \} = 2 \{ G \}; \quad (1)$$

$$\{ G \} + \{ \text{Вак} \} = \{ \langle G \rangle \}; \quad (2)$$

$$\{ \langle G \rangle \} + [ \langle \text{Вак} \rangle ] = [ \langle G \rangle ] + [ \langle \text{Вак} \rangle ]; \quad (3)$$

$$\{ \langle G \rangle \} = [ \langle G \rangle ] + [ \langle \text{Вак} \rangle ], \quad (4)$$

где  $\{ G \}$  и  $[ G ]$  — атом растворяемого двухатомного газа в газовой и жидкой фазах;  $\{ \langle \text{Вак} \rangle \}$  и  $[ \langle \text{Вак} \rangle ]$  — вакансии адсорбционного слоя со стороны газовой и металлической фаз;  $\{ \langle G \rangle \}$  и  $[ \langle G \rangle ]$  — атом газа, находящийся в вакансионном положении со стороны газовой и металлической фаз.

Как указывалось ранее [15], возможны два случая поглощения газа жидким металлом в зависимости от механизма диссоциации молекул газа на поверхности металла [16]. В первом случае процесс

поглощения описывается кинетическим уравнением первого порядка

$$\frac{1}{2} \{ N_2 \} = \{ N \};$$

$$\ln \frac{[N]^{II} - [N]_0}{[N]^{II} - [N]} = \frac{S}{V} \frac{k_1^{\rightarrow}}{K_N} \tau, \quad (5)$$

а во втором случае — кинетическим уравнением второго порядка

$$\{ N_2 \} = 2 [ N ];$$

$$\ln \frac{[N]^{II} + [N]}{[N]^{II} - [N]} \cdot \frac{[N]^{II} - [N]_0}{[N]^{II} + [N]_0} = 2 \frac{S}{V} [N]^{II} \frac{k_2^{\rightarrow}}{K_N^2} \tau. \quad (6)$$

Константы скорости процесса абсорбции  $\beta = \frac{k_1^{\rightarrow}}{K_N}$

и  $K_\beta = \frac{k_2^{\rightarrow}}{K_N^2}$ , как следует из уравнений (5) и (6),

включают в себя скорость химико-адсорбционного звена и скорость диффузии азота в металле. Замедление какого-либо из этих процессов и определяет порядок реакции.

Проведенный нами ранее графический анализ кинетических характеристик процесса абсорбции свидетельствует о том, что взаимодействие азота с хромом описывается уравнением первого порядка и значение константы скорости  $\beta$  меньше, чем при взаимодействии с железом, а с ниобием, ванадием, титаном и цирконием — уравнением второго порядка. По-нашему мнению, при взаимодействии азота с высокорреакционными металлами, когда наблюдается хемсорбция, скорость химико-адсорбционного звена меньше скорости диффузии азота в металле и поэтому описывается уравнением второго порядка.

В подтверждение высказанных предположений нами были определены константы скорости процесса для различных парциальных давлений азота  $P_{N_2}$  и температур (таблица). Приведенные данные свидетельствуют о том, что с увеличением химической активности исследуемых металлов по отношению к азоту значение константы скорости процесса уменьшается в ряду хром→ниобий→ванадий→титан→цирконий. Причем при переходе от ниобия к ванадию и титану — на два порядка, а самый медленный процесс растворения азота — в жидком цирконии.

Величина  $K_\beta$  зависит как от парциального давления азота (рис. 2), так и от температуры  $T$  металлического расплава (рис. 3). Повышение температуры и парциального давления приводит к увеличению значений  $K_\beta$  как в случае поглощения азота жидким ванадием, так и другими высокорреакционными металлами.

Результаты исследований кинетики растворения азота в жидких высокорреакционных металлах свидетельствует о том, что с ростом температуры скорость поглощения и равновесная концентрация азота в тех случаях, когда она достигалась, уменьша-



ются, что, естественно, связано с экзотермическим эффектом процесса взаимодействия азота с высокорекрационными металлами. Увеличение парциального давления азота приводит к росту скорости его поглощения и предельной концентрации. Некоторые кинетические кривые имеют «горбы», превышающие предельную концентрацию [1–3]. Подобные кривые были получены при насыщении азотом сплавов на основе железа во время плазменно-дуговой плавки [17, 18]. Такой характер кривой объяснялся кипением расплава, т. е. под воздействием плазменной дуги молекула азота, подходя к поверхности расплава, находится в возбужденном состоянии с определенным запасом нерелаксированной колебательной энергии, в результате чего в металле растворяется количество азота, превышающее его равновесную концентрацию, и избыток азота выделяется из расплава в виде пузырьков.

В нашем случае газ находился в обычном колебательном состоянии и кипения расплава не наблюдалось. Поэтому для объяснения подобных явлений провели дополнительные исследования, при которых расплавленные образцы металла сбрасывались в медный стакан, наполненный водой. Это делалось с целью быстрой фиксации состава и структуры металла взвешенной капли. Содержание азота в металле определяли методом Кьельдаля. При этом растворяли всю каплю металла и получали общее содержание азота.

На рис. 4, 5, *а-в* приведены микроstructures образцов ванадия, выплавленных при парциальном давлении азота 1 кПа и температурах 2173, 2273 и 2373 К. Металло-графические и рентгеноспектральные исследования показали, что при парциальных давлениях  $\geq 0,5$  кПа на поверхности капли образуется слой, насыщенный азотом до концентраций, близких к концентрации азота в нитридах, в то время как в остальной массе металла концентрация азота намного ниже. При увеличении температуры рас-

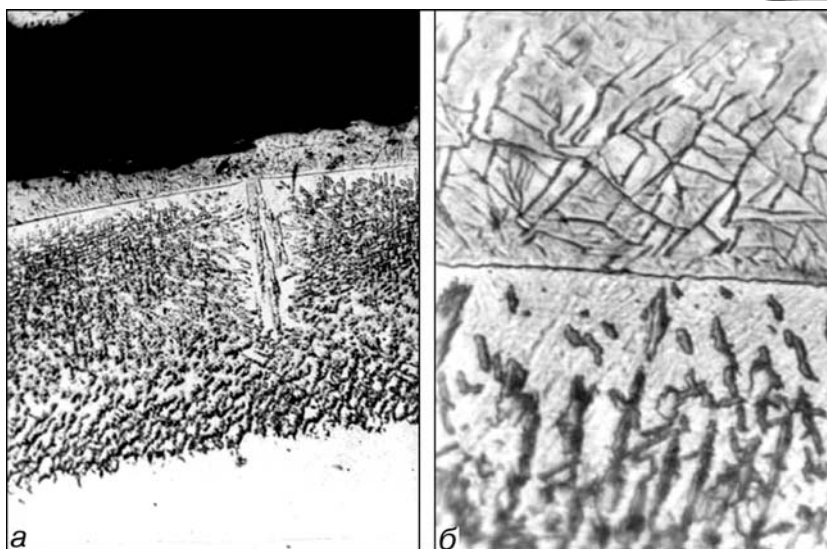


Рис. 4. Микроstructures образца ванадия ( $T = 2173$  К,  $P_{N_2} = 1$  кПа): *а* — верхняя часть образца ( $\times 200$ ); *б* — граница между слоем нитридов и основным металлом ( $\times 1600$ )

плава и парциального давления газа происходит выравнивание концентрации азота по сечению образца.

Из рис. 4 видно, что при температуре 2173 К нитриды находятся на поверхности образца, при температуре 2273 К (рис. 5, *а, б*) все сечение образца пронизано нитридами, а при температуре 2373 К (рис. 5, *в*) азот находится в растворе. При всей условности данных иллюстраций из-за наличия третьей фазы — нитрида они являются весьма показательными.

По всей видимости, наличие «горба» на некоторых кривых [1–3] можно объяснить повышенным содержанием азота в поверхностных слоях жидкого металла.

Взаимодействие азота газовой фазы с указанными выше высокорекрационными металлами протекает не одинаково. Различия касаются скорости самой реакции, которая, согласно существующим положениям кинетической теории [19], может быть медленной (хром), быстрой (ниобий) или мгновенной (ванадий, цирконий, титан).

В результате проведенных исследований разработан механизм поглощения азота жидкими высокорекрационными металлами и выдвинуто предположение о том, что лимитирующей стадией всего процесса растворения азота в высокорекрационных металлах является химико-адсорбционное звено.

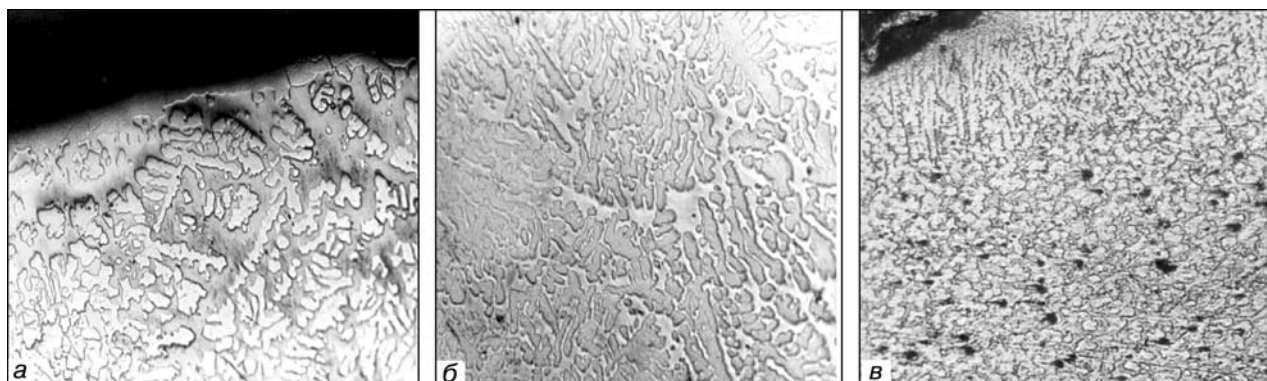


Рис. 5. Микроstructures ( $\times 200$ ) образца ванадия: *а, в* — поверхность образца; *б* — середина образца (*а, б* —  $T = 2273$  К,  $P_{N_2} = 1$  кПа; *в* —  $T = 2373$  К,  $P_{N_2} = 1$  кПа)



1. Григоренко Г. М., Помарин Ю. М., Орловский В. Ю. Абсорбция азота железованадиевыми расплавами и жидким ванадием // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1992. — № 2. — С. 92–96.
2. Абсорбция азота жидким ниобием / И. И. Стагкевич, М. М. Нероденко, Г. М. Григоренко и др. // Изв. АН СССР. Металлы. — 1991. — № 4. — С. 175–178.
3. Григоренко Г. М., Помарин Ю. М., Орловский В. Ю. Кинетика взаимодействия азота с жидкими цирконием и титаном // Пробл. спец. электрометаллургии. — 2001. — № 2. — С. 32–37.
4. Лакомский В. И. Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах. — Киев: Наук. думка, 1992. — 232 с.
5. Пелке Р. Д., Эллиот Д. Ф. Растворимость азота в жидких расплавах на основе железа // Проблемы современной металлургии. — 1960. — № 6. — С. 3–14.
6. Морозов А. Н. Водород и азот в стали. — М.: Металлургиздат, 1968. — 283 с.
7. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1971. — 704 с.
8. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. — Л.: Наука, 1975. — 592 с.
9. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. — 929 с.
10. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. — М., Л.: ГИТТЛ, 1950. — 492 с.
11. Арсентьев П. П., Коледов Л. А. Металлические расплавы и их свойства. — М.: Металлургия, 1976. — 376 с.
12. Кушин Л. Л. Поверхностные явления в металлах. — М.: Металлургиздат, 1955. — 304 с.
13. Баум Б. А. Металлические жидкости. — М.: Наука, 1979. — 120 с.
14. Минаев Ю. А. Поверхностные явления в металлургических процессах. — М.: Металлургия, 1984. — 152 с.
15. Кинетические особенности растворения азота в высокорелеакционных металлах / В. В. Лакомский, Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — № 1–2. — 1994. — С. 75–81.
16. Pehlke R. D., Elliot J. F. Solubility of nitrogen in liquid iron alloys. II Kinetics // Trans. Met. Soc. AIME. — 1963. — 227, N 4. — P. 844–855.
17. Лакомский В. И. Плазменно-дуговой переплав. — Киев.: Техника, 1974. — 336 с.
18. Григоренко Г. М., Помарин Ю. М. Водород и азот в металлах при плазменной плавке. — Киев.: Наук. думка, 1989. — 198 с.
19. Рамм В. М. Абсорбция газов. — М.: Химия, 1976. — 654 с.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев  
Поступила 29.10.2003

УДК 669.187.2.002.2

## ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОЧИСТОГО ХРОМА И ЕГО СПЛАВОВ С ЛАНТАНОМ

А. П. Рудой, Л. П. Жученко, В. Х. Мельник, А. П. Портнов

Индукционным и дуговым способами в печах с медными тиглями и кристаллизаторами выплавлены слитки высокочистого хрома, а также на его основе сплавы с медью и лантаном. Исследованы твердость и температура хрупкого перехода этих сплавов. Показано, что твердость сплавов хрома при содержании 0,15 % мас Cu снижается до 115 МПа, а температура хрупкого перехода — до нуля. В сплавах хрома с 0,25 % мас Cu и добавкой лантана твердость снижается до 100 МПа, а температура хрупкого перехода при 0,15 % мас Cu снижается до  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Ingots of high-purity chromium and alloys on its base, containing copper and lanthanum were melted by induction and arc methods in furnaces with copper crucibles and moulds. Hardness and transition temperature of these alloys were investigated. It is shown that the hardness of chromium alloys at 0,15 mass % Cu content is reduced to 115 MPa, and the transition temperature is decreased to zero. In chromium alloys with 0,25 mass % Cu and addition of lanthanum the hardness is reduced to 100 MPa, and the transition temperature at 0,15 mass % Cu is decreased to  $-20^{\circ}\text{C}$ .

**Ключевые слова:** хром; медь; лантан; сплав; твердость; температура хрупкого перехода

После Второй мировой войны возникла необходимость использования компактного хрома в виде слитков, прутков, труб, ленты для нужд новой техники. По оценке ряда иностранных фирм чистота такого хрома должна была быть не менее 99 %. В ряде работ, которые проводились также сотрудниками НАН Украины, было установлено, что хром очень чувствителен к наличию примесей, образующих твердые растворы внедрения (азот, кислород, углерод, водород и др.), содержание которых более  $10^{-4}$  % мас приводит к существенному его охрупчиванию вследствие образования пересыщенных твердых растворов и двухфазных сплавов [1].

Во Всесоюзном институте легких сплавов (г. Москва) выплавлялись слитки «чистого» хрома ВХ-1 с содержанием железа, никеля, меди 0,3 %, углерода 0,05 %, кислорода 0,09 %, азота 0,04 %, а в сумме — 0,48 % контролируемых примесей [2].

Известно, что особо чистый кристаллический хром иодидного рафинирования характеризуется удовлетворительной пластичностью и в некоторых случаях может использоваться в качестве защитных покрытий в окислительных средах и продуктах сгорания топлива. Однако процесс иодидного рафинирования хрома малопроизводительный и дорогостоящий, что значительно ограничивает его использование в защитных покрытиях.