

УДК 669.187.2.001.4

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОТА С ЖИДКИМИ ЦИРКОНИЕМ И ТИТАНОМ

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

Представлены кинетические зависимости поглощения азота из газовой фазы жидкими цирконием и титаном. Изучение реакций взаимодействия проводилось методом плавки во взвешенном состоянии в широком интервале температур и парциальных давлений азота. Показано, что реакции идут до образования нитридов данных металлов, концентрация газа в металле описывается уравнением второго порядка, а лимитирующей стадией процесса является химико-адсорбционное звено.

Kinetic relationships of nitrogen absorption by liquid zirconium and titanium from the gas phase are presented. The interaction reactions were studied by the method of melting in a suspended state within the wide interval of temperatures and partial pressures of nitrogen. It is shown that the reactions are proceeding till the formation of nitrides of the given metals, gas concentration in metal is described by the second-order equation and the limiting stage of the process is a chemical-adsorption link.

Ключевые слова: кинетика; растворение; азот; жидкие титан и цирконий

Использование титана и циркония как самостоятельных конструкционных материалов стало возможным лишь благодаря новым достижениям в области металлургии химически активных металлов и сплавов. Особые физико-химические свойства титана и его сплавов позволяют использовать их в авиастроении, ракетной технике, химическом машиностроении, судо- и приборостроении. Цирконий и его сплавы нашли применение в химическом машиностроении и атомной энергетике [1].

Титан и цирконий — химически активные металлы. Их объединяет чрезвычайно большая реакционная способность по отношению к другим элементам, в первую очередь к активным газам, при высокой температуре, особенно в расплавленном состоянии.

Система цирконий–азот является одной из самых интересных и вместе с тем одной из самых малоизученных, особенно в области высоких температур, т. е. температур, превышающих точку плавления, а также в области больших парциальных давлений азота. Это вызвано очень высоким сродством циркония к азоту, что приводит к большим трудностям при исследованиях.

Данных об этой системе в литературе очень мало, но и они носят отрывочный и бессистемный характер [2–4]. Эти работы являются либо сугубо техно-

логическими исследованиями [2], либо посвящены изучению легирования азотом жидкого циркония при дуговом переплаве [3]. Авторы работы [2] проводили сварку чистого циркония в контролируемой атмосфере и определили, что содержание азота в металле шва описывается зависимостью $[\% \text{ N}] = K(P_{\text{N}_2})^{0,8}$, где $K = 71 \text{ \% мас/атм}$. При этом неизвестна температура процесса, скорость сварки изменялась в пределах 5... 10 см/мин.

Некоторое представление о характере взаимодействия азота с цирконием дает работа [4], где изучена система Fe–Zr–N при малых содержаниях циркония. Авторы работы отмечают, что образования нитрида циркония в жидком металле не происходило, а вычисленный на основании этих исследований параметр взаимодействия первого порядка составил $e_{\text{N}}^{\text{Zr}} = -0,63$.

В работе [3] исследовано поглощение азота из газовой фазы жидким цирконием при плазменно-дуговом плавлении. Авторы отмечают, что скорость поглощения азота жидким цирконием растет с повышением парциального давления азота. На поверхности образца сравнительно быстро образуется слой нитридов, который тормозит дальнейшую абсорбцию азота. В результате распределение азота по сечению образца оказывается неравномерным, уменьшаясь от поверхности к центру образца. Содержание азота в центре образца не зависело от парциального давления азота в газовой смеси и стабилизировалось на уровне около 4 % мас.

© Г. М. ГРИГОРЕНКО, Ю. М. ПОМАРИН, В. Ю. ОРЛОВСКИЙ, 2001



Система титан–азот является хорошо изученной при твердофазном насыщении азотом. В области высоких температур, выше точки плавления, имеются весьма отрывочные данные о взаимодействии азота с титаном. Они получены при исследовании различных сплавов, в которых титан являлся легирующей добавкой в весьма малых количествах.

В работе [5] приводятся данные о результатах исследования кинетики насыщения азотом жидкого титана при плазменно-дуговом плавлении, согласно которым скорость реакции взаимодействия азота с жидким титаном увеличивается при повышении парциального давления азота. Особенностью полученных зависимостей является то, что при различных значениях P_{N_2} кинетические кривые переходят на горизонтальный участок при одной и той же концентрации азота, равной примерно 6 % мас. По результатам исследований [3, 5] А. А. Ерохин высказал предположение, что механизм взаимодействия азота с жидким титаном такой же, как и в случае насыщения азотом жидкого циркония [3].

Данных о растворении азота в жидком чистом титане при индукционном плавлении найти не удалось, что связано, по-видимому, с большими методическими трудностями проведения опытов.

Исследование кинетики растворения азота в жидких цирконии и титане проводили методом плавки металла во взвешенном состоянии по методике, описанной в работах [6–8]. С этой целью использовали образцы, приготовленные из иодидного циркония и иодидного титана.

Продолжительность выдержки образца жидкого металла в контакте с газовой фазой определяется конкретными условиями опыта и зависит от состояния металла, его объема и площади поверхности контакта расплава с газовой фазой, а также от упругости пара исследуемого металла. Метод плавки металлов в электромагнитном поле во взвешенном состоянии обеспечивает высокую скорость взаимодействия газа с жидким металлом, так как используются навески массой 1,0...2,0 г и для взаимодействия с азотом доступна вся поверхность взвешенной капли.

Как было сказано выше, скорость поглощения жидким металлом азота из газовой фазы зависит, в частности, от площади поверхности расплавленного образца, непосредственно контактирующей с газом. Чем больше поверхность образца, тем выше скорость поглощения. Так как скорость поглощения газа пропорциональна площади поверхности, то скорость гетерогенной реакции, возможно, будет зависеть от отношения между площадью поверхности раздела фаз и объемом жидкого металла. При изучении процесса сорбции газа каким-либо жидким металлом или сплавом это явление учитывается основным кинетическим уравнением

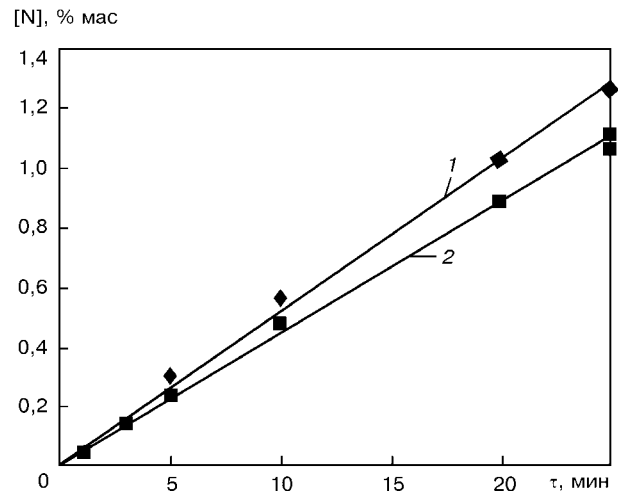


Рис. 1. Кинетические зависимости системы Zr-N: 1 – $\frac{m}{\rho} = 0,2443309$ (масса образца 1,44 г); 2 – $\frac{m}{\rho} = 0,321489$ (масса образца 1,9 г)

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -D \frac{S}{V} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где C – концентрация газа в металле; S – площадь поверхности раздела фаз; V – объем жидкого металла.

При изучении взаимодействия азота с различными расплавами удобно сравнивать кинетику его поглощения путем сопоставления графиков зависимости [% N] – $f(\tau)$. Однако такое сравнение является правомерным только при постоянном значении S для разных металлов (рис. 1). Это было учтено в разработанной нами методике, где обязательным условием является постоянное значение S или постоянное отношение массы образца металла к его удельному весу в жидком состоянии: $\frac{m_1}{\rho_1} = \frac{m_2}{\rho_2} = \frac{m_1}{\rho_1}$.

Учитывая значения удельного веса титана и циркония в жидком состоянии [9, 10] и принимая, для удобства, массу образца титана за 1 г, получим, что масса образца циркония равна $1,44 \pm 0,02$ г.

Содержание азота в металле определяли методом Кьельдаля, а также на газоанализаторе TN-114 фирмы «LECO». Температуру металла конт-

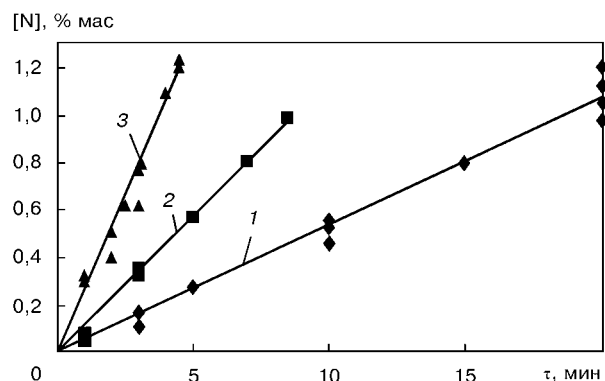


Рис. 2. Кинетические зависимости растворения азота в жидком цирконии при 2273 К: 1 – $P_{N_2} = 0,09$ кПа; 2 – $P_{N_2} = 0,25$ кПа; 3 – $P_{N_2} = 0,56$ кПа

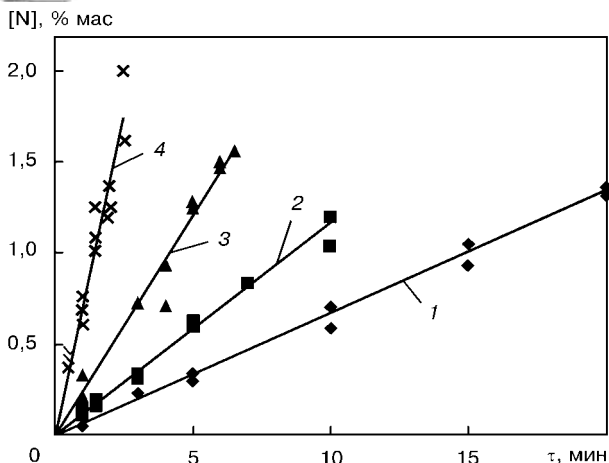


Рис. 3. Кинетические зависимости растворения азота в жидком цирконии при 2373 К: 1 – $P_{N_2} = 0,09$ кПа; 2 – $P_{N_2} = 0,25$ кПа; 3 – $P_{N_2} = 0,56$ кПа; 4 – $P_{N_2} = 1$ кПа

ролировали цветовыми электронными пирометрами ЦЕПИР-010 и «Argdocol».

Изучение кинетических зависимостей растворения азота в жидком цирконии проводили при температуре процесса $T = 2273... 2573$ К в диапазоне парциальных давлений азота 0,09... 1 кПа (рис. 2 – 4).

Анализ этих рисунков показывает, что при взаимодействии жидкого циркония с азотом равновесных концентраций газа в металле получить не удалось во всем исследованном интервале температур и парциальных давлений, так как реакция шла в одну сторону до образования нитридов, что вызвано очень высоким химическим сродством циркония к азоту. Зависимость $[\% N] - f(\tau)$ для циркония имеет линейный характер, скорость данной реакции прямо пропорционально зависит от парциального давления азота и в меньшей степени от температуры процесса (рис. 5).

Основной задачей исследования кинетики гетерогенных процессов растворения газов в металлах является определение лимитирующей стадии взаимодействия. Обычно все гетерогенные реакции растворения газа, в частности азота, описываются, по меньшей мере, тремя последовательными стадиями: диффузионным переносом азота в газовом слое к поверхности металла; химической ад-

сорбцией на поверхности металла; диффузионным переносом растворенного азота от поверхности раздела фаз в металл.

Большинство исследователей [11 – 15] сходятся во мнении, что первая стадия протекает достаточно быстро и не является лимитирующей. В связи с этим основное внимание уделяется второй и третьей стадиям процесса. Однако из всей совокупности процессов, протекающих при взаимодействии газов с жидким металлом, наибольший интерес вызывают адсорбционные явления (т.е. вторая стадия), которые включают в себя адсорбцию молекул на поверхности расплава, диссоциацию их на атомы и переход адсорбированных атомов в зону действия атомов растворителя [11, 15]. В настоящее время существуют два взгляда на механизм протекания этой стадии процесса [15]. Согласно первому варианту, с приближением молекулы газа (в нашем случае азота) к поверхности раздела фаз на расстояние, соизмеримое с размером молекулы, происходит ее осаждение на поверхности металла, а затем диссоциация на атомы. Адсорбированный атом вступает во взаимодействие со свободной вакансией на поверхности металла и занимает ее. На следующей стадии газ отводится в глубь металла, освобождая при этом вакансию на поверхности последнего. В этом случае [16, 17]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{S}{V} (k_1 \sqrt{P_{N_2}} - k_2 C_{[N]}); \quad (2)$$

$$\ln \frac{C_{[N]}^{\Pi} - C_{[N]}^0}{C_{[N]}^{\Pi} - C_{[N]}^0} = \frac{S}{V} \frac{k_1}{K_N} \tau, \quad (3)$$

где k_1, k_2 – скорости прямого и обратного процессов соответственно; K_N – константа Сиверта. Таким образом, концентрация газа в металле описывается уравнением первого порядка [13].

По второму варианту с приближением молекулы азота к поверхности раздела фаз она диссоциирует на атомы, которые адсорбируются на поверхности металла на свободных вакансиях и попадают в зону действия атомов растворителя. Затем атомы азота вступают во взаимодействие с атомами растворителя и переходят в диффузионный слой жидкого металла, освобождая вакансии на поверх-

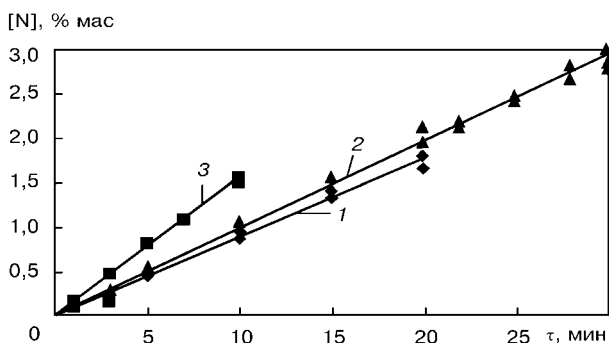


Рис. 4. Кинетические зависимости растворения азота в жидком цирконии: 1 – $P_{N_2} = 0,09$ кПа, $T = 2473$ К; 2 – $P_{N_2} = 0,09$ кПа, $T = 2573$ К; 3 – $P_{N_2} = 0,25$ кПа, $T = 2473$ К

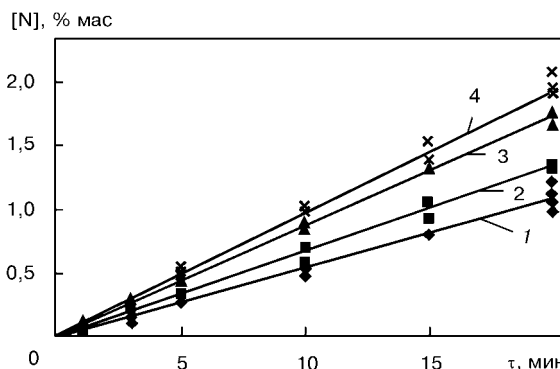


Рис. 5. Влияние температуры на кинетику растворения азота в жидком цирконии при парциальном давлении азота 0,09 кПа: 1 – $T = 2273$ К; 2 – $T = 2373$ К; 3 – $T = 2473$ К; 4 – $T = 2573$ К

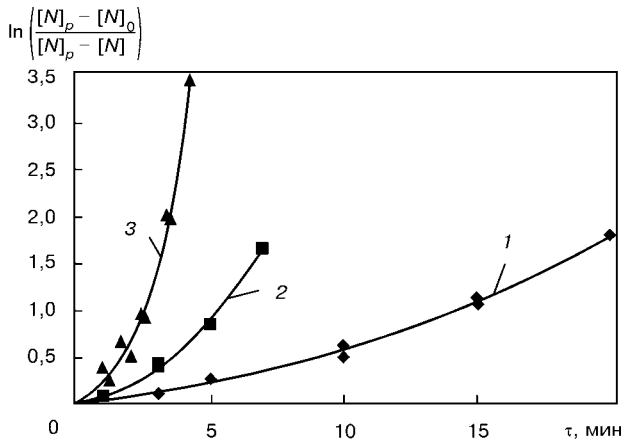


Рис. 6. Зависимости растворения азота в жидком цирконии от времени по уравнению первого порядка при 2273 К: 1 — $P_{N_2} = 0,09$ кПа; 2 — $P_{N_2} = 0,25$ кПа; 3 — $P_{N_2} = 0,56$ кПа

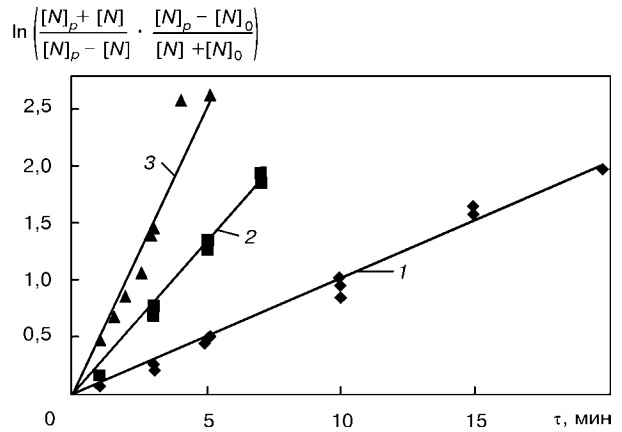


Рис. 9. Зависимости растворения азота в жидком цирконии от времени по уравнению второго порядка при 2273 К: 1 — $P_{N_2} = 0,09$ кПа; 2 — $P_{N_2} = 0,25$ кПа; 3 — $P_{N_2} = 0,56$ кПа

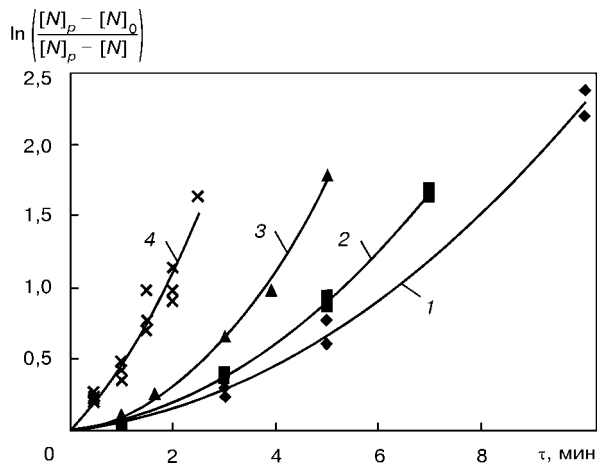


Рис. 7. Зависимости растворения азота в жидком цирконии от времени по уравнению первого порядка при 2373 К: 1 — $P_{N_2} = 0,09$ кПа; 2 — $P_{N_2} = 0,25$ кПа; 3 — $P_{N_2} = 0,56$ кПа; 4 — $P_{N_2} = 1$ кПа

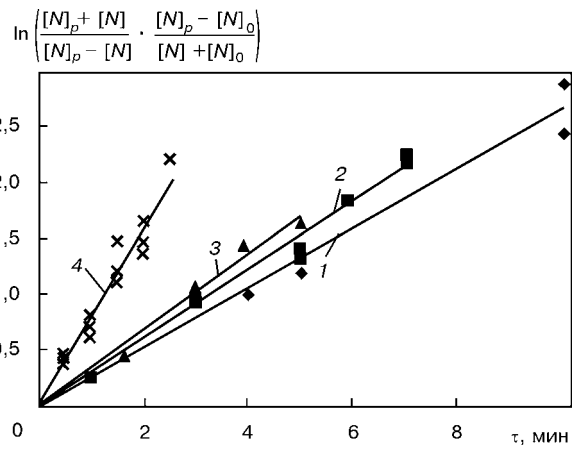


Рис. 10. Зависимости растворения азота в жидком цирконии от времени по уравнению второго порядка при 2373 К: 1 — $P_{N_2} = 0,09$ кПа; 2 — $P_{N_2} = 0,25$ кПа; 3 — $P_{N_2} = 0,56$ кПа; 4 — $P_{N_2} = 1$ кПа

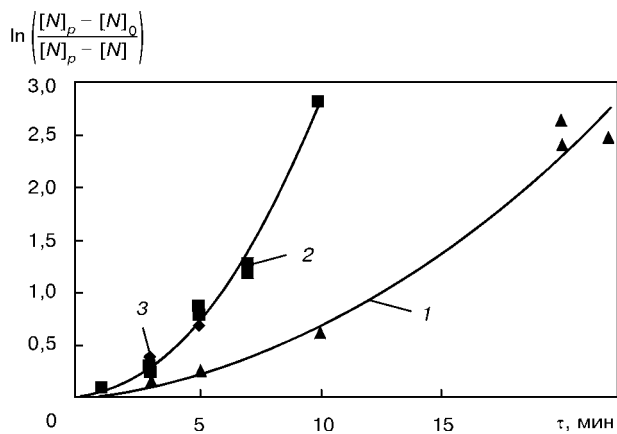


Рис. 8. Зависимости растворения азота в жидком цирконии от времени по уравнению первого порядка: 1 — $P_{N_2} = 0,09$ кПа, $T = 2573$ К; 2 — $P_{N_2} = 0,09$ кПа, $T = 2473$ К; 3 — $P_{N_2} = 0,25$ кПа, $T = 2473$ К

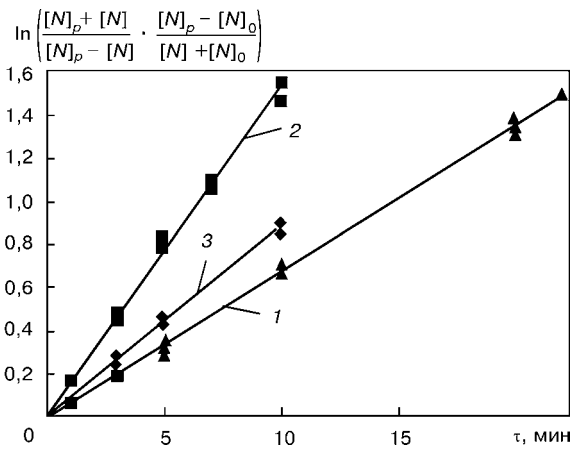


Рис. 11. Зависимости растворения азота в жидком цирконии от времени по уравнению второго порядка: 1 — $P_{N_2} = 0,09$ кПа, $T = 2573$ К; 2 — $P_{N_2} = 0,09$ кПа, $T = 2473$ К; 3 — $P_{N_2} = 0,25$ кПа, $T = 2473$ К

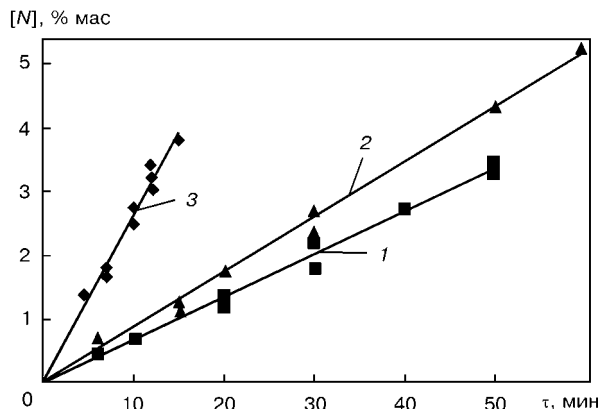


Рис. 12. Кинетические зависимости системы Ti-N: 1 – $P_{N_2} = 6,25$ кПа, $T = 2373$ К; 2 – $P_{N_2} = 6,25$ кПа, $T = 2473$ К; 3 – $P_{N_2} = 25$ кПа, $T = 2373$ К

ности металла [13, 15]. В этом случае предполагается, что молекула азота диссоциирует при наличии двух свободных вакансий. Математически это записывается следующим образом [17]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{S}{V} (k_1 P_{N_2} - k_2 C_{[N_2]}) \quad (4)$$

Проинтегрировав это уравнение, получим

$$\ln \frac{[N]_p + [N]}{[N]_p - [N]} \frac{[N]_p - [N]_0}{[N]_p + [N]_0} = 2 \frac{S}{V} C_{[N]}^{\text{II}} \frac{k_1}{K_{N_2}^2} \tau \quad (5)$$

В этом случае концентрация азота в металле описывается уравнением второго порядка, а константа равновесия реакции равна константе Сиверта в квадрате [17].

На рис. 6 – 8 приведены графические решения уравнения (3) для системы цирконий – азот. Как видно, полученные результаты ложатся на кривые второго и дробного порядков, характер кривых остается неизменным с повышением температуры плавки. Все зависимости имеют криволинейный ха-

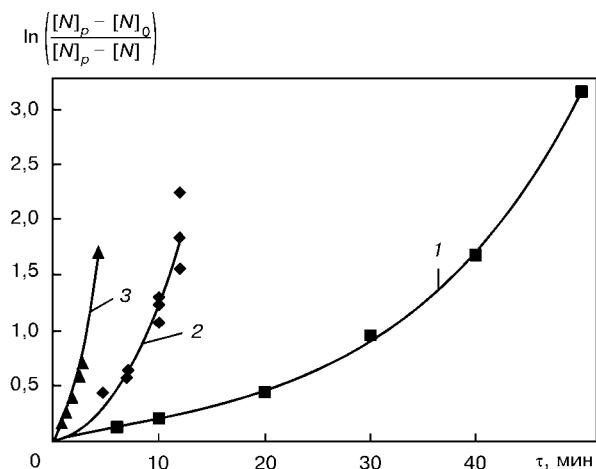


Рис. 13. Зависимости растворения азота в жидком титане от времени по уравнению первого порядка: 1 – $P_{N_2} = 6,25$ кПа, $T = 2373$ К; 2 – $P_{N_2} = 6,25$ кПа, $T = 2473$ К; 3 – $P_{N_2} = 25$ кПа, $T = 2373$ К

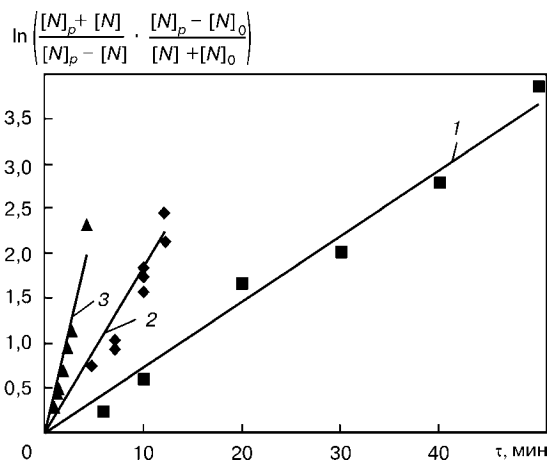


Рис. 14. Зависимости растворения азота в жидком титане от времени по уравнению второго порядка: 1 – $P_{N_2} = 6,25$ кПа, $T = 2373$ К; 2 – $P_{N_2} = 6,25$ кПа, $T = 2473$ К; 3 – $P_{N_2} = 25$ кПа, $T = 2373$ К

актер, а из этого следует, что они не могут быть описаны уравнением первого порядка.

На рис. 9 – 11 представлено графическое решение уравнения (5). Видно, что во всем исследованном интервале температур и парциальных давлений азота опытные данные хорошо укладываются на прямые линии и описываются уравнением второго порядка. Из этого следует, что лимитирующей стадией реакции, которая протекает в системе цирконий–азот, является химико-абсорбционное звено на поверхности жидкого металла со стороны газовой фазы. При взаимодействии азота с жидким титаном реакция также идет в одном направлении до образования нитридов титана. Зависимость $[\% N] - f(\tau)$ носит линейный характер. Скорость реакции увеличивается с повышением парциального давления азота и температуры процесса. Временные зависимости насыщения жидкого титана азотом представлены на рис. 12. Эти зависимости были апробированы при насыщении азотом жидкого титана методом плавки металла лазером [18]. Результаты показали хорошее совпадение полученных кинетических кривых с приведенными на этом рисунке. Воспользовавшись графическим методом определения лимитирующей стадии процесса поглощения азота, по уравнению (3) построили зависимости по экспериментальным значениям абсорбции азота жидким титаном. Эти зависимости интерпретируются кривыми линиями (рис. 13). Кинетические зависимости в логарифмическом виде, рассчитанные по уравнению (5) для чистого титана при различных парциальных давлениях азота, представлены на рис. 14. Эти зависимости можно интерпретировать прямыми линиями. Из представленных графиков видно, что

Металл	P_{N_2} , кПа	T , К	K_B , см/с
Титан	6,25...25	2273	$2,0 \cdot 10^{-5}$
		2373	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Цирконий	0,09...1	2273	$1,05 \cdot 10^{-5}$
		2373	$1,43 \cdot 10^{-5}$



процесс поглощения азота жидким титаном описывается уравнениями второго порядка относительно концентрации азота в металле, так как выражение логарифма в этом случае прямо пропорционально времени.

На основании полученных зависимостей были определены константы скорости K_β химической реакции на поверхности жидких титана и циркония $\left(K_\beta = \frac{K_1}{(K_N)^2} \right)$ для различных парциальных давлений и температур (таблица).

Выводы

1. Скорость реакций взаимодействия азота с жидкими титаном и цирконием увеличивается с повышением парциального давления азота и температуры расплава.

2. Лимитирующей стадией реакций, протекающих в системах жидкий цирконий–азот и жидкий титан–азот, является химико-адсорбционное звено на поверхности жидкого металла со стороны газовой фазы.

3. Процесс поглощения азота жидкими титаном и цирконием описывается уравнениями второго порядка относительно концентрации азота в металле.

1. Гуревич С. М. Справочник по сварке цветных металлов. — Киев: Наук. думка, 1981. — 607 с.
2. Miura M., Ogawa K. Gas absorption in weld metal of zirconium. — Sumitomo Metal Industries Ltd., 1986 — 12 p.
3. Розов А. Ф., Ерохин А. А. Особенности поглощения цирконием азота из дуговой плазмы // Физика и химия обработки материалов. — 1975. — № 3. — С. 48–50.
4. Evans D., Pehlke R. D. // Trans. AIME. — 1964. — V. 230. — P. 1657–1662.

5. Ерохин А. А. Закономерности плазменно-дугового легирования и рафинирования металлов. — М.: Наука, 1984. — 184 с.
6. Григоренко Г. М., Помарин Ю. М., Орловский В. Ю. Абсорбция азота железованадиевыми расплавами и жидким ванадием // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1992. — № 2. — С. 92–96.
7. Орловский В. Ю., Григоренко Г. М., Помарин Ю. М. Абсорбция азота жидкими сплавами системы Fe–Nb // Там же. — 1997. — № 1. — С. 61–65.
8. Абсорбция азота жидким ниобием / И. И. Статкевич, М. М. Нероденко, Г. М. Григоренко и др. // Изв. АН СССР. Металлы. — 1991. — № 4. — С. 175–178.
9. Density of liguid elements: Handbook of chemistry and physics. 76th edith. 1995–1996 // CRC Press, 1995, Boca Raton, N 4, London, Tokyo. — P. 4–123 — 4–136.
10. Элиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1969. — 252 с.
11. Лакомский В. И. Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах. — Киев: Наук. думка, 1992. — 232 с.
12. Григорян В. А., Белянчиков Л. И., Стомахин А. Я. Теоретические основы сталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1979. — 256 с.
13. Попель С. И., Сотников А. И., Бороненков В. Н. Теория металлургических процессов. — М.: Металлургия, 1986. — 463 с.
14. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. — М.: Металлургия, 1987. — 688 с.
15. Pehlke R. D., Elliot J. F. Solubility of nitrogen in liguid iron alloys. II Kinetics // Trans. Met. Soc. AIME. — 1963. — 227, N 4. — P. 844–855.
16. Шлык А. А., Хорошайлов В. Г., Гюлиханов Е. А. Термодинамика и кинетика процессов взаимодействия контролируемых атмосфер с поверхностью стали. — М.: Металлургия, 1991. — 160 с.
17. Кинетические особенности растворения азота в высокореакционных металлах / В. В. Лакомский, Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский и др. // Пробл. спец. электрометаллургии. — 1994. — № 1–2 — С. 75–81.
18. Лазерная обработка поверхности титана и его сплавов в атмосфере азота / Ю. М. Помарин, В. Ю. Орловский, Б. И. Медовар и др. // Там же. — 1992. — № 2 — С. 102–105.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев
Поступила 22.03.2001