



УДК 669-154:5391:541.123.28:546

О ВЛИЯНИИ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСПЛАВАХ НА РАСТВОРИМОСТЬ В НИХ ГАЗОВ И УГЛЕРОДА

Часть II. Растворимость водорода и кислорода. Общие выводы

Э. В. Приходько, В. Ф. Мороз

На модели металлических расплавов с ОЦК-подобной структурой изучена растворимость углерода, водорода, азота, кислорода и других газов в металлических и солевых растворах. Установлены тесные корреляционные связи растворимости с интегральными параметрами межатомного взаимодействия, которые позволяют на численном уровне проводить прогнозную оценку растворимости газов и углерода в металлических и солевых расплавах различного состава.

Using models of metal melts with BCC-like structure, the solubility of carbon, hydrogen, nitrogen, oxygen and other gases in metal and salt solutions was studied. Close correlation relations of solubility with integral parameters of interatomic interaction were established which allow numerical prediction of solubility of gases and carbon in metal and salt melts of different composition.

Ключевые слова: сольватация; растворимость; химический эквивалент состава; эффективные заряды; физико-химическое моделирование

Особое место в выполненной нами работе занимают результаты исследования процессов межатомного взаимодействия с участием водорода. Из анализа обширной литературной информации, имеющей к этой проблеме прямое или косвенное отношение, следует вывод (и он давно сделан в работах [1–4]), что описание процессов межатомного взаимодействия в водородсодержащих фазах относится к числу труднейших физико-химических задач, решение которых имеет важное научное и практическое значение для многих областей науки и техники. Вместе с тем, следует признать абсолютно справедливым тезис, что объяснение на численном уровне закономерностей и результатов взаимодействия водорода с другими элементами при образовании простых соединений является первым необходимым этапом в изучении всего комплекса вопросов, связанных с межатомным взаимодействием элементов друг с другом. Эта часть проблемы выходит далеко за рамки частного вопроса о взаимодействии некоторых газов с металлическими и шлаковыми расплавами.

Учитывая вышеизложенное и накопленный нами положительный опыт описания влияния элек-

тронного строения на структуру и свойства молекулярных и кристаллических соединений [5], многокомпонентных металлических [6, 7] и солевых [8, 9] систем в твердом и расплавленном состояниях, основной задачей проводимого исследования мы считали разработку методики численных расчетов различных характеристик межатомного взаимодействия с участием водорода и адаптацию этой методики на примере анализа различных свойств разных материалов.

В качестве рабочей мы приняли гипотезу, что все виды взаимодействия водорода с элементами периодической системы, а также их соединениями и сплавами должны подчиняться единому закону, общему для взаимодействия любых сочетаний компонентов как при наличии водорода, так и его отсутствии.

Расчет параметров межатомного взаимодействия водорода с другими элементами возможен при наличии подгоночных параметров R_{H}^0 и $\text{tg } \alpha$ в уравнении

$$\lg R_{\text{H}}^z = \lg R_{\text{H}}^0 + Z \text{tg } \alpha_{\text{H}}, \quad (1)$$

связывающем эффективный радиус с эффективным зарядом водорода.



Таблица 1. Модельные параметры электронной структуры некоторых гидридов

Соединение	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y , e	tg α	Соединение	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y , e	tg α
BH	1,8826	0,5630	0,299	OH ₂	1,5502	0,6179	0,3120
AlH	2,6006	0,6600	0,278	CH ₃	1,2280	0,5771	0,3295
InH	2,8388	0,8641	0,253	NH ₃	1,3987	0,5533	0,3325
SiH ₂	1,7210	0,7977	0,297	PH ₃	1,8520	0,6754	0,3238
AsH ₂	2,0827	0,8523	0,2945	SbH ₃	2,2770	0,8051	0,3185

Выбор численных значений этих параметров осуществлялся методом последовательных приближений и состоял в расчетах при различных сочетаниях их численных значений интегральных модельных параметров Z^Y , d и tg α , а также зарядов реагентов для молекулярных гидридов разной стехиометрии с последующим анализом влияния этих параметров (как раздельным, так и в комплексе) на основные свойства соединений.

На основе анализа данных изменения параметров межатомного взаимодействия водорода с другими элементами в гидридах типа ЭН, ЭН₂ и ЭН₃ при изменении $R_{\text{HН}}^0$ от 0,06 до 0,16 нм и tg α_{H} от 0,06 до 0,5 было выбрано следующее сочетание подгоночных параметров: $R_{\text{HН}}^0 = 0,08$ нм и tg $\alpha_{\text{H}} = 0,4$. Используя эти параметры, из уравнения (1) получили значения $R_{\text{HН}}^{0+} = 0,0318$ нм, $R_{\text{HН}}^{0-} = 0,201$ нм.

Приведенные в работе [10] наиболее вероятные значения для ковалентного, атомного и ионного радиусов водорода, определенные другими методами, составляют 0,032; 0,0779 и 0,208 нм соответственно, т. е. полученные по уравнению (1) значения $R_{\text{HН}}^{0+}$ и $R_{\text{HН}}^{0-}$ находятся в диапазоне общепринятых.

В табл. 1 в качестве примера приведены результаты расчетов модельных параметров структуры молекулярных соединений водорода разной стехиометрии. Последующий анализ показал, что основные свойства молекул каждой из изоструктурных групп функционально связаны ($r > 0,9$) с сочета-

нием модельных параметров. Так, например, для гидридов типа ЭН₂ эти связи реализуются в виде уравнений:

$$d_{\text{экс}} = 7,26 - 0,024d + Z^Y - 22,1 \text{ tg } \alpha; \quad (2)$$

$$\omega_e = 450,3d + 554,6Z^Y + 110000 \text{ tg } \alpha - 31745; \quad (3)$$

$$\Delta H = 747,3 - 209d + 670,8Z^Y - 2802 \text{ tg } \alpha, \quad (4)$$

где $d_{\text{экс}}$ — межатомное расстояние Э–Н в молекулах, 10^{-1} нм; ω_e — частота колебаний, см^{-1} ; ΔH — энтальпия образования, ккал/моль. Аналогичные по форме и уровню точности описательные модели получены при анализе молекул типа ЭН и ЭН₃ [11].

Вместе с тем, следует признать справедливым тезис [8, 9, 12, 13], что объяснение на численном уровне закономерностей и результатов взаимодействия водорода с другими элементами при образовании простых соединений (типа рассмотренных выше гидридов) является лишь первым необходимым этапом в изучении всего комплекса вопросов, связанных с межатомным взаимодействием элементов друг с другом.

Как следует из анализа табл. 2, эффективные заряды как водорода, так и взаимодействующих с ним элементов при данном методе их определения находятся в диапазоне приемлемых (с точки зрения классических представлений теории химических связей) численных значений.

Анализ систематизированных в работе [14] данных об энтальпиях образования многочисленной группы гидридов интерметаллидов, получаемых при взаимодействии лантана и циркония с элементами группы железа (Mn, Fe, Co, Ni) и их аналогами (Ru, Rh, Pd), подтвердил работоспособность развитой в работе [15] методики выражения термодинамических свойств расплавов как функции модельных параметров их электронной структуры:

$$\Delta H \text{ (ккал/моль)} = 1253,8 - 316,6d - 276,3Z^Y - 73,1\Delta d + 325,8\Delta Z^Y \quad (r = 0,97). \quad (5)$$

При этом сорбционная емкость этих материалов по отношению к водороду описывается [16] уравнением

$$H/AB = 26,52d - 0,553Z^Y + 42,35 \text{ tg } \alpha - 81,98, \quad (6)$$

где H/AB — число атомов водорода на формульную единицу интерметаллида.

С аналогичных позиций рассмотрим другие экспериментальные данные о растворимости водорода при разных давлениях P в сплавах циркония. Эта растворимость, обозначенная как X , связана с сос-

Таблица 2. Расчетные значения эффективных зарядов ионов водорода в молекулах

Молекула	$Z_{\text{Э}}$, e	Z_{H} , e	Молекула	$Z_{\text{Э}}$, e	Z_{H} , e
LiH	0,220	-0,483	NaH	0,286	-0,580
BeH	-0,075	-0,229	MgH	0,051	-0,396
BH	-0,355	0,010	AlH	-0,103	-0,274
CH	-1,100	0,690	SiH	-0,720	0,276
NH	-0,895	0,495	PH	-0,603	0,164
OH	-0,726	0,330	SH	-0,486	0,052
FH	-0,482	0,092	ClH	-0,296	-0,130
NH ₃	-1,300	0,285	SH ₂	-0,644	-0,003
H ₂ O	-0,923	0,225	PH ₃	-0,922	0,045
AlH ₂	-0,108	-0,270	SeH ₂	-0,552	-0,080
GeH ₂	-0,865	-0,104	NH ₂	-1,150	0,364
SiH ₃	-0,720	-0,276	BH ₃	-0,458	-0,060
AsH ₃	-0,816	-0,030	SbH ₃	-0,672	-0,130



Таблица 3. Растворимость водорода в некоторых сплавах циркония

Соединение $Zr_mB_nH_x$	Содержание водорода	P , МПа	Модельные параметры структуры фаз (без водорода)			Расчетные значения X в $Zr_mB_nH_x$
			$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y , e	$\text{tg } \alpha$	
ZrV ₂	5,40	0,1	3,233	1,935	0,0747	4,80
ZrMn ₂	3,60	0,8	3,188	1,834	0,0793	3,87
ZrMn ₂	3,90	1,0	3,188	1,834	0,0793	3,83
ZrMn _{2,4}	3,60	2,0	3,168	1,791	0,0796	3,72
ZrMn _{3,2}	4,00	3,0	3,138	1,717	0,0801	3,71
ZrFe ₂	0,16	6,1	3,123	1,760	0,0883	0,44
Zr ₃ Fe ₂	6,40	6,0	3,350	1,763	0,0775	5,47
ZrCo	3,00	0,1	3,240	1,785	0,0855	3,35
Zr ₃ Co	6,80	0,1	3,370	1,716	0,0798	6,68
ZrNi _{2,5}	1,90	2,5	3,126	1,511	0,0983	0,73
ZrNi	2,80	0,1	3,236	1,705	0,0910	2,55
Zr _{0,36} Ni _{0,64}	0,58	2,5	3,167	1,602	0,0958	1,01

тавом сплавов, закодированным в терминах модельных параметров (табл. 3), уравнением

$$X = 8,595 - 0,206P + 9,858d - 8,44Z^Y - 258,5 \text{ tg } \alpha \quad (r = 0,94). \quad (7)$$

Используя определенные R_{H}^0 и $\text{tg } \alpha$ и физико-химическую модель металлических расплавов, исследовали влияние модельных параметров межатомного взаимодействия на растворимость водорода в различных металлических расплавах.

Так, приведенные в работе [17] представительные данные о растворимости водорода в расплавах Fe-Al, Fe-B, Fe-Ge, Fe-Ta, Fe-Sn и Fe-Zr при различных концентрациях второго компонента и температурах связаны с интегральными параметрами межатомного взаимодействия d , Z^Y и $\text{tg } \alpha$ и температурой растворения (выборка составляет 228 расплавов) уравнением

$$[\text{H}] \cdot 10^4 \text{ (мас. \%)} = 61,81 + 32,54d - 24,99Z^Y - 165,27 \text{ tg } \alpha + 0,0247T \quad (r = 0,967). \quad (8)$$

Интегральные параметры структуры, используемые в этом уравнении, рассчитывались с учетом со-

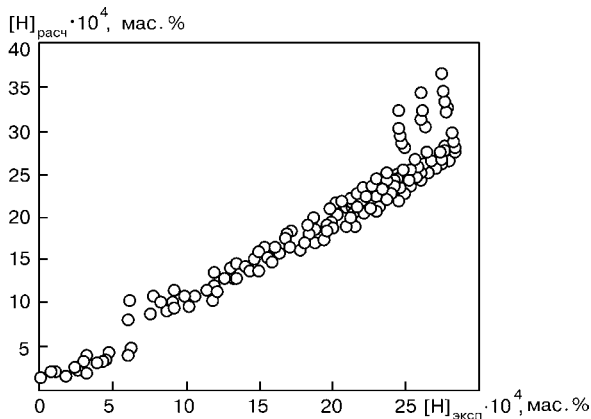


Рис. 1. Соотношение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (8) значений растворимости водорода в расплавах железа с алюминием, бором, германием, танталом, оловом и цирконием

держания водорода. Следует отметить, что для каждой из систем в отдельности корреляция растворимости водорода с параметрами межатомного взаимодействия более высокая — $r > 0,98$. Результаты сопоставления рассчитанных по уравнению (8) и экспериментальных значений растворимости водорода в упомянутых расплавах железа представлены на рис. 1.

Изучена связь растворимости водорода в расплавах железа с углеродом [18], ванадием [19], титаном [20], кобальтом [21], хромом, молибденом и никелем [22] с различным содержанием второго компонента с интегральными параметрами межатомного взаимодействия, рассчитанными без учета содержания растворенного водорода. Корреляция растворимости с интегральными параметрами на выборке из 79 расплавов получена в виде уравнения

$$[\text{H}] \text{ (см}^3/100 \text{ г Ме)} = 215,028 + 10,814d + 2,427Z^Y - 2678,68 \text{ tg } \alpha + 0,0122T \quad (r = 0,92). \quad (9)$$

В графическом виде эта зависимость представлена на рис. 2.

Для каждой из рассмотренных в отдельности систем Fe-Me коэффициент корреляции в уравнении регрессии, аналогичном (9), находится на уровне $> 0,96$. Таким образом, состав расплава (матрицы), представленный посредством свертки в виде сочетания интегральных параметров физико-хими-

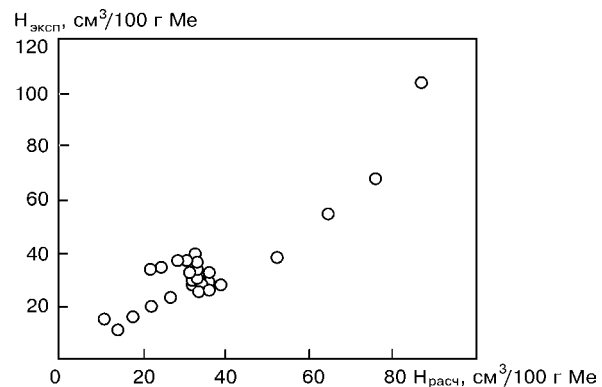


Рис. 2. Соотношение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (9) значений растворимости водорода в расплавах железа



Таблица 4. Растворимость водорода в некоторых расплавах на основе железа и их интегральные параметры

Система	Me, мас. %	$d \cdot 10^{-1}$, нм	Z^Y , e	tg α	T , °C	H , см ³ /100 г Me	$H_{расч}$, см ³ /100 г Me
Fe-C	1,0	2,6709	1,2066	0,0893	1550	23,38	26,55
	2,0	2,5517	1,2657	0,0906	1550	20,0	21,92
	3,0	2,4573	1,3149	0,0918	1550	16,0	17,80
	4,0	2,3802	1,3557	0,0929	1550	11,08	14,12
	5,0	2,3156	1,3892	0,0939	1550	15,08	10,83
Fe-V	1,4	2,8334	1,1763	0,0878	1560	28,2	32,37
	3,15	2,8403	1,2249	0,0876	1560	29,1	33,10
	4,3	2,8444	1,2557	0,0874	1560	29,5	33,76
	8,0	2,8563	1,3493	0,0869	1560	31,2	35,45
	9,3	2,8600	1,3801	0,0867	1560	32,1	36,10
Fe-Ti	0,42	2,8314	1,1475	0,0880	1605	30,0	32,29
	1,14	2,8379	1,1668	0,0880	1605	32,9	32,41
	1,47	2,8409	1,1756	0,0879	1605	34,2	32,73
	1,79	2,8437	1,1840	0,0879	1605	37,2	32,78
	2,1	2,8463	1,1920	0,0879	1605	39,9	32,83
Fe-Cr	10,0	2,8267	1,4284	0,0857	1600	28,0	39,02
	30,0	2,8289	1,8265	0,0811	1600	38,0	52,34
	50,0	2,8342	1,9927	0,0766	1600	55,0	64,85
	70,0	2,8432	1,9460	0,0723	1600	68,0	76,35
	90,0	2,8592	1,7039	0,0681	1600	104,0	87,19
Fe-Mo	1,0	2,8304	1,1572	0,0878	1590	29,0	32,66
	3,0	2,8362	1,1994	0,0874	1590	28,0	33,90
	5,0	2,8417	1,2414	0,0870	1590	27,0	35,13
	6,0	2,8444	1,2624	0,0868	1590	26,5	35,74
Fe-Ni	1,0	2,8274	1,1534	0,0882	1590	33,0	31,55
	3,0	2,8274	1,1872	0,0886	1590	37,0	30,56
	8,0	2,8276	1,2653	0,0895	1590	37,0	28,34
	16,0	2,8281	1,3713	0,0911	1590	35,0	24,31
	21,5	2,8285	1,4303	0,0921	1590	34,0	21,78

ческой модели (табл. 4), определяет его абсорбционную способность по отношению к водороду. Это дает возможность описать растворимость водорода в рассмотренных системах на основе железа [18–22] одним уравнением (9).

Растворимость водорода в каждой из групп расплавов 3d-металлов с кремнием в системах Fe-Si-H, Mn-Si-H, Co-Si-H, Ni-Si-H и Cr-Si-H, а также в системах Ni-Al-H, Ni-Co-H, Ni-Au-H, Ni-Fe-H, Ni-Cr-H [23, 24] (табл. 5) связана с составом расплавов уравнением типа

$$[H] \cdot 10^2 \text{ (ат. \%)} = a_0 + a_1 T + a_2 d + a_3 Z^Y + a_4 \text{tg } \alpha \quad (10)$$

с коэффициентом корреляции $> 0,96$.

Общая зависимость растворимости водорода в упомянутых выше расплавах 3d-металлов с кремнием описывается уравнением

$$[H] \cdot 10^2 \text{ (ат. \%)} = -2,174 + 0,024T - 9,915d - 17,252Z^Y - 293,185 \text{tg } \alpha \quad (r = 0,88), \quad (11)$$

а в расплавах на основе никеля уравнением

$$[H] \cdot 10^2 \text{ (ат. \%)} = 79,647 + 0,025T - 32,674d - 5,846Z^Y + 3,647 \text{tg } \alpha \quad (r = 0,85). \quad (12)$$

Полученные результаты можно рассматривать как еще одно подтверждение работоспособности используемой физико-химической модели структуры

расплавов и продуктов их затвердевания. Очевидно, что именно это обстоятельство, а не только выбор параметров $R_{H_i}^0$ и $\text{tg } \alpha_i$ примесных атомов обеспечивает высокую точность аппроксимации опытных данных. С другой стороны, расчеты для систем металл-примесь как для квазигомогенных фаз являются весьма грубым приближением. На результаты таких расчетов в перспективе, безусловно, окажет существенное влияние выбор схемы взаимного размещения атомов примесной, легирующей и матричной подсистем. Однако пока надежд на получение такой достоверной информации нет, значения Z_i примесей по сути являются виртуальными образами состояния их электронного облака в идеальных растворах замещения. Тем не менее, такой подход весьма эффективен (особенно на фоне обычного постулирования зарядов компонентов в соответствии с представлениями теории валентности и ионной модели химической связи). Расчетные интегральные и парциальные характеристики межатомного взаимодействия могут эффективно использоваться в качестве параметров свертки информации о составе многокомпонентных систем [25], что нереализуемо в рамках других численных методических подходов к решению подобных задач.

В частности, как показано в работе [26], предлагаемая методология была использована для анализа и полумпирического обобщения информации



Таблица 5. Параметры межатомного взаимодействия в некоторых расплавах 3d-металлов и растворимость в них водорода

Состав	Me, ат. %	[H]·10 ² , ат. %	T, °C	d·10 ⁻¹ , нм	Z ^Y , e	tg α
Mn-Si-H	10,0	11,70	1445	2,7918	1,4151	0,0833
	25,0	7,30	1445	2,6532	1,6228	0,0845
	36,9	4,30	1445	2,5730	1,7137	0,0855
	50,0	2,60	1445	2,4964	1,7378	0,0866
	60,0	2,40	1445	2,4391	1,7026	0,0875
	80,0	3,30	1445	2,3053	1,4929	0,0893
	90,0	4,80	1445	2,2143	1,3183	0,0903
Fe-Ni-H	10,3	14,13	1600	2,8255	1,3043	0,0905
	20,6	14,06	1600	2,8265	1,4289	0,0926
	34,8	14,26	1600	2,8232	1,5201	0,0954
	45,8	15,55	1600	2,8299	1,5494	0,0976
	59,4	17,16	1600	2,8328	1,5056	0,1004
	69,7	18,52	1600	2,8359	1,4216	0,1025
	83,9	20,84	1600	2,8423	1,2340	0,1054
	92,3	23,03	1600	2,8483	1,0837	0,1072

о термодинамических характеристиках процесса раскисления металлов. Не дублируя фрагменты этой статьи, дополнительно отметим следующее.

Обычно предполагается, что с большинством металлов кислород образует растворы внедрения. Поэтому при проведении расчетов, результаты которых приведены в табл. 6, предполагалось, что ионы кислорода располагаются в позициях внедрения на расстояниях $a/2$ от ионов металлов в структурах соответствующих расплавов.

В результате анализа для приведенных растворителей можно предложить несколько вариантов уравнения для оценки энергии Гиббса при 1873 °C:

$$-\Delta G_{1873}^{\circ} = 456,39 + 42,18Z_{Me} + 94,80Z_O - 106,04\rho_{Me}, \quad (13)$$

где Z_{Me} и Z_O — заряды ионов металла и кислорода; ρ_{Me} — зарядовая плотность на поверхности иона Me (рассчитывается по методике [5, 27]).

Сложность решения упомянутой задачи предопределена, в первую очередь, значительными расхождением в количественных оценках одних и тех

же параметров в работах разных авторов. Так, например, оценки теплоты растворения кислорода в металлах по данным разных работ более или менее совпадают только для растворов хрома, молибдена и вольфрама. В других случаях расхождения слишком велики для того, чтобы можно было говорить о наличии предпосылок для определения достоверных численных значений ΔH . Тем не менее, анализ систематизированных Куликовым И. С. [28] данных представляет определенный интерес с точки зрения проверки различных гипотез о наиболее вероятных позициях ионов кислорода в структуре металлических расплавов.

Конечно, обработка дискуссионной информации не решает до конца проблему оценки ее достоверности, тем не менее, сопоставление левой и правой части (табл. 6) в виде уравнения (13) создает базу для ее последующего решения.

Важно при этом рассматривать подобные зависимости не как нечто индивидуальное, изолированное, а в общем контексте проблемы использования интегральных и парциальных параметров взаимодействия для решения разнообразных задач физи-

Таблица 6. Термодинамические и металлохимические характеристики растворов кислорода в расплавах металлов

Растворитель	$-\Delta H_{[O]}$, ккал/моль	$-\Delta G_{1873}^{\circ}$, ккал/моль	Характеристики связи Me-O				
	по данным работы [29]		$-\Delta G_{расч}$, ккал/моль	Z_{Me} , e	Z_O , e	Δe , e	ρ_{Me}
Ca	123,9	114,3	102,7	1,832	-1,565	0,367	2,690
Ba	130,0	95,3	109,1	1,866	-1,433	0,433	2,762
Y	131,8	110,7	113,1	1,741	-0,162	1,578	3,821
Ti	128,9	100,0	89,9	1,619	0,770	2,388	4,834
Zr	136,6	103,3	97,1	1,532	0,803	2,336	4,760
Hf	135,7	90,1	94,5	1,498	1,016	2,514	4,964
V	104,5	60,27	70,8	1,492	1,418	2,910	5,550
Nb	95,7	70,08	70,2	1,341	1,660	3,0	5,713
Ta	94,7	66,5	63,7	1,265	1,792	3,057	5,864
Cr	71,2	48,4	44,3	1,340	2,035	2,275	6,298
Mo	60,0	40,0	37,4	1,145	2,317	3,462	6,540
W	47,3	28,6	34,9	1,096	2,368	3,464	6,590

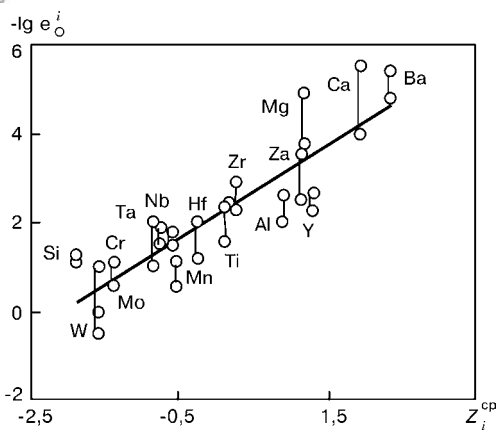


Рис. 3. Зависимость параметров взаимодействия раскислителей с кислородом от их зарядового состояния в расплавах железа

ческого материаловедения. Поскольку теория металлургических процессов давно уже оперирует такими параметрами для вычисления коэффициентов активности, сопоставление соответствующей термодинамической информации с независимыми расчетными данными представляет несомненный интерес.

Сопоставление этих данных с приведенными в литературе [29–31] $\lg e_i^j$ позволило установить [26], что между ними проявляются четкие корреляции (рис. 3). Эти корреляции, учитывающие диапазон разброса значений e_O^i по разным данным, дают возможность рассматривать проблему оценки достоверности подобной информации на принципиально новой основе. На базе подобных корреляций методом итераций получено уравнение

$$\lg e_O^i = 2,1Z_i^{cp} - 115,7Z_O^{cp} - 3,14\Delta e_{i-O} - 192,3, \quad (14)$$

выражающее параметры взаимодействия раскислителей с кислородом как функцию среднего заряда каждого из реагентов (раскислителя — Z_i^{cp} , кислорода — Z_O^{cp}) и интегральной характеристики гипотетической парной связи между ними (Δe_{i-O}) в разбавленном растворе на основе железа. Коэффициент корреляции между рассчитанными по уравнению (14) и наиболее вероятными (по нашему мнению) численными значениями $\lg e_O^i$ равен 0,97. Эти результаты подтверждают перспективность использования параметров физико-химической модели металлических расплавов для описания протекающих в них процессов межатомного взаимодействия с участием кислорода.

Сформулируем основные выводы из результатов проделанной работы, которые позволят, на наш взгляд, определить место этих результатов в сложившейся системе взглядов на проблему взаимодействия газов с расплавами.

1. При теоретическом рассмотрении процесса растворения газа в жидкости обычно выделяются последовательные стадии (с весьма условными границами между ними [32–35]), при анализе роли каждой из которых оперируют, как правило, информацией о структурном и химическом состояниях расплава.

Мы разделяем точку зрения исследователей, которые каждый в отдельности процесс с участием газов — растворение, адсорбцию, диффузию, химическое взаимодействие — представляют как различные промежуточные стадии одного общего процесса — взаимодействия с образованием нового вещества. Для конкретизации этой идеи в работе [13] развиты оригинальные представления о роли направленности межатомного взаимодействия в формировании структуры и свойств молекулярных и кристаллических соединений.

Роль каждой из этих стадий в конкретных процессах может интерпретироваться по-разному, равно как и определение лимитирующего звена процесса взаимодействия с участием компонентов газовой фазы. Ранее в работах [27, 36] отмечалось, что расчленение единого физико-химического процесса (а именно таким нам видится взаимодействие расплавов с газами) на составные части весьма наглядно и удобно для качественной интерпретации его сути, однако оно же может стать непреодолимым барьером при попытках описать конечные результаты процесса на численном уровне.

2. Принципиально важным в развиваемой методологии физико-химического моделирования процессов, протекающих в металлических и ионных солевых расплавах при растворении в них газов, является отказ от постулирования зарядового состояния любых компонентов фаз, участвующих в этих процессах. Все параметры межатомного взаимодействия, использованные в вышеприведенном исследовании, рассчитывались как переменные величины, зависящие от состава среды, в которой протекает взаимодействие. Вследствие этого расчетные значения Z атомов примесей (табл. 3, 5, 7, 12 в работе [37]) существенно отличаются от принятых в литературе по данному вопросу при трактовке их зарядового состояния в соответствии с ионной моделью химической связи и теорией валентности.

Эти отличия являются следствием концептуально разных подходов к проблеме описания межатомного взаимодействия. О назревшей необходимости пересмотра сложившихся представлений в этой области, помимо результатов данной работы, свидетельствуют, в частности, результаты зарубежных исследователей [38], согласно которым заряд Z^* для углерода, азота и кислорода в разных металлах составляет:

Металлы	Примеси		
	C	N	O
Cd	– (3,7–1,4)	– (2,6–6,4)	– (3,2–1,2)
Hf	– (1,9–1,2)	– (2,7–1,9)	– (1,5–1,6)
V	+ 2,2	+ 1,7	+ 1,2
Nb	+ 5,6	+ 1,7	+ 1,0
Ta	+ (4,0–2,6)	+ 3,4	+ (1,9–0,5)
α -Fe	+ (3,7–1,4)	+ 4,3	–



3. Результаты проведенных исследований показали, что использование разработанной физико-химической модели структуры расплавов позволяет на численном уровне реализовать общий тезис: растворимость газа, как и любой примеси, зависит от химической природы растворителя и растворяемых веществ. Любые промежуточные стадии процесса растворения органично связаны с информацией о параметрах структурного и химического состояния реагентов. Для выявления и описания этой связи предлагается рассматривать взаимодействие атомов по разработанной методике, общей для любого сочетания компонентов, независимо от среды, в которой реализуется это взаимодействие.

1. *Галактинова Н. А.* Водород в металлах. — М.: Металлургия, 1967. — 303 с.
2. *Гельд П. В., Рябов Р. А.* Водород в металлах и сплавах. — М.: Металлургия, 1974. — 272 с.
3. *Водород* в металлах. В 2 т. / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. — М.: Мир, 1981. — Т. 1. — 476 с.; Т. 2. — 430 с.
4. *Шаповалов В. И.* Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. — М.: Металлургия, 1982. — 230 с.
5. *Приходько Э. В.* Методика определения параметров направленного межатомного взаимодействия в молекулярных и кристаллических соединениях // *Металлофизика и новейшие технологии.* — 1995. — 17, № 11. — С. 54–62.
6. *Приходько Э. В., Петров А. Ф.* Роль направленного межатомного взаимодействия в формировании микро неоднородного строения металлических расплавов // *Изв. вузов. Черн. металлургия.* — 1995. — № 12. — С. 5–12.
7. *Приходько Э. В., Петров А. Ф.* Физико-химические критерии для оценки степени микро неоднородности металлических расплавов // *Металлофизика и новейшие технологии.* — 1998. — 20, № 7. — С. 64–74.
8. *Prihodko E. V., Petrov A. F.* Physico-chemical criteria for description of the composition effect on salt melt structure and properties // *Functional Materials.* — 2000. — N 1. — P. 108–113.
9. *Приходько Э. В., Белькова А. И.* Физико-химические критерии для оценки влияния микро неоднородности структуры оксидных расплавов на их свойства // *Теория и практика металлургии.* — 1998. — № 3. — С. 25–28.
10. *Куликов И. С.* Изотопы и свойства элементов: Справочник. — М.: Металлургия, 1990. — 120 с.
11. *Приходько Э. В., Мороз В. Ф., Кукса О. В.* Методика моделирования межатомного взаимодействия в водородсодержащих соединениях и сплавах // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* — Киев: Наук. думка, 2002. — Вып. 5. — С. 199–207.
12. *Ивановский А. А., Медведева Н. И., Медведева Ю. Е.* Первопринципные исследования стабильности и электронных свойств боридов металлов // *Металлофизика и новейшие технологии.* — 1999. — 21, № 12. — С. 19–33.
13. *Prihodko E. V., Moroz V. F.* The role of the atomic interaction directionality in formation of structures and properties of compounds // *Functional Materials.* — 2000. — 2, N 4. — P. 867–892.
14. *Колачев Б. А., Шомин Р. Е., Ильин А. А.* Сплавы-накопители водорода. — М.: Металлургия, 1975. — 384 с.
15. *Приходько Э. В.* О взаимосвязи термодинамических свойств соединений с параметрами электронного строения // *Изв. вузов. Черная металлургия.* — 1991. — № 2. — С. 1–4.
16. *Кукса О. В., Приходько Э. В.* Влияние межатомного взаимодействия в интерметаллидах на их сорбционную способность по отношению к водороду // *Доповіді НАНУ.* — 2000. — № 7. — С. 96–100.
17. *Бан Я. Ш., Фува Т.* Растворимость водорода в сплавах на основе железа // *Физико-химические основы металлургических процессов.* — М.: Наука, 1973. — С. 225–235.
18. *Курочкин К. Т., Нижельский П. Е., Умрихин П. В.* Влияние углерода на растворимость водорода в жидких железоуглеродистых сплавах // *Изв. АН СССР. Отделение технических наук.* — 1957. — № 2. — С. 19–26.
19. *Якушев А. М., Явойский В. И.* Влияние ванадия на растворимость водорода в жидком железе // *Изв. вузов. Черная металлургия.* — 1962. — № 1. — С. 52–56.
20. *Морозов А. Н., Данилович Ю. А.* О влиянии давления на растворимость водорода в жидких сплавах железа с титаном // *Изв. АН СССР. Металлы.* — 1968. — № 6. — С. 220–222.
21. *Абрамчычева Л. Е., Костина Т. К.* Растворимость водорода в жидких сплавах железа с кобальтом и никелем // *Физико-химические исследования металлургических процессов.* — 1975. — Вып. 3. — С. 55–59.
22. *Курочкин К. Т., Явойский В. И., Гельд П. В.* Растворимость водорода в жидких сплавах железа // *Сталь.* — 1952. — № 1. — С. 7–13.
23. *Гельд П. В., Петрушевский М. С.* Влияние ближнего порядка на растворимость водорода в жидких металлических сплавах // *Физико-химические основы металлургических процессов.* — М.: Наука, 1973. — С. 253–266.
24. *Расчет* растворимости водорода в жидких сплавах хрома, никеля и кобальта с кремнием / М. С. Петрушевский, П. В. Гельд, Б. А. Баум, Т. К. Костина // *Изв. АН СССР. Металлы.* — 1971. — № 5. — С. 28–33.
25. *Приходько Э. В., Мороз В. Ф.* Физико-химические критерии для «свертки» информации о составе расплавов и соединений металлов // *Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов.* — М.: Академкнига, 2002. — С. 275–285.
26. *Приходько Э. В.* Физико-химическая модель процесса раскисления металлов. Сообщение 1 // *Пробл. спец. электрометаллургии.* — 1998. — № 2. — С. 52–62; Сообщение 2 // *Там же.* — 1998. — № 3. — С. 46–56.
27. *Приходько Э. В.* Металлохимия многокомпонентных систем. — М.: Металлургия, 1995. — 320 с.
28. *Куликов И. С.* Термодинамика оксидов. — М.: Металлургия, 1986. — 344 с.
29. *Куликов И. С.* Раскисление металлов. — М.: Металлургия, 1975. — 504 с.
30. *Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В.* Термохимия сталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1969. — 252 с.
31. *Балковой Ю. А., Алеев Р. А., Баканов В. Г.* Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа. — М.: Черметинформация, 1984. — 42 с.
32. *Есин О. А., Гельд П. В.* Физическая химия пирометаллургических процессов. — М.: Металлургия, 1966. — Ч. II. — 703 с.
33. *Аверин В. В., Ревакин А. В.* Азот в металлах. — М.: Металлургия, 1976. — 233 с.
34. *Лузгин В. П., Явойский В. И.* Газы в стали и качество металла. — М.: Металлургия, 1983. — 300 с.
35. *Григорян В. Ф., Беляничков Л. Н., Стомахин А. Я.* Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1982. — 272 с.
36. *Приходько Э. В.* Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. — Киев: Наук. думка, 1995. — 286 с.
37. *Приходько Э. В., Мороз В. Ф.* О влиянии межатомного взаимодействия в расплавах на растворимость в них газов и углерода. Часть I. Методология исследования. Растворимость углерода и азота // *Современная электрометаллургия.* — 2004. — № 2. — С. 35–45.
38. *Фромм Е., Геххардт Е.* Газы и углерод в металлах. — М.: Металлургия, 1980. — 712 с.

Ин-т черной металлургии им. З. И. Некрасова НАН
Украины, Днепропетровск

Поступила 15.10.2003