

Э.В.Приходько, В.Ф.Мороз, Н.Е.Ходотова

ПОВЕДЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ОХЛАЖДЕНИИ ЖЕЛЕЗА

С позиций теории направленной химической связи показано, что растворимость водорода в жидком железе и его аллотропических формах α -, γ - и δ -Fe коррелирует с изменением параметра $\Delta\epsilon$ (положительная величина $\Delta\epsilon$ соответствует донорному характеру связи, отрицательная – акцепторному).

Современное состояние вопроса. Затвердевание расплавов в системах Fe–H и Fe–C–H сопровождается газозвтектическим превращением, заключающимся в одновременном выделении из жидкости твердой и газообразной фаз [1] с образованием особых структур газозвтектик в виде газовых пузырьков, равномерно распределяемых в объеме металла. Их форма, размеры и общий объем определяются давлением водорода и других газов, гидростатическим и капиллярным давлением, скоростью охлаждения и другими факторами.

Понижение растворимости водорода при кристаллизации жидкого железа является одной из основных причин образования флокенов и других дефектов в твердом железе. Растворимость водорода изменяется скачкообразно при переходе железа из жидкого состояния в твердое, а также из одной аллотропической формы железа в другую. Предельная растворимость газов в чистом железе составляет для водорода при 1550⁰C 0,0025%, для кислорода при 1520⁰C – 1,16% и для азота при 1535⁰C – 0,0394% [2].

Согласно данным, представленным в [3], растворимость водорода в жидком железе изменяется от 23,2 до 28,7 см³/100г в интервале температур 1812–2000 К и описывается уравнением:

$$\lg S_{H_{ж}}, \text{см}^3 / 100\text{г} = \frac{1730}{T} + 2,362 + 0,5 \lg P_{H_2}, \text{ (ат)} \quad (1)$$

В δ -Fe – она изменяется от 6,78 до 7,9 в температурном интервале 1673–1812 К и описывается уравнением:

$$\lg S_{H_{Fe-\delta}}, \text{см}^3 / 100\text{г} = 1,62 - \frac{1340}{T} + 0,5 \lg P_{H_2}, \text{ (ат)} \quad (2)$$

В γ -Fe – от 4,8 до 9,34 см³/100г в интервале температур 1183–1673 К и описывается уравнением:

$$\lg S_{H_{Fe-\gamma}}, \text{см}^3 / 100\text{г} = 1,677 - \frac{1182}{T} + 0,5 \lg P_{H_2}, \text{ (ат)} \quad (3)$$

В α -Fe – от 0,2 до 3,02 см³/100г в интервале температур 600–1183 К и описывается уравнением:

$$\lg S_{H_{Fe-\alpha}}, \text{см}^3 / 100\text{г} = 1,677 - \frac{1420}{T} + 0,5 \lg P_{H_2}, \text{ (ат)} \quad (4)$$

Изучение межатомного взаимодействия и определение его параметров в аллотропических формах железа (α -Fe, γ -Fe и δ -Fe), которое оно при-

обретает при изменении температуры, возможно лишь при известных значениях параметров их кристаллической решетки и их изменениях в зависимости от температуры в области существования.

Согласно [4], образование α -Fe с ОЦК структурой обусловлено перекрыванием d^6 оболочек ионов Fe^{2+} с не спаренными d электронами. Появление γ -Fe с ГЦК структурой связано с сокращением размеров этих ионов вследствие появления спиновой связи d -электронов, а образование δ -Fe с ОЦК структурой – с возникновением перекрытия d^6 - оболочек с спиновосвязанными электронами, связанного с увеличением энергии этих электронов с ростом d - орбиталей с повышением температуры.

Изложение основных материалов исследования. В соответствии с теорией направленной химической связи [5] поведение электронной системы ионов при образовании химических связей в различных структурах отображает параметр Δe . Расчет параметра Δe в зависимости от температуры для различных модификаций железа осуществлен на основе данных об изменении параметров решетки различных модификаций железа в зависимости от температуры [6]. Результаты расчета приведены в табл.1. Как видно из данных табл.1 и рис.1 и 2 с изменением температуры и кристаллической структуры железа происходит изменение Δe – для α -Fe оно принимает положительное значение, для γ - и δ -Fe оно принимает отрицательное значение, причем по абсолютной величине значительно большее для γ -Fe. Качественно изменение Δe соответствует изменению электронной подсистемы в модификациях железа, описанной в [4] и приведенной выше.

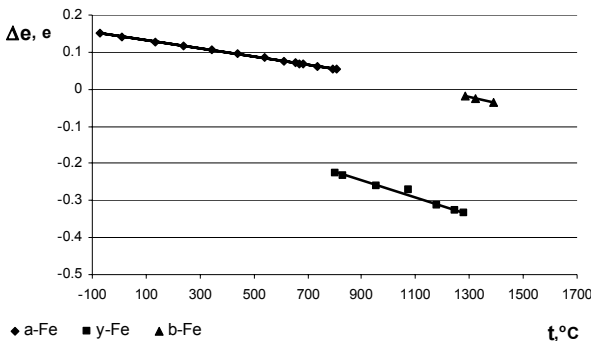
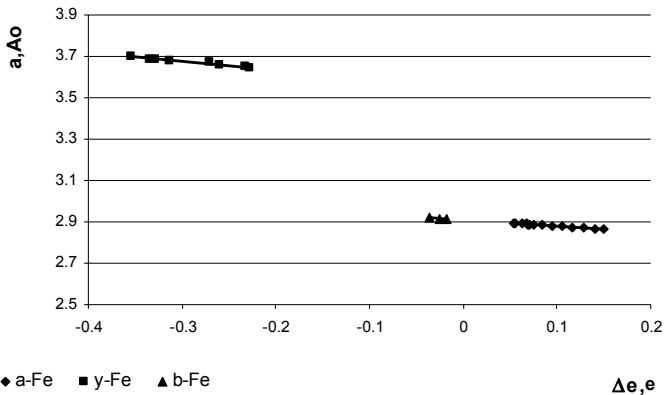


Рис.1. Зависимость параметра Δe от температуры

Более полный анализ относительной устойчивости кристаллических модификаций железа, как правило [7], включает в себя рассмотрение зависимостей энтальпии, энтропии и атомного объема от давления и температуры.

Таблица 1. Изменение Δe от температуры

	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$\Delta e, e$	Ru
$\alpha\text{-Fe}$	-72	2,86591	2,4819	0,1503	1,2409
	11	2,86863	2,4843	0,1408	1,2421
	133	2,87207	2,4873	0,1289	1,2436
	239	2,87570	2,4904	0,1166	1,2452
	344	2,87879	2,4931	0,1059	1,2465
	439	2,88187	2,4958	0,0952	1,2479
	539	2,88495	2,4984	0,0849	1,2492
	611	2,88768	2,5008	0,0755	1,2504
	656	2,88913	2,5021	0,0703	1,2510
	667	2,88949	2,5024	0,0692	1,2512
	683	2,89003	2,5028	0,0676	1,2514
	733	2,89149	2,5041	0,0625	1,2521
	794	2,89366	2,5059	0,0550	1,2530
806	2,89402	2,5063	0,0538	1,2531	
$\gamma\text{-Fe}$	800	3,64676	2,5787	-0,2273	1,2894
	833	3,64914	2,5803	-0,2323	1,2900
	956	3,65914	2,5874	-0,2605	1,2937
	1072	3,66914	2,5945	-0,2705	1,2950
	1178	3,67890	2,6014	-0,3138	1,3007
	1244	3,68414	2,6051	-0,3278	1,3025
	1278	3,68676	2,6069	-0,3347	1,3034
	1472	3,70319	2,6186	-0,3536	1,3060
$\delta\text{-Fe}$	1283	2,91489	2,5244	-0,0172	1,2622
	1322	2,91706	2,5263	-0,0247	1,2631
	1389	2,92033	2,5291	-0,0356	1,2645

Рис. 2. Связь параметра Δe с параметром кристаллической решетки различных модификаций железа.

Анализ поведения разности энтальпий и свободных энергий ($\Delta H^{\alpha-\gamma}$ и $\Delta F^{\alpha-\gamma}$) в зависимости от температуры (табл.2) показал наличие их корреляции с изменением Δe в этих модификациях (рис.3).

Таблица 2. Изменение разности энтальпий и свободных энергий α и γ модификаций железа

t, K	$\Delta e_{\alpha}-\Delta e_{\gamma}, e$	$\Delta H^{\alpha-\gamma}, \text{кал/г-ат.}$	$\Delta F^{\alpha-\gamma}, \text{кал/г-ат.}$
0	0,1503	1303	1303
100	0,1627	1325	1297
200	0,1754	1451	1223
300	0,1873	1551	1085
400	0,1996	1603	921
500	0,2118	1609	749
600	0,2239	1574	586
700	0,2364	1500	424
800	0,2485	1374	283
900	0,2602	1182	165
1000	0,2721	811	76
1100	0,2841	341	20
1200	0,2964	210	0

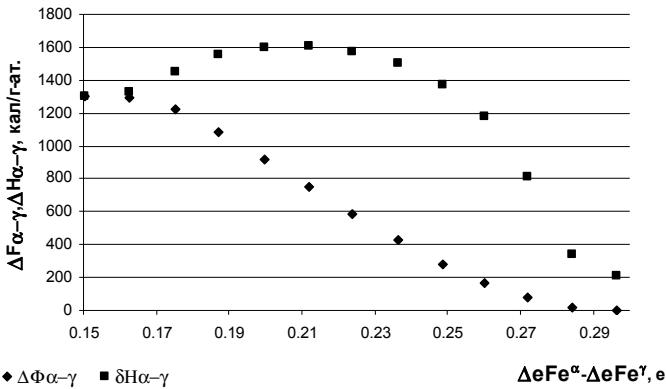


Рис.3. Связь Δe с разностями энтальпий и свободных энергий α и γ -модификаций железа

Наблюдается также корреляция Δe с изменением коэффициента линейного расширения (данные по α взяты из [8]) (рис.4).

Результаты исследования. Таким образом, параметр межатомного взаимодействия Δe для парной связи Fe-Fe коррелирует с поведением электронной подсистемы и обусловленными ею свойствами различных модификаций железа. Далее нами была изучена связь параметра Δe с растворимостью водорода в жидком железе и твердых его модификациях. Растворимость водорода в железе рассчитана по уравнениям (1)–(4) для

температур, при которых определены значения параметров кристаллической решетки твердых модификаций. Для жидкого железа растворимость была определена для различных температур по плотности жидкого железа. Значение плотности взяты из [9].

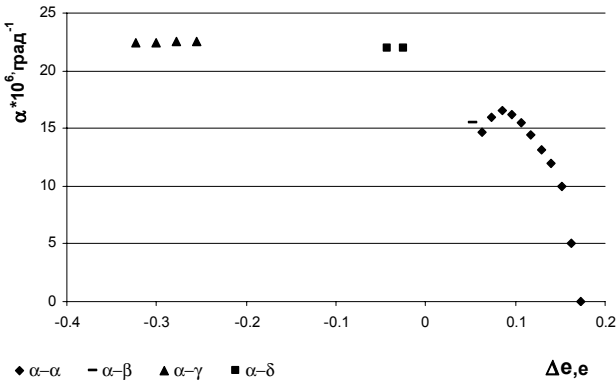


Рис.4. Корреляция Δe с изменением α в различных модификациях железа

Значение Δe для жидкого металла определяли при допущении, что расплав имеет ОЦК-подобную структуру. Длина связи $Me-Me$ на основании которой рассчитывались значения Δe , определялась из формулы $d = 3\sqrt{\frac{A \cdot Z}{\rho \cdot N}} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}$, где A – атомная масса Fe=55,85; Z – число атомов в решетке (для ОЦК $Z=2$); ρ – плотность жидкого металла; N – число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$.

Результаты расчетов приведены в табл. 4–5 и на рис.5. Из приведенных данных следует, что с изменением Δe от положительных значений (для α -Fe₀) и ростом отрицательных значений Δe (для γ - и δ -Fe и жидкого железа) растворимость водорода растет.

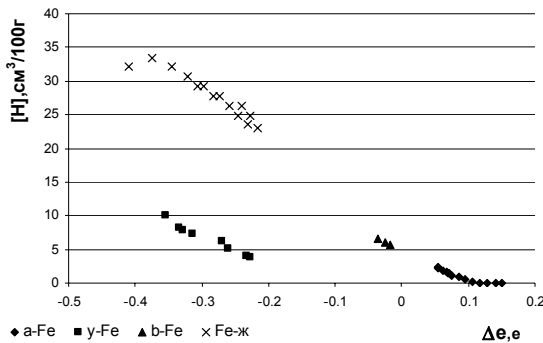


Рис.5. Связь растворимости водорода с изменением параметра Δe в твердом и жидком железе.

Таблица 4. Растворимость водорода и изменение параметра Δe в зависимости от температуры

	$t, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$\Delta e, e$	$[H], \text{cm}^3/100e$
$\alpha\text{-Fe}$	-72	2,86591	2,4819	0,1503	4, 22E-06
	11	2,86863	2,4843	0,1408	0,00047
	133	2,87207	2,4873	0,1289	0,01522
	239	2,87570	2,4904	0,1166	0,07997
	344	2,87879	2,4931	0,1059	0,23834
	439	2,88187	2,4958	0,0952	0,48118
	539	2,88495	2,4984	0,0849	0,84721
	611	2,88768	2,5008	0,0755	1,17725
	656	2,88913	2,5021	0,0703	1,40522
	667	2,88949	2,5024	0,0692	1,46496
	683	2,89003	2,5028	0,0676	1,55655
$\gamma\text{-Fe}$	733	2,89149	2,5041	0,0625	1,84475
	794	2,89366	2,5059	0,0550	2,22188
	806	2,89402	2,5063	0,0538	2,29311
	800	3,64676	2,5787	-0,2273	3,76197
	833	3,64914	2,5803	-0,2323	4,06075
	956	3,65914	2,5874	-0,2605	5,18674
	1072	3,66914	2,5945	-0,2705	6,28543
	1178	3,67890	2,6014	-0,3138	7,28223
$\delta\text{-Fe}$	1244	3,68414	2,6051	-0,3278	7,90786
	1278	3,68676	2,6069	-0,3347	8,21867
	1472	3,70319	2,6186	-0,3536	9,99361
	1283	2,91489	2,5244	-0,0172	5,74119
	1322	2,91706	2,5263	-0,0247	6,02548
	1389	2,92033	2,5291	-0,0356	6,51161

Таблица 5. Изменение растворимости водорода и параметра Δe в жидком железе

$\rho, \text{g/cm}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$a\text{-ОЦК}, \text{Å}$	$d\text{-ОЦК}, \text{Å}$	$\Delta e\text{-ОЦК}, e$	$H_{\text{жм}}, \text{cm}^3/100e$
7,02	1550	2,9788	2,5797	-0,2311	23,48
6,99	1600	2,9830	2,5834	-0,2453	24,91
6,96	1650	2,9873	2,5871	-0,2594	26,34
6,91	1700	2,9945	2,5933	-0,2830	27,77
6,86	1750	3,0018	2,5996	-0,3070	29,20
6,65	1850	3,0330	2,6267	-0,4093	32,07
7,03	1600	2,9774	2,5785	-0,2265	24,91
7,00	1650	2,9816	2,5822	-0,2407	26,34
6,93	1700	2,9916	2,5908	-0,2735	27,77
6,88	1750	2,9989	2,5971	-0,2975	29,20
6,83	1800	3,0062	2,6034	-0,3214	30,64
6,78	1850	3,0135	2,6098	-0,3456	32,07
6,72	1900	3,0225	2,6175	-0,3747	33,49
7,05	1536	2,9746	2,5760	-0,2170	23,09

Выводы. Растворимость водорода в железе коррелирует с изменением параметра Δe . Факторы, влияющие на изменение Δe в железе (примеси, легирующие добавки) в сторону отрицательных значений будут способствовать растворению водорода и, наоборот – при изменении Δe в сторону положительных значений эти факторы будут препятствовать растворению водорода.

1. *Шаповалов В.И.* Водород, как легирующий элемент в металлах // Журнал физической химии. –1980. –т.LIV. –№11. –С.2899–2905.
2. *Явойский В.И.* Газы и включения в стальном слитке. – М.: ГНТИЛ по черной и цветной металлургии, 1955.
3. *Гельд П.В., Рябов Р.А.* Водород в металлах и сплавах. –М.: Металлургия, 1974. – 272 с.
4. *Григорович В.К.* Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. – М.: Наука, 1966. –288 с.
5. *Приходько Э.В.* Эффективность комплексного легирования сталей и сплавов. –К.: Наукова думка, 1995. –212 с.
6. *Сирота Н.Н., Коноплин Н.А., Прищеп В.Л.* О термическом полиморфизме железа. // Изв.ВУЗов. Черная металлургия. –2005. –№2. –С.36–39.
7. *Кауфман Л., Бернштейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ. –М.: Мир, 1972. –326 с.
8. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел.– М.: Наука, 1974. – 294 с.
9. *Андронов В.Н., Чекин Б.В., Нестеренко С.В.* Жидкие металлы и шлаки. Справочник. –М.: Металлургия, 1977. – 128 с.

Статья рекомендована к печати д.т.н., проф. Д.Н.Тогобицкой