

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ КОМПОНЕНТЫ В СТАЛИ

Н. Д. ТЮТЕВА

(Представлено профессором доктором А. Н. Добровидовым)

Есть много работ [1, 2, 3], в которых, без достаточных к тому оснований, некоторые компоненты в стали неправильно считаются поверхностно-активными. Как известно, поверхностно-активными веществами называются такие, которые понижают поверхностное натяжение на границе двух фаз.

Экспериментальные данные [4, 5, 6] показывают, что поверхностное натяжение жидких сплавов на границе жидкость—пар снижается введением малых присадок.

Поверхностное натяжение аустенитной стали с бором ниже, чем поверхностное натяжение стали без бора [7]. Поверхностное натяжение хромоникелевых расплавов повышается под влиянием бора [8].

На этом основании С. М. Винаров считает, что бор по отношению к стали является поверхностно-активным элементом, что он, понижая в некоторых марках сталей поверхностное натяжение на границе жидкость—пар, должен непременно понижать поверхностное натяжение на границе кристалл—жидкая фаза сталей любого химического состава.

С. М. Винаров пишет: „Влияние малых количеств бора, как поверхностно-активного элемента, на величину зерна аустенита и на кинетику роста зерна аустенита следует усматривать как в образовании адсорбционных слоев на зернах аустенита, так, возможно, и в образовании таких же слоев на центрах кристаллизации аустенита. Последнее ввиду очень малых размеров центров кристаллизации практически близко к образованию новых центров кристаллизации взамен прежних.

В обоих случаях уменьшается поверхностная энергия, чем вызывается в первом случае уменьшение скорости роста зерен аустенита, а во втором—может происходить увеличение ее“ [1].

Однако совершенно неправильно отождествлять понижение поверхностного натяжения на границе жидкость—пар с понижением поверхностного натяжения на границе твердая фаза—жидкая фаза.

Изменение поверхностного натяжения в стали под влиянием бора на границе твердая фаза—жидкая фаза никто не определял, следовательно, нет оснований считать бор поверхностно-активным элементом.

О возможности образования моноатомного слоя бора вследствие адсорбции по границам аустенитных зерен

Если кристалл с адсорбированными на его гранях примесями растет, то примеси эти не обязательно будут оттесняться гранями. Новый

слой молекул кристаллизующегося вещества не может отложиться под адсорбированным слоем молекул примеси. Адсорбированные молекулы примеси, покрываясь молекулами кристаллизующегося вещества, должны оказаться включенными внутри кристалла. Таково положение, если вообще считать, что возможна химическая адсорбция бора на кристаллах аустенита при затвердевании стали.

Предполагая физическую адсорбцию, Винаров исключает химическое взаимодействие бора с элементами стали. Из литературы известно, что бор способен давать с железом твердые растворы замещения, по некоторым литературным данным [9], и твердые растворы внедрения, по другим литературным источникам [10].

Уже это обстоятельство делает мало вероятным оттеснение бора, как примеси, растущими гранями кристалла, вместо образования твердого раствора. Образование твердого раствора бора в железе особенно вероятно при кристаллизации конструкционных углеродистых сталей, с которыми оперировал Винаров.

Цитируем работу Винарова [1]: „Произведенные нами расчеты показывают, что именно те количества бора, которые необходимы для образования одноатомного слоя на поверхности зерен, оказываются наиболее эффективными. Так, по расчету, при величине зерна № 3 требуется 0,002 % бора, при зерне № 10 — 0,004 % бора для образования одноатомного слоя.

Практически требуется несколько большие количества (на 30—50%), так как реальное зерно имеет извилистые границы и, следовательно, большую поверхность. Рост зерна в стали будет замедляться при наличии одноатомного адсорбционного слоя бора“. Расчеты такого рода следует делать очень осторожно, так как это будут расчеты с неизвестной степенью приближения.

Действительно, „зерно имеет извилистые границы“. Где мера этой извилистости? Как можно точно подсчитать, определить поверхность зерна? Стоит ли вообще пользоваться такого рода расчетами?

Винаров предполагает, что бор в стали присутствует в виде атома с атомным радиусом 0,97 Å. Мы считаем, что бор в сплаве, в жидкой стали характеризуется высокой валентностью.

Экспериментально нами показано, что бор в стали находится в ионном состоянии в виде многократно ионизированного положительного иона. Ионный радиус трехкратно ионизированного положительного иона бора 0,2 Å. Химики, занимающиеся вопросами катализа, считают, что металлы переходной группы или близкие к ним металлы периодической системы являются наилучшими катализаторами. Каталитическая активность зависит от способности электронных орбит катализатора к связыванию молекул веществ, участвующих в процессе. Кристаллы металлов переходной группы обладают незаполненной d -полосой. Электронный фактор в этом случае связан, по-видимому, с этой характеристикой [11].

По Паулингу [12] существует три типа d — орбит, а именно:

1. Связывающие d -орбиты, участвующие в (d, s, p) — гибридных связях.
2. Атомные d -орбиты, принадлежащие отдельным атомам, но не принимающие участия в образовании связей.
3. Металлические d -орбиты, участвующие в явлениях электропроводности. При переходе от одного металла переходной группы к другому электроны сначала заполняют связывающие d -орбиты, но поскольку после VII группы эти орбиты оказываются заполненными, то электроны начинают заполнять атомные d -орбиты.

В конце периода эти орбиты оказываются также заполненными. Отличительной чертой металлов переходной группы, по более поздней теории [12], является наличие в них свободных атомных d -орбит; в более ранней теории этому соответствовало представление о незаполненной d -полосе.

Бор, введенный в сталь в предкристаллизационный период и в процессе кристаллизации, реагирует своими электронами с d -электронными орбитами элементов переходной группы сплава. Имеет место глубокое химическое взаимодействие. Под влиянием бора меняется характер отдельных структурных составляющих, меняется химический состав и структурное состояние фаз. Появляются новые карбидные фазы, иногда не поддающиеся расшифровке на рентгенограммах. Более подробно механизм влияния бора на фазовое состояние многофазного многокомпонентного сплава (быстрорежущая сталь) можно представить так.

Свойства кристаллов в определенной степени заложены в жидкой фазе. Поэтому кинетика кристаллизации должна изучаться в тесной связи с явлениями, протекающими в жидкости и со структурой ее в предкристаллизационной области температур. Если бор влияет на кристаллизацию, то можно сделать предположение, что это влияние проявляется еще в жидком расплаве.

Основываясь на картине дифракции рентгеновских лучей можно предположить, что в жидкости существуют упорядоченные группировки рассеивающих центров (атомов, молекул, ионов), охватывающие области порядка десятков ангстремов. Такие группировки можно назвать квазикристаллами.

В любой момент времени все частицы жидкости могут быть разделены на две группы.

В первую группу входят частицы, совершающие колебательные движения около центров колебаний, совпадающих со статистически расстроенной структурой кристаллической решетки (размещение, характеризующее одной функцией распределения, — структура квазикристалла); во вторую группу — частицы, движущиеся по законам случайных блужданий и не связанные с какими-либо положениями равновесия. Поэтому картина теплового движения в жидкости одновременно содержит черты теплового движения твердого тела (колебания около положений равновесия) и газа (случайные блуждания).

Любая частица может переходить из первой группы во вторую и обратно, так что вся картина строения жидкости представляет собой результаты динамического равновесия между частицами первой и второй групп. Введенный в жидкий сплав модификатор (бор) влияет на характер данного динамического равновесия.

Бор переводит частицы из второй группы в первую, т. е. в группу частиц, совершающих колебания около положения равновесия, усиливает межчастичные связи за счет участия своих свободных электронов. В присутствии бора усиливается степень дальнего порядка. Речь идет не о дальнем порядке вообще, а об образовании квазикристаллов с определенным образом сгруппированными атомами.

Изменение межчастичных связей в жидком состоянии (ослабление одного типа связей и укрепление другого) осуществляется за счет двух S и одного P — электрона, которые бор способен отдавать, так как бор в первом приближении в сплаве трехвалентен. Мы говорим „в первом приближении“, так как бор в сплаве, введенный как модификатор, может отдавать три и четыре электрона, тогда как в качестве легирующей добавки может быть однократно ионизированным или

вообще не переходит в ионное состояние. Валентность бора в сплавах, к сожалению, неизвестна.

Распределение электронов в атоме бора

$n = 1$	$n = 2$	
(K — группа)	(L — группа)	
1 s	2 s	2 p
2	2	1

В итоге изменения межчастичных связей под влиянием бора получается новая модель жидких расплавов железо—хром—углерод—ванадий—вольфрам (группирование в группы более, богатые железом).

Бор влияет на термодинамическую активность железа, каждый атом хрома, вольфрама, ванадия, углерода в расплаве в числе своих ближайших соседей имеет большее число атомов железа, чем остальная часть жидкости.

На основании наших экспериментальных данных мы пришли к выводу, что бор находится в твердом растворе в металлическом состоянии, его валентные электроны принадлежат электронной d -полосе металлического кристалла (электронным d -орбитам металлического кристалла).

Гипотеза о металлическом состоянии атомов бора, растворенных в металлах переходных групп, позволяет объяснить чрезвычайно высокую подвижность атомов бора. В последнее время появились работы [13], в которых также предполагается взаимодействие d -уровня атомов железа с валентными электронами бора при диффузии бора в железо и сталь. Межаутомные связи в кристалле — одна из форм химической связи. Поэтому в межаутомных связях кристаллов металлов переходных групп участвуют не только валентные S -электроны, но и d -электроны незаполненной оболочки, что приводит к возникновению очень больших сил сцепления в этих кристаллах (теплота испарения вольфрама 200 килокалорий на грамматом, в то время как теплота испарения углерода в кристалле алмаза лишь 150 килокалорий). Давая новые центры кристаллизации, бор, по-видимому, входит целиком в состав образующейся ведущей фазы кристаллизации (карбидов).

Растворимость бора в чистом железе мала. Измерения Никольсона [14] дали:

альфа-железо: 0,002% при 910°C;

гамма-железо: 0,001% при 910°C, 0,02% при 1165°C.

М. К. Брейд, Спретнак и Шпейзер [15] определили в весовых процентах растворимость в альфа-железе 0,0004% при 710°C, 0,0082% при 906°C, гамма-железе 0,0021% при 906°C, 0,021% при 1149°C.

В такой высоколегированной стали, как быстрорежущая, α и γ -фазы представляют собой твердые растворы легирующих элементов в железе. Вследствие этого растворимость бора в α и γ -фазе высоколегированной стали должна быть еще меньше. Практически можно считать бор не растворяющимся в α и γ твердых растворах быстрорежущей стали.

Как известно, распределение электронов между S и d -полосами при их перекрытии в большей степени зависит от влияния внешних воздействий (температура, давление, влияние включенных в кристаллическую решетку посторонних атомов).

Изменение электронного распределения в твердом теле может вызвать изменение кристаллической решетки [16]. Бор дает твердый

раствор внедрения, но так как ион бора мал, $0,2 \text{ \AA}$ (3 раза ионизированный), то решетка карбида, в котором растворен бор, может изогнуться в сторону уменьшения параметра. „При уменьшении междоатомного расстояния неизбежно размытие $S-d$ — энергетических уровней“ [17].

Общая кинетическая энергия электронов в металле (ее часто называют „энергией Ферми“) возрастает с увеличением компактности решетки, в частности, при сжатии решетки, и соответственно уменьшается при растяжении. Мы не можем исключить и такой характер влияния бора на карбидную фазу.

Результаты расчета соотношения между атомами бора, входящими в карбиды, и атомами, составляющими карбидную фазу, такие: если исходить из предположения, что весь бор находится в карбидах, а карбидов в сплаве в среднем 15—20%, то один атом бора в карбиде приходится примерно на 200—250 атомов железа. Участие электронов бора в $S-d$ — электронном перераспределении подтверждается также резким увеличением их подвижности при высоких температурах. На это указывает изменение электропроводности бора с температурой.

„Электропроводность ничтожна при обыкновенной температуре, но при нагревании бора до 800° увеличивается в два миллиона раз“ [18].

Малые примеси влияют на структуру, а следовательно, и механические свойства отдельных фаз и всего сплава. Влияние на механические свойства связано с изменением химического состава и кристаллической структуры фаз (косвенное действие).

Изменение фазового состояния сплава определяется изменением свободной энергии. Изменение плотности свободной энергии связано с изменением кинетической энергии электронов, изменением поведения свободных электронов. Бор делает систему более неравновесной. Малые примеси бора повышают плотность свободной энергии системы.

Увеличение плотности свободной энергии компенсируется возрастанием энтропийного фактора. Энтропия возрастает потому, что под влиянием бора фактическое распределение железа в объеме всего сплава в целом — в карбидах и твердом растворе делается более равномерным.

Если в отсутствие бора концентрация железа минимальна в карбидах и максимальна в твердом растворе, то в присутствии бора железо более равномерно распределяется по объему.

Аналогично углерод и легирующие элементы под влиянием бора так же более равномерно распределяются по всему объему сплава.

Видимо, сущность влияния малых примесей в том, что тот или иной элемент: бор, титан в стали, кремний, магний в чугунах, введенный в малых количествах в сплав, ведет себя иначе, нежели тот же элемент, введенный в больших количествах.

Когда примеси элемента мало, то атомы его способны отдавать большее число электронов, чем тогда, когда их много, то есть характер межчастичных взаимодействий при легировании совершенно иной.

Характер межчастичных взаимодействий определяется изменением валентности. Валентность бора в сплаве при легировании и модифицировании различна. Она зависит не только от концентрации, но и от температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винаров С. М. Известия Академии наук СССР. О. Т. Н. № 6, 1948.
2. Винаров С. М. Журнал технической физики, т. XIX. вып. 2. 1957.
3. Винаров С. М. ДАН СССР, 55, 9, 1947.

4. Покровский М. Л. и Галанина Н. Д. Журнал физической химии. 23, 3 324, 1949.
 5. Пугачевич П. П. и Алтынов И. П. Доклады АН СССР 86, 1, 117, 1952.
 6. Залетаева Р. П., Крещиновский Н. С., Кунин Л. Л. Литейное производство, 2, 1951.
 7. Клячко Ю. А., Кунин Л. Л., Крещиновский Н. С. и Гинзбург Э. С. Доклады АН СССР, 72, 5, 927, 1950.
 8. Бобкова О. С., Самарин А. М. Известия Академии наук СССР, 1956.
 9. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е. Физические основы металловедения, Металлургиздат, 1955.
 10. Хансен М. Структура бинарных сплавов, т. I, 1941.
 11. Trappell V. M. W., Quart. Rev., 8, № 4, 404 — 421, 1954
 12. Pauling, Phys. Rev., 54, 899, 1938 Proc. Roy. Soc., 196 A, 343, 1949.
 13. Самсонов Г. В., Цейтина Н. Я. Физика металлов и металловедение вып. 2, 303, 1955.
 14. M. E. Nicholson, Trans. A. I. M. E. 200, 185, 1954
 15. C. C. Mc. Bride, I. W. Spretnak and R. Speiser Trans. A. S. M., 46, 499, 1954
 16. Уманский Я. С. Карбиды твердых сплавов, 97 — 99, 1947.
 17. Mott — Jones, The Properties Metals and Alloys, Oxford, 1936
 18. Парфенов В. А. Редкие металлы, Металлургиздат, 1954.
-