

УДК 669:537.5

**УДАЛЕНИЕ ГАЗОВ ИЗ РАСПЛАВОВ Fe–C (0.8 И 2 МАС. %) В ГЕЛИИ
ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**© 2022 г. **А. В. Кайбичев^а**, И. А. Кайбичев^{б, *}, Е. В. Игнатьева^{а, **}^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^бУральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kaibichev@mail.ru

**e-mail: l.ig_a@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 17.04.2022 г.

Удаление газов определили по снижению веса расплава. Снижение веса могло происходить при удалении железа, углерода, водорода, азота и кислорода. Постоянство веса расплава Fe–C (2 мас. %) в конце опыта в электрическом поле и без него исключило железо из числа удаляемых элементов. Удаление остальных элементов рассчитано по массе одноатомных ионов с учетом влияния условий проведения опытов. Масса одноатомного иона элемента определена по необходимому для его переноса количеству электричества, доли ионов в электричестве и атомному весу элемента. Доля ионов в прошедшем электричестве определена из отношения скорости иона к сумме со скоростью электрона. Необходимое количество электричества для переноса одноатомного иона элемента рассчитано по отношению произведения доли ионов элемента в прошедшем электричестве и его атомного веса к сумме их значений всех участников переноса. Масса одноатомных ионов удаляемых элементов при умножении на определяемое число атомов равна изменению веса расплава. Удаляемые газы: водород, азот, кислород, установлены по определяемым числам их атомов из равенства масс во время опыта и в короткие периоды проведения. Масса одноатомных ионов газов во время опыта больше массы таких ионов в коротких периодах. Из расплава Fe–C (0.8 мас. %) во время опыта удалялся водород в виде ионов H_3^+ ($0.0658 \cdot 10^{-3}$ г) и азот – N_3^+ ($7.2396 \cdot 10^{-3}$ г). Отклонение их массы от изменения веса составило +0.07%. Из расплава Fe–C (2 мас. %) во время опыта удалялся водород в виде ионов H_{10}^+ ($0.180 \cdot 10^{-3}$ г), азот – N_2^+ ($4.0208 \cdot 10^{-3}$ г), кислород O_5^+ ($13.04268 \cdot 10^{-3}$ г). Отклонение их массы от изменения веса составило – 0.03%. Газы из расплава удаляли многоатомные ионы. Углерод не удалялся, в поверхностном слое отсутствовал.

Ключевые слова: расплав, водород, углерод, азот, кислород, кулон, вольт, ионы, атомность, масса

DOI: 10.31857/S0235010622040053

ВВЕДЕНИЕ

Железоуглеродистые сплавы широко используются в машиностроении. Высокие механические свойства и технологичность обработки способствовали их распространению. Механические свойства сплавов снижают присутствующие газы. Сплавы с пониженным содержанием газов выплавляют в вакуумно-дуговых и электронно-лучевых

печах. Влияние переноса ионов в потоке электронов на дегазацию не учитывается. Используется только тепловая энергия прошедшего электричества [1]. Электричество в вакууме переносят электроны совместно с ионами [2–4]. Перенос элементов в вакууме ионами подтверждают снимки удаления микронных капелек с поверхности расплавов галлия и индия [2]. Авторы определили атомность удаляемых ионов Ga^+ с 2 до 6 [2], ионов Au^+ с 2 до 7 [3]. Атомность ионов увеличивалась с повышением прошедшего количества электричества. Многоатомные группировки (эктоны) обнаружены при взрыве перегретых микрообъемов металлов в вакууме [4]. Их движение к аноду обеспечивал поток 10^{11} электронов. В приведенных работах из металлов в вакууме при воздействии электрического поля удалялись многоатомные однозарядные ионы металлов. Они увеличивались до капелек с повышением прошедшего электричества.

Влияние переноса ионов в электрическом поле на дегазацию рассмотрено на расплавах железа с углеродом в гелии. Одинаковые по весу расплавы Fe–C (0.8 и 2 мас. %) снижали вес при отрицательной полярности по-разному. Расплав с повышенным содержанием углерода снижал вес в 2.4 раза больше. Одинаковыми в опытах были температуры и давление гелия. Значительно отличалось прошедшее количество электричества (1500 и 840 Кл) и его межэлектродная напряженность (73 и 183 В/см). Расплав с повышенным содержанием углерода снижал вес быстрее при меньшем прошедшем электричестве и повышенной межэлектродной напряженности.

Предстоит обосновать взаимозависимость изменения веса, прошедшего количества электричества, напряженности электрического поля с содержанием углерода в расплавах. Также нужно установить за счет удаления каких элементов из расплава снижался его вес. Совместно с газами могли переноситься железо и углерод. Не ясна причина различий прошедшего количества электричества и напряженности электрического поля в плавках. Решение этих вопросов позволит установить удаляемые газы, массу и число атомов в ионах, долю ионов в электричестве во время опытов и в короткие периоды проведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Удаление газов из двухграммовых расплавов Fe–C (0.8 и 2 мас. %) определяли по изменению веса в термогравиметрической установке в гелии высокой чистоты. Изменение веса до 10^{-5} г замеряли при температуре 1655°C по растяжению пружины 0.01 г/мм и точности отсчета 0.001 мм с помощью катетометра КМ-8. Электрическое поле в двухсантиметровом межэлектродном пространстве гелия создавал универсальный источник питания УИП-1. Снижение веса расплавов с разным содержанием углерода происходило при отрицательной полярности. Оно также зависело от прошедшего количества электричества и межэлектродного напряжения (рис. 1). Вместе они снизили вес расплава с меньшим содержанием углерода на $7.3 \cdot 10^{-3}$ г, с повышенным – на $17.3 \cdot 10^{-3}$ г. Конкретное влияние на изменение веса углерода (0.8 и 2 мас. %), прошедшего количества электричества (1500 и 840 Кл) и межэлектродной напряженности (75 и 183 В) не известно. Снижение веса расплава могло происходить при удалении углерода, водорода, азота и кислорода. Участие в переносе каждого определили по массе одноатомных ионов с учетом влияния условий проведения опытов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Изменение веса M (г) расплава рассчитывали по произведению числа однозарядных ионов и атомной массы Am/N_A переносимого элемента [5]

$$M = \frac{QX}{e} \frac{Am}{N_A}. \quad (1)$$

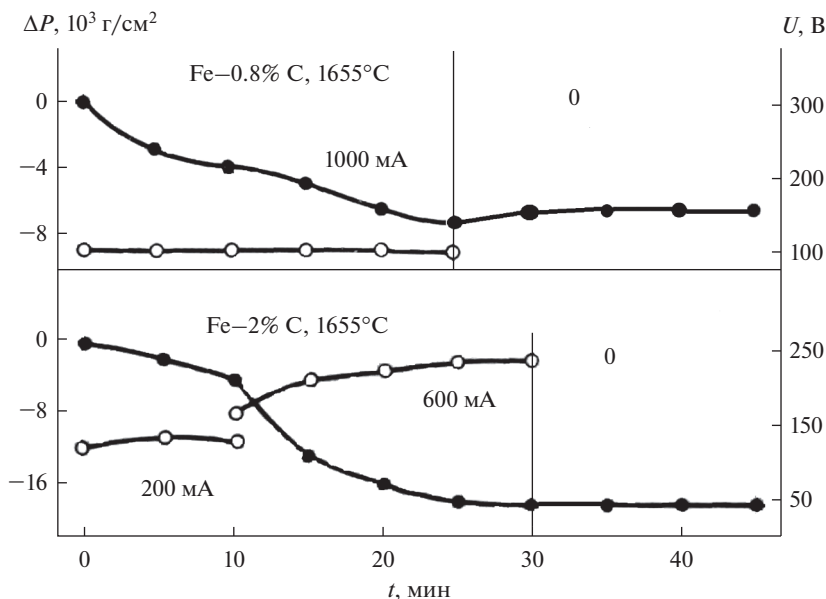


Рис. 1. Изменение массы расплавов Fe–C (0.8 и 2 мас. %) отрицательной полярности, межэлектродного напряжения в гелии в зависимости от времени проведения опыта.

Здесь Q – прошедшее количество электричества, Кл; X – доля однозарядных ионов в прошедшем электричестве; e – элементарный заряд ($1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл), A – атомный вес переносимого элемента; m – число атомов в ионе; N_A – число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$).

После замены eN_A численными значениями из (1) получили

$$M = \frac{QXA m}{96500}. \quad (2)$$

Значения M , Q в зависимости (2) взяты из опыта. Доля X однозарядных ионов переносимых элементов в прошедшем электричестве определялась по отношению скорости иона W^+ к сумме его скорости и скорости электрона W^- для условий проведения опыта:

$$X\left(\frac{E}{N}, T, P\right) = \frac{W^+(E/N, T, P)}{W^+(E/N, T, P) + W^-(E/N)}. \quad (3)$$

Скорость электрона в гелии в основном зависит от напряженности электрического поля. Ее значения приведены в литературе [6].

Скорость иона W^+ находили по приведенной подвижности иона K_0 , напряженности электрического поля E между электродами, температуре T и давлению P [7]

$$W^+(E, T, P) = 371 K_0 E \frac{T}{P}. \quad (4)$$

Приведенная подвижность присутствующего в расплаве водорода – $31.8 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [7]. Подвижности углерода – 23.74; азота – 23.56; кислорода – 23.40; железа – 21.00, рассчитаны по известным подвижностям близких по атомной массе щелочных металлов [5].

Изменение веса M расплава в опыте происходило за счет совместного переноса присутствующих элементов однозарядными ионами разной атомности. Атомность ионов каждого элемента определили по массе одноатомного иона с учетом необходимого для его переноса количества электричества и соответствующего изменения веса расплава. Необходимое количество электричества Q_3 являлось частью прошедшего Q . Оно определено по отношению произведения доли X_3 ионов в электричестве и атомного веса A_3 элемента к сумме их значений всех участников переноса

$$Q_3 = Q \frac{X_3 A_3}{\sum X_3 A_3}. \quad (5)$$

По значениям Q_3 , X_3 и зависимости (2) при $m = 1$ рассчитана масса M_3 одноатомных ионов переносимых элементов. Сумма произведений переноса массы $M_{\text{H,C,N,O}}$ одноатомных иона переносимых газов на определяемое число атомов $m_{\text{H,C,N,O}}$ равна снижению массы M в соответствующие периоды опыта

$$M_{\text{H}} m_{\text{H}} + M_{\text{C}} m_{\text{C}} + M_{\text{N}} m_{\text{N}} + M_{\text{O}} m_{\text{O}} = M. \quad (6)$$

РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удаляемые из расплавов газы, их количество и атомность определены в опытах (25 и 30 мин) и в период их проведения. В расчетах использованы: напряженность электрического поля E , прошедшее количество электричества Q , скорость электронов W^- , ионов W^+ , доля ионов X в электричестве (табл. 1). Изменение E , Q во время опытов приведены по результатам измерения (рис. 1). Доля ионов X в количестве электричества рассчитана по скоростям электронов W^- , ионов W^+ по зависимости (3). Скорости электронов W^- зависящие от напряженности электрического поля E взяты из литературы. Скорости ионов W^+ рассчитаны по формуле (4). Электричество переноса одноатомных ионов Q_3 элементов определено по выражению (5). По Q_3 одноатомных ионов и доле X_3 их в электричестве Q_3 по формуле (1) рассчитаны массы одноатомных ионов элементов (табл. 2). Сумма произведений масс одноатомных ионов удаляемых газов на определяемое число атомов равна снижению массы M расплава в соответствующие периоды проведения опыта (табл. 2). Удаляемыми стали газы с числом атомов, обеспечивающие равенство масс в двенадцати уравнениях типа (6) по шесть для каждого сплава. Одно связывает рассчитанное удаление газов с экспериментальным снижением веса расплава в период опыта и пять в коротких периодах его проведения (табл. 2).

Из расплава Fe–C (0.8 мас. %) в период опыта удалялся водород в виде трехатомных ионов H_3^+ и азот N_3^+ с массой на 0.07% больше замеренной. В первом коротком периоде удалялся водород в виде пятиатомных ионов H_5^+ ($0.0219 \cdot 10^{-3}$ г), азот N_2^+ ($0.961 \cdot 10^{-3}$ г) и кислород O_3^+ ($1.8154 \cdot 10^{-3}$ г) с общей массой на 0.06% меньше замеренной. Отсутствие удаления, присутствующего в расплаве в период опыта, кислорода возможно связано с его недостатком $1.8658 \cdot 10^{-3}$ г для образования одноатомного иона кислорода ($3.1043 \cdot 10^{-3}$ г). В следующие короткие периоды удалялся водород и азот.

Расплав Fe–C (2 мас. %) в электрическом поле освобождался от водорода, азота и кислорода. В период опыта удалялся водород в виде ионов H_{10}^+ ($0.180 \cdot 10^{-3}$ г), азот

Таблица 1. Экспериментальные условия удаления газов из расплавов Fe–C (0.8 и 2 мас. %) при воздействии электрического поля отрицательной полярности в гелии

№	Время, мин	E, В/см	E/N Тл	Q, Кл	Скорость, м/с				Доля ионов в электричестве, 10 ²				Электричество для переноса одноатомных ионов, Кл				
					эле-ктро-нов	ионов				Н ⁺	С ⁺	N ⁺	O ⁺	Н ⁺	С ⁺	N ⁺	O ⁺
						Н ⁺	С ⁺	N ⁺	O ⁺								
Расплав Fe–C (0.8 мас. %)																	
Σ	0–25	37.5	0.140	1500	1760	84.2	62.9	62.4	62.0	4.57	3.45	3.42	3.406	46	419	485	550
1	0–5	37.5	0.140	300	1760	84.2	62.9	62.4	62.0	4.57	3.45	3.42	3.406	9.244	85.74	96.85	108.2
2	5–10	37.5	0.140	300	1760	84.2	62.9	62.4	62.0	4.57	3.45	3.42	3.406	9.244	85.74	96.85	108.2
3	10–15	37.5	0.140	300	1760	84.2	62.9	62.4	62.0	4.57	3.45	3.42	3.406	9.244	85.74	96.85	108.2
4	15–20	37.5	0.140	300	1760	84.2	62.9	62.4	62.0	4.57	3.45	3.42	3.406	9.244	85.74	96.85	108.2
5	20–25	37.5	0.140	300	1760	84.2	62.9	62.4	62.0	4.57	3.45	3.42	3.406	9.244	85.74	96.85	108.2
Расплав Fe–C (2 мас. %)																	
Σ	0–30	91.5	0.341	840	2830	20.54	153.4	152.4	152.2	6.77	5.15	5.11	5.104	25.63	234.0	271.0	309.3
1	0–10	62.6	0.234	120	2590	140.6	104.9	104.1	103.4	5.14	3.89	4.01	3.986	4.20	32.48	39.1	14.4
2	10–15	91.5	0.341	180	2830	205.4	153.4	152.4	152.2	6.77	5.15	5.11	5.104	5.49	50.14	58.1	66.3
3	15–20	104	0.383	180	3030	233.6	174.3	173	171.8	7.16	5.44	5.40	5.401	5.51	50.24	58.2	66.1
4	20–25	112.5	0.420	180	3150	252.6	188.6	187.2	185.9	7.42	5.65	5.61	5.573	5.50	50.24	58.2	66.1
5	25–30	116.5	0.435	180	3210	261.4	195.3	193.8	192.5	7.53	5.74	5.69	5.657	5.49	50.49	58.1	65.9

Таблица 2. Удаление многоатомных ионов водорода, азота, кислорода в гелии из расплавов Fe–C (0.8 и 2 мас. %) при воздействии электрического поля отрицательной полярности

№	Время, мин	Масса одноатомных ионов, г · 10 ³				Число одноатомных ионов в совместном переносе массы M				Снижение массы расплава M, 10 ³ г	Перенос массы M многоатомными ионами, г · 10 ³				Погрешность, %
		Н ⁺	С ⁺	N ⁺	O ⁺	Н ⁺	С ⁺	N ⁺	O ⁺		Н ⁺	N ⁺	O ⁺	Σ	
Расплав Fe–C (0.8 мас. %)															
Σ	0–25	0.02195	1.7937	2.4132	3.1043	3		3		7.30	0.0658	7.2396		7.3054	+0.07
1	0–5	0.004378	0.3593	0.4805	0.6218	5		2	3	2.85	0.0219	0.961	1.8654	2.8483	–0.06
2	5–10	0.004378	0.3593	0.4805	0.6218	2		3		1.45	0.00876	1.4416		1.45026	+0.018
3	10–15	0.004378	0.3593	0.4805	0.6218	8		2		1.00	0.0350	0.9610		0.9960	–0.40
4	15–20	0.004376	0.3593	0.4805	0.6218	8		2		1.00	0.0350	0.9610		0.9960	–0.40
5	20–25	0.004378	0.3593	0.4805	0.6218	8		2		1.00	0.0350	0.9610		0.9960	–0.40
Расплав Fe–C (2 мас. %)															
Σ	0–30	0.0180	1.4980	2.0134	2.6175	10		2	5	17.30	0.180	4.0268	13.0875	17.2943	–0.03
1	0–10	0.00238	0.1570	0.2277	0.2939	7		2	12	4.0	0.0166	0.4554	3.5266	3.9988	–0.03
2	10–15	0.00389	0.3210	0.4306	0.5609	28		4	11	8.0	0.1092	0.7820	6.1699	8.0011	+0.014
3	15–20	0.00403	0.3398	0.4553	0.5881	17		3	3	3.2	0.0697	1.3659	1.7643	3.1999	–0.003
4	20–25	0.00423	0.3530	0.4734	0.6105	10		2	1	1.6	0.0420	0.9468	0.6105	1.5993	–0.04
5	25–30	0.00428	0.3624	0.4797	0.6185	5		1		0.5	0.0215	0.4797		0.5012	+0.23

N_2^+ ($4.0268 \cdot 10^{-3}$ г) и кислород O_5^+ ($13.0875 \cdot 10^{-3}$ г). Отклонение рассчитанного удаления от экспериментального изменения веса 0.03%. В первом коротком периоде удалялся водород в виде ионов H_7^+ ($0.0166 \cdot 10^{-3}$ г), азот N_2^+ ($0.4554 \cdot 10^{-3}$ г), кислород O_{12}^+ ($13.5266 \cdot 10^{-3}$ г). Многократное снижение массы одноатомных ионов повысило

число атомов в ионах удаляемых газов. В следующих периодах атомность удаляемых ионов газов понижалась H_{28}^+ до H_5^+ , N_4^+ до N^+ , O_{11}^+ до O^+ . Снижение атомности ионов газов было результатом очистки расплава.

Отличие отклонений рассчитанных изменения масс в коротких периодах от реальных погрешностей в опытах вызвано различием условий (табл. 2). Углерод из расплавов не удалялся. В поверхностном слое отсутствовал, удерживали прочные связи с железом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углерод в расплаве железа повышал содержание газов в поверхностном слое и способствовал удалению. Газы из расплава с повышенным углеродом удалялись при меньшем количестве прошедшего электричества с повышенной долей ионов. Вес расплавов снижался при отрицательной полярности за счет удаления однозарядных ионов газов с разным числом атомов. Удаление зависело от массы одноатомных ионов газа и числа атомов.

Масса одноатомного иона газа во время опытов больше массы таких ионов в коротких периодах, а число атомов меньше. Вес удаленных газов снижался в период проведения опытов. Содержание углерода в расплаве влияло на состав газов в поверхностном слое. Из расплава Fe–C (0.8 мас. %) во время опыта удалялся водород в виде ионов H_3^+ ($0.0658 \cdot 10^{-3}$ г) и азота N_3^+ ($7.2396 \cdot 10^{-3}$ г). Отклонение их массы от изменения веса в опыте +0.07%. Из расплава Fe–C (2 мас. %) в период опыта удалялся водород в виде ионов H_{10}^+ ($0.180 \cdot 10^{-3}$ г), азота N_2^+ ($4.02081 \cdot 10^{-3}$ г), кислород O_5^+ ($13.04268 \cdot 10^{-3}$ г). Отклонение их массы от снижения веса расплава –0.03%. Количественное совпадение удаления рассчитанных масс многоатомных ионов водорода, азота, кислорода со снижением веса расплава в опытах убеждает в достоверности взаимозависимости условий в методе расчета. Углерод в поверхностном слое отсутствовал и из расплава не удалялся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березос В.В. Электронно-лучевая очистка кристаллического кремния // Электронно-лучевые процессы. 2013. № 3. С. 19–23.
2. Wagner A., Venkatesan T., Petroff P.M., Barr D. Droplet emission in liquid metal ion sources // J. Vac. Sci. and Technol. 1981. № 4. P. 1186–1189.
3. Габович М.Д. Жидкометаллические эмиттеры ионов // Успехи физических наук. 1983. **140**. № 1. С. 137–151.
4. Месяц Г.А. Эктоны. Екатеринбург: Наука, 1993.
5. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Межэлектродный перенос элементов из расплавов в газах в электрическом поле // Расплавы. 2021. № 1. С. 3–8.
6. Huxley L.G.H., Crompton H.W. The diffusion and drift of electrons in gases. N.Y.: John Wiley and Sons, 1974.
7. McDaniel E.W., Mason E.A. The mobility and diffusion of ions in gases. N.Y.: John Wiley and Sons. 1976.

REMOVAL OF GASES FROM MELTS Fe–C (0.8 AND 2 WT %) IN HELIUM AT ELECTRIC FIELD

A. V. Kaibichev¹, I. A. Kaibichev², E. V. Ignateva¹

¹*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Institute of State Fire Service EMERCOM of Russia, Yekaterinburg, Russia*

The gases removal from Fe–C (C content 0.8 and 2.0 wt %, Fe – the balance) melt was determined by reducing the melt weight. Weight loss could occur with the removal of iron, car-

bon, hydrogen, nitrogen and oxygen. The constancy of the Fe–C melt (2 wt %) weight at the end of the experiment in an electric field and without it excluded iron from the number of elements to be removed. The removal of the elements (C, H₂, N₂, and O₂) is calculated by the mass of monatomic ions taking into account the influence of experimental conditions. The weight of a monatomic ion of an element is determined by the amount of electricity required for its transfer, the proportion of ions in electricity and the element atomic weight. The ions proportion in the transmitted electricity is determined from the ratio of the ion velocity to the sum of the electron velocity. The required amount of electricity for the transfer of an element monatomic ion is calculated in relation to the product of the fraction of the element ions in the past electricity that flowed and its atomic weight to the sum of their values of all participants in the transfer. The weight of the monatomic ions of the removed elements when multiplied by the determined number of atoms is equal to the melt weight change. The removed gases (C, H₂, N₂, and O₂) were found by the determined number of their atoms from the equality of masses during the experiment and in short periods of experiment conducting. The weight of gases monatomic ions during the experiment is greater than the weight of such ions in short periods. During the experiment hydrogen was removed in the form of H₃⁺ ions ($0.0658 \cdot 10^{-3}$ g) and nitrogen – N₃⁺ ($7.2396 \cdot 10^{-3}$ g) from the Fe–C melt (0.8 wt %). The deviation of ions mass from the weight change was +0.07%. Hydrogen was removed from the Fe–C melt (2 wt %) in the form of H₁₀⁺ ions ($0.180 \cdot 10^{-3}$ g), nitrogen – N₂⁺ ($4.0208 \cdot 10^{-3}$ g), oxygen O₅⁺ ($13.04268 \cdot 10^{-3}$ g). The deviation of their mass from the weight change was 0.03%. Polyatomic ions were removed from the melt gases. Carbon was not removed, there was no carbon in the surface layer.

Keywords: melt, hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, coulomb, volt, ions, atomicity, mass

REFERENCES

1. Berezos V.V. Elektronno-luchevaya ochistkam kristallicheskogo kremniya // Elektronno-luchevye processy. 2013. № 3. P. 19–23. [In Russian].
2. Wagner A., Venkatesan T., Petroff P.M., Barr D. Droplet emission in liquid metal ion sources // J. Vac. Sci. and Technol. 1981. № 4. P. 1186–1189.
3. Gabovich M.D. Zhidkometallicheskiye emitters ionov [Liquid metal emitters ionin] // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1983. 140. № 1. P. 137–151. [In Russian].
4. Mesyats G.A. Ektony [Ectons]. Part. 1. Yekaterinburg: Ural publishing company “Nauka”, 1993. [In Russian].
5. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Mezhelektroodnyy perenos elementov iz rasplavov v gazakh v elektricheskom pole [Interelectrode transfer of elements from melts in gases in an electric field] // Rasplavy. 2021. № 1. P. 3–9. [In Russian].
6. Huxley L.G.H., Crompton H.W. The diffusion and drift of electrons in gases. N.Y.: John Wiley and Sons, 1974.
7. McDaniel E.W., Mason E.A. The mobility and diffusion of ions in gases. N.Y.: John Wiley and Sons. 1976.