

УДК 669.017.07

Ткаченко К.И.*

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

На основе ранее разработанного подхода, учитывающего существование тесных корреляционных связей между характеристиками физико-химических свойств 3d-переходных металлов и электронной конфигурацией внешних электронных уровней их атомов, исследовано влияние состава двойных и тройных растворов указанных металлов в Fe на растворимость в них водорода. Показано, что в максимальной степени растворимость водорода в сплавах Fe-Mn-Me повышается при замещении марганца титаном; в меньшей степени в том же направлении действует ванадий. Снижение растворимости водорода в железе достигается с возрастающей интенсивностью при легировании: Co, Ni, Cr, Zn и Cu.

Прогнозирование уровней растворимости и других показателей, характеризующих состояние водорода в комплексно-легированных сталях и сплавах является одной из важных проблем теоретического и прикладного металловедения. В работах [1 – 2] вопросы, связанные с решением этой проблемы, рассматриваются на основе анализа корреляционных связей физико-химических характеристик 3d- переходных элементов: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn с их электронным строением. Учитывая аналогичный характер распределения электронов на подвалентных уровнях, соответствующих конфигурации Ag, исходили из того, что характер и степень взаимодействия атомов элементов этой группы при образовании сплавов определяется перераспределением электронов на внешних уровнях. На основе такого подхода, установлен ряд важных зависимостей между характеристиками физико-химических свойств твердых растворов замещения и электронной конфигурацией внешних энергетических уровней изолированных атомов.

Целью настоящей работы является исследование влияния состава двойных и тройных твердых растворов указанных выше элементов в железе на растворимость в них водорода, используя полученные ранее зависимости. Основанием для такого исследования служило установленное в работе [1] соотношение логарифма растворимости водорода C_H в 3d-переходных металлах и количества электронов на 4s и 3d-уровнях изолированных атомов. Для температуры $T = 1230$ К такая зависимость с точностью $R^2 = 0,964$ аппроксимируется уравнением:

$$\lg C_H^{1230} = 4,136 \frac{q_{4s}}{q_{3d}} - 0,638, \quad (1)$$

где q_{4s} и q_{3d} – число электронов, соответственно на 4s и 3d –уровне изолированного атома каждого из элементов исследуемой группы.

Учитывая линейный характер зависимости (1), при замещении в решетке Fe одного атома с зарядами q_{4s}^{Fe} и q_{3d}^{Fe} , атомом другого элемента с зарядами q_{4s}^{Me} и q_{3d}^{Me} , изменение концентрации электронов на 4s и 3d – подуровнях сплава выразим в виде:

$$\Delta q_{4s} = N(q_{4s}^{Fe} - q_{4s}^{Me}) \quad \text{и} \quad \Delta q_{3d} = N(q_{3d}^{Fe} - q_{3d}^{Me}),$$

где N – атомная доля растворенного элемента.

С учетом этих соотношений, выражение, характеризующее зависимость $\lg C_H$ в твердом растворе на основе одного из элементов, в частности Fe, от атомной концентрации любого другого элемента данного периода, запишется в виде:

$$\lg C_H^{Fe} = 4,136 \left[\frac{q_{4s}^{Fe} - N(q_{4s}^{Fe} - q_{4s}^{Me})}{q_{3d}^{Fe} - N(q_{3d}^{Fe} - q_{3d}^{Me})} \right] - 0,638, \quad (2)$$

* ПГТУ, аспирант

С использованием приведенных в таблице исходных данных, выполнены расчеты $\lg C_{\text{H}}^{\text{Fe}}$ при изменении N для двойных растворов металлов первого большого периода в γFe при 1230 К. Полученные зависимости $\lg C_{\text{H}}$ от концентрации растворенного элемента (Рис. 1), очевидно, от-

Таблица – Исходные данные для расчетов

Элемент	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
q_{4s}	2	3	5	5	6	7	8	10	10
q_{3d}	2	2	1	2	2	2	2	1	2
$C_{\text{H}}, \text{см}^3/\text{моль}$	342	119	1,13	17,74	2,79	1,87	5,66	0,79	0,0871
$\lg C_{\text{H}}$	3,537	2,077	0,052	1,249	0,446	0,271	0,753	-0,102	-1,06

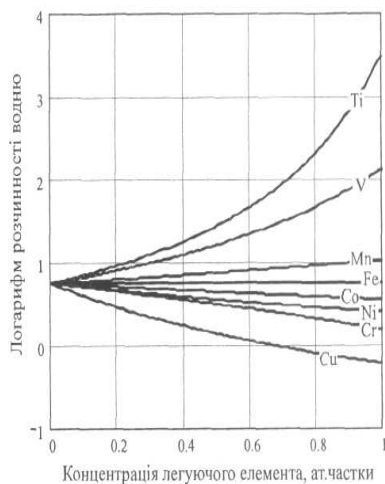


Рис. 1 – Влияние концентрации легирующего элемента на растворимость водорода в γFe при 1230 К

ражают истинную картину растворимости водорода в двойных сплавах только в области разбавленных растворов всех элементов в Fe и, наоборот, железа в чистых металлах первого большого периода: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, и Cu. Как видно из рис. 1, в максимальной степени повышает растворимость водорода в γFe добавка к нему Ti, в меньшей степени увеличивают $\lg C_{\text{H}}^{\text{Fe}}$ элементы V и Mn. Все они характеризуются меньшим, чем у Fe числом 3d-электронов при заполненной 4s-орбитали. Заметим, что Cr, как и Mn, имеет пять 3d- электронов, но при незаполненной 4s-орбитали снижает растворимость водорода в γFe . Остальные элементы: Co, Ni, Cu и Zn, по мере увеличения в них числа 3d-электронов, снижают растворимость водорода в γFe с ростом их концентрации. Установлено, что характер влияния легирующих элементов на растворимость водорода в α и γFe , а также в жидком железе при 1600 °С [3] является аналогичным, что, очевидно, свидетельствует о доминирующем воздействии электронного строения внешних уровней атомов легирующих элементов на процессы, обуславливающие уровень растворимости.

На основе изложенного выше подхода выполнено исследование влияния изменения составов трехкомпонентных растворов 3d-переходных металлов на растворимость в них водорода. Основой для такого исследования служила установленная зависимость (1) $\lg C_{\text{H}}$ от распределения электронов (q_{4s}/q_{3d}). Учитывая непрерывный характер этой зависимости для ряда переходных металлов: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn, число электронов на 4s и 3d – уровнях в трехкомпонентных растворах определяется с помощью уравнений:

$$q_{4s}^{\text{P}} = q_{4s}^{\text{Me1}}(1-y) + y[q_{4s}^{\text{Me2}}(1-x) + q_{4s}^{\text{Me3}}x], \quad (3)$$

$$q_{3d}^{\text{P}} = q_{3d}^{\text{Me1}}(1-y) + y[q_{3d}^{\text{Me2}}(1-x) + q_{3d}^{\text{Me3}}x], \quad (4)$$

где q_{4s}^{Me1} и q_{3d}^{Me1} – заряды электронов на 4s и 3d-подуровнях металла растворителя;

q_{4s}^{Me2} и q_{3d}^{Me2} – заряды электронов на 4s и 3d-подуровнях растворенного металла Me_2 ;

q_{4s}^{Me3} и q_{3d}^{Me3} – заряды электронов на 4s и 3d-подуровнях растворенного металла Me_3 ;

y – доля электронов металлов Me_2 и Me_3 в тройном ($\text{Me}_1+\text{Me}_2+\text{Me}_3$)-твердом растворе;

x – доля электронов металла Me_3 в двойном (Me_2+Me_3)- твердом растворе.

Расчетное определение зависимости $\lg C_{\text{H}}$ от состава ($\text{Me}_1+\text{Me}_2+\text{Me}_3$)- раствора выполнено для условий: $y = 0,05$ и $x = 0 \div 1$, что соответствует разбавленному трехкомпонентному раствору, в котором атомная доля растворителя Me_1 составляет 0,95, а суммарная доля растворенных компонентов ($\text{Me}_2 + \text{Me}_3$) равна 0,05. Воспользовавшись данными таблицы, а также приведенными выше значениями y и x, с помощью уравнений (1 – 4) выполнены расчеты $\lg C_{\text{H}}$ для сис-

темы Fe+Mn+Me+H при 1230 К, результаты которых приведены на рис. 2. Растворителем в таком сплаве является железо, содержание которого составляет 95 %. Суммарная концентрация Mn (C_{Mn}) и одного из элементов: Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu и Zn (C_{Me}), составляет: $C_{Mn} + C_{Me} = 5\%$. Положение оси ординат на графике соответствует базовому составу: 95 %Fe + 5 %Mn. При смещении вправо вдоль оси абсцисс, Mn в базовом составе замещается одним из элементов указанной группы. В результате чего, в конечной точке оси абсцисс весь марганец (100 %) исключается из состава сплава, который становится двухкомпонентным: 95 % Fe + 5 %Me. На рис. 2 приведена серия прямых, выходящих из одной точки, отвечающей растворимости водорода в сплаве базового состава: 95 %Fe + 5 %Mn. Как видно, при замещении марганца титаном, величина $\lg C_H^p$ в растворе Fe+Mn+Ti растет по линейному закону. Несколько менее интенсивный рост $\lg C_H^p$ наблюдается при замещении марганца ванадием. В случае замещения марганца элементами: Fe, Cr, Co, Ni, Cu и Zn, в тех же условиях $\lg C_H^p$ в возрастающей степени уменьшается при переходе от Fe к Cu с увеличением их концентрации. Сравнение этих данных с соответствующими результатами для двойных сплавов Fe-Me, приведенными на рис. 1, свидетельствует об их практически полном соответствии. К особенностям влияния исследуемых металлов на растворимость водорода в тройных сплавах следует отнести совпадение законов изменения $\lg C_H^p$ от концентрации элементов Cr и Ni, имеющих существенное отличную электронную конфигурацию электронов внешних 4s и 3d- уровней.

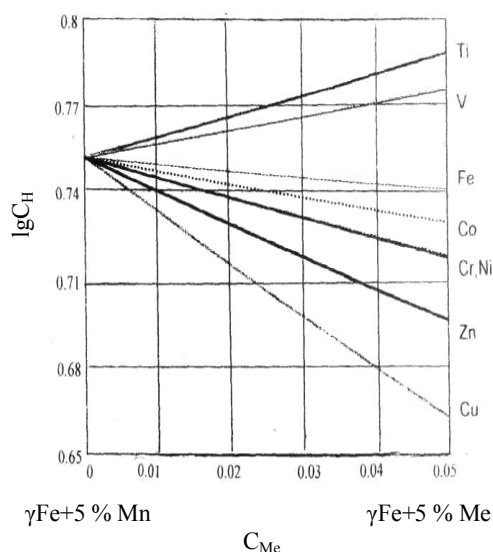


Рис. 2 – Влияние концентрации третьего компонента на растворимость водорода в тройных сплавах $\gamma\text{Fe} + 5\%(\text{Mn} + \text{Me})$

Одним из направлений дальнейших исследований является теоретическое прогнозирование растворимости водорода в сталях и сплавах более сложных систем легирования с целью разработки, как материалов-накопителей водорода, так и сталей с повышенным сопротивлением водородному охрупчиванию и флокенообразованию.

Выводы

1. В тройных сплавах на основе железа Fe-Mn-Me, растворимость водорода при 1230 К в максимальной степени возрастает при замещении марганца титаном; в меньшей степени в том же направлении действует ванадий.
2. В возрастающей степени, в таких же условиях, растворимость водорода снижают элементы: Co, Ni, Cr, Zn и Cu.
3. Влияние легирующих элементов на растворимость водорода в исследованных двойных и тройных сплавах на основе железа является аналогичным.

Перечень ссылок

1. Ткаченко К.И. Зависимость растворимости водорода в металлах первого большого порядка от электронной конфигурации внешних подуровней / К.И. Ткаченко // Вісник Приаз. держ. техн. ун-ту: Зб. наук. пр. – Маріуполь, 2006. – Вип. 16. – С. 76 – 80.
2. Ткаченко К.И. Анализ условий образования и свойств бинарных твердых растворов на основе элементов первого большого перехода / К.И. Ткаченко // Захист металургійних машин від поломок: Зб. наук. пр. – Маріуполь, 2006. – Вип. 9. – С. 226 – 232.
3. Кудрин В.А. Теория и технология производства стали / В.А. Кудрин. – М.: Мир, ООО Издательство АСТ, 2003. – 528 с.

Рецензент: В.Г. Ефременко
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 20.02.2008