

УДК 669.14:669.788.001.5

Ткаченко І.Ф.¹, Мірошніченко В.І.², Ткаченко К.І.³**ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ЕЛЕКТРОННОГО СТАНУ ЗАЛІЗА І
МІКРОЛЕГУЮЧИХ ЕЛЕМЕНТІВ: Ti, V, Nb, Zr, Al**

В межах квантової теорії вільних електронів досліджено особливості електронного стану Fe та металів: Ti, V, Nb, Zr та Al, що використовуються як мікролегуючі елементи при виробництві сталей різноманітного призначення. Встановлено зв'язок характеристик електронного газу металів з їх теплофізичними параметрами.

Ключові слова: електронний стан, мікролегуючі елементи, теплофізичні параметри.

Ткаченко И.Ф., Мирошниченко В.И., Ткаченко К.И. Сравнительный анализ электронного состояния железа и микролегирующих элементов: Ti, V, Nb, Zr, Al. С позиций квантовой теории свободных электронов исследованы особенности электронного состояния Fe и элементов: Ti, V, Nb, Zr и Al, используемых в качестве микролегирующих добавок при производстве сталей различного назначения. Установлена связь характеристик электронного газа металлов с их теплофизическими параметрами.

Ключевые слова: электронное состояние, микролегирующие элементы, теплофизические параметры.

Tkachenko I.F., Miroshnichenko V.I., Tkachenko K.I. A comparative analysis of the electronic state of iron and microalloying elements: Ti, V, Nb, Zr, Al. Within the framework of quantum theory of free electrons some features were investigated for the electron state of Fe and : Ti, V, Nb, Zr u Al widely used for manufacturing steels of various applications. Established was the connection between characteristics of electron gas of metals with their thermo -physical parameters.

Keywords: electronic state, micro-alloying elements, thermo-physical parameters.

Постановка проблеми. Високий рівень механічних і експлуатаційних характеристик сучасних сталей для газогінних труб, що зварюються досягається за рахунок мікролегування і термозміцнення за режимами контрольованого прокатування. Очевидно, що максимальний ефект такого зміцнення може бути досягнутий у разі, коли температурно-деформаційні і часові параметри режиму забезпечують оптимальні умови розвитку процесів, що обумовлюють формування найбільш сприятливого типу мікроструктури, в якій поєднуються різні механізми зміцнення. Найважливіша роль у формуванні такої мікроструктури належить мікролегуючим елементам: Al, V, Ti, Nb, Zr і ін. Очевидно, що науково-обґрунтоване керування цими процесами є можливим тільки на підставі наявності достатньо повних даних про фізико-хімічні характеристики мікролегуючих елементів та їх взаємодію з атомами інших елементів в твердих розчинах на основі α - і γ -заліза. Якнайповніша інформація в цьому відношенні може бути отримана з використанням електронної теорії металів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Питання впливу мікролегуючих елементів на процеси формування структури і властивостей листових сталей розглядалися в роботах багатьох дослідників: М.П. Брауна, В.Л. Пілюшенка [1], Levente V.[2], Н. Bhadeshia [3] та ін. Разом з тим, в даний час відсутні достатньо повні дані про характеристики електронної будови заліза і основних мікролегуючих елементів, а також зв'язок цих характеристик з теплофізичними параметрами металів, що не дозволяє науково-обґрунтовано прогнозувати їх поведінку в твердих розчинах.

Мета роботи – виконати кількісну порівняльну оцінку параметрів електронної будови

¹ докт. техн. наук, проф., Приазовський державний технічний університет, г. Маріуполь

² аспірант, Приазовський державний технічний університет, г. Маріуполь

³ канд. техн. наук, ст. викладач, Приазовський державний технічний університет, г. Маріуполь

заліза і низки основних мікролегуючих елементів і встановити наявність зв'язку цих параметрів з теплофізичними характеристиками вказаних металів.

Виклад основного матеріалу. Відомо [4,5], що міжатомна взаємодія в металах і сплавах здійснюється за рахунок перерозподілу електронів зовнішніх рівнів, при якому їх повна енергія $E_{\text{полн}} = E_{\text{пот}} + E_{\text{кин}}$ матиме мінімальне значення. Співвідношення цих доданків визначає характер і рівень взаємодії в металах і сплавах, тому кількісні розрахунки вказаних показників мають важливе значення для вирішення завдань прикладного матеріалознавства. Слід зазначити, що виконання точних розрахунків є вельми важким завданням за сучасного стану металознавства, тому в даній роботі наведені результати кількісної оцінки параметрів кінетичної енергії трансляційного руху електронів провідності з позицій квантової теорії вільних електронів для вказаної вище групи мікролегуючих елементів. Найважливішою характеристикою при цьому є рівень енергії Фермі ε_F який для основного стану в загальному вигляді визначається виразом [4]:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar}{2m} \left(\frac{3\pi^2 \cdot N}{V} \right)^{2/3}, \quad (1)$$

де: \hbar – постійна Планка;

m – маса електрона;

V – об'єм кристала;

N – число електронів провідності в об'ємі V .

З урахуванням залежностей:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad m = \frac{\hbar^2}{a_0 \cdot e^2}$$

при підстановці чисельних значень відповідних величин, вираз (1) приймає вигляд:

$$\varepsilon_F = \frac{50,1}{(r_S/a_0)^2}, \quad (2)$$

де: n – щільність електронного газу;

k_F – хвильовий вектор Фермі;

a_0 – борівський радіус, $0,529 \cdot 10^{-8}$ см;

r_S – радіус сфери, що оточує один електрон.

Як впливає з виразу (2), енергія Фермі визначається значенням параметра r_S , який характеризує щільність електронів і обчислюється за допомогою співвідношення $r_S = (3/4\pi n)^{1/3}$. У свою чергу, щільність електронів n даного металу розраховується за формулою:

$$n = N_0 \cdot Z \cdot \rho / M, \quad (3)$$

де: N_0 – число Авогадро;

Z – число електронів провідності, що доводяться на атом;

ρ – щільність металу;

M – атомна вага металу.

З викладеного вище впливає, що розрахунки енергії Фермі пов'язані з необхідністю попередніх обчислень низки параметрів, щодо яких в літературі є достатньо суперечливі дані. У табл. 1 наведені використані початкові дані і розрахункові значення параметрів: Z , n і r_S , а також енергії Фермі ε_F для всіх досліджуваних металів. Як видно з таблиці, у ряду елементів:

Fe, Ti, V, Nb, Zr і Al показник Z змінюється від 1,5 у Al до 2,8 у Nb; для заліза ця величина складає $\sim 1,8$. Для цих самих елементів щільність електронного газу дорівнює, відповідно 0,91;

Таблиця 1

Початкові дані і результати розрахунків енергії Фермі

Параметр Елемент	$M, \frac{z}{z-am}$	$\rho, \frac{z}{cm^3}$	N_0, cm^3	$K \cdot 10^{-12}, \frac{дин}{cm^2}$	Z	n, cm^{-3}	$r_s, \text{Å}$	ε_F, eV
Fe	55,85	7,86	7,106	1,683	1,8	1,52	1,16	10,44
Ti	47,88	4,5	10,64	1,051	2,1	1,17	1,28	8,56
V	50,94	5,8	8,78	1,62	2,1	2,49	1,17	10,24
Nb	92,91	8,55	18,86	1,70	2,8	1,53	1,16	10,42
Zr	91,22	6,49	14,06	0,833	2,3	0,99	1,34	7,81
Al	26,98	2,7	9,99	0,722	1,5	0,91	1,38	7,4

1,53 і $1,52 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$. Характерним є те, що при максимальному значенні $Z = 2,8$ у Nb, його електронна щільність виявляється однаковою зі щільністю електронів у заліза. У ванадію, при рівному з титаном значенні $Z \cong 2,1$ значення n у два рази перевищує цю величину для Ti. У той же час, звертає на себе увагу стабільність значень r_s . Для досліджених елементів r_s змінюється в межах від $1,16 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ у Nb до $1,38 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ у Al. Як видно, незважаючи на відмінність початкових параметрів, значення ε_F для Fe, V і Nb практично однакові і складають $\sim 10 \text{ eV}$. Декілька нижчі значення ε_F (7,4; 7,8 і 8,6 eV) мають елементи: Al, Zr і Ti, відповідно.

Важливими характеристиками стану електронної підсистеми металів є: середня кінетична енергія електронного газу одного грам-атома \bar{E} , тиск електронного газу P і температура Фермі T_F [2]. Результати відповідних розрахунків, наведені в табл. 2, показують, що максимальний рівень кінетичної енергії $\bar{E} \sim 1700 \frac{\text{кДж}}{z-am}$ відповідає Nb. Нижчий рівень $\bar{E} \cong 1200 \frac{\text{кДж}}{z-am}$ має ванадій. Елементи: Fe, Ti і Zr характеризуються близькими значеннями $\bar{E} \cong 1000 \frac{\text{кДж}}{z-am}$, а мінімальний рівень $\bar{E} \sim 600 \frac{\text{кДж}}{z-am}$ має алюміній. Як випливає з табл. 2, тиск електронного газу

для досліджуваних елементів коливається від $\sim 3 \cdot 10^5 \text{ атм}$ у алюмінію до $10,6 \cdot 10^5 \text{ атм}$ у заліза і ніобію. Тиск на рівні $(5 \dots 7) \cdot 10^5 \text{ атм}$ має місце у Ti і Zr; у ванадію $P \cong 9,6 \text{ атм}$. Згідно з отриманими даними, значення температури Фермі для Zr і Al складають $\sim 9 \cdot 10^4 \text{ K}$; декілька вище значення $T_F \cong 10 \cdot 10^4 \text{ K}$ має Ti і максимальне значення $\sim 12 \cdot 10^4 \text{ K}$ є характерним для Fe, V і Nb. Дослідження кореляційних зв'язків між розрахованими параметрами електронного газу і теплофізичними характеристиками розглянутих мікролегуєчих елементів дозволило встановити високий рівень $R^2 = 0,89$ ($R = 0,94$) тісноти лінійної залежності температури плавлення від середньої енергії електронного газу:

$$T_{пл} = -450,16 + 1,639\bar{E}.$$

Отриманий результат дає підстави вважати, що плавлення металів дослідженої групи відбувається в умовах коли під час нагрівання при деякій температурі T досягається певне співвідношення енергії теплових коливань атомів кристалічної ґратки Q та середньої енергії електронного газу \bar{E} . Цю умову визначимо у вигляді $Q/\bar{E} = \text{const}$. Перевірку її виконання проводили з застосуванням даних табл.2., де наведені значення \bar{E} , $T_{пл}$ і Q . Останній показник розраховано за формулою $Q = 3RT_{пл}$. Результати обчислень співвідношення Q/\bar{E} , наведені в

Таблиця 2

Розрахункові характеристики електронного газу в залізі і низці мікролегуючих елементів

Елемент \ Параметр	<i>Fe</i>	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Nb</i>	<i>Zr</i>	<i>Al</i>
$\bar{E}, \frac{\text{кДж}}{\text{г-ат}}$	1086	1039	1243	1686	1038	642
$P, \text{атм}$	$10,6 \cdot 10^5$	$6,8 \cdot 10^5$	$9,8 \cdot 10^5$	$10,6 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^5$
$T_F, \text{К}$	$12 \cdot 10^4$	$10 \cdot 10^4$	$12 \cdot 10^4$	$12 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^4$
$T_{пл}, \text{К}$	1808	1993	2163	2742	2125	933
$Q, \frac{\text{кДж}}{\text{г-ат}}$	45,1	48,2	53,9	68,4	53,0	23,3
Q/\bar{E}	0,042	0,046	0,040	0,051	0,0361	0,043

табл.2, свідчать про те, що для досліджених елементів умова $Q/\bar{E} = \text{const}$ добре виконується при значенні $\text{const} \approx 0,043$. Звідси можна зробити висновок, що головним показником металевих елементів, що визначає їхню температуру плавлення, є рівень кінетичної енергії їх електронного газу.

Висновки

1. Вперше з позицій квантової теорії вільних електронів виконані оціночні розрахунки параметрів електронного газу заліза і елементів: Ti, V, Nb, Zr і Al, що широко використовуються як мікролегуючі добавки до сталей різного призначення.
2. Встановлено, що значення енергії Фермі елементів Fe, V і Nb практично співпадають і дорівнюють ~ 10 эВ, тоді як середня енергія електронного газу їх неоднакова і складає відповідно: 1086, 1243 і $1686 \frac{\text{кДж}}{\text{г-ат}}$. Елементи Ti і Zr мають значення \mathcal{E}_F , відповідно $\sim 8,6$ і $7,8$ эВ при однаковому значенні $\bar{E} \cong 1050 \frac{\text{кДж}}{\text{г-ат}}$.
3. Показано, що між температурою плавлення металів дослідженої групи і середньою кінетичною енергією електронного газу існує тісна ($R^2 \cong 0,9$) лінійна зростаюча залежність.

Список використаних джерел:

1. Пилюшенко В.Л., Вихлевщук В.А. Научные и технологические основы микролегирувания стали.- М.: Металлургия, 2000. -384 с.
2. Levente V., Korzhavyi P., Johansson B. //Materials Today.- Oct. 2002.- P. 14-25.
3. Bhadeshia H. Vainite in steels.- Cambridge Univ. Press, 2001.-449р.
4. Дж. Займан. Принципи теорії твердого тіла. – М: Мир.1966. – 416 с.
5. В.К. Григорович. Електронна будова і термодинаміка сплавів заліза. – М:Наука.1970.– 291 с.

Рецензент: В. І. Щетініна
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Стаття надійшла 26.12.2009