

40°C/с, после прокатки при 850°C с последующим подстуживанием до 800°C со скоростью 20°C/с она даже не успевала начаться.

В стали 10Г2Б при снижении температуры деформации до 850 °С, несмотря на наличие ниобия, рекристаллизация обработки успевала пройти почти полностью при довольно умеренном охлаждении (1°C/с).

Выводы

1. Повышение сопротивления рекристаллизации при введении микродобавок ниобия и титана оказалось менее значительным, чем это оценивается в литературе.
2. Из всех исследованных микродобавок наиболее слабо подавлял рекристаллизационные процессы титан.
3. Ванадий на развитие рекристаллизации оказывал нестабильное влияние, что обуславливало значительную разнотекучность аустенита.

Список использованных источников:

1. Погоржельский В.И., Литвиненко Д.А., Матросов В.И. Контролируемая прокатка. /В.И.Погоржельский, Д.А.Литвиненко, В.И.Матросов - М.: Металлургия, 1979. - 184 с.
2. Эфрон М.И., Литвиненко Д.А. Микролегирование и термомодеформационная обработка малоуглеродистых сталей массового назначения. /М.И. Эфрон, Д.А.Литвиненко //Сталь. - №6. - 1997. - С. 63-67.
3. Матросов Ю.И. Освоение на ОАО МК "Азовсталь" промышленного производства толстолистовой стали категории прочности Х65 для глубоководного газопровода / Ю.И. Матросов, О.В., Носоченко, Н.В.Ганошенко и др.: Труды 5-й международной научно-технической конференции «Харьковский трубный завод». – Крым, 2005. – С.33-43.

Рецензент: Ф.К.Ткаченко
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 28.04.2010

УДК 669.14:669.788.001.5

Ткаченко К.И.¹, Мирошниченко В.И.², Ткаченко Н.В.³

РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

На основе предложенной методики расчета теплоты смешения растворов замещения по изменению их электронной конфигурации, в рамках теории регулярных растворов определены значения параметра $Q_{см}$ для бинарных систем Fe-Me. Дана оценка уровня отклонения от хаотичного распределения атомов в растворах исследованных систем.

Ключевые слова: *теплота смешения, теплота испарения, квазихимическая теория, кластеры, идеальный раствор.*

Ткаченко К.І., Мірошниченко В.І., Ткаченко Н.В. Розрахункове визначення термодинамічних параметрів твердих розчинів на основі заліза. *На основі запропонованої методики розрахунку теплоти змішення розчинів заміщення по зміні їх електронної конфігурації, в рамках теорії регулярних розчинів, визначені значення параметра $Q_{см}$ для бінарних систем Fe-Me. Дана оцінка рівня відхилення від хаотичного розподілу атомів в розчинах досліджених систем.*

Ключові слова: *теплота змішування, теплота випаровування, квазіхімічна теорія, кластери, ідеальний розчин.*

¹ канд. техн. наук., ассистент, Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

² аспирант, ассистент, Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

³ аспирант, ст. лаборант, Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

Tkachenko K. I., Miroshnichenko V.I., Tkachenko N.V. Computation determination of thermodynamics parameters hard solutions on the basis of iron. On the basis of the offered method of computation of heat of mixing of solutions of substitution on the change of their electronic configuration, within the framework of theory of regular solutions the values of the Q_{cm} parameter are definite for the binary systems Fe-Me. Estimation of level of deviation from the chaotic distributing of atoms in solutions of the explored systems is given.

Keywords: *warmth of mixing, warmth of evaporation, semi-chemical, theory, clusters, ideal solution.*

Постановка проблеми. В одно и многофазных сплавах различного назначения в качестве обязательного элемента структуры, наряду с упрочняющими фазами, присутствует твёрдый раствор. Его термодинамические характеристики и физико-механические свойства в значительной степени определяют уровень эксплуатационных параметров сплава. Это обуславливает постоянное внимание ученых к развитию теоретических основ твердых растворов.

Анализ последних исследований и публикаций. Основы, получившей в настоящее время широкое распространение квазихимической теории твердых растворов, разработаны Гугенгеймом и развиты в работах многих ученых, таких как Е. Гугенгейма, К. Вагнера, К. Люписа, Л. Даркена, К. Портного, В. Богданова, Р. Свелина и других. Указанная теория относится к феноменологической и базируется на ряде приближений, среди которых наиболее грубым является допущение о том, что взаимодействие в растворе осуществляется за счет энергии химической связи, действие которой ограничивается только парой соседних атомов

Цель статьи – На основе предложенной методики расчета теплот смешения бинарных твердых растворов с использованием концентраций валентных электронов, определить характер взаимодействия атомов в растворах: Fe-Sc, Fe-Ti, Fe-V, Fe-Cr, Fe-Mn, Fe-Co, Fe-Ni, Fe-Cu, Fe-Zn, Fe-Mo, Fe-Zr и Fe-Nb.

Изложение основного материала. В теории твёрдых растворов замещения, как правило, принято считать, что растворенные атомы легирующих элементов относительно равномерно и хаотически распределены в решетке растворителя. Такое состояние соответствует случаю, когда растворенные атомы не взаимодействуют между собой и такие растворы относятся к идеальным. В то же время известно [1, 2, 3], что в реальных условиях идеальных растворов практически не существует. В большинстве случаев металлические растворы характеризуются значительным отклонением от идеальности. Показателем степени отклонения раствора от идеального состояния служит ряд термодинамических характеристик, к которым в частности относятся: коэффициент активности растворенного компонента γ , теплота H и энергия смешения Q , а также параметр взаимодействия ε_{Me}^{Me} .

Все эти характеристики связаны между собой и могут быть определены на основе известных термодинамических моделей [1,2]. Согласно модели квазихимической теории общая энергия бинарного сплава А-В определяется только взаимодействием ближайших пар [2].

$$E = \eta_{AB} \cdot \omega_{AB} + \eta_{AA} \cdot \omega_{AA} + \eta_{BB} \cdot \omega_{BB},$$

где η – число «связей» ближайших соседей,
 ω – энергия одной связи.

Очевидно, что для одной пары атомов

$$U_{AB} = \omega_{AB} - 0,5(\omega_{AA} + \omega_{BB}), \quad (1)$$

а для Z ближайших пар получаем

$$U_{AB}^0 = Z \cdot [\omega_{AB} - 0,5(\omega_{AA} + \omega_{BB})].$$

Если известна эта величина, то теплота смешения вычисляется по формуле [2]

$$\Delta H_{cm} = X_A \cdot X_B \cdot Z \cdot N_0 \cdot U_{AB}, \quad (2)$$

где X_A, X_B – атомные доли компонентов A и B в растворе.

Остальные параметры, характеризующие состояние твердого раствора, находятся с использованием этой величины на основе известных соотношений [2]. Сложность их определения заключается в том, что в настоящее время нет приемлемой экспериментальной или расчетной методики вычисления величины ω_{AB} , характеризующей уровень энергии взаимодействия разнородных А-В пар атомов в растворе. Особенно это касается твердых растворов, для которых какие-либо данные о параметрах взаимодействия атомов в них практически отсутствуют.

В настоящей работе возможность определения теплоты смешения для двухкомпонентного А-В твердого раствора рассматривается на основе известного положения, согласно которому межатомная связь в металлах и их сплавах осуществляется, главным образом, за счет взаимодействия электронов внешних энергетических подуровней с положительно заряженными ионами, располагающимися в узлах кристаллической решетки. При этом исходим из допущения, что уровень межатомной связи определяется концентрацией электронов в растворе, которая может изменяться в зависимости от содержания второго компонента и числа электронов Z внешних уровней растворенного атома.

С учетом сказанного принималось, что кристаллы металла-растворителя Me_A , содержат N_0 атомов, число внешних электронов в которых равно Z_A . Общее число валентных электронов в кристалле будет равно $N_0 \cdot Z_A$. При замещении N'_A атомов металла растворителя A таким же количеством $N_B = N'_A$ атомов второго компонента B с числом валентных электронов Z_B , общее число электронов в растворе при том же количестве атомов в кристалле N_0 будет равно

$$N_0 \cdot \bar{Z}_p = N_0 \cdot Z_A + N_B \cdot (Z_B - Z_A). \quad (3)$$

Разделив обе части уравнения на N_0 , получим выражение, определяющее среднее число электронов на атом раствора

$$\bar{Z}_p = Z_A + X_B \cdot (Z_B - Z_A) \quad (4)$$

где X_B – атомная доля компонента B в растворе.

После очевидных преобразований выражения (4) получаем уравнение

$$(1 - X_B) \cdot \frac{Z_A}{Z_p} + X_B \cdot \frac{Z_B}{Z_p} = 1, \text{ в котором}$$

слагаемые в левой части: $(1 - X_B) \cdot \frac{Z_A}{Z_p} = \mathcal{E}_A$ и $X_B \cdot \frac{Z_B}{Z_p} = \mathcal{E}_B$ определяют относительное число

электронов компонентов A и B , приходящихся на один атом раствора. В колонках 7 и 8 таблицы 1 приведены расчетные значения электронных концентраций компонентов Fe и Mn в бинарных растворах (0,95Fe+0,05Me). Как видно из приведенных данных, при одном и том же содержании растворенных элементов (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Zr, Nb), $X_{Me} = 0,05$, средняя концентрация их валентных электронов изменяется в пределах от 7,75 для Sc до 8,2 для Zn; во всех случаях для растворителя $\mathcal{E}_{Fe} < 1$, минимальное значение $Z_p = 7,75$ соответствует скандию, а максимальное $Z_p = 8,2$ – меди. Во всех исследованиях Fe-Me растворах, как и следовало ожидать, электронные концентрации компонентов не совпадают с атомными концентрациями; например при одинаковой атомной концентрации $X_{Me} = 0,05$ у титана электронная концентрация равна $\mathcal{E}_{Ti} = 0,0256$, а у цинка она составляет $\mathcal{E}_{Zn} = 0,074$.

Далее, при расчете названных выше параметров твердых растворов исходили их общепринятого мнения [4], согласно которому уровень энергии металлической связи определяется величиной теплоты испарения данного металла, $H_{исп}$. Принимая, что эта величина распределяется равномерно среди $N_0 Z_0$ электронов всех атомов кристалла, энергию межатомного взаимодействия, приходящуюся на один валентный электрон, будем считать равной $h \cong H_{исп}^i / Z^i$.

В колонке 4 таблицы 1 приведены значения характеристик $H_{исп}$ для перечисленных выше элементов, взятые материалов NIST USA. При расчетах теплоты растворения данного компонента в решетке железа, принималось, что растворенные атомы распределены в объеме кристалла относительно равномерно, в то время как «свободные» электроны распределяются в пределах кристаллической решетки с неодинаковой плотностью, зависящей от электронного

строения атомов растворителя и растворенного компонентов. В случае существенного их различия происходит перераспределение «свободных» электронов, обеспечивающее достижение нейтральности электрического поля кристалла при сохранении общей концентрации электронов в растворе на среднем уровне Z_p .

Таблица

Значения термодинамических характеристик железа и растворенных в нем элементов

Эл-т	№	Теплота испарения, кДж/г·ат	Число вал.эл, Z	Концентрация электронов в (0,95Fe+0,05Me) Fe p-pe		Число вал. эл. в p-pe, э/ат	Расч. знач. $\Delta H_{см}$, кДж/г·ат	Энергия смешения $Q_{см}$, кДж/г·ат
				Ξ_{Fe}	Ξ_{Me}			
2	3	4	5	6	7	8	9	10
Sc	21	328,2	3	0,981	0,019	7,75	0,378	7,95
Ti	22	425,71	4	0,9744	0,0256	7,8	-3,39	-71,68
V	23	457,19	5	0,962	0,038	7,85	0,72	15,16
Cr	24	342,13	6	0,96203	0,03797	7,9	0,02	0,42
Mn	25	231,12	7	0,956	0,044	7,95	0,32	6,74
Fe	26	340,405	8	1	0	8		
Co	27	382,46	9	0,944	0,056	8,05	-0,25	-5
Ni	28	374,34	10	0,9383	0,0617	8,1	0,4	8,42
Cu	29	304,79	11	0,9325	0,0675	8,15	1,5	31,58
Zn	30	114,34	12	0,927	0,073	8,2	5,2	109,5
Mo	42	403,62	6	0,962	0,038	7,9	-0,25	-9,26
Zr	40	580,185	4	0,974	0,026	7,8	5,9	124,2
Nb	41	683,79	5	0,968	0,032	7,85	6,18	130,1

Исходя из описанных модельных представлений, с целью упрощения расчетов, принимаем, что величина $H_{исп}^i$ для каждого элемента характеризует энергию связи, отнесенную к одному атому с числом валентных электронов Z_i .

В случае образования твёрдого раствора замещения с концентрацией компонентов $(1-X_B)$ и X_B в расчете на один атом раствора энергию связи выразим через электронную концентрацию компонентов A и B в растворе в виде:

$$H_{исп}^P = (1 - x_A) \cdot \frac{Z_A^A}{Z_P} \cdot H_A + x_B \cdot \frac{Z_B^B}{Z_P} \cdot H_B \quad (5)$$

В качестве примера приведем расчет теплоты испарения для сплава 0,95Fe+0,05Ti. Данные для расчета берем из таблицы 1: для железа $H_{исп} = 340,405$ кДж/г·ат и для титана $H_{исп} = 425,71$ кДж/г·ат; значения чисел 3d+4s электронов для этих элементов равна соответственно $Z_{Fe} = 8$, $Z_{Ti} = 4$. Среднее количество электронов этих уровней в (0,95Fe+0,05Ti)-растворе согласно (4) равно $Z_p = 7,8$. Воспользовавшись этими данными, в численном виде выражение (5) запишется таким образом:

$$H_{исп}^{Fe-Ti} = 0,95 \cdot \frac{8,0}{7,8} \cdot 340,405 + 0,05 \cdot \frac{4,0}{7,8} \cdot 425,71 = 342,59 \text{ кДж} / \text{г} \cdot \text{ат}$$

Как и следовало ожидать, полученное расчетным путем значение теплоты испарения (0,95Fe+0,05Ti) сплава превышает значение этой величины для чистого железа (340,405 кДж/г·ат). Расчет этой же величины для идеальных растворов указанного состава, выполнены в соответствии с правилом сложения как видно, дает отличный результат.

$$H_{2исп}^{ид} = 0,95 \cdot 340,405 + 0,05 \cdot 425,71 = 394,67 \text{ кДж} / \text{г} \cdot \text{ат},$$

Если допустить, что разность значений теплот испарения, полученным по разным вариантам расчета определяет уровень теплоты растворения, то для рассматриваемого (0,95Fe+0,05Ti) сплава получаем:

$$\Delta H_{см} = H_{исп}^{Fe-Ti} - H_{2исп}^{ид} = 342,59 - 344,67 = -2,08 \text{ кДж} / \text{г} \cdot \text{ат}$$

Расчеты энергии смешения выполняется по формуле

$$Q_{см} = \frac{\Delta H_{см}^P}{(1 - X_B) \cdot X_B}$$

дают результаты, которые для всех рассматриваемых элементов при $X_B = 0,05$ приведены в колонке 10 таблицы 1. Как следует из приведенных в таблице данных, для элементов: Ti, Co и Mo энергия смешения имеет отрицательные значения. Максимальное значение $Q_{см} \cong -44$ кДж/г·ат имеет титан и минимальное – кобальт, $Q_{см} \cong 5$ кДж/г·ат. Остальные элементы рассматриваемой группы имеют положительные значения $Q_{см}$. В соответствии с приближением квазихимической теории твердых растворов [2] отрицательные значения энергии смешения $Q_{см} < 0$ соответствуют преимущественному взаимодействию между собой разнородных атомов в твердых растворах, а положительные – преимущественному взаимодействию однородных атомов. В обоих случаях в растворах, согласно [3], будет иметь отклонение от хаотического распределения атомов, что будет являться причиной увеличения уровня конфигурационной составляющей и соответствующего снижения стабильности раствора. Результатом этого будет являться в первом случае формирование упорядоченного состояния и во втором – образование кластеров. Из приведенных в таблице данных видно, что в растворах Fe-Mn наиболее высокой склонностью к сегрегации и образованию кластеров при $T=1200\text{K}$ должны обладать элементы: Nb, Zr, а наименьшей – Cr.

Выводы

1. Расчетным путем определены значения теплот смешения твёрдых растворов двойных систем Fe-Me (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Zr и Nb).
2. Установлено, что энергия смешения $Q_{см}$ для систем: Fe- Sc, Fe- Ti, Fe- V, Fe- Cr, Fe- Mn, Fe- Co, Fe- Ni, Fe- Cu, Fe- Zn, Fe- Mo, Fe- Zr, Fe- Nb имеет положительное значение, что указывает на их склонность к образованию сегрегаций в растворах.
3. Исследование в данном направлении необходимо продолжать применительно к трем и более компонентным сплавам

Список использованных источников:

1. Даркен Л.С. Физическая химия металлов./ Л.С. Даркен, Р.В. Гурфи.–М.: Металлургиздат, 1960г.-582с.
2. Люпис К. Химическая термодинамика материалов./ К. Люпис –М.: Металлургия, 1989.–502с.
3. Свелин Р.А. Термодинамика твёрдого состояния./ Р.А. Свелин–М.: Металлургия, 1968.–314с.

Рецензент: А.П. Чейлях
д-р техн. наук, проф., ПГТУ

Статья поступила 02.04.2010