

УДК 669.017.07

Ткаченко К.И.¹, Ткаченко И.Ф.², Гаврилова В.Г.³

АНАЛИЗ НАНОСТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ БИНАРНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ γ -Fe В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ

На основании данных, взятых из равновесных диаграмм состояния двойных систем Fe-Si, Fe-P, Fe-Mo, Fe-Ni, Fe-Mn, Fe-Co и Fe-Cu, выполнены расчеты термодинамических параметров, характеризующих состояние и уровень межатомного взаимодействия компонентов в γ -Fe твердых растворах при 1773 К.

Выбор оптимального состава и соответствующего ему режима термического упрочнения сталей различного назначения, обеспечивающих получение требуемого уровня механических и эксплуатационных характеристик металлоизделий, является одной из важных и сложных проблем современного металловедения. В настоящее время эта проблема решается преимущественно эмпирическими методами. Выбор оптимального состава, как правило, осуществляется на основании статистических математических моделей.

Современные теоретические исследования термодинамических свойств сплавов металлических систем базируются на использовании основных положений теории регулярных растворов ТРР, согласно которой энтальпия смещения одного моля твердого раствора H_m определяется суммарным числом связей разноименных атомов в ближайшем Z-окружении [1]

$$H_m \approx q_{AB} \cdot Z \cdot X_A \cdot X_B, \quad (1)$$

где $q_{AB} = U_{AB} - 0,5(U_{AA} + U_{BB})$ – энергия взаимообмена,

U_{AB} , U_{AA} , U_{BB} – энергии парного взаимодействия атомов: АВ, АА, ВВ в двойном растворе компонентов А и В.

На основе этого соотношения, в рамках ТРР, определяются следующие важные характеристики двойных растворов:

– избыточная свободная энергия Гиббса

$$\tilde{Y}_B^{изб} \approx Z \cdot q_{AB} \cdot X_A \cdot X_B \quad (2)$$

– парциальная мольная избыточная энергия растворенного компонента В

$$\tilde{Y}_B^{изб} \approx RT \ln \gamma_B = Z \cdot q_{AB} \cdot (X_A)^2 \quad (3)$$

– параметр нулевого порядка

$$\ln \gamma_B^\infty \approx Z \cdot q_{AB} / RT \quad (4)$$

– параметр первого порядка

$$\varepsilon_6^e = 2Z \cdot q_{AB} / RT, \quad (5)$$

который принято называть параметром взаимодействия или самовзадействия.

Перечисленные выше термодинамические характеристики широко применяются при анализе процессов, протекающих в металлических расплавах и в то же время они совершенно недостаточно используются при исследовании состояния твердых растворов и протекающих в них фазово-структурных превращений. Одной из причин такого положения является отсутствие методик теоретического и экспериментального определения параметра взаимообмена, q_{AB} , характеризующего изменение энергии пары изолированных атомов А и В при их химическом взаимодействии в твердом растворе. В работе [2] расчеты этой величины выполнены на основе данных о теплотах атомизации элементов, образующих твердый раствор. Теплоты смешения при этом рассматриваются как результат формирования межатомных связей А-В в рамках теории электронного резонанса Паулинга [3].

¹ПГТУ, аспирант

²ПГТУ, д-р техн. наук, проф.

³ПГТУ, канд. техн. наук, доц.

Целью настоящей работы является расчетное определение и анализ термодинамических параметров, характеризующих состояние и уровень межатомного взаимодействия компонентов двойных систем на основе железа при заданной температуре.

Термодинамические характеристики двойных твердых растворов на основе γ -Fe определялись с помощью равновесных диаграмм состояния. Учитывая то, что для расплавов двойных систем Fe-Me величина q_{AB} определена с приемлемой достоверностью, расчеты этой же величины для γ -Fe твердых растворов определялась при температуре, соответствующей равновесной двухфазной области ($\gamma_{Fe+Ж}$). Для случая разбавленных растворов такая область схематически представлена на рис. 1

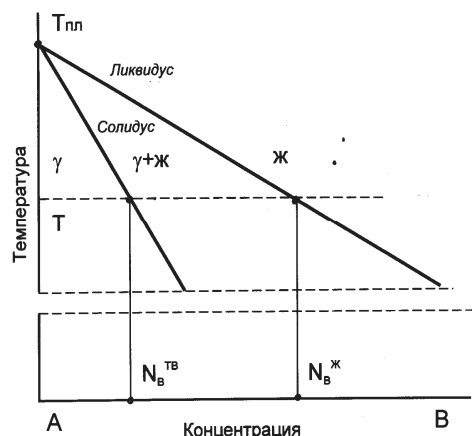


Рис. 1 – Участок двойной диаграммы (схема)

Как известно [4], равновесию фаз в двухфазной области бинарного сплава соответствует равенство химических потенциалов и активностей компонентов:

$$\mu_i^T \approx \mu_i^{жс} \text{ и } a_i^T \approx a_i^{жс} \quad (6)$$

Так как $a_i = \gamma_i \cdot N_i$, то для равновесного состояния фаз будет иметь место

$$\gamma_i^T / \gamma_i^{жс} = N_i^{жс} / N_i^T \quad (6)^*$$

Учитывая то, что коэффициент активности определяет уровни предельной избыточной энергии $\Delta G_p^{изб}$, для находящихся в равновесии фаз можно записать:

$$\Delta G_i^T = RT \ln \gamma_i^T \text{ и } \Delta G_i^{жс} = RT \ln \gamma_i^{жс} \quad (7)$$

Принимая во внимание (6), разность этих величин представим в виде

$$\Delta G_i^{T/жс} = \Delta G_i^T - \Delta G_i^{жс} = RT \ln (N_i^{жс} / N_i^T) \quad (8)$$

Согласно теории регулярных растворов, избыточная свободная энергия растворенного компонента в твердой и жидкой фазах может быть определена с помощью выражения (3) и, соответственно, их разность будет равна

$$\Delta G_i^{T/жс} = Q_{ij}^T (N_i^{жс})^2 / Q_{ij}^{жс} (N_i^{жс})^2 \quad (9)$$

Приравнявая (8) и (9), после преобразования получаем выражение, позволяющее определить Q_{ij}^T при известном значении $Q_{ij}^{жс}$

$$Q_{ij}^T = [(RT \ln N_i^{жс} / N_i^T) + Q_{ij}^{жс} (N_i^{жс})^2] / (N_i^T)^2 \quad (10)$$

Расчеты этой величины выполнены для двойных систем: Fe-Si, Fe-P, Fe-Mo, Fe-Ni, Fe-Co и Fe-Cu при $T=1773K$. Исходные данные для расчетов взяты из работ [5, 6] и приведены в табл. 1. Там же приведены результаты расчетов параметров Q_{Fe-Me} ; $\ln \gamma_B^\infty$ и ϵ_B^g .

Таблица 1 – Исходные данные для расчета термодинамических характеристик двойных систем Fe-Me

Системы	N_{Me}^T	$N_{Me}^{жс}$	$-RT \ln \frac{N_{Me}^{жс}}{N_{Me}^T}$, кДж/моль	$(N_{Fe}^{жс})^2$	$Q_{Fe-Me}^{жс}$, кДж/м	Q_{Me}^T , кДж/м	$\ln \gamma_B^\infty$	ϵ_B^g
Fe-Si	0,035	0,050	-5,31	0,90	-144,6	-145,5	-9,9	19,8
Fe-P	0,003	0,023	-29,92	0,96	-75,36	-105,6	-7,0	14,0
Fe-Mo	0,055	0,080	-5,45	0,85	-8,2	-13,9	-0,95	1,9
Fe-Ni	0,088	0,101	-2,06	0,81	-18,8	-20,8	-1,41	2,82
Fe-Mn	0,050	0,060	-2,65	0,88	5,02	1,94	0,13	-0,26
Fe-Co	0,125	0,175	-5,01	0,68	1,4	-5,22	-0,41	0,82
Fe-Cu	0,050	0,093	0,093	0,82	42	28,74	1,9	-3,8

Из данных, приведенных в таблице, следует, что расчетная величина Q_{Fe-Me}^T для двойных твердых растворов: Fe-Si, Fe-P, Fe-Mo, Fe-Ni, Fe-Co совпадает по знаку с величиной $Q_{Fe-Me}^{жс}$ для

расплавов тех же систем, но превышает ее по абсолютному значению. Кроме того, как видно, для растворов : Fe-Si, Fe-P, Fe-Mo, Fe-Ni, Q_{Fe-Me}^T и $Q_{Fe-Me}^{жс}$ имеют отрицательные значения, в то время как для систем Fe-Mn, Fe-C – положительные. Обратим внимание на то, что в системе Fe-Co переход от жидкого состояния к твердому сопровождается изменением знака с (+) на (-) при одновременном росте абсолютного значения. В соответствии с атамистической интерпретацией полученных результатов, отрицательные значения Q для систем Fe-Si, Fe-P, Fe-Mo, Fe-Ni, Fe-Co, свидетельствует о преобладании сил притяжения между разнородными атомами Fe-Me, что должно способствовать формированию упорядоченного состояния как в жидкой, так и в твердой фазах. Численные значения Q указывают на то, что более высокая склонность к упорядочению характерна для твердого состояния и она возрастает в ряду растворов, содержащих Co, Mo, Ni, P, Si. В таком же направлении возрастает и параметр взаимодействия ε_{Me}^{Me} . Как следует из данных таблицы, жидкие и твердые фазы двойных сплавов Fe-Mn, Fe-Co имеют положительные значения Q , что должно свидетельствовать о преобладании связей между однородными атомами: Fe-Fe, Mn-Mn, Cu-Cu. В таких условиях, в обеих фазах будет проявляться склонность к образованию сегрегаций. Дополнительную информацию о поведении растворенных компонентах дают параметры $\ln \gamma_{Me}^\infty$ и $\varepsilon_{Me}^{(2)}$. Так отрицательные значения $\ln \gamma^\infty$ для элементов Si, P, Mo, Ni и Co указывают на то, что в бесконечно разбавленных растворах они характеризуются отрицательным отклонением от идеальности в то время как Mn и Cu – положительным. Данные о параметре $\varepsilon_{Me}^{(2)}$ свидетельствуют о том, что увеличение концентрации элементов Si, P, Mo, Ni и Co в бинарных растворах на основе γ -Fe должно сопровождаться ростом коэффициента их активности, обусловленное повышением сил отталкивания между растворенными атомами Me-Me.

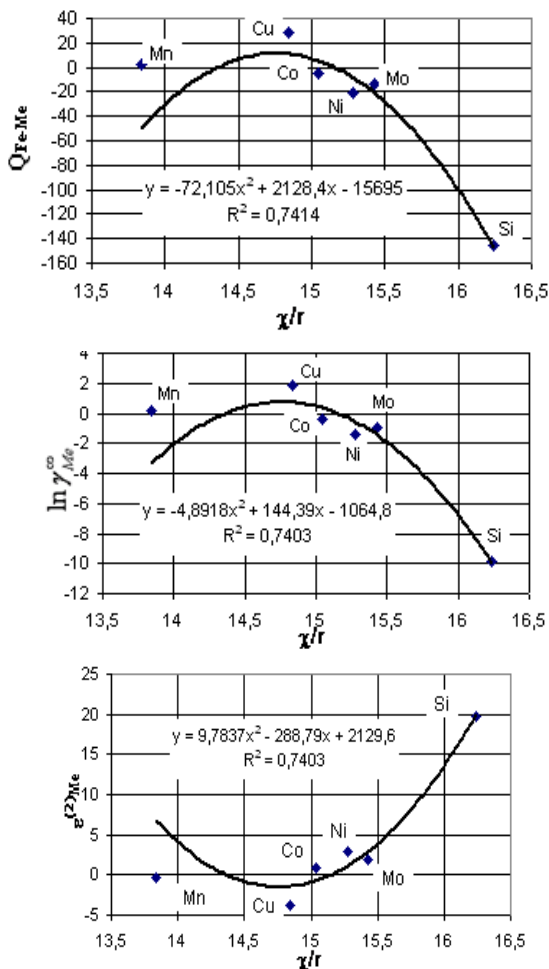


Рис. 2 – Зависимости термодинамических характеристик элементов в двойных растворах Fe-Me

Наиболее сильным такой вид взаимодействия, как следует из данных таблицы, будет наблюдаться между атомами Si-Si и P-P и значительно слабее между атомами элементов Ni, Mo, Co. В тоже время повышению концентрации Mn и Cu в растворах Fe-Mn, Fe-Co соответствует снижение коэффициентов их активности, что возможно при более сильном притяжении одноименных атомов Mn-Mn и Cu-Cu, чем Mn-Fe и Cu-Fe. Приведенные результаты очевидно соответствуют одному из основных положений теории растворов металлических систем, согласно которой взаимодействие разнородных атомов в растворах при $\Delta H^{cm} \neq 0$ неизбежно должно сопровождаться отклонением распределения растворенных атомов от полностью хаотичного.

К факторам, которые определяют характер и уровень такого отклонения относятся: электрохимический и размерный. Количественной характеристикой их принято считать: разность электроотрицательностей, $\Delta\chi = \chi_{Me} - \chi_{Fe}$ и разность атомных радиусов, $\Delta r = r_{Me} - r_{Fe}$, соответственно. С целью выявления раздельного и совместного влияния этих факторов на состояния двойных твердых растворов указанных выше металлических систем, в работе выполнен анализ корреляционной связи между параметрами Q_{Fe-Me} ; $\ln \gamma_{Me}^\infty$, $\varepsilon_{Me}^{(2)}$ и характеристиками растворенных элементов: χ_{Me} , r_{Me} и χ_{Me}/r_{Me} .

Из результатов анализа, графически представленных на рис. 2, видно, что приемлемый

уровень тесноты связи ($R^2=0,74$) имеет место только между характеристиками растворов $Q_{\text{Fe-Me}}$; $\ln\gamma_{\text{Me}}^\infty$ и $\varepsilon_{\text{Me}}^{(2)}$ и отношение $\chi_{\text{Me}}/r_{\text{Me}}$.

Это указывает на их взаимосогласованное влияние на характер межатомного взаимодействия атомов Fe-Me в твердых растворах.

Выводы

1. Впервые расчетным путем в приближенной теории регулярных растворов определены термодинамические параметры: $Q_{\text{Fe-Me}}$; $\ln\gamma_{\text{Me}}^\infty$ и $\varepsilon_{\text{Me}}^{\text{Me}}$ элементов: Si, P, Mo, Ni, Mn, Co и Cu, растворенных в γ -Fe при 1773 К.
2. Установлено, что в разбавленных растворах элементов: Si, P, Mo, Ni и Co в γ -Fe параметры взаимодействия первого порядка $\varepsilon_{\text{Me}}^{\text{Me}} > 0$; это указывает на то, что их атомы в γ -Fe-растворе отталкиваются между собой, что способствует формированию обособленных группировок (кластеров); элементы Mn и Cu имеют $\varepsilon_{\text{Me}}^{\text{Me}} < 0$, что соответствует притяжению их атомов между собой в растворе, при этом проявляется склонность к образованию стабильных упорядоченных состояний.
3. При уровне достоверности $R^2 \geq 0,74$ установлена корреляционная зависимость $Q_{\text{Fe-Me}}$; $\ln\gamma_{\text{Me}}^\infty$ и $\varepsilon_{\text{Me}}^{\text{Me}}$ от отношения $\chi_{\text{Me}}/r_{\text{Me}}$ (электроотрицательность к радиусу атома растворенного элемента).
4. Полученные результаты расширяют представления о характере взаимодействия атомов элементов: Si, P, Mo, Ni, Mn, Cu и Co в твердом растворе на основе γ -Fe и их рекомендуется использовать при обосновании выбора системы легирования стали.

Перечень ссылок

1. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / К.Люпис.– М.: Металлургия, 1989. – 502 с.
2. Ткаченко К.И. Розрахунки параметрів межатомної взаємодії в бінарних Fe-Me розчинах / К.И. Ткаченко // Збірник трудів, присвячений 100-річчю з дня народження професора К.Н. Соколова. – Маріуполь, 2007. – С. 249 – 260.
3. Даркен Л.С. Физическая химия / Л.С. Даркен, Р.В. Гурри. – М.: Металлургиздат, 1960. – 582 с.
4. Свеллин Р.А. Термодинамика твердого состояния / Р.А. Свеллин. –М.: Металлургия, 1968. – 314 с.

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

Статья поступила 09.02.2009