

Б. М. МОГУТНОВ
И. А. ТОМИЛИН
Л. А. ШВАРЦМАН

ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА



Б. М. МОГУТНОВ
И. А. ТОМИЛИН
Л. А. ШВАРЦМАН

ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА



МОСКВА
«МЕТАЛЛУРГИЯ»
1984

УДК 669.536.221

Рецензент чл.-корр. АН СССР П.В. Гельд

УДК 669.536.221

Термодинамика сплавов железа. М о г у т н о в Б.М., Т о м и л и н И.А., Ш в а р ц м а н Л.А. М., "Металлургия", 1984. 208 с.

В монографии с единой точки зрения выполнено обобщение современных данных по термодинамике сплавов железа.

Приведены сведения о термодинамических свойствах растворов углерода, азота, серы, водорода и легирующих элементов в твердом железе, а также интерметаллидов переходных металлов. Изложены методы расчетов равновесий в многокомпонентных сплавах и способы прогнозирования термодинамических свойств по данным о бинарных системах.

Оригинальным является изложение статистико-термодинамических теорий фаз внедрения и последовательное применение термодинамики и конкретным проблемам металловедения стали.

Предназначена для научных и инженерно-технических работников. Может быть полезна для студентов и аспирантов, специализирующихся в области физики твердого тела и металловедения. Ил. 72. Табл. 35. Библиогр. список: 220 назв.

М $\frac{2602000000 -- 191}{040 (01) - 84}$ 135 - 84

© Издательство "Металлургия", 1984

ПРЕДИСЛОВИЕ

Главной задачей, поставленной на XXVI съезде КПСС, является улучшение качества выпускаемой металлопродукции и создание новых материалов. Для этого необходимо применение прогрессивных технологических процессов. Разработка таких процессов невозможна без развития фундаментальных научных исследований.

Химическая термодинамика — одна из наук, лежащих в основе теории металлургических процессов.

Применение химической термодинамики к изучению процессов, происходящих в металлах и сплавах в твердом состоянии, началось более чем сто лет назад. В этой области вначале преобладали физические методы исследования, главным образом связанные с изучением структуры сплавов, образующейся в результате различных обработок. Между тем как эта структура, так и определяемые ею свойства являются в основном результатом химических реакций и фазовых превращений при различных видах обработки. Направление, движущие силы и степень завершенности этих превращений определяются законами химической термодинамики. Именно поэтому химическая термодинамика является одной из наиболее важных отраслей естественных наук, область применения которой для решения задач металловедения непрерывно расширяется. По этой же причине в течение последних лет возрастает число исследований по термодинамике сплавов. Применение термодинамики в практике стало особенно эффективным благодаря современной вычислительной технике.

Для ускорения процесса внедрения достижений термодинамики сплавов необходимо обобщение накопленных к настоящему времени обширных экспериментальных и теоретических результатов.

Такое обобщение и составляет главное содержание данной монографии. Цель монографии, во-первых, вооружить специалистов в области разработки новых сплавов, химико-термической и термической обработки металлов методами химической термодинамики, которые необходимы для установления физической сущности многочисленных процессов, используемых для обеспечения высокого качества металлургической продукции. Во-вторых, проанализировать и рассмотреть с единой точки зрения существующую в литературе обширную информацию о термодинамических свойствах основных для черной металлургии систем и рекомендовать наиболее достоверные данные для термодинамических расчетов. Это будет способствовать использованию специалистами-металловедами в повседневной работе термодинамических данных для решения практических задач, например для расчетов диаграмм состояния многокомпонентных сплавов, для расчетов газовых атмосфер, для прогнозирования и управления химическими реакциями и фазовыми превращениями в стали, для предсказания устойчивости метастабильных состояний, достигаемых при обработке сплавов и направлений их изменений в процессе эксплуатации.

В соответствии с этим наряду с изложением современных термодинамических теорий твердых растворов на основе переходных металлов

и термодинамики фазовых превращений рассмотрено большое число данных о конкретных сплавах. Подробно проанализированы сплавы железа с переходными металлами, в том числе термодинамика интерметаллических соединений. Приведены также обширные сведения о растворах углерода, азота, серы и водорода в сплавах железа.

Авторы считают необходимым ознакомить читателей с последними достижениями в области теории химической связи в металлических сплавах и ее возможностями для предсказания термодинамических характеристик металлургических систем. В книге предложен новый подход к термодинамике многокомпонентных растворов внедрения, т.е. сплавов железа с углеродом, азотом и легирующими элементами. Отличительная особенность этого подхода — возможность вычисления активностей углерода и азота в широких диапазонах концентраций легирующих элементов, углерода, азота и температур лишь на основе единичного экспериментального определения. Таким образом, в книге сделана попытка, соответствующая развитию современной науки, объединить различные направления физической химии (классической термодинамики, статистической термодинамики, элементов теории химической связи) и физического металловедения.

Авторы выражают сердечную благодарность академику Г.В.Курдюмову за многолетнюю поддержку и внимание к их работам по термодинамике сплавов.

Глава I. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Металлические сплавы представляют собой либо твердые растворы, либо интерметаллические соединения или смеси различных фаз. Исследования, выполненные до настоящего времени, относятся главным образом к двойным металлическим системам и содержат термодинамические данные для большинства практически важных систем. Подобные данные обобщены в справочных изданиях [1, 2]. Для каждой из входящих в состав сплава фаз характерна определенная зависимость термодинамических свойств от концентрации и температуры. Изменения термодинамических функций сплавов в зависимости от концентрации и фазового состава рассмотрены в работе [3]. Для каждой гомогенной фазы характерны собственные концентрационные и температурные зависимости термодинамических функций. Вид этих функций определяется физико-химическими свойствами компонентов и природой химической связи между ними. В данной главе будут рассмотрены термодинамические свойства твердых растворов, содержащих только металлические компоненты, а свойства интерметаллидов, некоторых других фаз и растворов неметаллов в железе — в последующих главах.

Термодинамические свойства сплавов переходных металлов существенно отличаются от свойств сплавов, образованных нормальными металлами. Это обусловлено присутствием в атомах переходных металлов частично заполненных электронных d -орбиталей, которые определяют совокупность химических и физических свойств этих элементов, в том числе способность к образованию сплавов. Сложный характер межатомного взаимодействия в таких сплавах проявляется как в виде диаграмм состояния, так и в виде концентрационных зависимостей термодинамических функций.

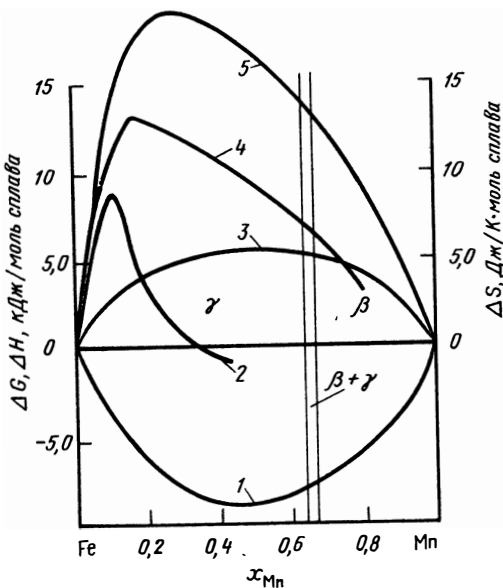


Рис. 1. Термодинамические свойства сплавов Fe-Mn при 1023 К по данным измерений Э.д.с. гальванических элементов (см. сноску на с. 7)

1 — ΔG_f ; 2 — $\Delta S^{эл}$; 3 — $\Delta S^{ид}$;
4 — ΔH_f ; 5 — ΔS_f

Экспериментальные данные для сплавов переходных металлов показывают, что, как правило, концентрационные зависимости термодинамических функций асимметричны. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 1–3, на которых представлены типичные примеры изменений этих функций в двойных системах.

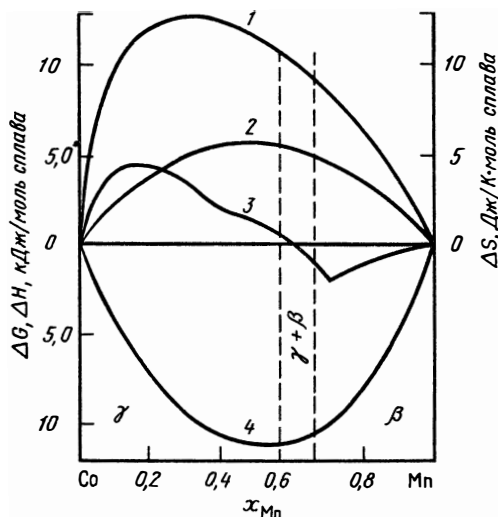


Рис. 2. Термодинамические свойства сплавов Co – Mn при 1023 К по данным измерений э.д.с. гальванических элементов (см. сноску на с. 7)
 1 – ΔS_f ; 2 – $\Delta S_f^{ид}$; 3 – ΔH_f ; 4 – ΔG_f

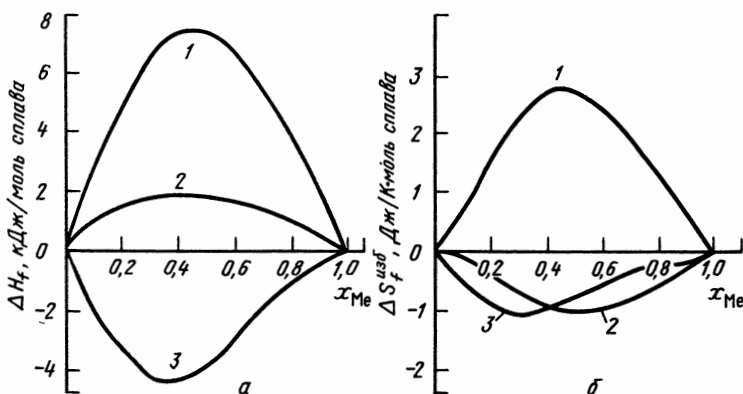


Рис. 3. Энтальпии (а) и избыточные энтропии (б) образования сплавов NiAu (1), NiCu (2) и NiFe (3) по данным работы [2] ($Me - Au, Cu, Fe$).

В термодинамике введено понятие об идеальных или совершенных растворах, для которых соотношения между концентрацией и энергией Гиббса образования (смешения) раствора из компонентов очень просты. Эти растворы образуются без теплового эффекта, а изменение энтропии обусловлено только беспорядочным распределением атомов компонентов в узлах кристаллической решетки, т.е.

$$\Delta G_f = -T\Delta S_f = RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (1)$$

где x – мольная доля одного из компонентов.

Реальные металлические растворы практически никогда не имеют свойств идеальных. Принято судить о свойствах реальных растворов по отклонению от свойств совершенных. Для количественной характеристики таких отклонений используют избыточные термодинамические функции. Очевидно, что любое изменение энтальпии при образовании раствора всегда является избыточным. Избыточные энтропия и энергия Гиббса определяются уравнениями

$$\Delta S^{изб} = \Delta S_f + R [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]; \quad (2)$$

$$\Delta G^{изб} = \Delta G_f - RT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]. \quad (3)$$

Для парциальных величин эти функции выражаются следующими соотношениями:

$$\Delta \bar{S}_i^{изб} = \Delta \bar{S}_i + R \ln x_i; \quad (4)$$

$$\Delta \bar{G}_i^{изб} = \Delta \bar{G}_i - RT \ln x_i. \quad (5)$$

Из рис. 1 и 2 видно, что разности между фактическими значениями энтропии смешения и соответствующими величинами для идеальных растворов весьма велики. Значения $\Delta S^{изб}$ при некоторых концентрациях превосходят $\Delta S^{ид}$ в несколько раз. Отметим, что знаки ΔH и $\Delta S^{изб}$ не всегда совпадают, как это, например, видно из рис. 3. Физические причины отклонений металлических растворов от идеального поведения обусловлены тремя факторами — изменением спектра тепловых колебаний при образовании растворов, изменением плотности электронных состояний и изменением магнитных моментов атомов. Последние два фактора особенно характерны для переходных металлов¹. Ограничимся одним ярким примером систем с большими электронным и магнитными вкладами — твердыми растворами железа с марганцем. На рис. 1 показано изменение электронного вклада в ΔS с концентрацией. Хотя абсолютные значения электронного вклада $\Delta S^{эл}$ и не отличаются высокой точностью, все же видно, что они являются большими и, главное, сильно зависят от концентрации. Магнитный вклад в энтропию в этой системе возникает, если сплав образуется из Fe_α и марганца. Он связан с температурной зависимостью магнитного упорядочения Fe_α . Например, при 1000 °С магнитные моменты в этой фазе еще в значительной мере упорядочены, а в сплаве на основе Fe_γ магнетизм полностью отсутствует. Таким образом, перед термодинамической теорией стоит задача описать две главные особенности свойств сплавов переходных металлов — концентрационную асимметрию функций и большие величины ΔH_f и $\Delta S_f^{изб}$.

¹ Лукашенко Г.М. Исследования в области термодинамики сплавов 3d-переходных металлов: Автореф. докт. дис. Киев, 1976.

2. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

В термодинамике сплавов принято термодинамические свойства представлять через активности компонентов a_j . Активность компонента определяет его химический потенциал μ_j или парциальную энергию Гиббса \bar{G}_j :

$$\mu_j = \bar{G}_j = \mu_j^0(G_j^0) + RT \ln a_j, \quad (6)$$

где $\mu_j^0 = G_j^0$ относится к некоторому состоянию, принятому за стандартное. Напомним, что энтальпии и энтропии связаны с энергией Гиббса следующими соотношениями:

$$(\partial G / \partial T)_p = -S, \quad (7)$$

$$[\partial (G/T) / \partial (1/T)]_p = H, \quad (8)$$

а любые интегральные функции Φ связаны с парциальным уравнением

$$\Phi = \sum_j x_j \bar{\Phi}_j. \quad (9)$$

Для практического использования термодинамики большое значение имеет понятие стандартного состояния. Необходимость его введения связана с тем, что термодинамика позволяет вычислять не абсолютные значения функций G и H , а лишь их изменения при переходе систем из одного состояния в другое.

При рассмотрении сплавов металлов обычно в качестве стандартного состояния или уровня отсчета для термодинамических свойств компонентов в растворе принимают чистые компоненты в устойчивых при данной температуре модификациях. Нечеткость и непоследовательность в определении стандартного состояния приводят к существенным ошибкам в термодинамических расчетах. Это особенно важно при рассмотрении растворов с разными кристаллическими решетками. Если стандартные состояния какого-либо компонента в различных фазах неодинаковы, то в уравнения для химических потенциалов необходимо ввести величины изменений энергий Гиббса при фазовых превращениях ($\Delta \mu_{tr}^0$ или ΔG_{tr}^0). Поясним сказанное примером. Если за стандартное состояние принято Fe_α , то химический потенциал железа в феррите можно определить как $\mu_{Fe}(\alpha) = \mu_{Fe}^0(\alpha) + RT \ln a_{Fe}(\alpha)$, а в аустените — как $\mu_{Fe}(\gamma) = \mu_{Fe}^0(\alpha) + \Delta \mu_{tr, Fe}^0(\alpha \rightarrow \gamma) + RT \ln a_{Fe}(\gamma)$. В правой части последнего выражения второе и третье слагаемые часто объединяют в один член, который обозначают $RT \ln a_{Fe}(\gamma)$. В этом случае величина $\Delta \mu_{tr, Fe}^0(\alpha \rightarrow \gamma)$ присутствует в скрытой форме, что при невнимательном отношении может служить источником ошибок.

Из изложенного ясно, что для представления термодинамических свойств какого-либо компонента в растворах с различными кристаллическими решетками по отношению к одному и тому же стандартному состоянию необходимы данные об изменениях энергии Гиббса при фа-

Т а б л и ц а 1. Изменения энергии Гиббса при фазовых превращениях чистых металлов

Тип превращения	ΔG_{tr} , Дж/моль	Температурный интервал, К
<i>Для хрома</i>		
Г.ц.к. → ж	18200,4 – 8,368 T	
Г.ц.к. → о.ц.к.	–10460 – 0,6276 T	300 – 2400
О.ц.к. → г.п.у.	8368	300 – 2400
<i>Для железа</i>		
Г.ц.к. → ж	14744,416 – 8,1965 T	> 1665
О.ц.к → ж	13807,2 – 7,6316 T	> 1665
Г.ц.к. → о.ц.к.	–5235 + 9,4 T – 5,295 · 10 ^{–3} T ² + 9,221 · 10 ^{–7} T ³	1100 – 1800
О.ц.к. → г.ц.к.	6108,64 – 3,4618 T – 7,472 · 10 ^{–3} T ² + 5,1254 · 10 ^{–6} T ³	300 – 1100
О.ц.к. → г.ц.к.	5451,752 + 7,4475 · 10 ^{–3} T ² – 12 · 10 ^{–5} T ³ + 20,5434 · 10 ^{–8} T ⁴	0 – 300
Г.ц.к. → г.п.у.	–1828,4 + 4,686 T	> 300
<i>Для никеля</i>		
Г.ц.к. → ж	17614,64 – 10,209 T	> 1500
Г.ц.к. → о.ц.к.	5564,72 – 1,046 T	> 1000
Г.ц.к. → о.ц.к.	3932,96 + 4,1087 · 10 ^{–3} T ² – 4,853 · 10 ^{–6} T ³ + 1,41 · 10 ^{–9} T ⁴	0 – 1800
Г.ц.к. → г.п.у.	1046 + 1,2552 T	
<i>Для кобальта</i>		
Г.ц.к. → ж	16192,08 – 9,16296 T	> 1500
О.ц.к. → г.ц.к.	–2343,04	> 1700
О.ц.к. → г.ц.к.	–6953 + 6,3137 · 10 ^{–3} T ² – 2,8037 · 10 ^{–6} T ³	0 – 1800
Г.ц.к. → г.п.у.	–460,24 + 0,6276 T	
<i>Для титана</i>		
О.ц.к. → ж	16233,92 – 8,368 T	
О.ц.к. → г.п.у.	–4351 + 3,7656 T	300 < T < 2400
Г.ц.к. → г.п.у.	–3347,2	
<i>Для алюминия</i>		
Г.ц.к. → ж	10711,04 – 11,506 T	
О.ц.к. → г.п.у.	–4602,4 + 3,01248 T	
Г.ц.к. → г.п.у.	5481,04 – 1,79912 T	
<i>Для молибдена</i>		
О.ц.к. → ж	24267 – 8,368 T	> 300
Г.ц.к. → о.ц.к.	–10460 – 0,628 T	> 300
О.ц.к. → г.п.у.	8368	> 300
<i>Для марганца</i>		
О.ц.к. → ж	14644 – 9,623 T	> 1220
Г.п.у. → ж	9205 – 7,113 T	> 1220
Г.ц.к. → ж	16401 – 10,878 T	> 1220
О.ц.к. → г.ц.к.	1477 – 0,514/T ² – 2,742 · 10 ^{–3} T ² + 1,6534 · 10 ^{–6} T ³	400 < T < 1220
<i>Для кремния</i>		
Решетка алмаза → ж	50626 – 30,0 T	–
О.ц.к. → ж	6276 – 10,46 T	–
Г.ц.к. → ж	12,13 T	–
Г.п.у. → ж	418 – 12,13 T	–

зовых превращениях. Величины ΔG_{tr} определяются экспериментально, если превращение протекает реально. Однако в большом числе случаев фазовые превращения являются виртуальными. Методы определения изменений энергии Гиббса для таких превращений выходят за рамки данной книги. Сведения о величинах ΔG_{tr}^0 для наиболее распространенных фазовых превращениях ряда металлов по данным [4–6] представлены в табл. 1.

Научной основой описания концентрационной зависимости термодинамических свойств растворов является статистическая термодинамика.

Наиболее широко используются различные варианты квазихимической теории, в основе которой лежит предположение о независимости поведения системы в отношении каких-либо степеней свободы от ее поведения по отношению к другим. В этом приближении энергия системы может быть выражена суммой энергий, связанных с различными степенями свободы. Далее в этой теории допускается, что при образовании раствора изменяется только конфигурационная энергия, которая определяется взаимным расположением атомов в узлах кристаллической решетки и равна сумме энергий взаимодействия пар различных атомов. Эти предположения, очевидно, находятся в противоречии с экспериментом, так как, согласно уже приводившимся данным, в термодинамические функции входят существенные неконфигурационные вклады: электронные, магнитные и колебательные. Тем не менее квазихимическая теория широко используется в термодинамике сплавов. Поэтому целесообразно дать более подробное ее рассмотрение. В наиболее простом случае, так называемом нулевом приближении, в котором учитывается взаимодействие лишь в первой координационной сфере и предполагается беспорядочное распределение атомов компонентов в узлах кристаллической решетки (несмотря на различие в энергиях взаимодействия пар разнородных атомов), квазихимический подход приводит к формулам теории регулярных растворов (здесь и в дальнейшем $\Delta G = \Delta F$). Для двойного раствора компонентов 1 и 2

$$\Delta G_f = -z w_{12} x_1 x_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (10)$$

где z — координационное число; величина w_{12} , часто называемая энергией смешения или параметром взаимодействия, характеризует различие в энергиях ϵ_{ij} взаимодействия пар атомов

$$w_{12} = N_A [\epsilon_{12} - (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})/2], \quad (11)$$

где N_A — число Авогадро.

Более сложное — первое приближение квазихимической теории, в котором учитывается зависимость атомного распределения от энергий взаимодействия пар атомов. При этом числа пар разнородных атомов n_{12} определяют из решения уравнений квазихимического равновесия. Например, в случае бинарного раствора — из решения следующего уравнения:

$$(zn_1 - n_{12})(zn_2 - n_{12})/n_{12}^2 = \exp(-2w_{12}/RT), \quad (12)$$

где n_1 и n_2 — количества атомов компонентов 1 и 2.

Энергия Гиббса образования раствора описывается выражением

$$\Delta G_f = \frac{RTz}{2} \left\{ x_1 \ln \left[\frac{(zn_1 - n_{12})}{znx_1^2} \right] + x_2 \ln \left[\frac{(zn_2 - n_{12})}{znx_2^2} \right] \right\} + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (13)$$

$$\text{а } \Delta H_f = -[(n_{12}w_{12})/N_A], \quad (14)$$

где $n = n_1 + n_2$.

Как видно из трех последних уравнений, для расчета термодинамических свойств раствора при какой-либо концентрации необходимо сначала найти величину n_{12} , а затем, подставив ее в (13) и (14), определить ΔG_f и ΔH_f .

Таким образом, описание концентрационной зависимости термодинамических функций растворов в рамках квазихимической теории очень просто, так как требует знания лишь одного параметра w_{12} . По-видимому, это обстоятельство является причиной ее широкого распространения. Однако необходимо сразу отметить, что в обоих приближениях теории не описываются основные особенности металлических растворов. Прежде всего, формулы (10) — (14) дают симметричную концентрационную зависимость термодинамических функций, в то время как в реальных сплавах она асимметрична. Недостатком нулевого приближения (теории регулярных растворов) является неучет избыточной энтропии смешения, которая всегда проявляется при образовании растворов переходных металлов. В первом приближении величина $\Delta S_f^{\text{изб}}$ учитывается, поскольку межатомное распределение принимают зависящим от параметра w_{12} . Однако и в этом приближении описание является неадекватным. Такая неадекватность легко демонстрируется даже на системах с концентрационными зависимостями термодинамических свойств, близкими к симметричным — Ni—Au и Ni—Cu (см. рис. 3).

При рассмотрении свойств первой из этих систем за основу была принята величина ΔH_f и по экспериментальной концентрационной зависимости этой функции по уравнениям (12) и (14) вычислен параметр

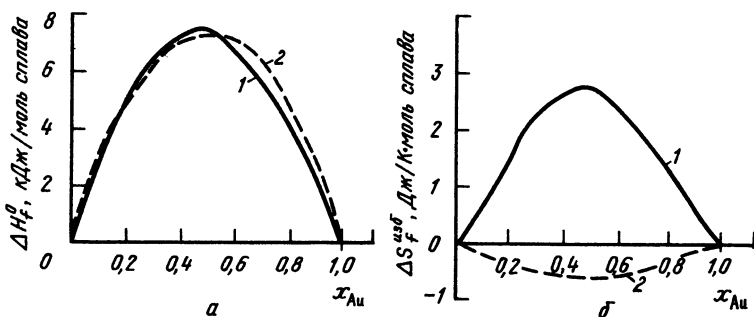


Рис. 4. Зависимость ΔH_f (а) и $\Delta S_f^{\text{изб}}$ (б) растворов Ni—Au при 1150 К от концентрации:

1 — опыт; 2 — расчет для $w = -2950$ Дж/моль

w_{12} , затем по найденному значению w_{12} с помощью уравнений (13) и (14) рассчитана избыточная энтропия. Результаты вычислений приведены на рис. 4. Видно, что при помощи параметра w_{12} , равного -2950 Дж/моль, удастся получить более или менее удовлетворительное описание ΔH_f как функции концентрации. Однако то же самое значение w_{12} не только не описывает концентрационную зависимость $\Delta S_f^{изб}$, но даже дает неправильный знак этой функции. Последнее является естественным, поскольку в рамках квазихимической теории энтропия смешения всегда меньше идеальной конфигурационной.

В системе Ni—Cu при положительных значениях ΔH_f наблюдаются отрицательные значения $\Delta S_f^{изб}$. Однако, как следует из рис. 5, в этом случае

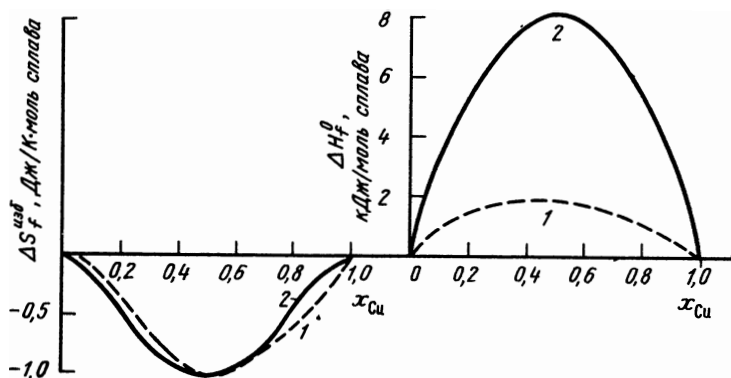


Рис. 5. Термодинамические свойства растворов Ni—Cu:
1 — опыт; 2 — расчет для $w = -3365$ Дж/моль

не удастся получить адекватной аппроксимации термодинамических свойств. Подгоночный параметр $w_{12} = -3365$ Дж/моль, вычисленный по концентрационной зависимости энтропии смешения, приводит к значениям ΔH_f , в несколько раз превышающим экспериментальные.

Неадекватность квазихимической теории по существу заложена в ее основных положениях, сводящих все взаимодействия к конфигурационным. Она не устраняется ни учетом большего числа координационных сфер, ни использованием в качестве структурных единиц троек и четверок атомов.

Сказанное, конечно, не означает, что вообще не существует растворов, которые подчинялись бы закономерностям квазихимической теории. В качестве примера удачного описания термодинамических свойств растворов формулами первого приближения этой теории можно назвать растворы элементов, образующих полупроводниковые соединения.

Попытка, как будет видно из дальнейшего, довольно искусственная, устранить указанные недостатки предпринята в теории окруженного атома [7—9]. Она сохраняет главные предпосылки квазихимической модели, а именно допущение о независимости поведения системы по отно-

шению к различным степеням свободы. Основное отличие заключается в выборе в качестве структурной единицы для расчета функции распределения атома с его первой координационной сферой. Предполагается, что потенциальная энергия такого окруженного или центрального атома является функцией количеств атомов различной природы, расположенных в этой координационной сфере. Для учета и колебательных степеней свободы допускается, что статистическая сумма, характеризующая колебательные движения атома, может быть аппроксимирована статистической суммой гармонического осциллятора Эйнштейна в высокотемпературном пределе. При этом энергия осциллятора также зависит от состава первой координационной сферы окруженного атома. Выражения для термодинамических функций определяют [7-9] классическими методами, подобными применяемым в нулевом или первом приближениях квазихимической теории. Однако аналитическое решение удается получить только при задании вида функциональной зависимости энергии окруженного атома от состава его координационной сферы. Если допустить, что такая зависимость линейна и одновременно, как в теории регулярных растворов, сделать предположение о полной разупорядоченности атомного распределения несмотря на ненулевую энергию взаимодействия, то теория окруженного атома приводит к выражению для ΔG_f , близкому к формуле (10):

$$\Delta G_f = wx_1x_2 + \lambda Tx_1x_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (15)$$

Сопоставление (10) и (15) показывает, что в простейшем варианте теория окруженного атома отличается от модели регулярных растворов только членом λTx_1x_2 , характеризующим избыточную колебательную энтропию. Таким образом, для описания концентрационной зависимости ΔG_f вводится второй подгоночный параметр. Растворы, термодинамические свойства которых описываются зависимостью типа (15), предложено называть псевдoreгулярными.

Допущения, аналогичные используемым в первом приближении квазихимической теории, приводят к уравнениям, подобным (13), которые дополнительно содержат члены, характеризующие избыточную колебательную энтропию. Однако во всех случаях концентрационные зависимости являются симметричными функциями.

Для описания асимметрии термодинамических свойств в теории окруженного атома принимается параболическая зависимость энергии от числа атомов различного сорта, расположенных в первой координационной сфере. В этом случае аналитическое решение возможно только в предположении полной хаотичности межатомного распределения.

Согласно [7-9], энергия Гиббса бинарного раствора описывается следующим соотношением:

$$\Delta G_f = x_1x_2 [x_2\bar{\Delta H}_1^\infty + x_1\bar{\Delta H}_2^\infty - T(x_2\bar{\Delta S}_1^{изб, \infty} + x_1\bar{\Delta S}_2^{изб, \infty})] + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (16)$$

где $\overline{\Delta H}_i^\infty$ и $\overline{S}_i^{\text{изб}, \infty}$ — парциальная энтальпия и избыточная энтропия в бесконечно разбавленном растворе. Заметим, что концентрационная зависимость ΔH_f в этой формуле аналогична таковой для субрегулярных растворов Харди.

Таким образом, основное отличие формул теории окруженного атома от формул квазихимической теории заключается либо в введении дополнительного параметра для описания избыточной энтропии [формула (15)], либо в использовании данных о бесконечно разбавленных растворах [формула (16)]. Последний способ может быть перспективным в том случае, если формула (16) действительно описывает свойства реальных металлических растворов. Трудно, однако, представить, что это соотношение пригодно для описания электронных и магнитных составляющих термодинамических функций, например представленных на рис. 1.

Другой формальный способ описания концентрационных, а также температурных зависимостей термодинамических функций растворов заключается в представлении их в виде рядов.

Часто используют аппроксимирующий многочлен, впервые введенный Гуггенгеймом для бинарной системы:

$$\begin{aligned} \Delta G_{12}^{\text{изб}} &= RTx_1x_2 [g_0 + g_1(x_1 - x_2) + g_2(x_1 - x_2)^2 + \dots] = \\ &= RTx_1x_2 \sum_{k=0}^n g_k (x_1 - x_2)^k = RTQ_{12}. \end{aligned} \quad (17)$$

Эта формула идентична обычному алгебраическому полиному, который имеет вид

$$\Delta G_{12}^{\text{изб}} = RTx_1x_2 \sum_{k=0}^n g_k x_1^k. \quad (18)$$

Очевидно, что если ограничиться одним членом полиномов (17) и (18), то получится формула модели регулярных растворов (10). Если принять, что при этом g_0 линейно зависит от температуры, то получается формула для псевдoreгулярных растворов (15). Два члена полинома соответствуют приближению субрегулярных растворов. Действительно, если обозначить, например, в (17) g_0 через $(a_{12} + b_{12})/2$, а $g_1 = (a_{12} - b_{12})/2$, то

$$\begin{aligned} \Delta G_{12}^{\text{изб}} &= RTx_1x_2 \left(\frac{a_{12} + b_{12}}{2} + \frac{a_{12} - b_{12}}{2} x_1 - \frac{a_{12} - b_{12}}{2} + \right. \\ &+ \left. \frac{a_{12} - b_{12}}{2} x_1 \right) = RTx_1x_2 (b_{12} + a_{12}x_1 - b_{12}x_1) = RTx_1x_2 (a_{12}x_1 + \\ &+ b_{12}x_2). \end{aligned} \quad (19)$$

Если в последней формуле коэффициенты a_{12} и b_{12} линейно зависят от температуры, то получаются уравнения, подобные вытекающим из теории окруженного атома. В литературе встречаются работы, в которых для описания термодинамических свойств растворов используют три члена полиномов (17) и (18).

В общем случае оптимальное число слагаемых в аппроксимирующем выражении должно определяться с учетом точности экспериментальных данных. Для этого удобно использовать разложение по ортогональным многочленам.

Все основные термодинамические особенности металлических растворов могут быть описаны, если ограничиться двумя членами упомянутых полиномов (17) и (18) и принять, что коэффициенты g_k зависят от температуры, например, по линейному закону:

$$g_k = h_k - Ts_k, \quad (20)$$

где h_k и s_k также могут быть функциями температуры. Такой подход осуществлен в работах [5, 6, 10, 11], в которых $\Delta G_{12}^{изб}$ описывается следующим выражением:

$$\Delta G_{12}^{изб} = x_1 x_2 [a_{12}(T) \cdot x_1 + b_{12}(T) x_2], \quad (21)$$

где $a_{12}(T)$ и $b_{12}(T)$ аппроксимируются полиномами вида $\sum_{k=0}^n c_k T^k$, которые, как правило, ограничивают одним или двумя членами.

На основе описанного подхода в [5, 6, 10, 11] получены выражения для термодинамических функций бинарных сплавов переходных металлов, которые согласованы с соответствующими диаграммами состояния. Часть из них для наиболее важных в черной металлургии систем приведена в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Коэффициенты a_{12} и b_{12} для расчетов избыточных термодинамических свойств бинарных сплавов по уравнению (21), кДж/моль сплава

Кристаллическая решетка	a_{12}	b_{12}	Интервал составов	Интервал температур, К
<i>Для сплава Fe-Ti</i>				
Ж	-62760	-46024	$0 < x_1 < 1$	1400-2000
О.ц.к.	-46024	-23012	$0 < x_1 < 1$	700-2000
Г.п.у.	0	0	$0 < x_1 < 1$	500-1200
Г.ц.к.	-33472	-10460	$0 < x_1 < 1$	1000-1800
<i>Для сплава Cr-Ti</i>				
Ж	12552	12552	$0 < x_1 < 1$	1600-2200
О.ц.к.	25104	12552	$0 < x_1 < 1$	600-2200
Г.п.у.	51966	39413	$0 < x_1 < 1$	600-2200
<i>Для сплава Ni-Ti</i>				
Ж	$-188280 + 54,39 T$	$-112968 + 29,29 T$	$0 < x_1 < 1$	1100-2000
О.ц.к.	$-164013 + 54,39 T$	$-77822 + 29,29 T$	$0 < x_1 < 1$	500-2000
Г.п.у.	$-44350 + 29,29 T$	$-44350 + 29,29 T$	$0 < x_1 < 1$	500-1300
Г.п.у.	$-182422 + 54,39 T$	$-90374 + 29,29 T$	$0 < x_1 < 1$	1000-1800
<i>Для сплава Ti-Co</i>				
Ж	$-142256 + 29,29 T$	$-167360 + 54,39 T$	$0 < x_1 < 1$	1200-2000
О.ц.к.	$-109621 + 29,29 T$	$-143093 + 54,39 T$	$0 < x_1 < 1$	700-2000
Г.п.у.	$-64015 - 29,29 T$	$-158992 + 66,94 T$	$0 < x_1 < 1$	600-1200
Г.ц.к.	$-111294 + 29,29 T$	$-155226 + 54,39 T$	$0 < x_1 < 1$	

Кристаллическая решетка	a_{12}	b_{12}	Интервал составов	Интервал температур, К
<i>Для сплава Ti-Mn</i>				
Ж	-12552	-12552	$0 < x_1 < 1$	1400-2000
О.ц.к.	0	0	$0 < x_1 < 1$	800-2000
Г.п.у.	23012	23012	$0 < x_1 < 1$	400-1200
Г.ц.к.	-2720	-2720	$0 < x_1 < 1$	1200-1500
<i>Для сплава Fe-Co</i>				
Ж	-6904 + 4,60 T	-12803 + 12,38 T	$0 < x_1 < 1$	1600-1900
О.ц.к.	-36945 + 5,0036 X	-39886 + 4,3706 · 10 ⁻³ T ² -		
(разупорядочение)	X 10 ⁻³ T ² -			
Г.п.у.	-2,1701 · 10 ⁻⁵ T ³	-1,6563 · 10 ⁻⁵ T ³	$0 < x_1 < 1$	T < 1300
	1443 + 2,0849 · X	2782 + 0,57337 · 10 ⁻² T ² -		
	X 10 ⁻³ T ² - 0,42941 X	- 1,1811 · 10 ⁻⁶ T ³	$0 < x_1 < 1$	T < 900
	X 10 ⁻⁶ T ³			
Г.ц.к.	-2322 + 2,0849 X	-983 + 0,57337 · 10 ⁻² T ² -		
	X 10 ⁻³ T ² - 0,42941 X	- 1,1811 · 10 ⁻⁶ T ³	$0 < x_1 < 1$	T < 1800
	X 10 ⁻⁶ T ³			
<i>Для сплава Fe-Cr</i>				
Ж	-20794,5 - 10,46 T	20794,5 - 10,46 T	$0 < x_1 < 1$	1700-2200
О.ц.к.	25104 - 10,46 T	25104 - 10,46 T	$0 < x_1 < 1$	300-2200
Г.ц.к.	7112,8 - 6,276 T	7112,8 - 6,276 T	$0 < x_1 < 1$	800-1700
<i>Для сплава Fe-Ni</i>				
Ж	-8368 + 2,72 T	-32216,8 + 9,205 T	$0 < x_1 < 1$	1600-1900
О.ц.к.	1338,9 + 1,32746 X	-16275,8 + 3,54121 X	$0 < x_1 < 1$	T < 1800
	X 10 ⁻³ T ² - 1,58699 X	X 10 ⁻² T ² - 1,31913 X		
	X 10 ⁻⁶ T ³	X 10 ⁻⁵ T ³		
Г.ц.к.	2092 - 3,83141 X	-34810,9 + 2,44040 X	$0 < x_1 < 1$	T < 1800
	X 10 ⁻³ T ² + 1,63297 X	X 10 ⁻² T ²		
	X 10 ⁻⁶ T ³	-1,0401 · 10 ⁻⁵ T ³		
<i>Для сплава Cr-Ni</i>				
Ж	-8368	-8368	$0 < x_1 < 1$	1500-2200
О.ц.к.	53555,2 - 27,196 T	-13388,8 - 2,092 T	$0 < x_1 < 1$	1000-2200
Г.ц.к.	-8368 + 0,46869 X	-25104 + 0,94772 X		
	X 10 ⁻² T ²	X 10 ⁻² T ² - 2,60705 X		
	-0,78027 · 10 ⁻⁵ T ³	X 10 ⁻⁶ T ³	$0 < x_1 < 1$	T < 1800
<i>Для сплава Cr-Co</i>				
Ж	29288 - 41,84 T	8368	$0 < x_1 < 1$	1600-2300
О.ц.к.	29288 - 41,84 T	29288	$0 < x_1 < 1$	300-2000
Г.п.у.	13807 - 31,38 T	-8368	$0 < x_1 < 1$	300-1400
Г.ц.к.	4602 - 31,38 T	-8786	$0 < x_1 < 1$	300-1800
<i>Для сплава Ni-Co</i>				
Ж	3347	3347	$0 < x_1 < 1$	1600-1900
О.ц.к.	27309 - 10,738 T -	27309 - 10,738 T -		
	-0,63413 · 10 ⁻² T ² +	-0,63413 · 10 ⁻² T ² +		
	+ 0,8679 · 10 ⁻⁵ T ³	+ 0,8679 · 10 ⁻⁵ T ³	$0 < x_1 < 1$	300-1600

Кристаллическая решетка	a_{12}	b_{12}	Интервал составов	Интервал температур, К
Г.п.у.	$3096 - 0,53815X$ $\times 10^{-2} T^2 + 2,8698X$ $\times 10^{-6} T^3$	$3096 - 0,53815X$ $\times 10^{-2} T^2 + 2,8698X$ $\times 10^{-6} T^3$	$0 < x_1 < 1$	0—1000
Г.ц.к.	$4602 - 0,53815X$ $\times 10^{-2} T^2 + 2,8698X$ $\times 10^{-6} T^3$	$4602 - 0,53815X$ $\times 10^{-2} T^2 + 2,8698X$ $\times 10^{-6} T^3$	$0 < x_1 < 1$	0—1000
<i>Для сплава Fe—Mn</i>				
Ж	$-19874 + 16,987 T$	$-21589 + 16,981 T$	$0 < x_1 < 1$	1500—2000
О.ц.к.	$4100 + 4,686 T$	$5188 + 1,506 T$	$0 < x_1 < 1$	300—2000
Г.ц.к.	$-18870 + 16,987 T$	$-18870 + 16,987 T$	$0 < x_1 < 1$	300—2000
<i>Для сплава Co—Mn</i>				
Ж	-30962	-30962	$0 < x_1 < 1$	1300—1800
О.ц.к.	-26150	-26150	$0 < x_1 < 1$	1200—1600
Г.п.у.	$-28660 + 2,510 T$	$-28660 + 2,510 T$	$0 < x_1 < 1$	300—800
Г.ц.к.	-23849	-23849	$0 < x_1 < 1$	300—1800
<i>Для сплава Mn—Ni</i>				
Ж	$-64434 + 10,878 T$	$-76986 + 10,878 T$	$0 < x_1 < 1$	1200—1800
О.ц.к.	$-45606 + 3,64 T$	$-58158 + 3,64 T$	$0 < x_1 < 1$	1200—1500
Г.ц.к.	$-51882 + 10,878 T$	$-64434 + 10,878 T$	$0 < x_1 < 1$	300—1800
<i>Для сплава Ti—Mn</i>				
Ж	-12552	-12552	$0 < x_1 < 1$	1400—2000
О.ц.к.	0	0	$0 < x_1 < 1$	800—2000
Г.п.у.	23012	23012	$0 < x_1 < 1$	400—1200
Г.ц.к.	-2720	-2720	$0 < x_1 < 1$	1200—1500
<i>Для сплава Cr—Mn</i>				
Ж	$-12552 + 10,46 T$	$-12552 + 10,46 T$	$0 < x_1 < 1$	1500—2200
О.ц.к.	$-8786 + 10,46 T$	$-8786 + 10,46 T$	$0 < x_1 < 1$	400—2200
Г.ц.к.	$-17573 + 10,46 T$	$-17573 + 10,46 T$	$0 < x_1 < 1$	1200—1500
<i>Для сплава Al—Mn</i>				
Ж	$-57321 + 22,761 T$	$-57321 + 22,761 T$	$0 < x_1 < 1$	800—1800
О.ц.к.	$-73220 + 22,761 T$	$-73220 + 22,761 T$	$0 < x_1 < 1$	1000—1700
Г.ц.к.	$-48116 + 22,761 T$	$-69036 + 22,761 T$	$0 < x_1 < 1$	300—1500
<i>Для сплава Fe—Al</i>				
Ж	$-62760 - 4,602 T$	$-96232 + 33,054 T$	$0 < x_1 < 1$	800—1900
О.ц.к.	$-58576 - 14,226 T$	$-175728 + 71,128 T$	$0 < x_1 < 1$	300—1900
Г.ц.к.	$-51296 - 14,266 T$	$-112968 + 71,128 T$	$0 < x_1 < 1$	300—1900
<i>Для сплава Co—Al</i>				
Ж	$-107110 + 118,382 T -$ $-0,11316 T^2 + 0,30584X$ $\times 10^{-4} T^3$	$-455638 + 117,624 T -$ $-0,1854 \cdot T^2 +$ $+1,1878 \cdot 10^{-4} T^3$	$0 < x_2 < 0,5$	300—2000
О.ц.к.	$-93303 + 100,684 T -$ $-0,11316 \cdot T^2 +$ $+0,30584 \cdot 10^{-4} T^3$	$-450617 + 92,521 \cdot T -$ $-0,1854 \cdot T^2 +$ $+1,1878 \cdot 10^{-4} T^3$	$0 < x_2 < 0,5$	300—2000
Г.п.у.	$-164850 + 266,868 T -$ $-0,3609 \cdot T^2 +$ $+1,3281 \cdot 10^{-4} T^3$	-10209	$0 < x_2 < 0,5$	300—2000

Кристаллическая решетка	a_{12}	b_{12}	Интервал составов	Интервал температур, К
Г.ц.к.	$-167360 + 266,868 \cdot T - 0,3609 \cdot T^2 + 1,3281 \cdot 10^{-4} T^3$	-104600	$0 < x_2 < 0,5$	300–2000
		<i>Для сплава Cr–Al</i>		
Ж	-46442	-46442	$0 < x_2 < 0,7$	1400–2200
О.ц.к.	-60250	-60250	$0 < x_2 \leq 0,7$	300–2200
		<i>Для сплава Ni–Al</i>		
Ж	$-203376 - 138,15 \cdot T + 1,3924 \cdot 10^{-1} \cdot T^2 - 2,7313 \cdot 10^{-5} T^3$	$-92081 - 130,206 \cdot T + 1,3924 \cdot 10^{-1} \cdot T^2 - 2,7313 \cdot 10^{-5} T^3$	$0 < x_1 < 1$	300–2000
О.ц.к.	$-220984 - 141,084 \cdot T + 1,3924 \cdot 10^{-1} T^2 - 2,7313 \cdot 10^{-5} T^3$	$-281662 + 220,622 T - 0,92048 \cdot 10^{-1} T^2 + 1,8058 \cdot 10^{-5} T^3$	$0 < x_1 < 1$	300–2000
Г.ц.к.	$-189987 - 149,452 T + 1,3924 \cdot 10^{-1} T^2 - 2,7313 \cdot 10^{-5} T^3$	$-19907 - 182,506 \cdot T + 1,3924 \cdot 10^{-1} T^2 - 2,7313 \cdot 10^{-5} T^3$		300–2000
		<i>Для сплава Fe–Mo</i>		
Ж	17573	17573	$0 < x_1 < 1$	1600–2900
О.ц.к.	$32217 - 8,368 T$	33422	$0 < x_1 < 1$	800–2900
Г.ц.к.	$24790 - 8,368 T$	26376	$0 < x_1 < 1$	1000–1800
		<i>Для сплава Cr–Mo</i>		
Ж	$25522 - 11,30 T$	$12552 - 5,86 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	2000–3000
О.ц.к.	$34309 - 11,30 T$	$21338 - 5,86 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	400–3000
		<i>Для сплава Ni–Mo</i>		
Ж	$-17573 + 13,807 T$	$-17573 + 13,807 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	1500–2800
О.ц.к.	$23430 + 13,807 T$	$23430 + 13,807 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	500–2900
Г.ц.к.	$-13598 + 13,807 T$	$13598 + 13,807 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	300–1800
		<i>Для сплава Co–Mo</i>		
Ж	2510	2510	$0 < x_1 < 1$	1500–3000
О.ц.к.	29288	29288	$0 < x_1 < 1$	500–3000
Г.п.у.	$-24539 + 21,46 \cdot T$	$-24539 + 21,46 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	300–1500
Г.ц.к.	$-25104 + 20,92 \cdot T$	$-25104 + 20,92 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	300–1500
		<i>Для сплава Fe–Si</i>		
Ж	$-173636 + 38,49 \cdot T$	$-108366 + 17,57 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	1400–2000
О.ц.к.	$-129704 + 7,95 \cdot T$	$-297064 + 136,82 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	300–1800
Г.ц.к.	$-136817 + 7,95 \cdot T$	$-304177 + 136,82 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	800–1700
		<i>Для сплава Co–Si</i>		
Ж	$-204179 + 32,01 \cdot T$	$-135980 + 32,01 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	1300–1800
Г.п.у.	$-210455 + 32,01 \cdot T$	$-141419 + 32,01 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	500–1800
Г.ц.к.	$-209618 + 32,01 \cdot T$	$-142256 + 32,01 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	300–1000
		<i>Для сплава Ni–Si</i>		
Ж	$-259994 + 62,01 \cdot T$	$-133888 + 22,01 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	1100–1800
Г.ц.к.	$-264345 + 62,01 \cdot T$	$-138239 + 22,01 \cdot T$	$0 < x_1 < 1$	300–1800

При использовании данных, приведенных в табл. 2, необходимо учитывать отличия в кристаллических решетках компонентов и раствора. Это достигается введением в уравнение (21) дополнительных членов, описывающих изменения энергии Гиббса при соответствующих фазовых превращениях компонентов. Таким образом, уравнение (21) приобретает вид

$$\Delta G_{12}^{изб} = x_1 \Delta G_{tr,1} + x_2 \Delta G_{tr,2} + x_1 x_2 (a_{12} x_1 + b_{12} x_2). \quad (22)$$

Сказанное можно пояснить примером образования раствора Fe-Ni с г.ц.к. решеткой из Fe_α и никеля. Из (22) следует, что

$$\Delta G_{12}^{изб} = x_{Fe} \Delta G_{tr, Fe} (\text{о.ц.к.} \rightarrow \text{г.ц.к.}) + x_{Ni} \Delta G_{tr, Ni} (\text{г.ц.к.} \rightarrow \text{г.ц.к.}) + x_{Fe} x_{Ni} [a (\text{г.ц.к.}) x_{Fe} + b (\text{г.ц.к.}) x_{Ni}].$$

Очевидно, $\Delta G_{tr, Ni} = 0$, а величину $\Delta G_{tr, Fe}$ определяют из табл. 1. Если бы в качестве компонента было выбрано Fe_γ, то последнее выражение содержало бы только третье слагаемое.

При аппроксимации термодинамических свойств сплавов при помощи многочленов могут встретиться системы, для которых не удастся получить адекватного описания экспериментальных данных во всей области составов и температур. В таких случаях удобно проводить аппроксимацию при помощи сплайнов — функций, составленных из кусков, каждый из которых является многочленом невысокой степени и аппроксимирует экспериментальные данные в узком интервале температур и составов¹.

Г л а в а II. ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Важной особенностью химического поведения переходных металлов является способность к образованию интерметаллических соединений между собой и с другими металлами. Во многих бинарных системах существует несколько подобных промежуточных фаз. Такие фазы отличаются упорядоченным расположением атомов, которое сохраняется в большинстве случаев до температуры плавления. Другая существенная характеристика интерметаллических соединений заключается в том, что они относятся к классу бертоллидов — им свойственно наличие областей гомогенности, ширина которых составляет от нескольких до десятков атомных процентов. Эта принципиально важная особенность интерметаллидов представляется несколько необычной с точки зрения элементарных термодинамических соображений. Действительно, образование областей гомогенности связано либо с возникновением дефектов, либо с разупо-

¹ Дегтярев С.А. Развитие методов расчета термодинамических свойств двойных сплавов с использованием диаграмм состояний: Автореф. канд. дис. М., 1981.

рядочением в расположении атомов. Оба эти процесса требуют затраты энергии и поэтому они становятся возможными только благодаря увеличению энтропии. Между тем при низких температурах энтропийный вклад в энергию Гиббса мал. Несмотря на это, гомогенность сохраняется и при низких температурах. Возможно, что разрешение такого кажущегося противоречия заключено в особенностях термодинамических свойств интерметаллических соединений.

Основной объем термодинамической информации, относящейся к интерметаллическим соединениям переходных металлов, получен за последние 10–15 лет. Для этого преимущественно были использованы методы э.д.с. и калориметрии. Совокупность полученных результатов, по данным, приведенным в обзорах [12, 13], справочнике [2] и работах [14–22], предстала в табл. 3 в расчете на 1 моль сплава.

Т а б л и ц а 3. Термодинамические свойства интерметаллических соединений

Соединение	$-\Delta H_f^\circ$, кДж/моль	ΔS_f° , Дж/моль	Соединение			Соединение		
			$-\Delta H_f^\circ$, кДж/моль	ΔS_f° , Дж/моль	Соединение	$-\Delta H_f^\circ$, кДж/моль	ΔS_f° , Дж/моль	
Co ₂ Nb	7,1	-0,2	Fe ₂ Zr	24,7	-7,2	LaPt	87,0	-
Cr ₂ Ta	9,2	-0,3	FeTi	20,3	-	LaPd	57,5	-
YRe ₂	45,3	-2,5	FeV	8,4	-	PdTi	67 ^{±1}	-
LaIr ₂	61,4	-1,6	Fe ₂ Nb	20,4 ÷ ÷23,7	-4,6	Pd ₃ Ti	56 ^{±1}	-
Ni ₃ Ti	34,9	-	Fe ₂ Ta	25,0	-2,1	TiCr ₂	44,1	30,5
NiTi	33,9	-	Fe ₂ Mo	7,6	-3,9	TiAl ₃	35,6	-
NiTi ₂	26,6	-	Fe ₃ Mo ₂	0,03 ÷ ÷3,8	-0,4	TiAl	35,9— -36,4	-3
Ni ₃ Nb	38,5	1,7	Fe ₂ W	8,1	-4,4	VAl	27,2	-
Ni ₂ Nb	41,4	-8,0	Fe ₃ W ₂	3,3	-0,9	V ₅ Al ₈	22,6— 38,0	-2,8
Ni ₄ Mo	-7,6 ÷ ÷0,58	9,2— 2,9	CoV	11,3	-	CrAl ₇	13,4	-
Ni ₃ Mo	(-2,6 ÷ ÷7,9)	1,2 ÷ ÷9,5	Co ₃ Nb	12,4 ÷ ÷20,2	2,0 ÷ ÷-3,1	Cr ₂ Al ₁₁	15,1	-
Ni _{1,2} Mo	-2,7	1,2	Co ₂ Nb	17,1	0,7	CrAl ₄	17,2	-
Ni _{0,9} Mo	-1 ÷ -0,76	-	Co ₂ Ta	28,2	-0,2	CrAl ₃	16,7	-
NiMo	-8,4	9,0	Co _{2,7} Ta	22,9	0,5	Cr ₄ Al ₉	15,9	-
Ni ₄ W	3,5	2,5	Co ₂ Cr ₃	(-1,9 ÷ ÷4,1)	-	Cr ₅ Al ₈	15,1	-
Ni _{0,9} Mn	13,8	3,8	Co ₇ Mo ₆	4,3 ÷ 4,6	-0,6	Cr ₃ Al	39,2	4,3
ZrMn ₂	16,3	-	Co ₃ Mo	6,1	-2,1	MnAl	24,3	-
Pt ₃ Ti	42,0	-6	Co ₃ W	5,2	-1,8	Ta ₂ Ir ₃	90,1	0
Pt ₃ Ti	41,8— 85,4	-8,3	Co ₇ W ₆	3,8	-0,4	Ta ₂ Ir	96,7	0
Pt ₂ Zr	77,2	-9,7	TaIr ₃	70,2	0,03	Ir ₃ Mo	22,4	3,0
Pt ₃ Zr	(113,1— 129,2)	-13,2	Pt ₃ Hf	118,8— 138	-13,1	IrMo ₃	39,9	1,1
Ir ₃ W	20,3 ^{*2}	-	Cr ₃ Si	23,0	-1,0	Ni ₂ Si ₂	42,3	-
IrTi	83,3 ^{*3}	-	Cr ₅ Si ₃	26,4	0,8	Ni ₂ Si	47,7	-
IrTi ₃	58,6 ^{*3}	-	CrSi	26,6	0,6	Ni ₃ Si ₁	46,4	-

Соединение	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	ΔS_f^0 , Дж/моль	Соединение	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	ΔS_f^0 , Дж/моль	Соединение	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	ΔS_f^0 , кДж/моль
FeAl	25,1–30,5	–(3,6÷7,5)	CrSi ₂	26,6	–1,0	NiSi	44,8	–2,1
FeAl ₂	27,2 ÷ ÷34,3	–(5,4÷8,4)	Mn ₃ Si	19,9	–2,8	NiSi _{1,86}	31,4	–0,7
Fe ₂ Al ₃	28,5–33,3	–(6,0÷7,9)	Mn ₅ Si ₃	25,1	2,8	Nb ₅ Si ₃	60,7	–
FeAl ₃	27,6–31,9	–(5,9÷7,3)	MnSi	30,3	–2,2	NbSi ₂	46,0	–
CoAl	55,2–62,3	3,5	MnSi ₂	28,0	–2,9	Mo ₃ Si	29,1	0,4
CoAl ₃	38,1	–	FeSi ₂	27,1	–4,6	Mo ₅ Si ₃	38,7	1,0
Co ₂ Al ₉	30,1	–	FeSi _{2,33}	18,1	–	MoSi ₂	43,9	–0,4
CoAl ₅	41,8	–	FeSi	36,8 ÷ ÷39,3	–5,4	Ta ₃ Si	38,7	0,0
Ni ₃ Al	39,3–47	0,4 ÷ ÷6,3	Fe ₃ Si	23,4	–1,3	Ta ₂ Si	41,8	2,1
NiAl	59,0 ÷ ÷67,4	–5,3 ÷ ÷1,3	Co ₂ Si	37,7	–	Ta ₅ Si ₃	41,8	2,1
Ni ₂ Al ₃	56,9–70,2	4,1	CoSi	47,5	–3,1	TaSi ₂	39,7	–1,3
Ni ₅ Si	37,7	–	CoSi ₂	32,9	–1,2	W ₅ Si ₃	16,9	1,3
V ₅ Si ₃	57,7	–	Ni _{3,33} Si	35,6	–	WSi ₂	31,0	–2,1
VSi ₂	41,8							

Примечания. 1. Стандартное состояние для алюминидов — чистые твердые металлы. 2. В случаях, где имеется зависимость ΔH_f^0 и ΔS_f^0 от температуры, расчеты проведены для 1273 К.

*¹ $-\Delta G_f^0$, для $T = 1873$ К; *² $-\Delta G_f^0$ для $T = 1400$ К; *³ $-\Delta G_f^0$, для $T = 2000$ К.

Это удобно для сопоставления термодинамических свойств различных соединений. В таком способе экспериментальные величины, относящиеся к 1 молю соединения, делят на число входящих в него атомов. Отметим, что для соединений переходных металлов с непереходными приведены данные только для силицидов и алюминидов (для алюминидов приняты в качестве состояния сравнения твердые металлы).

Основной отличительной чертой большинства реакций образования интерметаллидов является малая величина изменения энтропии ΔS_f^0 по сравнению со значением для идеальной конфигурационной. Кроме того, во многих случаях величина ΔS_f^0 имеет отрицательное значение. Это связано с существенной ролью неконфигурационных вкладов в энтропию. Малость величины ΔS_f^0 имеет важное значение для термодинамических расчетов, поскольку позволяет использовать величины ΔH_f^0 вместо энергий Гиббса.

Рассмотрение данных, приведенных в табл. 3, показывает, что в ряде случаев интерметаллические соединения образуются с весьма большим выделением тепла (например, Pt_3Hf , Pt_3Zr , Ta_2Ir , Ta_2Ir_3 и др.). Наблюдается корреляция между величинами ΔH_f^0 соединений переходных металлов друг с другом и расположением образующих данное соединение металлов в периодической системе элементов. Наибольшие значения ΔH_f^0 наблюдаются, если два металла расположены на противоположных краях последовательностей переходных металлов, например для соединений никеля $NiTi$ и $Ni_{0,9}Mn$ значения ΔH_f^0 равны соответственно $-33,9$ и $-13,9$ кДж/моль сплава.

С железом никель образует только упорядоченный твердый раствор, а с кобальтом — совершенный твердый раствор [23]. Для соединений железа $FeTi$ и FeV характерен подобный же ряд: $-20,3$ и $-8,4$ кДж/моль сплава соответственно; в системе $Fe-Cr$ образуется σ -фаза с поглощением тепла [1]; с марганцем, кобальтом и никелем железо образует лишь упорядочивающиеся твердые растворы. В последовательностях элементов, расположенных в нижней части периодической системы элементов, подобный эффект выражен сильнее. Так, для соединений иридия Ir_3Ta и Ir_3W энтальпии образования соответственно равны $-70,2$ и $-20,3$ кДж/моль. Кроме того, наблюдается и "диагональный" эффект, т.е. значение ΔH_f^0 тем больше по абсолютной величине, чем в более далеких друг от друга периодах расположены взаимодействующие металлы. Это видно, например, из величины ΔH_f^0 для соединений кобальта и железа с ванадием, ниобием и танталом.

Таким образом, отмеченная закономерность, характерная для взаимодействия щелочных и щелочноземельных металлов с неметаллами, является более общей, поскольку она соблюдается и для интерметаллических соединений переходных металлов.

Наибольшие значения энтальпий образования, по-видимому, характерны для соединений благородного металла — платины с металлами IV А группы. Несмотря на некоторую противоречивость данных, относящихся к этим соединениям, в целом можно утверждать, что интерметаллиды элементов семейства платины образуются с таким же или даже существенно большим выделением тепла, чем их оксиды, сульфиды и галогениды. Например, значение $-\Delta H_f^0$ составляет $45,8$ для $PtCl_4$, $23,8$ для $PtO_{1,39}$, $41,5$ для PtS [24], $118,8-138$ для Pt_3Hf , $102,9$ кДж для $PtCl$ [47]. Изложенные факты указывают на отличие характера химической связи в интерметаллидах переходных металлов от природы связи в оксидах, сульфидах, галогенидах. Важно отметить, что некоторые соединения переходных металлов с алюминием и кремнием также образуются с большим выделением тепла — порядка 60 кДж/моль сплава.

Был сделан ряд попыток систематизации экспериментальных данных и разработки способов предсказания термодинамических свойств этого класса соединений. Такие попытки были основаны на простых представлениях об изменении координации или сил химической связи между атомами при образовании соединений.

Кубашевский при рассмотрении соединений, образованных металлами с плотноупакованными решетками, исходил из чисто геометрических соображений. Он принял, что величина ΔH_f^0 для интерметаллидных фаз типа Лавеса связана с изменением координационных чисел атомов при образовании соединения. Предположив, что энергия взаимодействия пар атомов A и B в соединении определяется теплотами сублимации чистых компонентов, он пришел к следующему выражению для энтальпии образования:

$$-\Delta H_f^0 = x_A \cdot \Delta H_{A, \text{субл}} \left(\frac{z_{A, \text{с}} - z_{A, \text{м}}}{z_{A, \text{м}}} \right) + x_B \cdot \Delta H_{B, \text{субл}} \left(\frac{z_{B, \text{с}} - z_{B, \text{м}}}{z_{B, \text{м}}} \right), \quad (23)$$

где x_i , $z_{i, \text{с}}$, $z_{i, \text{м}}$ — мольные доли, эффективные координационные числа в соединении и металле; $\Delta H_{i, \text{субл}}$ — энтальпии сублимации.

Очевидно, что основная идея Кубашевского, который связывает энергию взаимодействия разнородных атомов с теплотами сублимации чистых компонентов, не имеет физического обоснования. Поэтому не удивительно, что уравнение (23) в случае соединений переходных металлов часто не может служить даже для приближенных оценок величин ΔH_f^0 . Например, для фаз Лавеса AB_2 со структурой C15, где $z_{A, \text{с}} = 16$, а $z_{B, \text{с}} = 12$, величины ΔH_f^0 , согласно (23), выражаются соотношением $-\Delta H_f^0 \approx \Delta H_{A, \text{субл}}/9$. Отсюда следует, что величины ΔH_f^0 для ряда изоструктурных соединений одного и того же металла A должны быть близки. Это находится в противоречии с экспериментальными данными. Например, величины ΔH_f^0 для Fe_2Mo и Fe_2W вообще не сравнимы со значениями, предсказываемыми по теплотам сублимации молибдена и вольфрама. Для соединений металлов семейства железа и РЗМ со структурой C15 вычисленные значения ΔH_f^0 с использованием данных о теплотах сублимации [24] также не согласуются с экспериментальными данными (табл. 4).

Т а б л и ц а 4. Сопоставление энтальпий образования интерметаллических соединений, рассчитанных по формуле (23), с экспериментальными данными [25]

Соединение	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль		Соединение	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль		Соединение	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	
	[25]	(23)		[25]	(23)		[25]	(23)
Co_2Pr	4,3	38	Ni_2Gd	25,1	43	Fe_2Er	48,8	33
Ni_2Pr	8,6	38	Fe_2Dy	29,3	30	Co_2Er	11,6	33
Fe_2Gd	3,5	43	Co_2Dy	9,1	30	Ni_2Er	49,2	33
Co_2Gd	10,7	43	Ni_2Dy	38,5	30			

В связи с этим очевидно, что наблюдаемое в отдельных случаях совпадение между экспериментальными данными и вычисленными из теплот сублимации является случайным.

Подход Е.С.Махлина [26] основан на хорошо известном выражении для потенциала парного взаимодействия атомов:

$$E_{ij} = -A/r_{ij}^m + B/r_{ij}^n, \quad (24)$$

где A , B , m и n — постоянные ($m < n$); r_{ij} — расстояние между i -тым и j -тым атомами. Автор работы [26] предположил, что параметры A и B , описывающие взаимодействие атомов одного сорта в интерметаллическом соединении, имеют те же значения, что и в чистых металлах. Поэтому они могут быть найдены из экспериментальных данных о теплотах атомизации и параметрах кристаллической решетки. Как и в расчетах Кубашевского, в рассматриваемой концепции специфика химического взаимодействия между разнородными атомами практически не учитывается. Параметры A и B , описывающие энергию взаимодействия между разными компонентами, вычисляют из полусумм энергий атомизации чистых компонентов и полусуммы расстояний между ближайшими соседями также в чистых металлах. Автор работы [26] лишь делает попытку учета химического взаимодействия путем введения малой поправки пропорциональной разности между электроотрицательностями компонентов. Естественно, что от такой модели трудно ожидать удовлетворительных предсказаний величин энтальпий образований интерметаллидов для широкого круга соединений. Проведенные по формулам работы [26] расчеты значений ΔH_f^0 привели к следующим результатам:

$$\Delta H_f^0 = -310 \text{ (Pt}_3\text{Ti)}, \quad \Delta H_f^0 = 360 \text{ (Co}_2\text{Ti)} \text{ и}$$

$$\Delta H_f^0 = 350 \text{ кДж/моль (Co}_2\text{Nb)}.$$

Следует отметить, что расчетные методы [26] содержат даже для простейших случаев кубических структур и компонентов, имеющих подобные конфигурации внешних электронов, ряд произвольных поправок, превращающихся в сложную систему для некубических структур и гетероэлектронных компонентов. Однако, несмотря на недостаточную физическую обоснованность модели [26], она все же позволяет правильно предсказывать межатомные расстояния во многих интерметаллических соединениях по величинам параметров чистых компонентов, а также относительную стабильность различных кристаллических решеток одного и того же соединения.

В противоположность рассмотренным методам в работах [4–6, 10, 11] развивается чисто эмпирический способ оценки термодинамических характеристик интерметаллидов, основанный на анализе равновесий между этими соединениями и жидкими металлическими расплавами. Изменение энергии Гиббса ΔG_f^0 при образовании бинарного соединения с мольной долей компонента A , равной x_A , определяется выражением

$$\Delta G_f^0 = G^\psi - (1 - x_A) G_B^0 - x_A G_A^0, \quad (25)$$

где G_A^0 и G_B^0 относятся к чистым компонентам в их стандартных состояниях. Энергия Гиббса соединения выражается формулой

$$G^\psi = (1 - x_A) G_B^0 + x_A G_A^0 + x_A (1 - x_A) \left\{ [x_A (1 - x_A)]^{-1} G^L \text{ изб} - C^\psi \right\}. \quad (26)$$

Здесь G_A^θ и G_B^θ — энергия Гиббса чистых компонентов в модификации θ , кристаллическая решетка которой наиболее близка к решетке интерметаллического соединения; $G^{L, изб}$ — избыточная энергия Гиббса для расплава, имеющего такой же состав, как и соединение; C^ψ — параметр, учитывающий взаимодействие компонентов в соединении.

Таким образом, для расчета ΔG_f^θ , ΔH_f^θ и ΔS_f^θ необходимы данные о фазовых превращениях чистых компонентов, термодинамических свойствах расплавов, а также о величинах C^ψ . Все эти сведения для большого числа систем подбирались из существующих термодинамических данных о металлических сплавах и из диаграмм состояния. В ряде случаев для оценок указанных величин, особенно энергий смешения расплавов, использовали корреляции с различными физическими параметрами.

Результаты расчетов, выполненных в работе [6], свидетельствуют, что указанный подход в отличие от двух других приводит в большом числе случаев к удовлетворительному согласию с экспериментальными данными.

2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

В области гомогенности соединений термодинамические свойства являются функциями состава. Вид этих функций определяется внутренней структурой нестехиометрической фазы. Одна из главных характеристик интерметаллидов — упорядоченное расположение атомов различных компонентов. Полностью упорядоченная структура может реализоваться только при идеальном стехиометрическом составе и то лишь при абсолютном нуле температуры. Избыток одного из компонентов равно как и повышение температуры приводят к внутреннему разупорядочению, что связано с появлением структурных дефектов. Существуют три основных типа таких дефектов: вакансии, межузельные (внедренные) атомы, дефекты замещения (аниструктурные дефекты). Очевидно, что в кристалле бинарного соединения AB_s образуются дефекты шести видов, а именно вакансии в подрешетках обоих компонентов, внедренные атомы обоих компонентов, а также их атомы, размещенные в узлах несобственных подрешеток. Возможны и комплексные дефекты, которые представляют собой сочетания простых. К ним относятся, в частности, дефекты Френкеля и Шоттки. Первый представляет собой комбинацию вакансии с внедренным атомом, например вакансию в подрешетке A и межузельный атом A ; второй — комбинация вакансий в обеих подрешетках.

Статистическая теория кристаллов с дефектами базируется на классических работах Вагнера и Шоттки и Андерсона. Применительно к интерметаллическим соединениям она развита в работах Либовица с соавторами [27, 28] и Чэнга с соавторами (см. обзор [29]). Заметим, что в работах Чэнга и др. предложен вариант теории, основанной на рассмотрении лишь одного вида дефектов (антиструктурных). Поэтому он не обладает общностью и применим только к ограниченному кругу объек-

тов. По указанной причине дальнейшее рассмотрение будет основываться на работах [27, 28].

Так как большинство интерметаллических фаз обладает металлической проводимостью, то можно считать, что структурные дефекты не ионизированы, и пренебречь вкладом в термодинамические функции электронов и дырок. Если также не учитывать и взаимодействие между дефектами, то энергию Гиббса нестехиометрической интерметаллидной фазы можно представить состоящей из трех частей: энергии Гиббса идеального кристалла, изменений неконфигурационной части этой энергии, связанных с образованием дефектов, и конфигурационной энергии Гиббса.

Рассмотрим кристалл AB_s , который состоит из двух подрешеток и содержит n узлов типа A , sn узлов типа B и αn междоузлий. Обозначим вакансии в подрешетках A и B символами $V(A)$ и $V(B)$, внедренные атомы — символами $A(I)$ и $B(I)$, антиструктурные дефекты — $A(B)$ и $B(A)$ и атомы, расположенные в своих подрешетках через $A(A)$ и $B(B)$.

В принятом приближении энергия Гиббса соединения с областью гомогенности выразится соотношением

$$\begin{aligned}
 G(n, n_A(A), n_B(A), n_A(I), n_B(B), n_A(B), n_B(I)) = & n \cdot \mu_{AB_s} + \\
 + n_{V(A)} g_{V(A)} + n_{V(B)} g_{V(B)} + n_{A(I)} g_{A(I)} + n_{B(I)} g_{B(I)} + n_{B(A)} g_{B(A)} + \\
 + n_{A(B)} g_{A(B)} - kT \ln \left[\frac{n!}{n_{V(A)}! n_{B(A)}! (n - n_{V(A)} - n_{B(A)})!} \times \right. \\
 \times \left. \frac{(sn)!}{n_{V(B)}! n_{A(B)}! (sn - n_{V(B)} - n_{A(B)})!} \frac{(\alpha n)!}{n_{A(I)}! n_{B(I)}! (\alpha n - n_{A(I)} - n_{B(I)})!} \right].
 \end{aligned}
 \tag{27}$$

Здесь $n_i(j)$ обозначают количества соответствующих дефектов, μ_{AB_s} — энергия Гиббса образования идеального кристалла из атомов A и B в стандартном состоянии, $g_i(j)$ — изменения неконфигурационной части энергии Гиббса, связанные с образованием дефектов. В частности, $g_{V(A)}$ и $g_{V(B)}$ суть изменения энергии Гиббса, которые характеризуют образование вакансий в подрешетках A и B путем удаления соответствующих атомов из кристалла в какое-либо стандартное состояние, например в состояние пара; $g_{A(I)}$ и $g_{B(I)}$ — изменения энергии Гиббса при образовании внедренных атомов путем перевода атомов A и B из стандартных состояний в межузельные положения в кристалле; $g_{B(A)}$ — изменение энергии Гиббса при образовании дефекта замещения в узлах типа A путем удаления атома A в стандартное состояние и добавления атома B из стандартного состояния в "чужую" подрешетку; $g_{A(B)}$ — изменение энергии Гиббса при возникновении дефекта замещения в узлах типа B . Независимыми переменными в выражении (27) являются $n, n_A(A), n_B(A), n_A(I), n_B(B), n_B(I)$ и $n_{A(B)}$. Очевидно, что количества вакансий в каждой из подрешеток могут быть найдены из следующих соотношений:

$$n_{V(A)} = n - n_{A(A)} - n_{B(A)}; \quad (28)$$

$$n_{V(B)} = sn - n_{B(B)} - n_{A(B)}. \quad (29)$$

Условия внутреннего равновесия в кристалле с дефектами состоят в равенстве химических потенциалов компонентов, распределенных в узлах кристаллической решетки и в междоузлиях

$$\mu_A = RT \ln a_A = \partial G / \partial n_{A(A)} = \partial G / \partial n_{A(B)} = \partial G / \partial n_{A(I)}; \quad (30)$$

$$\mu_B = RT \ln a_B = \partial G / \partial n_{B(B)} = \partial G / \partial n_{B(A)} = \partial G / \partial n_{B(I)}. \quad (31)$$

Здесь a_A и a_B — активности компонентов A и B относительно рассматриваемых стандартных состояний.

Из уравнений (27) — (29) следует:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{A(A)}} \right)_{T, n_{i(j)} \neq n_{A(A)}, n} = -g_{V(A)} - kT \ln \left(\frac{n_{V(A)}}{n - n_{V(A)} - n_{B(A)}} \right), \quad (32)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{A(B)}} \right)_{T, n_{i(j)} \neq n_{A(B)}, n} = g_{A(B)} - g_{V(B)} + kT \ln \left(\frac{n_{A(B)}}{n_{V(B)}} \right), \quad (33)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{A(I)}} \right)_{T, n_{i(j)} \neq n_{A(I)}, n} = g_{A(I)} + kT \ln \left(\frac{n_{A(I)}}{\alpha n - n_{A(I)} - n_{B(I)}} \right), \quad (34)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{B(B)}} \right)_{T, n_{i(j)} \neq n_{B(B)}, n} = g_{V(B)} - kT \ln \left(\frac{n_{V(B)}}{sn - n_{V(B)} - n_{A(B)}} \right), \quad (35)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{B(A)}} \right)_{T, n_{i(j)} \neq n_{B(A)}, n} = -g_{V(A)} + g_{B(A)} + kT \ln \left(\frac{n_{B(A)}}{n_{V(A)}} \right), \quad (36)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{B(I)}} \right)_{T, n_{i(j)} \neq n_{B(I)}, n} = g_{B(I)} + kT \ln \left(\frac{n_{B(I)}}{\alpha n - n_{A(I)} - n_{B(I)}} \right). \quad (37)$$

Особенность подхода, развитого в работах Либовица с соавторами [27, 28], заключается в допущении, что число узлов n является переменной величиной и что в условиях равновесия

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{n_{A(A)}, n_{A(I)}, n_{A(B)}, n_{B(B)}, n_{B(I)}, n_{B(A)}} = 0. \quad (38)$$

Дифференцирование (27) в соответствии с (38) и с учетом соотношений (28) и (29) приводит к следующей формуле:

$$\frac{n_{V(A)}}{n} \left(\frac{n_{V(B)}}{sn} \right)^s \cdot \left(\frac{\alpha n - n_{A(I)} - n_{B(I)}}{\alpha n} \right)^\alpha = \exp \left(- \frac{\mu_{ABs} + g_{V(A)} + s g_{V(B)}}{kT} \right). \quad (39)$$

При больших отклонениях от стехиометрии преобладают, как правило, дефекты одного типа. Это обстоятельство позволяет получить простые соотношения для описания активности компонентов как функций концентрации в области гомогенности в зависимости от внутренней структуры интерметаллической фазы. Выразим величину отклонения от стехиометрического состава δ в формуле $AB_{s \pm \delta}$ через количества дефектов. Очевидно, что

$$s \pm \delta = \frac{n_B(B) + n_B(A) + n_B(I)}{n_A(A) + n_A(B) + n_A(I)}.$$

Отсюда

$$\delta = \pm \frac{n_B(B) + n_B(A) + n_B(I)}{n_A(A) + n_A(B) + n_A(I)} - s$$

или с учетом (28) и (29)

$$\delta = \pm \frac{n_B(I) - n_V(B) + s(n_V(A) - n_A(I)) + (s+1)(n_B(A) - n_A(B))}{n - n_V(A) - n_B(A) + n_A(B) + n_A(I)}. \quad (40)$$

Положительное значение δ соответствует избытку компонента B или недостатку A , а отрицательное — недостатку компонента B или избытку A . Рассмотрим в качестве примера, как будет зависеть активность компонента B от δ в случае присутствия дефектов различных типов.

Вакансии в узлах типа B. Этот вид дефектов появляется при недостатке компонента B . Из уравнений (35) и (31) следует, что

$$\mu_B = -g_V(B) - kT \ln [n_V(B) / (sn - n_V(B) - n_A(B))]. \quad (41)$$

Так как вакансии являются доминирующим типом дефектов, то

$$n_V(B) \gg n_{i(j)}, \quad i(j) \neq V(B)$$

и, следовательно, из (40)

$$\delta = n_V(B) / n.$$

Таким образом:

$$a_B = K_{V(B)} \cdot (sn - n_V(B)) / n_V(B) = K_{V(B)} [(s - \delta) / \delta], \quad (42)$$

где

$$K_{V(B)} = \exp(-g_V(B) / kT). \quad (43)$$

Вакансии в узлах типа A. Этот тип дефектов возникает при избытке компонента B . Выразим число вакансий $n_V(A)$ через другие переменные при помощи соотношения (39) и подставим полученную формулу в уравнение (35). Это приводит к соотношению

$$\mu_B = \frac{1}{s} \mu_{AB_s} + \frac{g_V(A)}{s} + kT \ln \left[\left(\frac{n_V(A)}{n} \right)^{\frac{1}{s}} \left(\frac{sn - n_V(B) - n_A(B)}{sn} \right) \right] \times \left(\frac{\alpha n - n_A(I) - n_B(I)}{\alpha n} \right)^{\alpha/s} \quad (44)$$

Так как концентрации всех типов дефектов, за исключением $n_V(A)$, малы, то очевидно, что $\mu_B = 1/s (\mu_{AB_s} + g_V(A)) + kT \ln (n_V(A)/n)^{1/s}$ и $\delta = sn_V(A)/(n - n_V(A))$.

Следовательно:

$$a_B = K_V(A) \cdot [\delta/(s + \delta)]^{1/s}, \quad (45)$$

где

$$K_V(A) = \exp [(\mu_{AB_s} + g_V(A)) / skT]. \quad (46)$$

Внедренные атомы В. Для вывода формулы, описывающей изменение активности в области гомогенности, воспользуемся соотношением (37) и учтем, что $n_B(I) \geq n_{i(I)}$; $i(j) \neq B(I)$.

Согласно (40), $\delta = n_B(I)/n$, следовательно,

$$a_B = K_B(I) \cdot \delta / (\alpha - \delta), \quad (47)$$

где

$$K_B(I) = \exp (g_B(I) / kT). \quad (48)$$

Внедренные атомы А. Выразим $\ln n_V(B)$ из формулы (39) и подставим полученное соотношение в (35). В результате

$$\mu_B = \frac{\mu_{AB_s} + g_V(A)}{s} + kT \ln \left[\frac{sn - n_V(B) - n_A(B)}{sn} \right] + \frac{kT}{s} \ln \left[\frac{n_V(A)}{n} \right] \times \frac{(\alpha n - n_A(I) - n_B(I))^\alpha}{(\alpha n)^\alpha} \quad (49)$$

Исключим из (49) величину $g_V(A)/s$, приравняв в соответствии с (30) соотношения (32) и (34). В результате найдем

$$\frac{g_V(A)}{s} = - \frac{g_A(I)}{s} + \frac{kT}{s} \ln \left[\frac{n - n_V(A) - n_B(A)}{n_V(A)} \cdot \frac{\alpha n - n_A(I) - n_B(I)}{n_A(I)} \right]. \quad (50)$$

Наконец, в результате подстановки (50) в (49) получим

$$\mu_B = \frac{\mu_{AB_s} - g_A(I)}{s} + kT \ln \left[\frac{sn - n_V(B) - n_A(B)}{sn} \cdot \frac{(\alpha n - n_A(I) - n_B(I))^{(1+\alpha)/s}}{(\alpha n)^{\alpha/s}} \cdot \frac{(n - n_V(A) - n_B(A))^{1/s}}{n^{1/s} n_A(I)^{1/s}} \right]. \quad (51)$$

Так как концентрация межузельных атомов значительно превосходит концентрацию всех иных дефектов, то

$$\mu_B = \frac{\mu_{AB_s} - g_A(l)}{s} + \frac{kT}{s} \ln \left[\frac{(\alpha n - n_A(l))^{1+\alpha}}{(\alpha n)^\alpha n_A(l)} \right].$$

Согласно (40), $\delta = s \cdot n_A(l) / (n + n_A(l))$.

Таким образом:

$$a_B = K_{A(l)} \cdot \left[\frac{(\alpha s - \alpha \delta - \delta)^{1+\alpha}}{(s-\delta)^\alpha \alpha^\alpha \delta} \right]^{1/s}, \quad (52)$$

где

$$K_{A(l)} = \exp [(\mu_{AB_s} - g_{A(l)}) / skT]. \quad (53)$$

Антиструктурные атомы В. Химический потенциал компонента В, в соответствии с (31), описывается уравнением (36). Для исключения величины $g_V(A)$ сложим (36) с уравнением (35), помноженным на s :

$$(1+s)\mu_B = g_B(A) - g_V(A) - sg_V(B) + kT \ln \left[\frac{n_B(A)}{n_V(A)} \times \left(\frac{sn - n_V(B) - n_A(B)}{n_V(B)} \right)^s \right]. \quad (54)$$

Из выражения (39) следует, что

$$-g_V(A) - sg_V(B) = \mu_{AB_s} + kT \ln \left[\frac{n_V(A)}{n} \cdot \left(\frac{n_V(B)}{sn} \right)^s \times \left(\frac{\alpha n - n_A(l) - n_B(l)}{\alpha n} \right)^\alpha \right]. \quad (55)$$

Комбинация (54) и (55) приводит к следующему выражению для μ_B :

$$\mu_B = \frac{\mu_{AB_s} + g_B(A)}{1+s} + \frac{kT}{1+s} \ln \frac{n_B(A)}{n} \cdot \left(\frac{sn - n_V(B) - n_A(B)}{sn} \right)^s \times \left(\frac{\alpha n - n_A(l) - n_B(l)}{\alpha n} \right)^\alpha. \quad (56)$$

Так как $n_B(A) \gg n_i(j)$ ($i(j) \neq B(A)$), то

$$\delta = (1+s)n_B(A) / (n - n_B(A))$$

и, следовательно,

$$a_B = K_{B(A)} \cdot \left(\frac{\delta}{1+s+\delta} \right)^{1/(1+s)}, \quad (57)$$

где

$$K_{B(A)} = \exp\left(\frac{\mu_{AB_s} + g_{B(A)}}{(1+s) \cdot kT}\right). \quad (58)$$

Антиструктурные атомы А. Для описания химического потенциала компонента *В* воспользуемся формулой (35). В ней необходимо заменить величину $g_{V(B)}$ на энергию Гиббса образования антиструктурного дефекта *А* (*В*). Для этого приравняем соотношения (32) и (33) и подставим в полученную формулу величину $g_{V(A)}$, найденную из (39). В результате получим $-(1+s)g_{V(B)} = \mu_{AB_s} - g_{A(B)} + kT \ln \left\{ \frac{(n_{V(B)}/sn)^s \times (n_{V(B)}/n_{A(B)}) [(\alpha n - n_{A(I)} - n_{B(I)})\alpha n]^\alpha}{n - n_{V(B)} - n_{B(A)}} \right\}$.

Комбинация последней формулы с (35) и дает искомое выражение:

$$\mu_B = \frac{\mu_{AB_s} - g_{A(B)}}{(1+s)} - \frac{kT}{1+s} \cdot \ln \left[\frac{(sn)^s \cdot n_{A(B)}}{(sn - n_{V(B)} - n_{A(B)})^{1+s}} \right] \times \left(\frac{\alpha n}{\alpha n - n_{A(I)} - n_{B(I)}} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{n}{n - n_{V(A)} - n_{B(A)}} \right). \quad (59)$$

Так как концентрация дефектов типа *А* (*В*) превосходит концентрации всех других дефектов, то

$$\delta = [(1+s) \cdot n_{A(B)}] / (n + n_{A(B)})$$

и

$$a_B = K_{A(B)} \frac{[s \cdot (1+s - \delta) - \delta]}{\{[s(1+s - \delta)]^s \cdot \delta\}^{1/(1+s)}}. \quad (60)$$

Здесь

$$K_{A(B)} = \exp\left(\frac{\mu_{AB_s} - g_{A(B)}}{(1+s) \cdot kT}\right). \quad (61)$$

Как следует из приведенных формул, функции, описывающие зависимости активности от величины отклонения от стехиометрического состава, имеют различный вид для дефектов разного типа. Это обстоятельство позволяет использовать данные о термодинамических свойствах для идентификации дефектов в нестехиометрических соединениях. Наоборот, если известен тип дефекта и энергия его образования, то полученные выражения позволяют аппроксимировать концентрационные зависимости термодинамических свойств. Необходимо, однако, помнить, что все рассмотренные выражения относились к случаям заметного отклонения от стехиометрического состава, когда доминирует какой-либо один вид дефектов. При составах, близких к стехиометрическим, как правило, присутствуют дефекты двух типов в эквивалентных концентрациях. Поэтому приведенные ранее уравнения следует уточнить при рассмотрении фаз, мало отличающихся от стехиометрических.

В бинарном кристалле возможно появление различных пар дефектов, среди которых следует отметить дефект Шоттки $V(A) + V(B)$, дефект Френкеля $A(I) + V(A)$ или $B(I) + V(B)$, $A(B) + B(A)$, $A(B) + V(A)$.

Рассмотрим, как описываются концентрационные зависимости активности компонента B в области гомогенности в случае присутствия пары дефектов.

Дефект Шоттки. Из формул (40), (41) и (44) видно, что если в кристалле имеются вакансии в двух подрешетках, то

$$\delta = [(sn_{V(A)} - n_{V(B)})] / (n - n_{V(A)}); \quad (62)$$

$$a_B = K_{V(B)} [(sn - n_{V(B)}) / n_{V(B)}]; \quad (63)$$

$$a_B = K_{V(A)} \cdot (n_{V(A)}^{1/s} / sn^{(1+s)/s}) \cdot (sn - n_{V(B)}). \quad (64)$$

Исключение из этих трех выражений величин $n_{V(A)}$ и $n_{V(B)}$ приводит к следующему уравнению:

$$(s + \delta) (a_B + K_{V(B)})^{1+s} = K_{V(A)}^s (\delta a_B + \delta K_{V(B)} + s \cdot K_{V(B)}), \quad (65)$$

которое и позволяет найти a_B как функцию δ во всей области гомогенности, в том числе и при составах вблизи стехиометрического. Очевидно, что даже при идеальном составе интерметаллидная фаза будет частично разупорядочена. Найдем степень внутреннего разупорядочения β , определив ее в соответствии с Вагнером и Шоттки как

$$\beta = n_{V(A)} / n = n_{V(B)} / sn. \quad (66)$$

Приравняв (63) и (64), находим

$$K_{V(A)} / K_{V(B)} = \beta^{- (1+s) / s},$$

или

$$\beta = (K_{V(B)} / K_{V(A)})^{s / (1+s)}. \quad (67)$$

Отношение $K_{V(B)} / K_{V(A)}$, как следует из (43) и (46), составляет

$$K_{V(B)} / K_{V(A)} = \exp [- (\mu_{AB_s} + g_{V(A)} + sg_{V(B)}) / skT], \quad (68)$$

где сумма $\mu_{AB_s} + g_{V(A)} + sg_{V(B)}$ характеризует энергию образования дефекта Шоттки. Таким образом внутренний беспорядок, как и следовало ожидать, зависит только от энергии образования пары вакансий в подрешетках типа A и B .

Дефект Френкеля $B(I) + V(B)$. Из (40) видно, что для указанной комбинации точечных дефектов

$$\delta = (n_{B(I)} - n_{V(B)}) / n. \quad (69)$$

Активность компонента B , согласно (41) и (37), описывается уравнениями

$$a_B = K_{V(B)} (sn - n_{V(B)}) / n_{V(B)}, \quad (70)$$

$$a_B = K_{B(I)} n_{B(I)} / (\alpha n - n_{B(I)}). \quad (71)$$

Исключив из (69) — (71) $n_{B(I)}$ и $n_{V(B)}$, получим следующее соотношение для a_B в области гомогенности:

$$(\alpha - \delta) a_B^2 + [K_{V(B)} (\alpha - \delta - s) - K_{B(I)} \cdot \delta] \cdot a_B - K_{B(I)} K_{V(B)} (\delta + s) = 0. \quad (72)$$

Если определить степень внутреннего разупорядочения как

$$\beta = n_{B(I)} / sn = n_{V(B)} / sn,$$

то из (70) и (71) следует

$$K_{B(I)} / K_{V(B)} = (1 - \beta) (\alpha - s\beta) / s\beta^2. \quad (73)$$

Согласно (43) и (48), это же отношение составляет

$$K_{B(I)} / K_{V(B)} = \exp \left\{ (g_{B(I)} + g_{V(B)}) / kT \right\}. \quad (74)$$

Здесь сумма $g_{B(I)} + g_{V(B)}$, очевидно, есть энергия Гиббса образования дефекта Френкеля типа $B(I) + V(B)$.

Комбинация дефектов $A(B) + V(A)$. Для подобного дефекта, как следует из уравнений (40), (44) и (59), справедливы следующие соотношения:

$$\delta = \frac{s \cdot n_{V(A)} - (1 + s) n_{A(B)}}{n - n_{V(A)} + n_{A(B)}}; \quad (75)$$

$$a_B = K_{V(A)} \cdot \left(\frac{n_{V(A)}}{n} \right) 1/s \cdot \frac{sn - n_{A(B)}}{sn}; \quad (76)$$

$$a_B = K_{A(B)} \left(\frac{sn - n_{A(B)}}{n} \right) \left[\frac{n - n_{V(A)}}{s^2 n_{A(B)}} \right] 1/(1 + s) \quad (77)$$

В отличие от двух предыдущих случаев формулы (75) — (77) не позволяют найти выражение для описания a_B в аналитическом виде. Однако это можно сделать численным расчетом.

Уравнение для определения внутренней разупорядоченности интерметаллической фазы можно получить комбинацией (76) и (77):

$$\frac{K_{V(A)}}{K_{A(B)}} = \left[\frac{(1 - \beta)(1 + s)}{\beta(1 + 2s)/s} \right] 1/(1 + s), \quad (78)$$

где

$$\beta = n_{V(A)} / n = (1 + s) \cdot n_{A(B)} / s \cdot n.$$

С другой стороны, как это следует из (46) и (61) :

$$\frac{K_{V(A)}}{K_{A(B)}} = \exp \left(\frac{\mu_{AB_s} + sg_{A(B)} + (1+s)g_{V(A)}}{s(1+s)kT} \right). \quad (79)$$

Здесь сумма $\mu_{AB_s} + sg_{A(B)} + (1+s)g_{V(A)}$, очевидно, равна энергии Гиббса образования пары дефектов $A(B) + V(A)$.

Комбинация антиструктурных дефектов $A(B) + B(A)$. Из уравнений (40), (56) и (59) находим, что для дефектов такого типа

$$\delta = \frac{(s+1)(n_{B(A)} - n_{A(B)})}{n - n_{B(A)} + n_{A(B)}}, \quad (80)$$

$$a_B = \frac{K_{V(A)}}{n} \left[\frac{n_{B(A)}(sn - n_{A(B)})^s}{s^s} \right]^{1/(1+s)}, \quad (81)$$

$$a_B = \frac{K_{A(B)} \cdot (sn - n_{A(B)})}{n} \left[\frac{n - n_{B(A)}}{s^s n_{A(B)}} \right]^{1/(1+s)}. \quad (82)$$

Как и в предыдущем случае, только численный расчет позволяет построить зависимость a_B от δ в области гомогенности. Для нахождения степени разупорядочения, которую определим как

$$\beta = n_{A(B)}/sn = n_{B(A)}/sn,$$

приравняем соотношения (81) и (82). После ряда алгебраических преобразований получим

$$\frac{K_{B(A)}}{K_{A(B)}} = \left[\frac{(1-\beta)(1-s\beta)}{s\beta^2} \right]^{1/(1+s)}, \quad (83)$$

Уравнение, связывающее степень внутреннего разупорядочения с энергией образования дефекта, следует из (58) и (61) :

$$\frac{K_{B(A)}}{K_{A(B)}} = \exp \left(\frac{g_{B(A)} + g_{A(B)}}{(1+s)kT} \right), \quad (84)$$

где сумма $g_{B(A)} + g_{A(B)}$ представляет собой энергию Гиббса образования пары антиструктурных дефектов.

Рассмотренный подход к описанию термодинамических характеристик компонентов в области гомогенности бинарных соединений позволяет наметить следующий путь анализа. Если существуют экспериментальные сведения об активности какого-либо компонента, но неизвестен тип дефекта, то сначала следует проанализировать функции $a = f(\delta)$ при больших отклонениях от стехиометрии и определить тип доминирующего дефекта, а затем, используя уравнения для комбинации дефектов, найти

характер зависимости химического потенциала от состава. Если тип дефекта известен из независимых экспериментов, например из измерений плотности или рентгеновских исследований, то можно сразу воспользоваться соотношениями для пар дефектов, не прибегая к анализу термодинамических свойств при больших отклонениях от идеального состава. Проиллюстрируем использование рассмотренных соотношений на примере соединений с решеткой типа CsCl, следуя работе [30]. Для такой решетки $s = 1$ и $\alpha = 6$ для октаэдрических междоузлий.

Соединение AuCd. Из уравнений (42), (45), (47), (52), (57) и (60) следует, что указанием на природу дефекта должно служить постоянство величин K , рассчитанных путем деления экспериментально определенной активности на некоторую функцию δ , которая различна для дефектов разного типа. В табл. 5 и 6 приведены результаты соответствующих расчетов для AuCd с избытком и недостатком кадмия. Видно, что при $\delta > 0$ величина $K_{Cd(Au)}$ остается постоянной. Следовательно, отклонения от стехиометрического состава обусловлены атомами кадмия, размещенными в подрешетке золота. Среднее значение $K_{Cd(Au)}$ равно 0,527. При $\delta < 0$ (см. табл. 6) разброс экспериментальных данных является более значительным, однако можно уверенно заключить, что и в данном случае преобладают антиструктурные дефекты. Среднее значение $K_{Au(Cd)} = 0,00266$.

Т а б л и ц а 5. Величины K для дефектов различной природы в AuCd с избытком кадмия

δ	a_{Cd} при 700 К	$K_{V(Au)}$	$K_{Cd(I)}$	$K_{Cd(Au)}$
0,020	0,0540	2,75	16,1	0,54
0,041	0,0642	1,63	9,3	0,45
0,066	0,0943	1,52	8,5	0,53
0,174	0,1620	1,09	5,4	0,57
0,193	0,1582	0,98	4,8	0,53
0,247	0,1795	0,91	4,2	0,54

Т а б л и ц а 6. Величины K для дефектов различного типа в AuCd с недостатком кадмия

δ	$a_{Cd} \cdot 10^3$ при 700 К	$K_{V(Cd)} \cdot 10^3$	$K_{Au(I)} \cdot 10^4$	$K_{Au(Cd)} \cdot 10^3$
-0,069	12,98	0,96	1,8	2,5
-0,084	12,93	1,19	2,2	2,8
-0,095	12,93	1,36	2,6	3,0
-0,102	10,53	1,20	2,3	2,6
-0,110	10,64	1,32	2,5	2,7
-0,124	8,69	1,23	2,4	2,4
-0,211	8,69	1,79	4,1	2,6
-0,214	6,89	1,88	4,3	2,7

Энергия Гиббса образования пары антиструктурных дефектов в AuCd при 700 К, согласно (84), составит $g_{\text{Cd(Au)}} + g_{\text{Au(Cd)}} = 2RT \ln (K_{\text{Cd(Au)}} / K_{\text{AuCd}}) = 61,6$ кДж/моль.

Степень внутреннего разупорядочения при идеальном составе находим из (83):

$$\beta = 1 / (1 + K_{\text{Cd(Au)}} / K_{\text{Au(Cd)}}) \approx 0,005 \text{ при } 700 \text{ К.}$$

Таким образом, приблизительно 0,5 % атомов кадмия занимают узлы в подрешетке золота и соответственно 0,5 % атомов золота расположены в узлах подрешетки кадмия.

Соединение AgMg. Результаты анализа экспериментальных данных об активности магния в AgMg при 873 К с помощью уравнений (42), (45), (47), (52), (57) и (60) представлены в табл. 7 и 8. Видно, что ни в одном случае не наблюдается постоянства величин K . Наименьшие колебания характерны для $K_{\text{Mg(Ag)}}$ и $K_{\text{Ag(Mg)}}$. Существенно, что с увеличением абсолютных значений δ эти параметры становятся практически постоянными, во всяком случае не наблюдается систематических изменений этих величин. Поэтому разумно предположить, что основными структурными дефектами являются атомы, расположенные в "чужих" подрешетках. Если воспользоваться последними значениями $K_{\text{Mg(Ag)}}$ и $K_{\text{Ag(Mg)}}$ в табл. 7 и 8, то окажется, что при идеальном составе $\beta = 1 / (1 + K_{\text{Mg(Ag)}} / K_{\text{Ag(Mg)}}) \approx 0,03$. Такое высокое значение β , по-видимому, означает, что при всех рассмотренных отклонениях от стехиомет-

Т а б л и ц а 7. Величины K для дефектов различной природы в интерметаллическом соединении AgMg с избытком магния

δ	a_{Mg} при 873 К	$K_{\text{V(Ag)}}$	$K_{\text{Mg(I)}}$	$K_{\text{Mg(Ag)}}$
0,020	0,0115	0,58	3,4	0,115
0,053	0,0122	0,24	1,37	0,076
0,070	0,0123	0,19	1,04	0,067
0,101	0,0143	0,16	0,83	0,065
0,183	0,0176	0,11	0,56	0,061
0,309	0,0218	0,09	0,40	0,060
0,347	0,0220	0,09	0,36	0,057
0,571	0,0280	0,08	0,27	0,059

Т а б л и ц а 8. Величины K для дефектов различного типа в интерметаллидной фазе AgMg с недостатком магния

δ	a_{Mg} при 873 К	$K_{\text{V(Mg)}} \cdot 10^4$	$K_{\text{Ag(I)}} \cdot 10^5$	$K_{\text{Ag(Mg)}} \cdot 10^3$
-0,028	0,01064	3,1	5,3	1,29
-0,073	0,00740	5,8	10,6	1,50
-0,113	0,00671	8,5	16,6	1,75
-0,165	0,00518	10,2	21,6	1,71
-0,214	0,00574	15,6	36,1	2,26
-0,276	0,00423	16,1	42,6	2,01

рического состава встречаются дефекты двух типов и для описания активности a_{Mg} как функции δ необходимо использовать уравнения (80) – (82). Неизвестными в этой системе уравнений являются величины a_{Mg} и величины отношений $n_{Mg(Ag)}/n$ и $n_{Ag(Mg)}/n$. Воспользовавшись значениями $K_{Mg(Ag)}$ и $K_{Ag(Mg)}$ для больших отклонений от стехиометрии, можно численным решением найти указанные неизвестные для различных значений δ . На рис. 6 дано сопоставление рассчитанных значений с экспериментально найденными. Наблюдаемое хорошее согласие свидетельствует о правильном описании структуры дефектов в области гомогенности AgMg. Из соотношения (84) можно найти, что энергия Гиббса образования пары антиструктурных дефектов при 873 К составляет 48 кДж/моль.

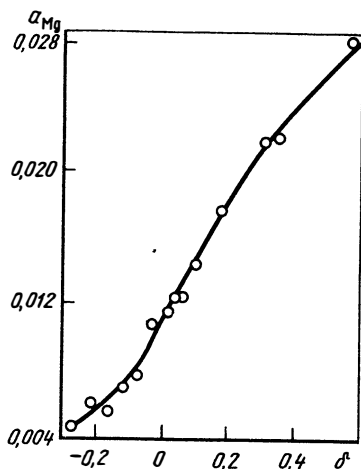


Рис. 6. Зависимость активности магния при 873 К в области гомогенности AgMg от величины отклонения от стехиометрического состава

Интерметаллическая фаза AuZn. Расчеты, подобные описанным выше, приводят к выводу, что доминирующим дефектом в соединении AuZn с избытком цинка ($\delta > 0$) являются антиструктурные атомы Zn(Au), среднее значение $K_{Zn(Au)}$ составляет 0,2024. Однако при $\delta < 0$ из подобных расчетов невозможно определить природу дефекта, ответственного за отклонения от стехиометрии. В данном случае, вероятно, существенную роль играет взаимодействие дефектов.

Термодинамика нестехиометрических соединений, в которых существенно взаимодействие между дефектами, рассмотрена в работе [27]. Использовалось приближение типа Брэгга–Вильямса в теории упорядочивающихся сплавов, при котором предполагается хаотическое распределение дефектов, несмотря на существующее между ними взаимодействие. При таком допущении учет указанного взаимодействия сводится к дополнению выражения (27) шестью членами вида $(zn_{i(j)}/2) \times (n_{i(j)}/m) w_{i(j)}$, где $w_{i(j)}$ обозначает энергию взаимодействия дефектов типа $i(j)$, а z – координационное число дефекта. Если $w_{i(j)} > 0$, то дефекты отталкиваются, а при $w_{i(j)} < 0$ притягиваются. Отношение $zn_{i(j)}/2$ описывает число пар дефектов, а отношение $n_{i(j)}/m$ обозначает вероятность того, что в первой координационной сфере какого-либо дефекта также находится дефект аналогичного типа (в зависимости от природы дефекта m равняется n , sn или αn). Выкладки, аналогичные изложенным ранее, приводят к следующим результатам.

Вакансии в узлах типа B :

$$\ln \left[a_B \left(\frac{\delta}{s - \delta} \right) \right] = \ln K_{V(B)} - \frac{z_B w_{V(B)}}{skT} \cdot \delta. \quad (85)$$

Вакансии в узлах типа A :

$$\ln \left[a_B \left(\frac{s + \delta}{\delta} \right)^{1/s} \right] = \ln K_{V(A)} + \frac{z_A w_{V(A)}}{2skT} \left(\frac{\delta(2s + \delta)}{(s + \delta)^2} \right). \quad (86)$$

Внедренные атомы B :

$$\ln \left[a_B \left(\frac{\alpha - \delta}{\delta} \right) \right] = \ln K_{B(I)} + \left(\frac{z_I w_{B(I)}}{\alpha kT} \right) \cdot \delta. \quad (87)$$

Внедренные атомы A :

$$\ln \left\{ a_B \left[\frac{(s - \alpha)^\alpha \alpha^\alpha \cdot \delta}{(\alpha s - \alpha \delta - \delta)^{1 + \alpha}} \right]^{1/s} \right\} = \ln K_{V(A)} - \frac{z_I w_{A(I)}}{2\alpha skT} \cdot \frac{\delta(2s - \delta)}{(s - \delta)^2}. \quad (88)$$

Антиструктурные атомы B :

$$\ln \left[a_B \left(\frac{1 + s + \delta}{\delta} \right)^{1/(1 + s)} \right] = \ln K_{B(A)} + \frac{z_A w_{B(A)}}{2(1 + s)kT} \cdot \frac{\delta(2s + \delta + 2)}{(s + 1 + \delta)^2}. \quad (89)$$

Антиструктурные атомы A :

$$\ln \left\{ a_B \cdot \frac{[s(1 + s - \delta)]^{s/(1 + s)} \delta^{1/(1 + s)}}{[s(1 + s - \delta) - \delta]} \right\} = \ln K_{A(B)} - \frac{z_B w_{A(B)}}{2s(1 + s)kT} \cdot \frac{\delta(2 + 2s - \delta)}{(1 + s - \delta)^2}. \quad (90)$$

Здесь z_A , z_B и z_I — координационные числа в подрешетках A , B и междоузлий. Уравнения (85) — (90) можно представить в общей форме:

$$\ln [Y(a_B, \delta)] = \ln K_{i(j)} + f(w_{i(j)}) \cdot X(\delta), \quad (91)$$

где Y , f и X , очевидно, зависят от природы дефектов. Если тип дефекта выбран правильно, то зависимость $\ln Y$ от X должна быть линейной. Точка

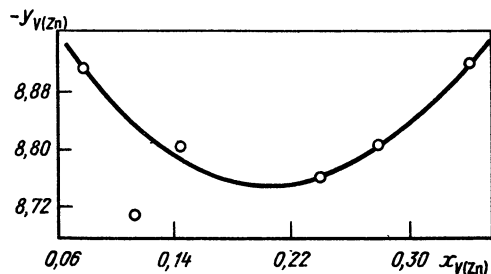


Рис. 7. Анализ термодинамических свойств нестехиометрического соединения AuZn с избытком золота по уравнению (85)

пересечения ее с осью ординат позволяет вычислить $K_{j(j)}$, а угол наклона $w_{j(j)}$. На рис. 7–9 представлены такие зависимости в соответствии с уравнениями (85), (88) и (90) для соединения AuZn с недостатком цинка

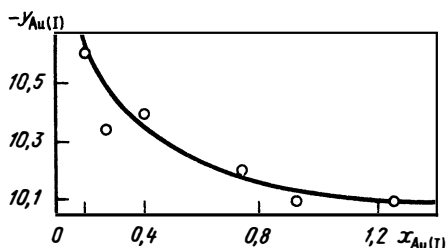


Рис. 8. Анализ термодинамических свойств нестехиометрического соединения AuZn с избытком золота по уравнению (88)

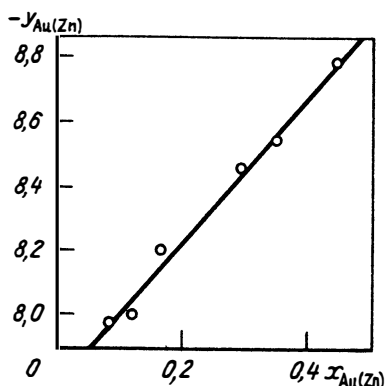


Рис. 9. Анализ термодинамических свойств нестехиометрического соединения Au-Zn с избытком золота по уравнению (90)

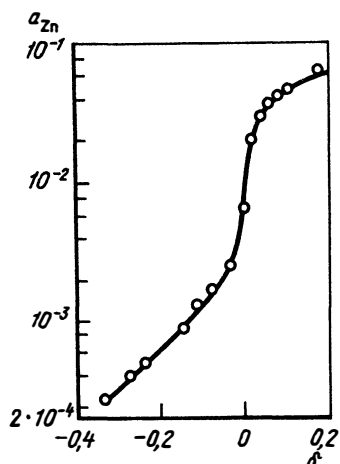
($\delta < 0$). Видно, что линейная зависимость соблюдается только для случая антиструктурных атомов золота. Учитывая сказанное ранее относительно соединения с избытком цинка, можно заключить, что отклонения от стехиометрии в AuZn связаны с размещением атомов цинка и золота в несоответствующих им подрешетках. Из рис. 9 следует, что $K_{Au(Zn)} = 4,21 \cdot 10^{-4}$, а $w_{Au(Zn)} = 8,8$ кДж/моль. Из уравнения (83) можно найти, что степень внутреннего разупорядочения при 700 К составляет примерно 0,002. Для описания активности цинка как функции δ во всей области гомогенности AuZn необходимо, как и в случае AgMg, решать систему уравнений (80) – (82). Однако, поскольку при $\delta < 0$ существенно взаимодействие между дефектами, последнее соотношение нуждается в уточнении. Согласно [27, 30], его следует записать как

$$a_{Zn} = K_{Au(Zn)} \frac{n - n_{Au(Zn)}}{n} \left[\frac{n - n_{Zn(Au)}}{n_{Au(Zn)}} \right]^{1/2} \exp \left[- \frac{z_{Zn} w_{Au(Zn)}}{4RTn^2} \cdot n_{Au(Zn)} (2n + n_{Au(Zn)}) \right]. \quad (92)$$

На рис. 10 приведена рассчитанная по уравнениям (80), (81) и (92) зависимость a_{Zn} от δ для всей области гомогенности в сопоставлении с результатами прямых измерений. Хорошее согласие свидетельствует о правильном описании природы дефектов в AuZn. Энергия Гиббса образования пары антиструктурных дефектов в AuZn составляет при 700 К

$$g_{Zn(Au)} + g_{Au(Zn)} = 2RT \ln(K_{Zn(Au)}/K_{Au(Zn)}) = 71,9 \text{ кДж/моль.}$$

Соединения FeAl, NiAl и CoAl. Согласно диаграмме состояний, фаза FeAl характеризуется весьма широкой областью гомогенности, начинающейся от весьма малых содержаний алюминия до FeAl_{1,08}. Из рис. 11, на котором представлены результаты обработки экспериментальных данных по a_{Al} в FeAl с недостатком алюминия ($\delta < 0$), по уравнениям (85), (88) и (90) видно, что существование области гомогенности обусловлено антиструктурными дефектами Fe(Al). Величина $K_{Fe(Al)}$ составляет 0,00866, а $w_{Fe(Al)} = 2,55$ кДж/моль. Область с положительными значениями δ недостаточно велика для определения типа дефекта, однако есть ряд данных, указывающих на доминирующее значение $V(Fe)$. Вследствие небольшой величины $|\delta|$ можно предположить, что вакансии $V(Fe)$ не взаимодействуют друг с другом. Для расчета a_{Al} как функции δ во всей концентрационной области FeAl необходимо найти решение системы уравнений (75) – (77). Однако в последнее уравнение необходимо внести по-



правку. Для расчета a_{Al} как функции δ во всей концентрационной области FeAl необходимо найти решение системы уравнений (75) – (77). Однако в последнее уравнение необходимо внести по-

Рис. 10. Зависимость активности цинка в области гомогенности AuZn от величины отклонения от стехиометрического состава ($T = 700$ К)

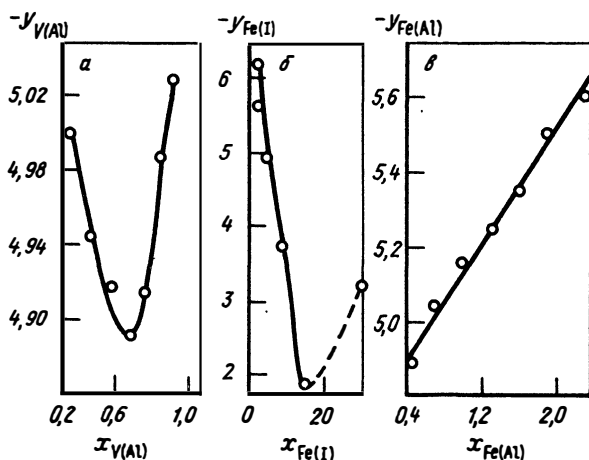


Рис. 11. Определение типа дефекта в нестехиометрическом соединении FeAl с избытком железа по уравнениям: а – (85); б – (88); в – (90)

равки, учитывающие взаимодействие дефектов Fe(Al). Согласно [30], уравнение (77) преобразуется в

$$a_{Al} = K_{Fe(Al)} \frac{n - n_{Fe(Al)}}{n} [(n - n_{V(Fe)}) / n_{Fe(Al)}]^{1/2} \exp X$$

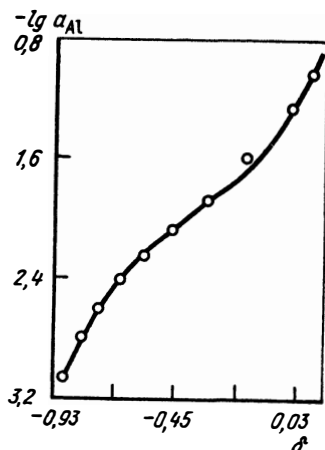
$$X \left[- \frac{z_{Al} w_{Fe(Al)}}{4RTn^2} \cdot n_{Fe(Al)} (2n + n_{Fe(Al)}) \right]. \quad (93)$$

Результаты расчетов a_{Al} в FeAl в сопоставлении с экспериментальными данными представлены на рис. 12. Величина $K_{V(Fe)}$, равная 1,19, была найдена применением (76) к экспериментальным данным при $\delta = 0$ и $\delta = 0,08$. Внутренним дефектом в FeAl стехиометрического состава является комбинация одного антиструктурного атома железа с двумя вакансиями в подрешетке железа. Энергия Гиббса образования такого дефекта ΔG_d при 900 °C в соответствии с (79) составляет

$$\mu_{FeAl} + g_{Fe(Al)} + 2g_{V(Fe)} = 2RT \ln$$

$$[K_{V(Fe)} / K_{Fe(Al)}] = 96 \text{ кДж/моль,}$$

Рис. 12. Зависимость активности алюминия в нестехиометрическом состоянии FeAl от величины отклонения от стехиометрического состава (1173 К)



а степень разупорядочения β , как это следует из (78), равна 0,047. Дефекты такого же типа наблюдаются и в области гомогенности NiAl и CoAl. Их характеристики, найденные из данных по активности алюминия в областях гомогенности, следующие:

Соединение	NiAl	CoAl
$K_{V(Ni)}$ или Co	0,40	4,3
K_{Ni} или Co (Al)	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$
ΔG_d при 1000 °C, кДж/моль . .	187,8	263,3
β при 1000 °C.	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$3,15 \cdot 10^{-4}$

Глава III. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВАХ

Расчеты термодинамических свойств металлических сплавов на основе квантовомеханических закономерностей или, как часто говорят, из первых принципов относятся к центральным задачам современной физики конденсированного состояния. Решению этих чрезвычайно слож-

ных проблем в последние годы уделялось много внимания. Наряду с квантовомеханическими исследованиями найдены относительно простые закономерные связи между химической природой компонентов, образующих сплавы, и термодинамическими свойствами этих сплавов.

Уже относительно давно В.А.Г.Гейдерином и Я.И.Герасимовым была отмечена двойственность химической природы переходных элементов в сплавах. С одной стороны, атомы этих элементов могут образовывать связи, отдавая часть своих s - или p -электронов. С другой стороны, атомы переходных элементов могут образовывать соединения, принимая электроны от других атомов на недостроенную d -оболочку. Теплоты атомизации интерметаллических соединений элементов семейства железа с непереходными металлами, являющимися хорошими донорами электронов (Al, Sn, Sb), возрастают при переходе от железа к кобальту и никелю. Этот факт позволил В.А.Гейдерику и Я.И.Герасимову заключить, что в указанных соединениях проявляется тенденция к достройке d -оболочек атомов переходных металлов. Эта тенденция усиливается по мере увеличения заполненности d -оболочек в ряду Fe—Co—Ni и резко падает при переходе к меди, атомы которой имеют полностью достроенную d -оболочку. Эта концепция в дальнейшем была распространена на твердые растворы и интерметаллидные фазы на основе хрома и марганца¹.

Первые теоретические представления о природе химической связи во всей совокупности интерметаллических соединений предложены Брюэром [31, 32]. Они основаны на методе валентных связей. В этих работах образование кристаллической решетки из атомов в состоянии газа рассматривают как происходящее в две стадии. Первая состоит в переходе из основного состояния в валентное и требует затраты энергии возбуждения. Вторая представляет собой конденсацию возбужденных атомов и образование кристаллической решетки. Она сопровождается выигрышем энергии. Идея Брюэра основана на найденной много лет назад корреляции между конфигурацией валентных электронов атомов металлов в возбужденном состоянии и кристаллическими структурами: конфигурация $d^{n-1}s$ соответствует о.ц.к. структуре, $d^{n-2}sp$ — г.п.у. и $d^{n-3}sp^2$ — г.ц.к. (n — сумма валентных электронов). Согласно представлениям Брюэра, в интерметаллических соединениях d -электроны, принадлежащие одному атому, занимают свободные d - или p -орбитали другого компонента. Такая связь является координационной, что соответствует по терминологии Льюиса кислотно-основному взаимодействию, подобному существующему в ионе NH_4^+ . Это можно пояснить на примере образования соединения $HfIr_3$. Так как гафний кристаллизуется в г.п.у. решетке, то его валентное состояние соответствует конфигурации $5d^26sp$. Валентное состояние иридия (решетка г.ц.к.) — $5d^6 \cdot 6sp^2$. При образовании соединения связь осуществляется d -электронами иридия, использующими вакантные орбитали гафния.

¹ Лукашенко Г.М. Исследования в области термодинамики сплавов 3d-переходных металлов: Автореф. докт. дис. Киев, 1976.

Считается, что наиболее устойчивая конфигурация атомов переходных металлов отвечает половинному заполнению d -оболочки. Таким образом, атомы иридия отдают по одному "лишнему" d -электрону и принимают конфигурацию $5d^5 \cdot 6sp^2$. В атоме гафния электроны размещаются либо на трех d -орбиталях ($5d^5 \cdot 6sp$) [32], либо два на d -орбиталях и один на p -орбитали ($5d^4 \cdot 6sp^2$) [31]. Очевидно, что с этой точки зрения наибольшее взаимодействие между компонентами в интерметаллических соединениях должно наблюдаться, если образующие их переходные металлы расположены в противоположных краях горизонтальных рядов периодической таблицы элементов. Изложенные представления, а также учет изменения числа d -электронов и заряда ядра при переходе от элемента к элементу позволили качественно объяснить отмеченные в гл. II закономерности в теплотах образования интерметаллических соединений [31, 32]. Сразу отметим, что из представлений Брюэра вытекает вывод о том, что при образовании интерметаллических соединений происходит перенос электронов от "правых" элементов к "левым". Это противоречит классической концепции электроотрицательности, а также ряду экспериментальных фактов, которые будут рассмотрены ниже. Кроме того, обсуждаемая теория предлагает лишь качественное объяснение связи ΔH_f^0 с положением компонентов в периодической таблице элементов.

Другая система представлений о природе химической связи в металлических сплавах основывается на механизме их образования из нейтральных атомных ячеек Вигнера — Зейтца [33]. Выделяют четыре стадии такого процесса. Прежде всего необходимо деформировать чистые металлы A и B , сохраняя их кристаллическую структуру так, чтобы молярные объемы стали равными среднему объему сплава. Это требует затраты энергии, равной упругой энергии деформации. Затем следует провести фазовые превращения компонентов в модификацию, имеющую кристаллическую решетку сплава или соединения, что сопряжено с небольшой затратой энергии. В результате рассмотренных двух стадий ячейки Вигнера — Зейтца компонентов приобретают одинаковые размеры и форму. Третий этап состоит в разделении компонентов на отдельные атомные ячейки, из которых затем строится кристаллическая решетка сплава. Это сопряжено с незначительными изменениями энергии. Очевидно, что электронная плотность каждой ячейки в построенном таким образом сплаве будет отличаться от равновесной. Поэтому на завершающей стадии происходит перераспределение электронной плотности, сопровождающееся переносом заряда между ячейками и освобождением энергии. Описанная модель детализирована в работе [34], где указаны условия деформации компонентов на первой стадии образования сплава. Растяжение или сжатие [34] должны продолжаться до тех пор, пока не будут выравнены электронные плотности на границах ячеек Вигнера—Зейтца и пока молярные объемы компонентов V_A и V_B не будут удовлетворять равенству

$$V = x_A \cdot V_A^0 + x_B \cdot V_B^0, \quad (94)$$

где V — средний объем сплава. Такой подход позволил однозначно определить изменение энергии на этой стадии, которая, как уже указывалось, равна упругой энергии деформации и может быть вычислена по формуле

$$E_{\text{упр}} = \frac{x_A}{2V_A^0 K_A} (V_A - V_A^0)^2 + \frac{1-x_A}{2V_B^0 K_B} (V_B - V_B^0)^2, \quad (95)$$

где V_i^0 и V_i — исходные и конечные мольные объемы компонентов; K_i — сжимаемости компонентов.

Второй значительный вклад в теплоту образования сплава вносится на конечной стадии и составляет

$$E_{\text{хим}} = 1/2 x_A \Delta Z (\mu_A - \mu_B) - E_{\text{Мад}}, \quad (96)$$

где ΔZ — величина перенесенного заряда от ячейки типа A к ячейке типа B ; μ_A и μ_B — химические потенциалы электронов в атомных ячейках компонентов по завершении первой стадии образования сплава; $E_{\text{Мад}}$ — энергия Маделунга.

Таким образом, расчет величин ΔH_f^0 требует знания электронных плотностей на границах ячеек, химических потенциалов электронов в деформированных ячейках, величины перенесенного заряда и упругих свойств кристаллов. Большинству вычислений такого ряда присущи значительные погрешности. Достижимая при расчетах ΔH_f^0 точность иллюстрируется данными, приведенными в табл. 9, в которой воспроизведена часть результатов [34] вместе с экспериментальными. Видно, что наряду с удачными совпадениями наблюдаются расхождения в несколько раз, особенно это относится к прочным интерметаллидным фазам NiAl и CoAl. Отметим также, что в некоторых случаях даже знак ΔH_f^0 найден неправильно.

Миедема с соавторами предложил полуэмпирический путь решения проблемы вычисления теплот образования бинарных интерметаллических соединений и вообще металлических сплавов [35–37]. Он показал,

Т а б л и ц а 9. Результаты расчетов теплоты образования интерметаллических соединений и упорядоченных фаз со структурой CsCl

Соединение	Результаты расчетов, кДж/моль, сплава				Экспериментально определенное значение ΔH_f^0	
	$E_{\text{упр}}$	$E_{\text{хим}}$	$E_{\text{Мад}}$	ΔH_f^0	кДж/моль	источник
FeTi	36,8– 23,9	(–20,1)– (–18,4)	(–29,0)– (–27,3)	(–12,3)– (–21,8)	–20,3	Табл. 1.
FeV	4,5	–13,8	–27,9	–37,2	–8,4	Табл. 1
NiTi	34,5	–28,3	–40,8	–34,6	–33,9	Табл. 1
FeCo	1,2	–0,4	–0,5	+0,3	–6,4	[1, 2]
CuZn	3,8–2,9	(–9,2)– (–1,3)	(–12,3)– (–1,3)	(–17,7)– (+0,3)	–10,9	[24]
NiAl	28,1	–69,0	–167,5	–208,4	–60,9	Табл. 1
CoAl	30,2	–71,6	–171,3	–212,7	–60,3	Табл. 1

что в случае сплавов переходных металлов или сплавов переходных металлов со щелочными, щелочноземельными и благородными металлами величина ΔH_f^0 определяется двумя главными вкладками. Первый отрицательный вклад является следствием выравнивания химических потенциалов электронов в разнородных атомных ячейках при образовании сплава и обусловлен переносом заряда. Он пропорционален квадрату разности электроотрицательностей, в качестве меры которых принимаются величины, близкие к работе выхода электрона из чистых компонентов. Природа второго положительного вклада определяется тем, что электронная плотность должна изменяться непрерывно при переходе от ячейки одного типа к ячейке другого типа. Так как электронные плотности на границах ячеек Вигнера — Зейтца чистых компонентов различаются, то выравнивание плотностей при образовании сплава и требует затраты энергии. Выражение для ΔH_f^0 , согласно [36, 37], имеет вид

$$\Delta H_f^0 = \varphi \cdot P \left\{ -(\Delta\Phi)^2 + Q[\Delta(n_{WS}^{1/3})]^2 \right\}, \quad (97)$$

где φ — некоторая функция состава сплава; Φ — электроотрицательность; n_{WS} — электронная плотность на границах атомных ячеек; P, Q — постоянные. Если одним из компонентов сплава является p -элемент, то уравнение (97) необходимо дополнить третьим членом, который учитывает гибридизацию p - и d -электронов:

$$\Delta H_f^0 = \varphi \cdot P \left\{ -(\Delta\Phi)^2 + Q[\Delta(n_{WS}^{1/3})]^2 - R \right\}, \quad (98)$$

где R — постоянная.

Эти уравнения обоснованы анализом практически всех существующих диаграмм состояния металлических сплавов и имеют универсальный характер. Значения постоянных представлены в табл. 10. Постоянная Q одинакова для всех сплавов. Постоянная R зависит от числа p -электронов второго компонента. Обе эти величины найдены из анализа знака теплоты образования сплавов и соединений в бинарных металлических системах. Величина P определена из наиболее надежных экспериментальных данных о теплотах образования интерметаллических фаз. Как видно из

Т а б л и ц а 10. Значение постоянных P (кДж/моль), Q и R для сплавов переходных металлов

Второй компонент	R	P	Q
Переходный металл	0	14,2	9,4
Cu, Ag, Au	0	14,2	9,4
Ca, Zr, Ba	0	12,3	9,4
Щелочные металлы	0	12,3	9,4
Be, Mg	0,4	12,3	9,4
Zn, Cd, Hg	1,4	12,3	9,4
B, Al, Ga, In, Tl	1,9	12,3	9,4
C, Si, Ge, Sn, Pb	2,1	12,3	9,4
N, Sb, Bi	2,3	12,3	9,4

табл. 10, она постоянна для больших классов соединений. Важное значение для количественных расчетов ΔH_f^0 имеет правильный выбор функции φ . Ее вид зависит от площади контакта между атомными ячейками различных компонентов, степени упорядоченности сплава и атомных объемов компонентов. Согласно [36], φ можно аппроксимировать произведением

$$\varphi = f(x)g, \quad (99)$$

$$\text{где } g = \frac{2(x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3})}{(n_{WS}(A))^{-1/3} + (n_{WS}(B))^{-1/3}}, \quad (100)$$

$$a f(x) = x_A^s x_B^s [1 + 8(x_A^s x_B^s)^2] \quad \text{для упорядоченной фазы;} \quad (101)$$

$$\text{и } f(x) = x_A^s x_B^s \quad \text{для неупорядоченной фазы.} \quad (102)$$

Здесь V_i — молярные объемы компонентов. Символами x_A^s и x_B^s в последних двух выражениях обозначены "поверхностные" концентрации, определяющие площадь контакта между разнородными атомными ячейками. Их определяют по формулам

$$\left. \begin{aligned} x_A^s &= x_A V_A^{2/3} / [x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3}]; \\ x_B^s &= x_B V_B^{2/3} / [x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3}]. \end{aligned} \right\} \quad (103)$$

Т а б л и ц а 11. Величины Φ , n_{WS} и V для некоторых элементов

Элемент	Φ	$n_{WS}^{2/3}$	$V^{2/3}$	Элемент	Φ	$n_{WS}^{1/3}$	$V^{2/3}$
Sc	3,25	1,27	6,1	Pt	5,65	1,78	4,4
Ti	3,65	1,47	4,8	Li	2,85	0,98	5,5
V	4,25	1,64	4,1	Na	2,70	0,82	8,3
Cr	4,65	1,73	3,7	K	2,25	0,65	12,8
Mn	4,45	1,61	3,8	Cu	4,55	1,47	3,7
Fe	4,93	1,77	3,7	Ag	4,45	1,39	4,8
Co	5,10	1,75	3,5	Au	5,15	1,57	4,8
Ni	5,20	1,75	3,5	Ca	2,55	0,91	8,8
Y	3,20	1,21	7,3	Be	4,20	1,60	2,9
Zr	3,40	1,39	5,8	Mg	3,45	1,17	5,8
Nb	4,00	1,62	4,9	Zn	4,10	1,32	4,4
Mo	4,65	1,77	4,4	Al	4,20	1,39	4,6
Ru	5,40	1,83	4,1	In	3,90	1,17	6,3
Rh	5,40	1,76	4,1	Tl	3,90	1,12	6,6
Pd	5,45	1,67	4,3	Sn	4,15	1,24	6,4
La	3,05	1,09	8,0	Pb	4,10	1,15	6,9
Hf	3,55	1,43	5,6	Sb	4,40	1,26	6,6
Ta	4,05	1,63	4,9	Bi	4,15	1,16	7,2
W	4,80	1,81	4,5	Si	4,70	1,50	4,2
Re	5,40	1,86	4,3	N	7,00	1,60	2,2
Os	5,40	1,85	4,2	B	4,75	1,55	2,8
Ir	5,55	1,83	4,2	C	6,20	1,90	1,8

Необходимые для расчетов ΔH_f^0 величины Φ , $n_{WS}^{1/3}$ и $V^{2/3}$ представлены в табл. 11. Заметим, что значения Φ близки к работе выхода электрона, а n_{WS} не определяются экспериментально. Их строгий квантовомеханический расчет возможен только для простых металлов [35, 38]. Поэтому для оценок n_{WS} Миедема использовал эмпирические соотношения. Особенность расчетов ΔH_f^0 групп сплавов, содержащих кремний, углерод и азот, состоит в следующем. Кремний и углерод в виде чистых элементов обладают кристаллическими решетками, которые сильно отличаются от решеток, характерных для металлов. Азот в свободном состоянии является газом. Поэтому уравнение (98) необходимо дополнить слагаемым, которое учитывает изменение энтальпии ΔH_f^0 при переходе указанных элементов из стандартного состояния в металлическое, т.е. представить уравнение (98) в виде

$$\Delta H_f^0 = \varphi \cdot P \left\{ -(\Delta\Phi)^2 + Q \left[\Delta \left(n_{WS}^{1/3} \right) \right]^2 - R \right\} + \Delta H_{tr} \quad (104)$$

Величины ΔH_{tr} для кремния, углерода и азота составляют 33,5; 100 и 239 кДж/моль сплава.

Т а б л и ц а 12. Результаты расчетов энтальпий образования (кДж/моль сплава) интерметаллических соединений по [37]

Соединение	$-\Delta H_f^0$	Соединение	$-\Delta H_f^0$	Соединение	$-\Delta H_f^0$
Cr ₂ Nb	10,5	Pt ₅ Zr	74,9	LaPt	88,2
Cr ₂ Ta	9,1	Pt ₃ Zr	110,1	LaPd	96,0
YRe ₂	35,5	Pt ₃ Hf	97,2	PdTi	107,7
LaIr ₂	43,7	Fe ₂ Zr	34,9	Pd ₃ Ti	72,8
Ni ₃ Ti	42,6	FeTi	27,9	TiAl	66,3
NiTi	56,3	FeV	10,7	V ₅ Al ₈	35,1
NiTl ₂	42,1	Fe ₂ Nb	22,5	Cr ₅ Al ₈	25,8
Ni ₃ Nb	35,1	Fe ₂ Ta	20,3	Cr ₃ Al	21,0
Ni _{1,2} Nb	45,9	Fe ₂ Mo	2,6	MnAl	42,8
NiAl	47,2	Fe ₃ Mo ₂	2,9	TaIr ₅	53,5
Ni ₃ Al	34,8	FeAl	31,7	Ta ₂ Ir ₃	74,9
Ni ₂ Al ₃	46,8	FeAl ₂	24,2	Ta ₂ Ir	60,7
Ni ₅ Si ₃	28,6	Fe ₂ Al ₅	20,9	Ir ₃ Mo	20,9
Ni ₂ Si	31,4	FeAl ₃	29,9	IrMo ₃	20
Ni ₃ Si ₂	33,5	FeW	0,1	Ir ₃ W	15,5
NiSi	33,1	Fe ₂ W ₂	0,1	IrTi	92,6
Ni ₄ Mo	6,3	CoV	20,6	Ir ₂ Ti	63,3
Ni ₃ Mo	7,8	Co ₃ Nb	28,8	FeSi ₂	14,0
N _{1,2} Mo	10,9	Co ₂ Nb	35,4	FeSi	26,5
Ni _{0,9} Mo	10,8	Co ₂ Ta	32,6	Fe ₃ Si	21,0
NiMo	10,8	Co _{2,7} Ta	26,6	Co ₂ Si	29,2
Ni ₄ W	2,7	Co ₂ Cr ₃	6,1	CoSi	30,1
		Co ₇ Mo ₆	7,3	CoSi ₂	20,2
Ni _{0,9} Mn	12,3	Co ₃ Mo	5,2	V ₅ Si ₃	49,5
ZrMn ₂	22,2	Co ₃ W	1,5	CrSi	30,7
Pt ₃ Ti	36,1	Co ₇ W ₆	2,1	Mn ₅ Si ₃	40,7
Pt ₃ Ti	81,2	CoAl	41,9		
Nb ₅ Si ₃	43,3			MnSi	41,7

Уравнения (97), (98) и (104) позволили произвести вычисления теплот образования интерметаллических соединений переходных металлов, представленных в табл. 3. Некоторые результаты расчетов приведены в табл. 12. При сравнении экспериментальных (см. табл. 3) и расчетных величин следует учитывать, что точность расчета может быть различной в зависимости от соотношения между абсолютными величинами отрицательных и положительного вкладов в ΔH_f^0 . В работе [37] отмечено, что если эти вклады близки, то расчет дает возможность найти только порядок или даже только знак величины ΔH_f^0 . При больших же различиях указанных вкладов средняя точность имеет порядок ± 8 кДж/моль сплава. Кроме того, результат расчета зависит от правильного подбора вида функции φ . Для соединений переходных металлов с переходными примерно 70–75 % всех результатов лежит в пределах указанного разброса. В ряде случаев соответствие значительно лучше. Заметно худшее согласие наблюдается для соединений переходных металлов с кремнием и алюминием. В работе [36] отмечено, что описанный расчетный метод дает удовлетворительные результаты для боридов, карбидов и нитридов.

При общей оценке расчетного метода Миедемы и др. [35–37] следует учитывать, что в ряде случаев несоответствие с опытом обусловлено недостаточной точностью экспериментальных данных. В целом этот метод применим для различных термодинамических расчетов, поскольку он восполняет недостаток справочного материала. Его существенное преимущество перед описанным в предыдущей главе способе Кауфмана заключается в том, что он не требует дополнительных данных о диаграммах состояния и свойствах расплавов.

Из табл. 3 и 12 видно, что изложенная концепция [35–37] без каких-либо добавочных предположений объясняет отмеченные ранее необычно большие теплоты образования интерметаллических соединений, в частности соединений элементов семейства платины.

В противоположность представлениям Брюэра [31, 32] из этой концепции следует, что перенос заряда при образовании сплава происходит от более электроположительного металла к более электроотрицательному, т.е. от "левого" к "правому", что соответствует общепринятым представлениям о величинах электроотрицательностей. Например, в упомянутом соединении HfIr_3 электроны переходят от гафния к иридию. Такое направление переноса электронов подтверждается рядом экспериментальных измерений. Было установлено, что в соединениях ZrNi_5 и HfNi_5 атомы никеля не имеют магнитного момента [39], что объясняется полной д-оболочкой никеля электронами, переходящими от атомов более электроположительных металлов. Еще более убедительные доказательства получены в результате исследований интерметаллидов методами рентгеновской и электронной спектроскопии [40–44]. Было найдено, что атомы железа, кобальта и никеля являются акцепторами электронов в соединениях с такими более электроположительными металлами, как алюминий, лантан, титан, ниобий, тантал и молибден.

Согласно данным работы [36], величина перенесенного заряда ΔZ_A при образовании соединений переходных металлов составляет

$$\Delta Z_A = 0,294 \cdot \Delta \Phi \cdot \varphi / N_A. \quad (105)$$

Расчет показывает, что в соединениях Ni_3Ti , Ni_3Nb , Ni_3Ta и Ni_3Mo перенос заряда составляет 1,1; 0,9; 0,9; 0,4 заряда электрона соответственно. Эти результаты подтверждаются измерениями смещения спектральных линий глубоколежащих энергетических уровней никеля [42, 44]. Если принять, что в NiO такое смещение соответствует заряду никеля +2, то в перечисленных соединениях он составляет $-0,9$, $-0,5$, $-0,4$ и $-0,2$. Аналогичные расчеты приведены в работе [36] для соединений алюминия с железом и кобальтом, которые указывают на согласие с экспериментальными данными работ [40, 43].

Успешное предсказание теплот образования различных соединений и сплавов с помощью эмпирических формул Миедемы вызвало попытки их более строгого физического обоснования. Так, в работе [38] отмечалось, что в случае простых металлов параметры Φ и n_{WS} могут быть вычислены из спектральных характеристик. Авторы работы [34] подробно изучили аналогию между развитым ими методом [формулы (95) и (96)] и эмпирическим соотношением (97). Близость между двумя подходами заметна уже в том, что в обоих случаях выражения для ΔH_f^0 содержат противоположные по знаку слагаемые. В первом слагаемом уравнения (96) величина ΔZ пропорциональна разности $\mu_A - \mu_B$, поэтому вклад этого слагаемого пропорционален $\Delta \mu^2$. Разность же химических потенциалов $\Delta \mu$ линейно связана с разностью электроотрицательностей $\Delta \Phi$ [45, 46]. Таким образом, первые слагаемые выражений (96) и (97) практически идентичны. Величина $E_{упр}$, вычисляемая по формуле (95), всегда положительна. Поэтому ее уместно сопоставить с положительным вкладом в формуле (97). Так как упругая энергия является мерой работы, которую необходимо затратить для перевода атомных ячеек компонентов в состояние с одинаковой электронной плотностью на их границах, то, по данным [34], эта работа должна быть пропорциональной Δn_{WS} . Таким образом, выражение для $E_{упр}$ (95) и второе слагаемое формулы (97) близки друг к другу. Заметим, что концентрация входит в (96) как в явном виде (множитель x_A), так и в неявном через зависимость ΔZ от состава и степени порядка. Из изложенного следует, что между формулами (95) и (96) теории [34], и концепцией [35–37] имеется полное подобие. Разумеется, приведенное сопоставление нельзя рассматривать как строгий вывод формулы (97).

Необходимо отметить, что существует большой класс интерметаллических соединений — соединения переходных металлов с редкоземельными, в котором закономерности изменения ΔH_f^0 не описываются рассмотренными выше концепциями, придающими решающую роль переносу заряда [34–37].

Рассмотрим существующие экспериментальные данные [25, 12, 47].

Поскольку сведения о величинах Φ для РЗМ отсутствуют, то выберем в качестве меры электроотрицательности величину стандартного электродного потенциала E^0 , который известен для всех РЗМ [48]. На рис. 13 представлены данные о зависимости между ΔH_f^0 указанных со-

единений и E^0 , а для сравнения на рис. 14 показаны такие же зависимости для соединений РЗМ с индием, таллием, оловом и свинцом по данным [49, 50]. Прежде всего отметим, что отрицательный знак величин ΔH_f^0

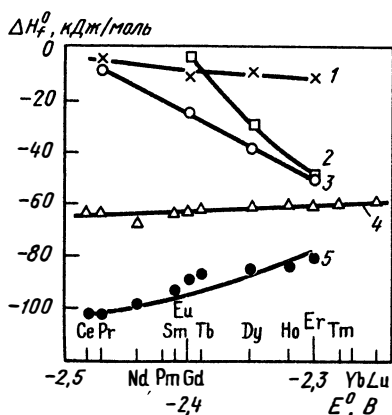


Рис. 13. Зависимость теплоты образования интерметаллических соединений переходных элементов с редкоземельными от стандартного электродного потенциала РЗМ

1 — Co_2R ; 2 — Fe_2R ; 3 — Ni_2R ;
4 — RPd ; 5 — RPt (R — РЗМ)

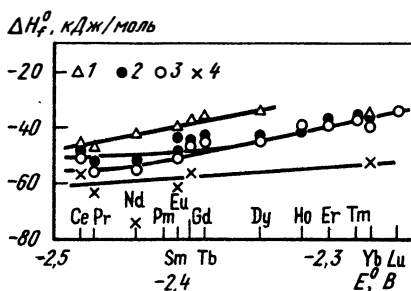


Рис. 14. Зависимость теплоты образования интерметаллических соединений непереходных металлов с редкоземельными от стандартного электродного потенциала РЗМ:

1 — RIn_3 ; 2 — RPb_3 ; 3 — RTl_3 ;
4 — RSn_3

указывает на преобладание первого члена формулы (97) над вторым. В ряду Ce-Lu электроотрицательность возрастает и, следовательно, величина $\Delta\Phi$ должна уменьшаться, что должно сопровождаться увеличением ΔH_f^0 . Как видно из рис. 14, это и наблюдается для соединений РЗМ с непереходными металлами. Отметим, что и относительное положение линий для соединений свинца и олова, а также таллия и индия соответствует формуле (97). Действительно, при практически одинаковых величинах Φ (см. табл. 11) в сопоставляемых парах элементов значения n_{WS} для свинца и таллия меньше, чем для олова и индия. Таким образом, положительные вклады в ΔH_f^0 приводят к меньшим тепловым эффектам для соединений свинца и индия. Сказанное означает согласие между экспериментальными данными и концепцией Миедемы. Такое согласие не наблюдается в соединениях РЗМ с переходными металлами. Из рис. 13 видно, что зависимость ΔH_f^0 от E^0 имеет такой же характер, как на рис. 14, только для соединений платины и палладия. Взаимное расположение линий для соединений никеля, палладия и платины также согласуется с представлениями, на которых основана формула (97) (табл. 11). Однако ход величин ΔH_f^0 для соединений элементов семейства железа имеет характер, противоположный наблюдающемуся для всех остальных соединений РЗМ. Кроме того, не наблюдается монотонной зависимости в ходе величин ΔH_f^0 в ряду Fe-Co-Ni . Эти экспериментальные факты не поддаются

ся простому толкованию. Можно предположить, что в указанных случаях природа химической связи является более сложной, чем соответствует представлениям о решающем значении переноса заряда. Вместе с тем отметим, что и в рамках указанных представлений свойства кобальта, по-видимому, не укладываются в монотонные зависимости. В частности, в работах [40, 43] показано, что в ряду соединений алюминия с марганцем, железом, кобальтом, никелем и медью перенос заряда от алюминия к переходному металлу имеет наибольшее значение у кобальта.

В большой группе исследований расчеты ΔH_f^0 сплавов переходных элементов базируются на параметрах, имеющих более ясный физический смысл, чем в изложенных выше концепциях, а именно на оценках изменений энергетических зон при образовании сплава. Представления основаны на том, что когезия чистых переходных металлов обусловлена главным образом прочной связью валентных d -электронов. При этом используется приближение сильной связи. Принципиальным является предположение о том, что в кристаллической решетке металла атомные d -уровни образуют зону, в которой плотность состояний не зависит от энергии (прямоугольная d -зона) [51]. Постепенное заполнение электронами этой d -зоны приводит к уменьшению энергии относительно состояния одноатомного газа:

$$E \approx -[N(10 - M) \cdot W]/20, \quad (106)$$

т.е. образованию химической связи. В этой формуле N — число электронов в зоне, максимальная степень заполнения которой равна 10, а W — ширина зоны. Эта формула является следствием хорошо известного факта — в последовательности переходных металлов наибольшей когезии соответствует половинное заполнение d -оболочки. При распространении этой концепции на сплавы в работах [52] предположено, что центр тяжести d -зоны совпадает с центром тяжести d -уровня свободного атома. Главный вклад в химическую связь в сплаве обусловлен не переносом заряда между атомными ячейками компонентов, а деформацией и смещением d -зон компонентов при образовании d -зоны сплава. Ролью s и p -электронов пренебрегают. Допускается также, что в сплаве центр d -зоны расположен посередине между атомными d -уровнями компонентов. Согласно данным работы [52], теплоту образования разупорядоченного эквивалентного сплава AB двух переходных металлов, расположенных в одном периоде периодической системы элементов и характеризующихся d -зонами одинаковой ширины, можно представить суммой двух вкладов

$$\Delta H_f^0 = \Delta H_0 + \Delta H_s. \quad (107)$$

Первое слагаемое соответствует изменению энергии d -зоны при образовании сплава из компонентов, атомные объемы которых равны среднему объему сплава \bar{V} . Оно может быть рассчитано при помощи следующего выражения:

$$\Delta H_0 = -1/80 W (\Delta N)^2 - 1/4 \Delta N \cdot \Delta C - \frac{3}{40} \bar{N}(10 - \bar{M}) \Delta C^2 / W,$$

(108)

где W — ширина d -зоны; ΔN — разность между числами валентных d -электронов компонентов; N — среднее число валентных d -электронов в сплаве; $\Delta C = C_B - C_A$ — разность атомных энергетических d -уровней компонентов. Выражение является приближенным и справедливо только для $\Delta N \leq 4$. Более строгий расчет величины ΔH_0 выполнен в работе [53], согласно которой значение ΔH_0 может быть найдено при помощи любого из следующих двух выражений:

$$\Delta H_0 = \frac{x_A \cdot x_B}{48} W (3y^2 - 1) \cdot (\Delta N)^2 \quad (109)$$

или

$$\Delta H_0 = \frac{8x_A \cdot x_B}{90\pi} W (4y^2 - 1) (1 - y^2)^{1/2} (\Delta N)^2, \quad (110)$$

где $y = 0,2\bar{N} - 1$.

Второе слагаемое в (107) представляет собой размерный фактор, который выражает изменение энергии d -электронов компонентов при изменении их атомных объемов от величин, характерных для чистых металлов, до значения равного среднему объему сплава V . Этот вклад составляет

$$\Delta H_s = -1/24 (5 - \bar{N}) \Delta N \cdot \Delta V / \bar{V}, \quad (111)$$

где ΔV — изменение объема.

Выражения (107) — (111) для расчета ΔH_f^0 можно представить в виде объединенной зависимости типа

$$\Delta H_f^0 = f(\bar{N}, \bar{W}) \Delta N^2. \quad (112)$$

Если учесть, что высота атомного уровня является линейной функцией числа валентных электронов $\Delta C = -k\Delta N$, а атомные объемы $4d$ - и $5d$ -переходных металлов аппроксимируются зависимостью $V = V_0 [1 + \alpha(\bar{N} - N_0)^2]$, конечное выражение при комбинации (108) и (111) примет вид

$$H_f^0 = \left\{ \frac{k}{4} - \frac{W}{80} - \frac{3k^2\bar{N}(10 - \bar{N})}{W} + \frac{\alpha W}{12} \frac{(5 - \bar{N})(N_0 - \bar{N})}{[1 + \alpha(\bar{N} - N_0)^2]} \right\} \times \Delta N^2, \quad (113)$$

а при комбинации формул (109) и (111) получим

$$\Delta H_f^0 = \left\{ \frac{0,25W}{48} (3y^2 - 1) + \frac{\alpha W}{12} \frac{(5 - \bar{N})(N_0 - \bar{N})}{[1 + \alpha(\bar{N} - N_0)^2]} \right\} (\Delta N)^2, \quad (114)$$

Из последних выражений видно, что при одинаковой ширине d -зоны величина ΔH_f^0 определяется средним числом валентных d -электронов и величиной ΔN . На рис. 15 представлены зависимости $\Delta H_f^0 / (\Delta N)^2$, $\Delta H_0 / (\Delta N)^2$ и $\Delta H_s / (\Delta N)^2$ от среднего числа электронов N для $4d$ -эле-

ментов. Для этих элементов, согласно [52], $W = 10$ эВ; $k = 1$ эВ, $\alpha = 0,0308$ и $N_0 = 7,3$. Видно, что все формулы для ΔH_0 дают близкие значения. Величины ΔH_f^0 имеют отрицательные значения для $4,1 < \bar{N} < 7,5$. Такие величины \bar{N} характерны для сплавов элементов, расположенных или в середине последовательности переходных элементов, или по разным ее краям. Если оба элемента расположены с одного края, то $\Delta H_f^0 > 0$. Кроме того, $|\Delta H_f^0|$ возрастает с увеличением ΔN . Все это находится в общем согласии с закономерностями для энтальпий образования интерметаллических соединений (см. гл. II) и со следствиями из концепции [35–37].

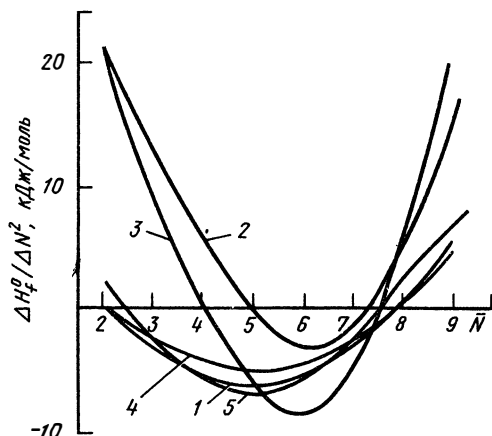


Рис. 15. Результаты расчетов энтальпий образования сплавов: 1 — ΔH_0 по (108); 2 — ΔH_s^0 по (111); 3 — $\Delta H_f^0 = \Delta H_0$ (108) + ΔH_s^0 (111); 4 — ΔH_0 по (109); 5 — ΔH_0 по (110)

Близкий подход к расчету ΔH_f^0 сплавов переходных металлов развит в работе [54]. Он отличается более точным учетом смещения d -зоны при образовании сплава, а также в этом методе принимают во внимание эффекты, связанные с переносом заряда. Теплоту образования эквивалентного разупорядоченного сплава компонентов A и B , расположенных в одном периоде периодической таблицы элементов, выражают уравнением

$$\Delta H_f^0 = -W(\Delta N)^2/80 + (\Delta C + \Delta \tilde{C}) Z_A/4 - (\tilde{W} - W) \cdot \bar{N}(10 - \bar{N})/20 + N_r(\Delta \tilde{C})^2/\tilde{W}, \quad (115)$$

где \bar{N} — среднее число валентных d -электронов; ΔN — разность между количествами d -электронов компонентов ($\Delta N = N_A - N_B$); $N_r = \bar{N}$ при $\bar{N} \leq 5$ или $N_r = (10 - \bar{N})$ при $\bar{N} \geq 5$. Величины $\Delta C = C_A - C_B$ и $\Delta \tilde{C} = \tilde{C}_A - \tilde{C}_B$ обозначают разности высот средних атомных d -уровней в чистых металлах и в сплаве. Буквами W и \tilde{W} обозначены средняя ширина d -зоны в чистых компонентах:

$$W = 1/2(W_A + W_B) \quad (116)$$

и ширина d -зоны в сплаве

$$\tilde{W} = (W^2 + 3(\Delta \tilde{C})^2)^{1/2}. \quad (117)$$

Величину переноса заряда Z_A с атома A на атом B вычисляют по формуле

$$Z_A = -1/2(\Delta N + 4N_r \Delta \tilde{C} \tilde{W}). \quad (118)$$

Т а б л и ц а 13. Сопоставление вычисленных и опытных значений ΔH_f^0 для сплавов переходных металлов

Сплав	ΔH_f^0 , кДж/моль сплава						Опыт
	расчет						
	[54]	[58]	[52]	[57]	[57]	[56]	
NiTi	—	-30,8				-83	-33,9* ¹
NiV	—	-11,9	-49,0	-2,5	-40,5	-50	—
NiCr	—	+4,5	-30,0	+1,5	-21,5	0	+6,4 [55]
NiMn	—	-12,9	-11,0	-8,0	-8,5	-33,5	-14,2 [55]
NiCo	—	-0,6	+4,0	+2,5	+1,0	0	+0,02 [55]
NiCu	—		+8,0	+1,5	+1,5		+1,9 [2]
FeSc	-53,5	-26,3	—	—	—	—	—
FeTi	-37,5	-26,8	—	—	—	—	-20,3* ¹
FeV	-17,5	-10,3	-77,5	-29,0	-58,0	—	-8,4* ¹
FeCr	-9,5	+2,5	-42,5	-4,0	-4,5	—	6,3 [55]
FeMn	-3,0	-2,9	-10,0	-9,5	-20,5	—	-46 [55]
FeCo	-2,5	-2,6	-5,5	-4,0	-4,0	—	-6,6 [55]
FeNi	-2,5	-4,1	-4,5	-4,5	-4,5	-10	-3,7 [55]
FeCu	-27,0	—	+12,0	+30,0	+29,0	—	+12,0 [2]

П р и м е ч а н и е. В работе [57] приведены два варианта расчета.

*¹ Данные из табл. 3.

Теплота образования сплава равна минимуму выражения (115) по переменной $\Delta \tilde{C}$, которая варьируется в пределах от 0 до ΔC . Для нахождения энтальпий образования по формуле (115) необходимо знать числа валентных d -электронов, ширину d -зоны и высоту среднего атомного d -уровня в чистых металлах. Естественно, необходимо учитывать, что числа валентных d -электронов в свободном атоме и металле могут различаться. В табл. 13 приведено сопоставление результатов расчета ΔH_f^0 по (115) с экспериментальными данными. Для соединений никеля был выполнен расчет с использованием величин C_i и W_p , приведенных в работе [54]. В этом расчете числа валентных d -электронов в металлах приравнивали к их числам в свободных атомах. Экспериментальные данные для интерметаллидов в табл. 13 взяты из табл. 3, а недостающие данные — из работы [55]. Еще один вариант расчета энтальпий образования сплавов, основанный на тех же принципах, что и два предыдущих, разработан в работе [56]. Его отличие заключается в предположении о различном направлении переноса заряда s -, p - и d -электронами. Это допущение исходит из результатов некоторых экспериментов, выполненных методами мессбауэровской и фотоэлектронной спектроскопии. Они были истолкованы авторами работы [56] как указание на то, что, хотя суммарный перенос заряда происходит в соответствии с величинами электроотрицательностей элементов, перенос d -электронов происходит в противоположном направлении. Например, в Fe—Ti суммарный перенос заряда происходит от

титана к железу, но перенос d -электронов — от железа к титану. Разработанный на этой основе способ расчета содержит те же входные параметры — ширину зоны, числа d -электронов и центр тяжести d -зоны, что и вышеприведенные формулы. Некоторые результаты таких расчетов представлены в табл. 13. В этой таблице для сравнения приведены данные расчетов из уже рассмотренной работы [52], а также результаты исследования [57], в котором расчеты выполнялись более сложным путем по модели сильной связи в приближении когерентного потенциала. Из табл. 13 видно, что результаты всех расчетов правильно описывают тенденцию изменения ΔH_f^0 при изменении атомного номера второго компонента. Также правильно предсказывается отмеченная выше зависимость величины ΔH_f^0 от расположения компонентов в периодической системе элементов. Это обстоятельство, по-видимому, является свидетельством в пользу представлений о том, что в сплавах переходных металлов химическая связь обусловлена главным образом прочной связью d -электронов. Вместе с тем очевидно, что все расчетные методы пока не могут дать величин ΔH_f^0 , сравнимых по точности с определенными экспериментально. Указанное обстоятельство связано с тем, что в настоящее время упомянутые входные величины для расчетов имеют лишь оценочные значения. Это побудило авторов работы [58] принять ширину d -зоны чистого металла, число электронов в d -зоне чистого металла и расположение центра тяжести d -зоны относительно уровня Ферми в качестве свободных параметров и найти их значения путем оптимального (в смысле метода наименьших квадратов) описания существующих экспериментальных данных по теплотам образования эквивалентных сплавов. Часть вычисленных с помощью оптимальных величин значений ΔH_f^0 представлена в табл. 13. Видно, что при таком способе расчета получается удовлетворительное согласие с экспериментом. Это согласие дает основание для прогнозирования последним способом энтальпий образования сплавов, для которых отсутствуют экспериментальные данные, в том числе и в случаях, когда компоненты находятся в разных периодах системы элементов. Такой прогноз для 276 сплавов выполнен в работе [58].

Ограничение всех описанных способов расчета, основанных на учете изменения энергетической d -зоны, эквивалентными составами является их главным недостатком и препятствует их широкому использованию в практике термодинамических расчетов.

Наиболее полный квантовомеханический расчет когезионных свойств соединений металлов выполнен методом присоединенных сферических волн [59]. Преимущество развитого в работе [59] метода состоит в том, что он не связан с использованием каких-либо подгоночных или экспериментально определяемых величин. Единственными входными параметрами являются атомные номера компонентов. Все вклады в суммарную энергию связи определяются путем независимых расчетов. Лишь вычисления энергии Маделунга связаны с предварительным выбором кристаллической решетки. Однако это не является большим недостатком вследствие малости энергетических изменений при фазовых превращениях по сравнению с энергией химической связи.

В силу чрезвычайно большого объема вычислений расчет в работе [59] выполнен только для трех соединений, относящихся к различным типам: ионному соединению (NaCl), интерметаллической фазе с большой теплотой образования (NiAl) и упорядочивающейся фазе (CuZn).

Приведем энтальпии образования некоторых соединений по результатам расчетов [59]:

Соединение	$Ni_{0,5}Al_{0,5}$	$Cu_{0,5}Zn_{0,5}$	NaCl
$-\Delta H_f^0$, кДж/моль (расчет)	72 ± 10	$13,5 \pm 10$	390 ± 10
$-\Delta H_f^0$, кДж/моль (опыт)	$59-67,4$ (см. табл. 3)	$10,9$ [76]	$412,6$ [2]

Видно, что они удовлетворительно согласуются с экспериментом. Из подобных расчетов вытекает важный вывод: физическая картина химической связи в сплавах и соединениях переходных металлов, в которой доминирующая роль отводится *d*-электронам, соответствует действительности [60]. Одновременно в работе [60] испытывали и другие способы расчета. Точные вычисления без привлечения подгоночных или экспериментально определяемых параметров выявили, что слагаемое $1/2x_{\Delta} \Delta Z \Delta \mu$ в формуле (96) характеризуется либо неправильным знаком, либо ее численное значение намного превосходит саму величину ΔH_f^0 . Это позволило авторам работы [60] сделать вывод о том, что подход к расчетам ΔH_f^0 , предложенный в работе [34], неверен. Что касается формул Миедемы (97) и (98), то, по данным работы [60], ее согласие с экспериментом обусловлено не фундаментальностью заложенной в ее основе физической картины, а тем, что указанные формулы в неявном виде включают зависимости, вытекающие из доминирующей роли *d*-электронов в образовании связи.

В заключение отметим, что, хотя ни один из рассмотренных способов расчета не может сравниться по точности с термохимическим экспериментом, перечисленные теоретические подходы позволяют дать прогноз величин ΔH_f^0 , а самое главное позволяют понять физические причины, обуславливающие зависимость теплот образования от положения компонентов в периодической системе элементов.

Г л а в а IV. РАСТВОРЫ СЕРЫ В ЖЕЛЕЗЕ

1. СИСТЕМА Fe-S

Сера является постоянно присутствующей примесью в стали. Вопросы термодинамики серы в железе рассмотрены в обзоре [61].

В чистом железе или простых низколегированных сталях при некоторых концентрациях серы избыточной фазой является соединение FeS_x , которое, согласно диаграмме состояний, характеризуется относительно узкой областью гомогенности от $FeS_{1,00}$ до $FeS_{1,14}$. Практически растворимость серы в железе определяется выделением соединения $FeS_{1,00}$.

Энергию Гиббса образования ΔG_f^0 этого соединения определили путем изучения и последующего комбинирования двух равновесий:



Согласно Ричардсону и Джеффу, в интервале 25–911 °С для энергии Гиббса образования FeS из железа и газообразной серы справедливо уравнение

$$\Delta G_f^\circ = -150250 + 52,55 \cdot T \text{ Дж/моль}, \quad (122)$$

а для интервала 911–988 °С, т.е. до точки плавления:

$$\Delta G_f^\circ = -150900 + 53,30 \cdot T \text{ Дж/моль}. \quad (123)$$

Практически совпадающие значения ΔG_f° получаются, если для реакции (120) использовать экспериментальные данные Розенквиста и Даника. Уравнения (122), (123) подтверждены также и результатами определений давления пара серы над сульфидом, которые были выполнены в работе [62] прецизионным термогравиметрическим методом. В области гомогенности соединения FeS_x , простирающейся, согласно данным [62], от $x = 0,9$ до $x = 1,15$, абсолютные значения ΔG_f° уменьшаются с увеличением x .

Растворимость FeS в γ -Fe была впервые определена Розенквистом и Даником. Для этой цели готовили смеси $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$ заданного состава пропускаям пузырьки водорода через расплавленную серу, находившуюся в термостате. Образовавшуюся газовую смесь анализировали, а затем пропускали над образцами чистого железа при постоянной температуре в интервале 900–1500 °С. После достижения равновесия образцы закаливали и подвергали химическому анализу на содержание серы.

Предполагая, что растворы серы в железе являются разбавленными Розенквист и Даник, использовали следующее выражение для константы равновесия:

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2} [S], \quad (124)$$

где [S] – концентрация серы, % (по массе).

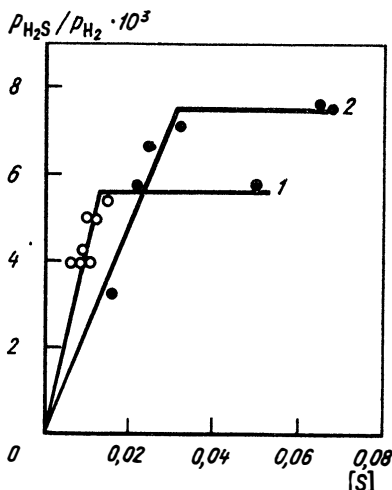


Рис. 16. Зависимость отношения $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ при 1000 (1) и 1200 °С (2) от концентрации серы. Сульфидная фаза образуется при [S], равной 0,013 и 0,031 %, при 1000 и 1200 °С соответственно

Экспериментальные данные подтверждают справедливость предположения авторов, поскольку они свидетельствуют о существовании линейной зависимости между величинами $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ и [S]. Это видно из рис. 16. Значения $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ сначала возрастают с увеличением содержания серы, а затем становятся постоянными, что свидетельствует об образовании сульфида железа. Действительно, появление новой фазы в трехкомпонентной системе приводит при постоянных температуре и давлении к уменьшению числа степеней свободы до нуля. Таким образом, растворимость серы в железе определяется точками пересечения наклонных и горизонтальных прямых. Измерения $p_{\text{H}_2\text{S}}/p_{\text{H}_2}$ и [S] были проведены в широком интер-

вале температур, что позволило построить диаграмму фазовых равновесий в системе Fe-S не только для Fe_γ, но и для α- и δ-модификаций железа в контакте и с твердым, и с расплавленным FeS. Растворимость серы в Fe_α и в Fe_δ заметно выше, чем в Fe_γ при соответствующих температурах. Так, при 900 °C в Fe_α она составляет 0,02 %, а при более высокой температуре 920 °C в Fe_γ растворимость равна лишь 0,011 %; при 1400 °C в Fe_δ она составляет 0,16 %, а в Fe_γ при 1350 °C 0,006 %. Такой характер растворимости серы в двух модификациях железа противоположен, наблюдаемому для углерода.

Растворимость FeS в Fe_γ определяли также Туркдоган с соавторами. Они нашли близкие величины. Напротив, в исследовании [63] растворимость серы была найдена заметно меньшей, чем в работах Розенквиста и Даника и Туркдогана с соавторами. Вероятно, это обусловлено тем, что в последних двух исследованиях использовали железо средней чистоты, содержавшее около 0,01 % примесей, в том числе металлы, образующие прочные сульфиды. Присутствие таких сульфидов могло быть причиной увеличения наблюдаемой концентрации серы. В работе [63] использовали высокочистое железо, в котором содержание примесей не превышало $3 \cdot 10^{-6}$ %. В частности, было весьма низким содержание марганца, образующего в железе устойчивый сульфид (MnS). Кроме того, в работе [63] железо дополнительно очищали перед опытами в потоке водорода при 900 °C в течение нескольких суток.

Для увеличения точности определений концентрации серы применен метод радиоактивных изотопов с использованием ³⁵S. Сказанное позволяет считать результаты работы [63] наиболее надежными. Их можно аппроксимировать уравнением

$$\lg [S]_{\gamma} = - (4700/T) + 1,52. \quad (125)$$

Так как концентрация железа в равновесном растворе x_{Fe} практически равна единице, то уравнение (125) характеризует температурную зависимость константы равновесия реакции



Отсюда следует, что переход FeS в твердый раствор в Fe_γ сопровождается увеличением энтропии, равным 89,9 кДж/моль. Из уравнения (125) также вытекает, что при образовании однопроцентного раствора серы в Fe_γ происходит увеличение энтропии приблизительно на 29,1 Дж/моль·К.

Для определения растворимости FeS в Fe_α в работе [64] использовали железо с очень высокой, но изменявшейся степенью чистоты. В первой серии опытов электролитическое железо переплавляли в вакууме. Содержание примесей в полученных образцах составляло 385 ppm. Во второй серии железо подвергали однократной зонной переплавке (содержание примесей 56 ppm) и в третьей серии — после многократной зонной очистки содержание примесей снижали до 43 ppm. Растворимость FeS определяли в диапазоне температур 750–890 °C с помощью двух вариантов метода газовых равновесий. В первом образец железа помещали в верхней части кварцевой ампулы, в нижней части которой находилась смесь Fe–FeS. После откачки ампулу заполняли чистым сухим водородом до давления около $6 \cdot 10^4$ Па. В процессе изотермического отжига в ампуле образовывалась равновесная газовая смесь H₂ — H₂S, из которой и происходило насыщение образцов железом серой. Время, необходимое для установления равновесия, составляло от одного дня до двух недель. Анализ образцов железа после опытов на содержание серы производили с точностью ± 7 ppm. Полученные в работе [64] результаты для железа различной степени чистоты хорошо согласуются между собой и описываются уравнением

$$\lg [S]_{\alpha} = - (3800/T) + 1,44. \quad (127)$$

Растворимость FeS в Fe_α была определена также в работах Туркдогана и др., а также Энсли и др. Найденные ими значения были значительно выше, чем в ре-

боте [64], в которой отмечается, что результаты определений растворимости FeS в Fe_α различными авторами имеют систематическую тенденцию к меньшим величинам по мере повышения степени чистоты металла. Так, в работе [65], где использовали зонно-рафинированное железо, растворимость FeS оказалась еще ниже, чем в работе [64]. Однако в этой работе выполнены лишь единичные измерения, которые не позволяют найти температурную зависимость величины [S]_α.

Одна из возможных причин расхождений в величинах [S]_α в разных исследованиях может быть обусловлена внутренней абсорбцией серы на границах зерен и дислокациях. Такая возможность действительно была показана в работах Энсли и др., которые исследовали растворимость серы, используя образцы двух типов. В первом поверхность образцов представляла собой грань одного большого кристалла, а во втором поверхность была мелкокристаллической. Применение радиоактивного изотопа ³⁵S и автордиографии показало, что границы зерен обогащены серой по сравнению с объемом. Однако количественные характеристики, полученные Энсли, и др. не подтверждаются другими исследователями. Так, в работе [64] сегрегация серы не была обнаружена ни при использовании трансмиссионной электронной микроскопии, ни при сканирующих рентгеноспектральных определениях.

Учитывая высокую чистоту использованного железа, наиболее совершенную методику исследования и химического анализа, можно считать результаты работы [64], представленные уравнением (127), самыми надежными. Из этого уравнения следует, что энтальпия растворения FeS в Fe_α составляет 72,7 кДж/моль, а изменение энтропии 27,6 Дж/(моль·К). Первая из этих величин существенно меньше, а вторая мало отличается от соответствующих значений для Fe_γ [~ 89,9 кДж/моль и ~ 29,1 кДж/(моль·К)]. Таким образом, более высокая растворимость FeS в Fe_α по сравнению с Fe_γ в основном обусловлена заметным уменьшением энтальпии растворения — на величину около 17 кДж/моль. По-видимому, это является причиной того, что присутствие серы расширяет область существования Fe_α. Можно предположить, что указанная разность в энтальпиях растворения FeS объясняется различием в числе ближайших соседей атомов серы в кристаллической решетке железа в α- и γ-модификациях. В первом случае, учитывая близость первой и второй координационных сфер в Fe_α, оно равно 14, а в Fe_γ оно равно 12. Имеющиеся термодинамические данные позволяют оценить энтальпию растворения молекулярной серы в обеих модификациях железа путем комбинирования следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \text{FeS (тв)} &= \underline{\text{Fe}} (\alpha \text{ или } \gamma) + \underline{\text{S}} (\alpha \text{ или } \gamma), & \Delta H_{\text{FeS}}; \\ \underline{\text{Fe}} (\alpha \text{ или } \gamma) &= \text{Fe (тв)}, & -\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}; \\ \text{Fe (тв)} + 1/2 \text{S}_2 (\text{г}) &= \text{FeS (тв)}, & \Delta H_{f, \text{FeS}}^0; \\ \hline 1/2 \text{S}_2 (\text{г}) &= \underline{\text{S}} (\alpha \text{ или } \gamma), & \Delta H = \Delta H_{\text{FeS}} - \Delta \bar{H}_{\text{Fe}} + \Delta H_{f, \text{FeS}}^0. \end{aligned}$$

Учитывая, что энтальпия образования FeS в рассмотренном интервале температур составляет около 150 кДж/моль [62], а величина $\Delta \bar{H}_{\text{Fe}}$ близка к нулю, найдем, что энтальпия растворения S₂ в Fe_α равна 77,3 кДж/моль, а в Fe_γ = 60,1 кДж/моль. Это позволяет вычислить среднюю энергию, приходящуюся на одну связь в указанных модификациях железа: для Fe_α она равна $77,3/14 = 5,5$ кДж, а для Fe_γ составляет $60,1/12 = 5,0$ кДж. Сравнительно небольшое различие между этими величинами говорит в пользу высказанного предположения, согласно которому более высокая растворимость серы в Fe_α обусловлена тем, что ее атомы имеют большее число соседних атомов железа, чем в γ-модификации.

2. РАСТВОРИМОСТЬ FeS В СПЛАВАХ Fe-Si

Для практики производства электротехнических сталей имеют важное значение данные о растворимости FeS в железе, содержащем кремний. Эти величины определены в работе [66], в которой изучали сплавы, содержавшие 3,5; 5,1 и 5,6 % (по массе) Si и менее 0,006 % Mn. Образцы отжигали в запаянных ампулах в атмосфере аргона при температурах 900–1150 °С, т.е. в области Fe_α. Перед опытами образцы с заданным содержанием серы обезуглероживали во влажном водороде. После изотермических отжигов (24 – 144 ч) образцы закачивали в воду. Границу растворимости FeS в зависимости от температуры определяли по данным металлографического анализа, фиксирувавшего наличие или отсутствие сульфидной фазы. Полученные в работе [66] результаты несовместимы с более ранними данными Энсли и Сейболта. Эти авторы определяли растворимость по положению плато на концентрационных кривых при насыщении сплавов серой из газовых смесей H₂ – H₂³²S. Однако вследствие большого разброса плато было выражено нечетко. Поэтому результаты работы [66] предпочтительнее. Они показывают, что присутствие кремния в α-Fe заметно уменьшает растворимость FeS. Так, согласно уравнению (127), в чистом Fe_α растворимость при 950 °С составляет 0,0215 %, в то время как, согласно данным [66], в сплаве с 3,1 % Si эта величина составляет лишь 0,0075 %. Величины [S]_{α, Fe-Si} для этого сплава, снятые с кривой, приведенной в работе [66], удовлетворительно описываются уравнением

$$\lg [S]_{\alpha, \text{Fe-Si}} = - (3600/T) + 0,79. \quad (128)$$

Сопоставление этого уравнения с уравнением (127) для чистого Fe_α показывает, что присутствие кремния приводит к заметному уменьшению энтропии растворения FeS и соответственно к уменьшению растворимости. Комбинирование уравнений (127) и (128) позволяет найти выражение для коэффициента активности f_S^{Si}, вызванного влиянием кремния на активность серы:

$$\lg f_{\text{S}}^{\text{Si}} = \lg ([S]_{\alpha} / [S]_{\alpha, \text{Fe-Si}}) = - (200/T) + 0,65. \quad (129)$$

Из уравнения (129) следует, что зависимость f_S^{Si} от температуры незначительна. Значение члена, определяемого энтальпией в уравнении (129), находится в пределах точности определений и, следовательно, знак "минус" в этом случае не имеет реального смысла. Для определения зависимости коэффициента активности f_S^{Si} от концентрации кремния уравнение (129) должно быть изменено следующим образом:

$$\lg f_{\text{S}}^{\text{Si}} = (-200/T) + 0,65) (x_{\text{Si}} / x_{\text{Si}}^*), \quad (130)$$

где x_{Si} и x_{Si}^{*} – мольные доли кремния в сплаве любого состава и в сплаве с 3,1 % (по массе) Si. Интересно отметить, что присутствие кремния увеличивает активность серы и в жидком железе [61].

3. РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ Fe-Si-Mn

Присутствие марганца в сплавах Fe-Si изменяет природу избыточной сульфидной фазы. Образуется сульфид на основе MnS. Практический интерес представляют сплавы, содержащие около 0,1 % Mn, а серы в диапазоне 0,020–0,030 %. Вследствие этого в ряде работ определяли растворимость сульфидной фазы в Fe_α, содержащем около 3 % Si, т.е. изучали реакцию



Такое описание реакции образования сульфидной фазы является приближенным. В действительности эта фаза должна содержать и некоторое количество железа. Поскольку сульфиды марганца и железа изоморфны, образующийся смешан-

ный сульфид можно считать совершенным раствором и оценить мольную долю FeS по реакции $(\text{MnS}) + \text{Fe} = (\text{FeS}) + \text{Mn}$.

Согласно работе [2], изменение энергий Гиббса (Дж) при этой реакции описывается уравнением $\Delta G^0 = 119800 - 13,81 \cdot T$.

Для средней температуры (1400 К) представляющего практический интерес диапазона $\Delta G^0 = 100,5$ кДж/моль, отсюда

$$K = (a_{\text{Mn}} \cdot x_{\text{FeS}}) / (a_{\text{Fe}} \cdot x_{\text{MnS}}) = \exp(-\Delta G^0/RT) = 1,78 \cdot 10^{-4}.$$

Рассматриваемые сплавы являются разбавленными растворами и поэтому $a_{\text{Fe}} = x_{\text{Fe}}$. При обычных концентрациях марганца около 0,1 % и кремния 3 % $x_{\text{Fe}} = 0,941$, $x_{\text{Mn}} = 9,9 \cdot 10^{-4}$. Согласно данным, приведенным в табл. 1 и 2, γ_{Mn} относительно марганца, имеющего г.ц.к. решетку, составляет 2,5. Отсюда находим, что мольная доля MnS равна приблизительно 0,93. Другими словами, реакция (131) удовлетворительно отражает термодинамику образования сульфидной фазы в сплавах Fe-Si-Mn-S. При равновесии величина $\Delta G_{1,31}^0$ реакции (131) составит

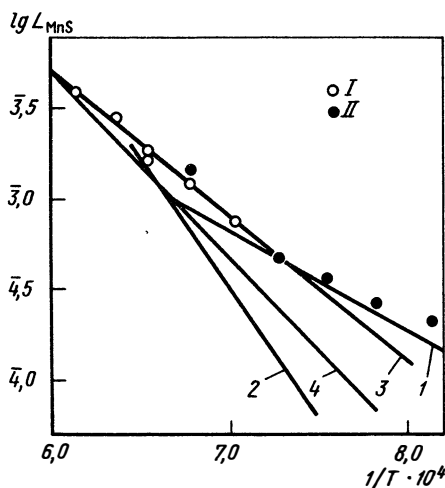
$$\Delta G_{1,31}^0 = \Delta G_f^0(\text{MnS}) - RT(\ln a_{\text{Mn}} + \ln a_{\text{S}}) = 0. \quad (132)$$

Так как растворы являются разбавленными, то можно считать, что коэффициенты активности марганца и серы не зависят от концентрации. Следовательно, произведение концентраций марганца и серы в растворах равновесных с MnS должно быть постоянной величиной при постоянной температуре $L_{\text{MnS}} = [\text{Mn}][\text{S}] = \text{const}$. В работе Энсли и Сейболта газовые смеси $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{S}$, обогащенные ^{35}S приводили в равновесие с железом с 3,3 % Si и 0,139 % Mn при 1027, 1154 и 1234 °С. Содержание серы в образцах после опытов определяли из измерений радиоактивности. Было найдено, что зависимость между $[\text{S}]_{\alpha}$, Fe-Si-Mn и отношением $\rho_{\text{H}_2\text{S}}/\rho_{\text{H}_2}$ при данной температуре является линейной вплоть до некоторой концентрации серы, при которой наблюдается излом, обусловленный выделением избыточной фазы. Кроме того, Энсли и Сейболт применили и другой метод определения растворимости, в котором использовали газовые смеси с высоким содержанием H_2S , заведомо обеспечивающим выделение сульфидной фазы на поверхности образцов. После опытов под сульфидным слоем в исследованных образцах возникала переходная зона и граничащий с ней твердый раствор, который полагали насыщенным относительно сульфида. На основании совокупности полученных экспериментальных данных рекомендовано следующее уравнение для температурной зависимости произведения растворимости:

$$\lg L_{\text{MnS}} = (-5560/T) + 0,72, \quad (133)$$

которое представлено прямой 1 на рис. 17.

Рис. 17. Температурная зависимость произведения растворимости сульфида марганца в кремнистом железе: 1 — по (133); 2 — по (134); 3 — по (135); 4 — по (136); I — расчет по данным [67]; II — данные работы [68]



В работе [66] величину L_{MnS} находили, как было описано выше, путем металлографического анализа образцов, закаливавшихся с разных температур в воде. Образцы, содержавшие 3,1 % и 0,01–0,02 % Mn, насыщали серой путем отжига в запаянных кварцевых ампулах, в которых помещали смесь Fe–FeS. Концентрацию серы в закаленных образцах определяли химическим анализом. Полученные результаты выражаются уравнением

$$\lg L_{MnS} = (-14000/T) + 6,30, \quad (134)$$

которое на рис. 17 представлено прямой линией 2.

Позднее подобный метод изотермических выдержек с последующей закалкой и металлографическим определением присутствия сульфидных включений был применен в работе [67]. Авторы в качестве образцов при определении растворимости MnS использовали промышленную сталь, содержащую, кроме марганца и серы, различные количества углерода. Ценность работы [67] заключается также и в том, что полученные в ней данные относятся к достаточно широкому интервалу температур (1150–1350 °C) и к различным сочетаниям концентраций марганца и серы в металле. Последнее позволило установить постоянство величины L_{MnS} при изменении [Mn] и [S].

Приведем величины L_{MnS} при различных температурах и различных концентрациях марганца и серы по данным работы [67]:

	Для температуры 1200 °C		
[Mn]	0,06	0,10	0,16
[S]	0,0173	0,0130	0,008
$L_{MnS} \cdot 10^3$	1,04	1,30	1,28
	Для температуры 1250 °C		
[Mn]	0,06	0,10	0,16
[S]	0,025	0,020	0,012
$L_{MnS} \cdot 10^3$	1,50	2,00	1,92
	Для температуры 1300 °C		
[Mn]	0,06	0,10	0,16
[S]	0,040	0,033	0,0167
$L_{MnS} \cdot 10^3$	2,40	3,30	2,60

Средние значения L_{MnS} из приведенных отмечены кружками на рис. 17. Они также обозначают единичные результаты работы [67] при 1150 и при 1350 °C. Из рис. 17 видно, что эти пять точек хорошо укладываются на прямую линию в координатах $\lg L_{MnS} - (1/T)$ (прямая 3), уравнение которой имеет вид

$$\lg L_{MnS} = -(8400/T) + 2,77. \quad (135)$$

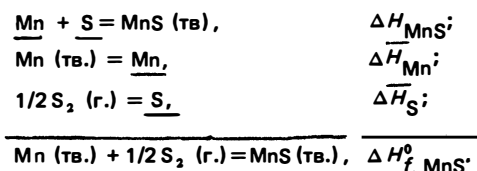
Результаты, близкие к данным работы [67], были получены в исследовании [68], в котором использовали два метода. Первый метод основан на изучении равновесия между датчиком — насыщенным твердым раствором серы в железе, помещенном радиоактивным изотопом ^{35}S , и образцами кремнистого феррита, тщательно очищенными от серы. Образцы содержат от 1,8 до 3 % Si и от 0,06 до 0,24 % Mn. Перенос серы от датчика к образцам происходил в процессе изотермических отжигов в атмосфере водорода, продолжительность которых составляла не менее 240 ч в интервале 950–1050 °C. По окончании отжигов образцы подвергали послойному радиометрическому анализу. Измерения показали, что на поверхности образцов возникал слой с высоким содержанием серы, т.е. образовывалась сульфидная фаза. При удалении от поверхности содержание серы уменьшалось, а затем становилось постоянным. Это постоянное значение и принимали для расчетов L_{MnS} . При помощи второго метода определяли растворимость MnS при 1100 и 1200 °C. Изучали равновесие между двумя сплавами Fe–Si–Mn одинакового состава, один из которых был очищен от серы, а другой сплав — датчик содержал около 0,3 % (по массе) S, т.е. в нем заведомо присутствовала избыточная сульфидная фаза. Изотермический

отжиг при 1100 °С проводили в течение 150–170 ч, а при 1200 °С — в течение 70–80 ч. Содержание серы в образцах после отжига определяли химическим анализом. Результаты, полученные в опытах обоих типов, показаны на рис. 17 крестиками. Видно, что в области низких температур данные работы [68] близки к прямой 1, но лежат несколько выше прямой 3, при температурах 1100 и 1200 °С они точно ложатся на прямую 3. Наконец, в работе [69] для определения L_{MnS} в феррите с 3% Si также использовали два различных метода.

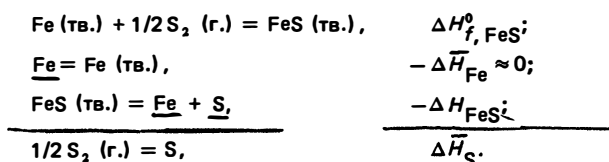
Первый подобен уже описанному способу определения температурных интервалов между появлением и исчезновением избыточной фазы после отжига при разных температурах и закалки. Отличие заключалось в том, что для выявления сульфидных частиц высокой дисперсности применяли электронную микроскопию (просвечивающую и сканирующую). Большая часть результатов была получена вторым методом — “химического обмена”, который по существу подобен методам работы [68]. Величины L_{MnS} , найденные в работе [69], описываются следующим уравнением:

$$\lg L_{MnS} = (-10590/T) + 4,092, \quad (136)$$

которому на рис. 17 соответствует прямая 4. Из рис. 17 видно, что данные пяти рассмотренных работ не согласуются между собой. Для выбора наиболее достоверной зависимости для растворимости MnS в кремнистом феррите проведем следующий термодинамический расчет. Стандартная энтальпия образования сульфида марганца определяется суммой следующих реакций:



Величина ΔH_{MnS}^0 может быть вычислена по температурной зависимости L_{MnS} , которая передается уравнениями (133) — (136). Величина ΔH_{Mn}^0 для разбавленных растворов марганца в железе при стандартном состоянии для марганца г.ц.к. — модификация, согласно данным табл. 1 и 2, составляет 5,8 кДж/моль. Для вычисления парциальной энтальпии серы в Fe_α рассмотрим следующую сумму реакции:



Для кремнистого феррита, не содержащего марганца, согласно уравнению (128), энтальпия выделения FeS из сплава $\Delta H_{FeS}^0 = -68,9$ кДж/моль. Энтальпия образования FeS в рассматриваемом интервале температур составляет $-150,2$ кДж/моль [2]. Таким образом, $\Delta \bar{H}_S^0 = -81,3$. Результаты расчетов $\Delta H_{f, MnS}^0$ следующие:

Уравнения.	(133)	(134)	(135)	(136)
$-\Delta H_{f, MnS}^0$, кДж/моль . . .	181,9	343,5	236,2	278,2

Видно, что наилучшее согласие с экспериментальной величиной энтальпии образования сульфида марганца (270 кДж/моль [2]) дают уравнения (135) и (136), которые и могут быть рекомендованы для практических расчетов. Первое из них получено для кремнистого железа промышленной чистоты, а второе — для высокочистых сплавов Fe–Si. Поэтому каждое из этих уравнений имеет свою область применений.

Представляет интерес сравнить растворимость MnS в кремнистом железе с о.ц.к структурой и в аустените. Согласно Туркдогану с соавторами, для аустенита [61]

$$\lg L_{\text{MnS}} = (-9020/T) + 2,929.$$

Отсюда при 1000°C $L_{\text{MnS}} = 7,0 \cdot 10^{-5}$. Из уравнения (136) следует, что эта величина составляет $5,9 \cdot 10^{-5}$, а из (135) — $1,5 \cdot 10^{-4}$.

Необходимо отметить, что присутствие в кремнистом феррите других элементов, кроме марганца и серы, может изменить термодинамическую активность последних и, следовательно, изменить растворимость сульфида марганца. Анализ результатов работы [67], проведенный в работе [68], показал, что присутствие даже малых количеств углерода в промышленной трансформаторной стали существенно изменяет условия выделения MnS из твердого раствора. Это, по-видимому, в основном обусловлено влиянием углерода на активность растворенной серы. Влияние углерода приводит к монотонному понижению растворимости MnS в кремнистом железе при постоянном содержании марганца (0,06 %). Из этого следует, что в выражение для L_{MnS} следует ввести коэффициент активности серы f_{S}^{C} , обусловленный присутствием углерода:

$$L_{\text{MnS}} = [\text{Mn}][\text{S}]f_{\text{S}}^{\text{C}}. \quad (137)$$

Принимается, что влияние углерода на активность марганца мало и $f_{\text{Mn}}^{\text{C}} = 1$.

Данные работы [67] свидетельствуют о том, что при концентрациях углерода менее 0,015 % его влияние на произведение $[\text{Mn}][\text{S}]$ не обнаруживается, и поэтому можно принять, что при таких низких концентрациях $f_{\text{S}}^{\text{C}} = 1$. При более высоких концентрациях углерода величина f_{S}^{C} определяется из уравнения

$$f_{\text{S}}^{\text{C}} = [\text{S}]/[\text{S}]_{\text{C}}. \quad (138)$$

где $[\text{S}]$ и $[\text{S}]_{\text{C}}$ — равновесные с MnS концентрации серы в сплавах Fe—Si, не содержащих углерод и содержащих более 0,015 % C при одинаковых концентрациях марганца. Из экспериментальных данных работы [67] вытекают следующие соотношения для f_{S}^{C} :

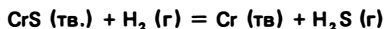
$$\lg f_{\text{S}}^{\text{C}} = K_{\text{C}} ([\text{C}] - 0,015); \quad (139)$$

$$\lg K_{\text{C}} = (6190/T) - 2,678. \quad (140)$$

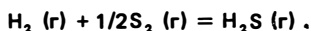
Из уравнения (137) следует, что в присутствии углерода (свыше 0,015 %) произведение $[\text{Mn}][\text{S}]$ уменьшается, т.е. выделение сульфидной фазы происходит при меньших величинах $[\text{Mn}]$ и $[\text{S}]$, чем при $[\text{C}] < 0,015\%$.

4. РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЬФИДА CrS В СПЛАВАХ Fe—Cr—S

Энергия Гиббса образования CrS может быть вычислена путем комбинирования энергии Гиббса реакции [70]



с энергией Гиббса реакции



В результате расчета получено следующее выражение:

$$\Delta G_{f, \text{CrS}}^0 = -202550 + 56,13 \cdot T \text{ Дж/моль}. \quad (141)$$

Авторы работы [71] исследовали равновесие реакции



в сплавах, содержащих от 5 до 30 % Cr, и в чистом хrome (сплавы, содержащие до 13 % Cr, имели г.ц.к. решетку, а свыше 13 % Cr — о.ц.к.). Состав газовой смеси $H_2 - H_2S$ задавали с помощью датчика $Cu + Cu_2^{3S}S$, находившегося при постоянной температуре. Концентрацию серы, растворившейся в металле, определяли по радиоактивности образцов с высокой точностью. Образцы сплавов в виде тонких пластин перед опытами подвергали десульфурации путем отжига при 1100 °C в течение 15 ч в потоке очищенного водорода.

В исследованном интервале температуре (985—1185 °C) соблюдалась линейная зависимость между величинами ρ_{H_2S}/ρ_{H_2} и концентрациями серы. Это позволило определить изменения энергии Гиббса при реакции (142):

$$\Delta G_{142}^0 = -RT \ln (\rho_{H_2} [S] / \rho_{H_2} S). \quad (143)$$

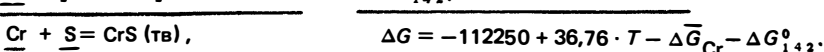
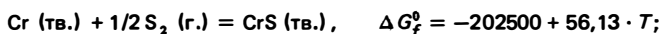
Результаты представлены в табл. 14. Из табл. 14 видно, что в области существования γ -твердого раствора растворение серы по реакции (142) сопровождается поглощением тепла. Для сплавов с о.ц.к. решеткой характерна немонотонная зависимость теплоты растворения серы. Сначала энтальпия реакции (142) уменьшается, а затем начинает возрастать по мере увеличения концентрации хрома.

Обращает на себя внимание тот факт, что при изменении кристаллической структуры сплава теплота растворения серы по реакции (142) уменьшается более чем на 100 кДж и меняет знак. Поскольку это различие обусловлено только изменением энтальпии при переходе серы из Fe_γ в $Fe_{\alpha'}$, то можно было бы ожидать, что оно, как следует из уравнений (125) и (127), составит лишь -17 кДж. Такое разногласие не может быть рационально объяснено в рамках обычных представлений.

Т а б л и ц а 14. Изменение энергии Гиббса при реакции $H_2 S (г.) = \underline{S}$
(в сплавах Fe—Cr) + $H_2 (г.)$

Содержание хрома, % (по массе)	ΔG_{142}^0 , Дж	Содержание хрома, % (по массе)	ΔG_{142}^0 , Дж
5	+61100 — 52,05 · T	23	—139300 + 76,57 · T
10	+56500 — 51,05 · T	30	—124300 + 64,43 · T
13	+94100 — 89,41 · T	100	+170100 — 12,45 · T
18	—51000 + 76,57 · T		

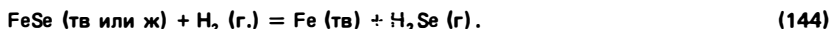
Для вычисления растворимости серы в равновесии с избыточным сульфидом хрома (CrS) в сплавах Fe—Cr скомбинируем следующие уравнения:



Из табл. 1 и 2 для г.ц.к. твердого раствора Fe—Cr $\Delta \bar{G}_{Cr} = 10460 + 0,6276 \cdot T + (7112,8 - 6,276 \cdot T) (1 - x_{Cr})^2 + RT \ln x_{Cr}$. Вычисления для 1000 °C показывают, что в сплаве с 5 % Cr равновесное содержание серы составляет $4,4 \cdot 10^{-3}$ % (по массе). Подобный расчет для сплава с 18 % Cr (в области о.ц.к. растворов) при той же температуре приводит к величине $9,1 \cdot 10^{-6}$ % (по массе). Таким образом, из данных [71] следует, что растворимость сульфида хрома в противоположность сульфиду железа больше в γ -фазе, чем в α -фазе. Возможно, что это связано с трудно интерпретируемым результатом работы [71], о котором упоминалось выше.

5. РАСТВОРЫ СЕЛЕНА В СПЛАВАХ Fe—Si

Селен и сера — элементы-аналоги. Поэтому интересно сопоставить термодинамические характеристики сульфидов и селенидов марганца и железа. В работе [73] выполнены определения произведения растворимости селенида железа в феррите с 3,25 % Si при 1200, 1250 и 1350 °С. Подобно описанным исследованиям растворимости FeS в работе [73] использовали циркуляционный метод, в котором смеси $H_2 - H_2Se$ пропускали над твердой фазой — растворами системы Fe—Si—Mn. Отношение p_{H_2Se}/p_{H_2} задавали путем пропускания водорода над двухфазной смесью Fe + FeSe при постоянной температуре. Перед определениями растворимости ис- следовали равновесие



Так же, как и в случае сульфида железа, комбинирование этой реакции с равновесием образования селеноводорода приводит к выражению для энергии Гиббса образования селенида железа из твердого железа и двухатомного газа Se_2 . В работе [73] найдено выражение для энергии Гиббса образования FeSe

$$\Delta G_{f, FeSe}^0 = -126500 + 51,21 \cdot T \text{ Дж/моль}, \quad (145)$$

Таким образом, значения энергии Гиббса образования FeSe и FeS очень близки [см. уравнения (122) и (123)].

При изучении растворимости селена в кремнистом феррите, содержащем марганец, была установлена линейная зависимость между p_{H_2Se}/p_{H_2} и [Se] при относительно низких концентрациях селена. По излому на соответствующих прямых находим концентрацию насыщения.

Приведем полученные результаты:

<i>при температуре 1200 °С</i>			
[Mn]	0,001	0,050	0,100
[Se]	0,016	0,014	0,011
L_{MnSe}	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
<i>при температуре 1250 °С</i>			
[Mn]	0,001	0,050	0,100
[Se]	0,022	0,017	0,015
L_{MnSe}	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
<i>при температуре 1300 °С</i>			
[Mn]	0,001	0,050	0,100
[Se]	0,061	0,041	0,030
L_{MnSe}	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$20,5 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$

При использовании данных для сплавов с [Mn] = 0,001 % получаются значения L_{MnSe} , отличающиеся больше чем на порядок от значений для сплавов с более высокой концентрацией марганца.

Для двух сплавов с концентрациями марганца 0,05 и 0,10 % экспериментальные значения L_{MnSe} наиболее близки. В сплаве с 0,10 % Mn значения L_{MnSe} практически совпадают с произведениями растворимости сульфида марганца, приведенными в табл. 14 при соответствующих температурах.

В работе [73] увеличение L_{MnSe} с ростом концентрации марганца объясняется уменьшением коэффициента активности селена f_{MnSe} .

Глава V. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ УГЛЕРОДА И АЗОТА В ЖЕЛЕЗЕ

1. АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА В АУСТЕНИТЕ

Термодинамическую активность углерода, растворенного в железе, определяют путем изучения равновесий следующих реакций:



Константы равновесия этих реакций имеют вид

$$K_{146} = p_{CH_4} / p_{H_2}^2 \cdot a_C = r_1 / a_C, \quad (148)$$

$$K_{147} = p_{CO}^2 / p_{CO_2} a_C = r_2 / a_C, \quad (149)$$

где p_{CH_4} , p_{H_2} , p_{CO} и p_{CO_2} — парциальные давления при равновесии. Величины K_{146} и K_{147} определяют из данных о равновесии смесей H_2-CH_4 и $CO-CO_2$ с графитом. В этом случае $a_C = 1$ и уравнения (148) и (149) принимают вид

$$K_{146} = r_1^0 = p_{CH_4}^0 / (p_{H_2}^0)^2; \quad (150)$$

$$K_{147} = r_2^0 = (p_{CO}^0)^2 / p_{CO_2}^0. \quad (151)$$

Из (148) — (151) следует, что

$$a_C = r_1 / r_1^0 = r_2 / r_2^0. \quad (152)$$

В выражении (152) активность углерода определена по отношению к графиту, выбранному в качестве стандартного состояния. В этом случае коэффициент активности равен

$$\gamma_C = a_C / x_C = r_1 / r_1^0 x_C = r_2 / r_2^0 x_C. \quad (153)$$

Часто в качестве состояния сравнения используют не графит, а бесконечно разбавленный раствор, в котором активность углерода равна его атомной доле. Константы равновесия реакций (146) и (147) могут быть в этом случае записаны следующим образом:

$$K'_{146} = r_1 / a_C^\infty = r_1 / x_C f_C; \quad (154)$$

$$K'_{147} = r_2 / a_C^\infty = r_2 / x_C f_C. \quad (155)$$

где f_C — коэффициент активности углерода для нового состояния сравнения, стремящийся к единице при $x_C \rightarrow 0$. Величины K'_{146} и K'_{147} определяют из экспериментально определяемых величин r_1 / x_C и r_2 / x_C экстраполяцией их на нулевое содержание углерода.

Из (154) и (155) следует:

$$a_C^\infty = r_1 / K'_{146} = r_2 / K'_{147}. \quad (156)$$

Уравнения (154) и (155) позволяют найти простое соотношение для перехода от одного стандартного состояния к другому:

$$a_C / a_C^\infty = \gamma_C / f_C = K'_{146} / r_1^0 = K'_{147} / r_2^0 = \gamma_C^0. \quad (157)$$

Величина γ_C^0 представляет собой коэффициент активности углерода в бесконечно разбавленном растворе относительно графита и зависит только от температуры.

Обзор ранних экспериментальных исследований в этой области приведен в работе [74].

Наиболее обстоятельным и надежным исследованием явилась работа Смита, в которой исследованы равновесия реакций (146) и (147) в области температур 750–1200 °С. Образцы железа в виде фольги толщиной 0,2 мм помещали в печь, через которую пропускали газовую смесь постоянного состава. После опыта образцы анализировались на содержание углерода. Этим методом было получено большое число данных об активности углерода в аустените. Было замечено систематическое расхождение между значениями a_C , полученными при изучении реакций (146) и (147). Активность углерода, вычисленная из данных для реакции (147), оказывалась всегда меньше, чем для реакции (146). Объяснения этому явлению в работе Смита не было найдено.

Шенк и Кайзер исследовали равновесие реакции (146) циркуляционным методом. Содержание метана в газовой смеси определяли инфракрасным анализатором. Результаты полностью совпали с данными Смита. Специальными опытами, в которых газовая смесь разбавлялась аргоном, Шенк и Кайзер показали, что растворение водорода в железе не оказывает влияния на измеряемую активность углерода. Наблюдавшееся расхождение в данных, полученных из изучения равновесий (146) и (147), объяснено влиянием растворенного в железе кислорода.

При использовании смесей CO—CO₂ возможно протекание побочной реакции



константа равновесия которой имеет вид

$$K_{158} = p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}} \cdot a_{\text{O}}, \quad (159)$$

где a_{O} — активность растворенного в железе кислорода.

При увеличении концентрации углерода в растворе возрастает его активность и, как следует из (149), уменьшается отношение $p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}^2$ и соответственно $p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}$. Из (159) следует, что в этом случае уменьшаются активность и концентрация кислорода в растворе. Таким образом, влияние кислорода должно сильнее всего проявляться при малых концентрациях углерода, когда концентрация кислорода больше, и ослабевать с увеличением концентрации углерода. Поэтому данные, полученные при изучении реакции (147), должны совпадать с данными для реакции (146) при концентрациях, близких к насыщению раствора графитом. Это подтверждается рассмотрением данных Смита, которое выполнено в работе [74], а также результатами специального исследования, проведенного Е.Ф.Петровой и И.А.Томилиным. Эти авторы изучали равновесие реакции (147) в таких условиях, что концентрация углерода в аустените оставалась почти постоянной при изменяющемся отношении $p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}$. Это достигалось изменением массы науглероживаемого образца и коли-

Т а б л и ц а 15. Зависимость активности углерода от отношения p_{CO_2}/p_{CO}

p_{CO} , Па	p_{CO_2} , Па	[C], % (по массе)	p_{CO_2}/p_{CO}	$p_{CO}^2/p_{CO_2} \cdot p^0$	a_C
1824 ± 1,5	42,7 ± 1,5	0,023 ± 0,001	0,023 ± 0,001	0,76 ± 0,01	0,0128
3546 ± 4	184 ± 4	0,025 ± 0,001	0,052 ± 0,001	0,68 ± 0,01	0,0114
6677 ± 11	789 ± 11	0,027 ± 0,001	0,118 ± 0,002	0,56 ± 0,01	0,0094

П р и м е ч а н и е. p^0 — давление, Па, соответствующее атмосферному.

чества введенного оксида углерода. Результаты опытов при 930 °С представлены в табл. 15.

Видно, что при содержании углерода 0,023–0,027 % (по массе) увеличение отношения p_{CO_2}/p_{CO} приводит к заметному уменьшению r_1 . Следовательно, увеличение концентрации кислорода в растворе (пропорциональное отношению p_{CO}/p_{CO}) приводит к заметному уменьшению a_C . Следует отметить, что в результате не вполне точного подбора условий проведения опытов концентрация углерода при разных значениях отношения p_{CO_2}/p_{CO} не была строго постоянной, а увеличивалась от 0,023 до 0,027 % (по массе). Если бы кислород не влиял на активность углерода, то величина a_C должна была бы также немного возрастать пропорционально увеличению концентрации углерода. Однако влияние кислорода полностью перекрывает действие этого фактора. Можно принять, что

$$a_C^O = a_C f_C^O, \quad (160)$$

где a_C^O — активность углерода в сплаве, содержащем кислород; f_C^O — коэффициент активности углерода, обусловленный влиянием кислорода.

Если принять, что в рассматриваемом случае, как и во многих разбавленных растворах, соблюдается линейная зависимость $\lg f_C^O$ от концентрации кислорода или пропорциональной ей величины отношения p_{CO_2}/p_{CO} , то получим

$$\lg a_C^O = \lg a_C + A \cdot (p_{CO_2}/p_{CO}). \quad (161)$$

На рис. 18 нанесены значения a_C^O из последней колонки табл. 15 относительно p_{CO_2}/p_{CO} . Видно, что точки удовлетворительно укладываются на прямую линию, пересечение которой с осью ординат дает значение активности углерода a_C в растворе, не содержащем кислорода. Это значение хорошо согласуется с величиной активности углерода, определенной по равновесию реакции (146).

Исследования равновесия реакции (146), кроме того, были проведены Шейлем, Шмидтом и Вюннигом, Бунгардтом, Прайзенданцем и Лернером, а также Эллисом, Дэвидсоном и Бодсуортом. Равновесие реакции (147) изучали в работе [75].

Во всех случаях наблюдалось отмеченное расхождение между двумя группами данных.

Совокупность результатов Смита, Шенка и Кайзера, Эллиса с соавторами для зависимости a_C от концентрации углерода в аустените представ-

лена графически на рис. 19 для интервала температур 800–1050 °С. Несмотря на небольшие содержания углерода между его активностью и концентрацией, отсутствует линейная зависимость, присущая разбавленным растворам. Активность углерода увеличивается значительно быстрее, чем концентрация. С ростом температуры при постоянной концентрации углерода его активность уменьшается. Это свидетельствует о том, что растворение графита в аустените сопровождается увеличением энтальпии. На рис. 20 данные об активности углерода представлены в зависимости от температуры. Характерной особенностью твердых растворов углерода в аустените является одинаковая зависимость величины a_C от температуры при всех концентрациях. Это означает, что парциальная энтальпия углерода в аустените ΔH_C не зависит от его концентрации, т.е. энергия взаимодействия углерода с железом не изменяется вплоть до насыщения.

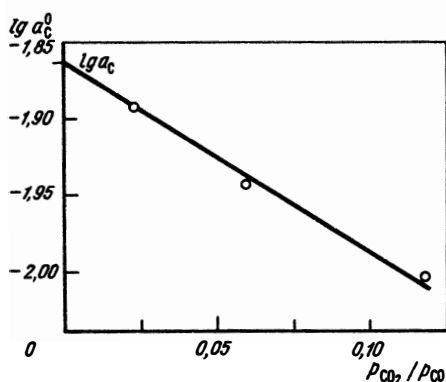


Рис. 18. Влияние кислорода на активность углерода в аустените

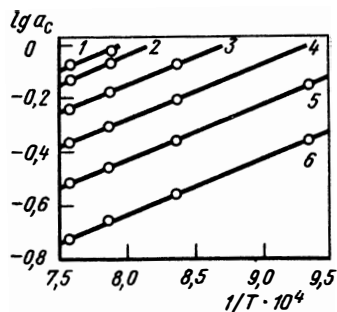


Рис. 20. Зависимость логарифма активности углерода в аустените от температуры при концентрациях x_C равных 0,065 (1); 0,060 (2); 0,050 (3); 0,040 (4); 0,030 (5); 0,020 (6)

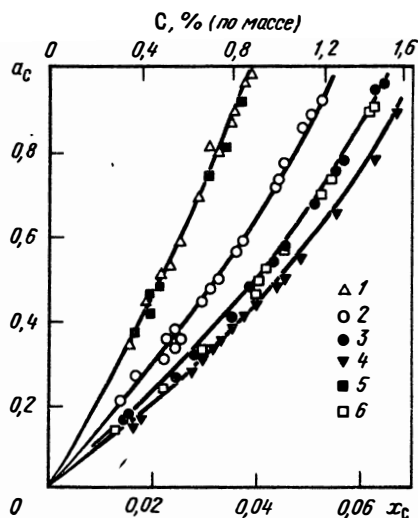


Рис. 19. Зависимость активности углерода в аустените от концентрации по данным Смита (1, 3), Элліса, Дэвидсона и Бодсуорта (2, 4), Шенка и Кайзера (5, 6): 1, 5 – 800 °С; 2 – 925; 3, 6 – 1000; 4 – 1050

Независимость парциальной энтальпии растворенного вещества от концентрации характерна для идеальных разбавленных растворов, в которых отсутствует взаимодействие между атомами растворенного вещества и соблюдается закон Генри. Из постоянства $\Delta \bar{H}_C$ следует, что наблюдаемые отклонения от закона Генри в аустените связаны с тем, что зависимость парциальной энтропии углерода от концентрации в аустените не соответствует законам идеальных растворов. Положительное значение ΔH_C вовсе не указывает на слабость химического взаимодействия углерода с железом, так как величина $\Delta \bar{H}_C$ по своему смыслу представляет изменение энтальпии при переносе 1 моля углерода из графита в аустенит, что связано с большой затратой энергии на разрушение решетки графита.

Результаты определения активности углерода по реакции (147) обнаруживают те же закономерности, однако в этом случае заметна некоторая, хотя и небольшая зависимость величины $\Delta \bar{H}_C$ от концентрации углерода. В дальнейшем в качестве основы для вычислений термодинамических функций углерода приняты данные, полученные при изучении реакции (146).

2. СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РАСТВОРА УГЛЕРОДА В АУСТЕНИТЕ

Статистико-термодинамическое описание системы железо—углерод основано на представлениях об атомной структуре аустенита как раствора внедрения, в котором атомы углерода занимают октаэдрические междоузлия.

Одна из первых попыток дать зависимость активности углерода от концентрации была предпринята Даркеном и Смитом [74]. Они предположили, что имеется энергия отталкивания между атомами углерода, занимающими соседние позиции. Их число для одного внедренного атома углерода в г.ц.к. решетке равно 12. Составленная в соответствии с этими предположениями статистическая сумма имеет вид

$$F = \frac{(13 - 12\alpha)^{n_C} \left(\frac{n_{Fe}}{13 - 12\alpha}\right)!}{n_C! \left(\frac{n_{Fe}}{13 - 12\alpha} - n_C\right)!} \cdot [\exp(-\epsilon_1/kT)]^{n_C}, \quad (162)$$

где n_{Fe} и n_C числа атомов железа и углерода; $\alpha = \exp(-\frac{\epsilon}{kT})$; ϵ — разность между энергией внедрения атома углерода в октаэдрическое междоузлие, ближайшее к уже занятому ϵ_2 , и энергией, внедрения атома углерода, когда в ближайшем соседстве с ним нет других атомов углерода ϵ_1 . Из (162) вытекает следующее выражение для химического потенциала углерода в аустените:

$$\mu_C = N_A \cdot \epsilon_1 - RT \ln [1 - (13 - 12\alpha) (n_C/n_{Fe})] + RT \ln (n_C/n_{Fe}), \quad (163)$$

где N_A — число Авогадро.

Разлагая второй член правой части этого уравнения в ряд и ограничиваясь первым членом разложения, Даркен и Смит нашли выражение для активности углерода относительно бесконечно разбавленного раствора:

$$\ln a_C^\infty \approx \ln (n_C/n_{Fe}) + z (n_C/n_{Fe}), \quad (164)$$

где $z = 13 - 12 \alpha$.

При сопоставлении (164) с опытными данными для параметра z было получено среднее значение, равное 6,6.

Чипман [76] предложил для описания данных, полученных при изучении равновесия реакции (147), эмпирическое уравнение, сохраняющее форму (164), но учитывающее зависимость z от температуры:

$$\lg a_C = 2336/T - 0,956 + [2,05 - (2000/T)] x_C/x_{Fe} + \lg (x_C/x_{Fe}). \quad (165)$$

Уравнение аналогичного типа, но с несколькими другими значениями параметров было предложено Пуарье [77]:

$$\ln a_C = (1/R) [(10500/T) - 4,106] - [(5126/T) - 15,967] x_C/(1 - x_C) + \ln (x_C/(1 - x_C)). \quad (166)$$

Необходимо отметить, что из (165) и (166) следует, что парциальная энтальпия углерода в аустените уменьшается с ростом его концентрации. Это означает, что взаимодействие между атомами углерода соответствует не проявлению сил отталкивания между соседними атомами углерода, а, наоборот, проявлению сил притяжения. Вместе с тем постоянная в скобках перед множителем x_C/x_{Fe} в (165) или перед множителем $x_C/(1 - x_C)$ в (166) свидетельствует о том, что с повышением концентрации углерода происходит заметное уменьшение его парциальной энтропии дополнительно к слагаемому $\ln (x_C/x_{Fe})$ или $\ln (x_C/(1 - x_C))$.

В работах [78–80] была рассмотрена возможность применения к раствору углерода в аустените квазихимической модели Фаулера и Гуггенгейма, согласно которой выражение для активности компонента внедрения может быть представлено в виде

$$\ln a = \ln \frac{\theta}{1 - \theta} - \ln a^0(T) + \frac{w}{kT} + \frac{1}{2} \ln \frac{(\beta - 1 + 2\theta)(1 - \theta)}{(\beta + 1 - 2\theta)\theta}, \quad (167)$$

где $\beta = \{1 - 4\theta(1 - \theta)(1 - \exp(-2w/kT))\}^{1/4}$ и θ — доля заполненных междоузлий.

Авторы [78–80] использовали уравнение (167) для обработки экспериментальных данных, из которых находили энергию взаимодействия атомов углерода в аустените w . Полученные значения сведены в табл. 16, где приведены также результаты вычисления аналогичной величины по уравнению (164).

Из данных табл. 16 следует, что найденная по соотношениям квазихимической модели величина w зависит от температуры, уменьшаясь с ее понижением. В работе [78] отмечается, что при температурах ниже 800 °C величина w уменьшается еще более резко и значение этой величины, вы-

Т а б л и ц а 16. Величины w (Дж) и w/T (в скобках)
по данным разных авторов

$t, ^\circ\text{C}$	Реакция (146)		Реакция (147)		[80]
	рассчитано по (164)	[78]	рассчитано по (164)	[78]	
800	3390 (3,16)	4270 (3,98)	4440 (4,13)	5900 (5,50)	5860 (5,46)
925	—	—	—	—	9200 (7,68)
1000	4100 (3,22)	4620 (3,63)	5230 (4,11)	7550 (5,93)	4390 (3,45)
1050	—	—	—	—	14640 (11,01)
1200	—	—	5880 (3,99)	—	—

численное из диаграммы состояния железо — углерод для 700–750 °С, составляет около 1670 Дж/моль. Авторы работы [78] отмечают, что зависимость w от температуры в рамках принятой модели не имеет физических оснований. Для ее объяснения необходимо: 1) рассматривать не только энергию парного взаимодействия, но и энергию взаимодействия трех или четырех атомов углерода, т.е. энергию образования группировок; 2) учитывать, что в аустените происходит частичное заполнение как октаэдрических, так и тетраэдрических междоузлий. Последнее заставляет вводить дополнительные величины энергии взаимодействия углерода в этих состояниях.

Оба эти положения были подвергнуты критике в работе Маклеллана и др. [81], где отмечается, что образование группировок атомов углерода в аустените находится в противоречии с репульсивной природой величины w . Перераспределение же атомов углерода между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями должно было бы привести к отклонению от закона Аррениуса для коэффициента диффузии углерода в аустените. Однако таких отклонений не наблюдается.

Кроме того, рост w с температурой означает, что силы отталкивания между атомами углерода увеличиваются при повышении температуры, если давать объяснения с позиции квазихимической модели. Это представляется неестественным.

Физическое обоснование возможности изменения энергии парного взаимодействия в квазихимической модели с температурой было рассмотрено Гуггенгеймом, который указал, что величина w может иметь смысл изменения энергии Гиббса. Определенная таким образом величина, названная Гуггенгеймом кооперативной свободной энергией, линейно зависит от температуры: $w = u - T \cdot s$ ($u; s$ — константы).

Такое определение приводит к появлению дополнительного слагаемого в энтропии смешения.

Рассмотрение с этой точки зрения данных, приведенных в табл. 16, показывает, что отношение w/T оказывается практически не зависящим от температуры. Отсюда можно заключить, что величина w в значительной мере определяется не энергией, а энтропией и что отклонения раствора углерода в аустените от закона Генри должны лучше описываться статис-

тической моделью, в которой учитывалось бы отличие энтропии смешения от величины, характерной для идеальных растворов.

Такой подход к описанию термодинамических свойств аустенита впервые развит в работе М.И.Темкина и Л.А.Шварцмана (см. [74]). Авторы, основываясь на экспериментально установленной независимости парциальной энтальпии углерода в аустените от его концентрации, предположили, что при образовании раствора углерода в Fe_γ атомы углерода не могут внедряться во все имеющиеся октаэдрические междоузлия. Такое допущение приводит к уменьшению конфигурационной составляющей энтропии углерода в аустените по сравнению с энтропией образования идеального раствора. М.И.Темкин и Л.А.Шварцман предположили, что атомы углерода могут размещаться лишь в 1/4 октаэдрических междоузлий, которые считались энергетически равноценными. Отсюда следует, что число возможных энергетически равноценных микросостояний или термодинамическая вероятность определяется выражением

$$W = \frac{(n_{Fe}/4)!}{n_C! \cdot [(n_{Fe}/4) - n_C]!} \quad (168)$$

Отсюда было получено выражение для парциальной энтропии углерода:

$$\Delta \bar{S}_C = \Delta S_C^0 - R \ln \frac{n_C}{n_{Fe}/4 - n_C} = \Delta S_C^0 - R \ln \frac{x_C}{1 - 5x_C} - R \ln 4, \quad (169)$$

где ΔS_C^0 — постоянная.

Учитывая независимость $\Delta \bar{H}_C$ от концентрации углерода, М.И.Темкин и Л.А.Шварцман получили:

$$\mu_C = \psi_C^0 + RT \ln [x_C / (1 - 5x_C)], \quad (170)$$

где $\psi_C^0 = \Delta \bar{H}_C - T \Delta S_C^0 + R \ln 4$.

Отсюда концентрационная зависимость активности углерода относительно бесконечно разбавленного раствора

$$a_C^\infty = x_C / (1 - 5x_C). \quad (171)$$

Уравнение (171) хорошо описывает экспериментальные данные и лишь при высоких концентрациях углерода приводит к значениям несколько ниже экспериментальных. М.И.Темкин и Л.А.Шварцман не обосновали, почему только 1/4 всех октаэдрических междоузлий может занимать атомами углерода. Это давало основание рассматривать уравнения (170) и (171) как эмпирические. Предпринимались попытки дать более точное описание экспериментальных данных путем эмпирического подбора числа мест, которое могут занимать атомы углерода [74]. Шейль вначале сделал вывод о том, что экспериментальные данные лучше всего описываются, если исходить из предположения о заполнении атомами углерода только 1/4 кристаллографически равноценных позиций.

Однако потом он пришел к заключению, что лучшее согласие может быть получено, если предположить, что атомы углерода могут занимать 1/5 возможных позиций. Наконец, в еще более поздней работе этот автор без каких-либо оснований записывает уравнение типа (171) в виде

$$a_C = x_C / (1 - 6,8x_C).$$

К выводу о том, что уравнение (171) лучше всего описывает их экспериментальные данные, пришли также Шенк и Кейзер. Наблюдающееся небольшое расхождение между экспериментально определенными и вычисленными по уравнению (171) значениями активности углерода при высоких его концентрациях было устранено введением небольшой эмпирической поправки, пропорциональной квадрату концентрации углерода. Активность углерода относительно бесконечно разбавленного раствора a_C^∞ , согласно Шенку и Кейзеру, описывается уравнением

$$a_C^\infty = [x_C / (1 - 5x_C)] + 0,9x_C^2 \quad (172)$$

и активность углерода относительно графита

$$\lg a_C = (2105/T) - 0,6735 + \lg [x_C / (1 - 5x_C) + 0,9x_C^2]. \quad (173)$$

В выражении (173) первые два члена правой части соответствуют активности углерода в бесконечно разбавленном растворе относительно графита.

В общем виде вопрос об активности компонента раствора внедрения, в котором атомы растворенного вещества располагаются в ограниченном числе мест кристаллической решетки, образованной атомами растворителя, был рассмотрен Шпайзером и Шпретнаком [74]. Эти авторы приняли, что каждый атом растворенного вещества, находящийся в одном из междоузлий, создает условия, при которых в z' соседних междоузлиях не могут разместиться другие атомы этого компонента. Таким образом, каждый атом растворенного вещества уменьшает число свободных междоузлий на величину $z = z' + 1$.

При условии эквивалентности междоузлий числа микросостояний с одной и той же энергией описываются соотношением

$$W = \frac{z^{n_2} \cdot (\nu n_1 / z)!}{n_2! [(\nu n_1 / z) - n_2]!} \quad (174)$$

где n_1 и n_2 — числа атомов растворителя и растворенного вещества соответственно; ν — число междоузлий на 1 атом растворителя.

Из (174) вытекает следующее уравнение для химического потенциала компонента 2 и его активности относительно бесконечно разбавленного раствора:

$$\mu_2 = \psi^0 + RT \ln \frac{x_2}{\nu - (z + \nu) x_2} \quad (175)$$

Выражение (175) при $\nu = 1$ (что характерно для октаэдрических междоузлий в г.ц.к. решетке аустенита) и $z = 4$ тождественно (170). Таким

образом, соотношение (170) описывает не только случай, когда атомы углерода могут занимать лишь 1/4 октаэдрических междоузлий, но и разбавленный раствор, в котором каждый добавляемый атом углерода исключает заполнение другими атомами углерода ближайшие 3 междоузлия.

Следует отметить, что выражение (174) подобно (162), если принять, что $z = 13 - 12 \cdot \exp(-\epsilon/kT)$.

В работе [81][†] представления Шпайзера и Шпретнака развиты для более концентрированных растворов. В работе [81] учитывается, что с ростом числа растворенных атомов каждый из них может блокировать уже не z' междоузлий, а меньше, так как имеется вероятность "перекрытия" сфер влияния отдельных атомов. В работе [81] получено следующее выражение для активности углерода в аустените:

$$a_C = \frac{x_C/(1-x_C)}{1 - z[x_C/(1-x_C)] + \varphi \cdot [x_C/(1-x_C)]} \exp\left(\frac{\Delta E_C}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta S_C}{R}\right), \quad (176)$$

где z — число октаэдрических междоузлий, блокированных одним внедренным атомом; φ — параметр перекрытия.

Анализ экспериментальных данных показал, что лучшее согласие с опытом получается для $z = 5$ и $\varphi = 10 \div 12$. Следует, однако, отметить, что зависимости a_C от концентрации для постоянного z и разных значений φ при небольших концентрациях углерода очень близки и начинают различаться лишь при $x_C \approx 0,1$, что превышает предел растворимости углерода в аустените. Отсюда можно заключить, что вклад фактора перекрытия для аустенита несуществен.

Из изложенного следует, что экспериментальные данные лучше всего описываются модельными представлениями М.И.Темкина и Л.А.Шварцмана об ограничении числа октаэдрических междоузлий, в которых могут располагаться атомы углерода. Представления, в основу которых положено беспорядочное распределение атомов углерода по октаэдрическим междоузлиям и наличие энергии отталкивания между атомами углерода, находящимися в соседних междоузлиях [76, 77], а также основанные на приложении к аустениту квазихимической теории [78–80], приводят к зависимости парциальной энтальпии углерода от его концентрации, что противоречит экспериментальными данными, так как подобная зависимость не наблюдается.

В связи с тем, что представления об ограничениях в расположении атомов углерода приводят к уравнениям, хорошо передающим экспериментально наблюдаемую концентрационную зависимость активности углерода, следует более подробно рассмотреть возможные физические причины и смысл таких ограничений. Они, вероятно, обусловлены сильным взаимодействием между атомами С в соседних междоузлиях. Это взаимодействие может быть следствием изменения локальной электронной плотности или возникновения упругих напряжений вблизи внедренного атома углерода. Оно приводит к тому, что не все междоузлия являются энергетически равноценными. Внедрение атома углерода в междо-

узлии, находящееся в ближайшем соседстве с уже занятым, требует большей затраты энергии, чем внедрение в позицию, вокруг которой все места свободны. Поэтому распределение атомов углерода в решетке аустенита по междоузлиям может быть не беспорядочным. Если раствор достаточно разбавлен, то энергетически менее выгодные позиции практически совсем не заняты. Найдем число таких "запрещенных" позиций в решетке аустенита. Если атом углерода находится в центре элементарной кубической ячейки, то ближайшие к нему междоузлия находятся на серединах ребер. Их число в расчете на один атом железа равно трем. Таким образом, внедрение одного атома углерода в центр куба исключает возможность заполнения не одного, а четырех междоузлий. Возможность образования такой структуры можно также интерпретировать на основе метода полиэдров, развитого Полингом и Беловым. Согласно этому методу структуру аустенита можно представить состоящей из октаэдров и тетраэдров, в вершинах которых расположены атомы железа. При этом каждый из октаэдров имеет общие ребра с двенадцатью другими октаэдрами и с шестью общими вершинами. Принятое расположение атомов углерода в аустените соответствует тому, что атомы углерода могут соседствовать, лишь располагаясь в октаэдрах, имеющих общие вершины. По Полингу подобные структуры для большинства неорганических соединений наиболее устойчивы.

Высказанные представления позволяют провести количественную оценку величины энергии взаимодействия между атомами углерода, которая может приводить к ограничениям в их расположении по междоузлиям. Для проведения такой оценки удобнее воспользоваться моделью упорядоченного раствора, в котором атомы углерода занимают $1/4$ октаэдрических междоузлий, и методом Шоттки и Вагнера, который использовался в гл. II для описания термодинамических свойств интерметаллидных фаз переменного состава.

Пусть в решетке аустенита имеется подрешетка, содержащая $1/4 \cdot n_{Fe}$ междоузлий, внедрение атома углерода в которые сопровождается изменением энергии ϵ'_C , изменением объема v'_C и колебательной энтропии s'_C . Для другой подрешетки, содержащей оставшиеся $3/4 n_{Fe}$ мест, соответствующие величины обозначим ϵ''_C , v''_C и s''_C .

Примем, что из общего числа атомов углерода n_C , n'_C атомов находится в первой подрешетке, n''_C — во второй.

Согласно Шоттки и Вагнеру, выражение для энергии Гиббса раствора можно записать следующим образом:

$$\Delta G = n_{Fe} \epsilon_{Fe} + n'_C \epsilon'_C + n''_C \epsilon''_C + P (v_{Fe} n_{Fe} + n'_C v'_C + n''_C v''_C) - T (n_{Fe} \times s_{Fe} + n'_C s'_C + n''_C s''_C) - kT \ln \left[\frac{(n_{Fe}/4)!}{(n'_C)! \cdot (n_{Fe}/4 - n'_C)!} \frac{(3n_{Fe}/4)!}{(n''_C)! (3n_{Fe}/4 - n''_C)!} \right], \quad (177)$$

где ϵ_{Fe} , v_{Fe} и s_{Fe} — изменение энергии, объема и энтропии при добавлении к раствору одного атома железа.

Условия равновесия между двумя подрешетками

$$\partial \Delta G / \partial n'_C = \partial \Delta G / \partial n''_C. \quad (178)$$

Из (177) следует:

$$\left. \begin{aligned} \partial \Delta G / \partial n'_C &= \epsilon'_C + P v'_C - T \cdot s'_C + kT \ln \frac{n'_C}{(n_{Fe}/4) - n'_C}; \\ \partial \Delta G / \partial n''_C &= \epsilon''_C + P \cdot v''_C - T \cdot s''_C + kT \ln \frac{n''_C}{(3n_{Fe}/4) - n''_C}. \end{aligned} \right\} \quad (179)$$

При умножении уравнений (179) на число Авогадро N_A получим величины химических потенциалов углерода в каждой из подрешеток:

$$\mu'_C = N_A (\partial \Delta G / \partial n'_C) = E'_C + P V'_C - T S'_C + RT \ln [\theta' / (1 - \theta')] = \mu_C^{0'} + RT \ln [\theta' / (1 - \theta')]. \quad (180)$$

Здесь $E_C = N_A \cdot \epsilon'_C$, $V'_C = N_A \cdot v'_C$, $S'_C = N_A \cdot s'_C$, $\mu_C^{0'} = E'_C + P V'_C - T S'_C$ и $\theta' = n'_C / n_{Fe}/4$ — степень заполнения первой подрешетки.

Аналогично для второй подрешетки

$$\mu''_C = \mu_C^{0''} + RT \ln [\theta'' / (1 - \theta'')]. \quad (181)$$

Выполнение условия (178) приводит к следующему выражению:

$$\frac{\theta'}{(1 - \theta')} / \frac{\theta''}{(1 - \theta'')} = \exp(\Delta \mu_C^0 / RT), \quad (182)$$

где $\Delta \mu_C^0 = \mu_C^{0''} - \mu_C^{0'}$.

Обозначим $\exp(\Delta \mu_C^0 / RT) = \alpha$, получим

$$\theta' / (1 - \theta') = \alpha \cdot [\theta'' / (1 - \theta'')]. \quad (183)$$

Решение (183) вместе с условием

$$\theta'/4 + (3/4)\theta'' = \theta, \quad (184)$$

позволяет найти значения θ' , θ'' , n'_C и n''_C .

Здесь $\theta = (n'_C + n''_C) / n_{Fe} = n_C / n_{Fe}$ — общая степень заполнения междоузлий атомами углерода. Таким образом можно установить, как изменяется распределение атомов углерода между двумя подрешетками для различных значений $\Delta \mu_C^0$ и концентрации.

Система (183) и (184) имеет следующие решения относительно θ' и θ'' :

$$\theta' = \frac{-[1 - \frac{4}{3}\theta(1 - \alpha) + \frac{1}{3}\alpha] + \sqrt{[1 - \frac{4}{3}\theta(1 - \alpha) + \frac{1}{3}\alpha]^2 + \frac{16}{9}\theta\alpha(1 - \alpha)}}{\frac{2}{3}(1 - \alpha)}, \quad (185)$$

$$\theta'' = \frac{[1 + \frac{4}{3}\theta(1 - \alpha) + \frac{1}{3}\alpha] - \sqrt{[1 + \frac{4}{3}\theta(1 - \alpha) + \frac{1}{3}\alpha]^2 - \frac{16}{3}\theta(1 - \alpha)}}{2(1 - \alpha)}. \quad (186)$$

При $\alpha = 1$, что соответствует $\Delta\mu_C = 0$, $\theta' = \theta'' = \theta$ или $n'_C = n_C/4$ и $n''_C = 3/4n_C$. Это означает, что в том случае, когда внедрение атомов углерода как в междоузлиях одной, так и другой подрешеток приводит к одинаковому изменению энергии Гиббса раствора, степени заполнения каждой из подрешеток одинаковы и атомы углерода распределены в них пропорционально числу междоузлий.

При $\alpha \rightarrow \infty$ $\theta'' \rightarrow 0$, а $\theta' \rightarrow 4\theta$. Это означает, что в случае, когда внедрение атома углерода во вторую подрешетку приводит к очень большому увеличению энергии Гиббса по сравнению с внедрением в первую подрешетку, все атомы углерода находятся лишь в первой подрешетке.

На рис. 21 приведены зависимости θ' и θ'' от θ для разных α . Начиная с некоторого значения α (около 100) величина θ'' при малых концентрациях углерода близка к нулю, а величина θ' становится равной 4θ . Это означает, что число атомов углерода n'_C очень мало и число атомов углерода n''_C , расположенных по 1/4 октаэдрических междоузлий, практически равно их общему числу n_C . Характерно, что такое распределение по междоузлиям не изменяется при дальнейшем увеличении величины α . Если значение $\alpha = 100$ отнести к температуре 1500 К, то величина $\Delta\mu_C^0$ составит около 57,4 кДж/моль. При таком значении $\Delta\mu_C^0$ при температуре 1000 К $\alpha \approx 1000$ и характер распределения атомов углерода по междоузлиям не изменится. Таким образом, если разность в химических потенциалах при внедрении атомов углерода в соседние октаэдрические междоузлия составляет не менее 57,4 кДж/моль, то октаэдрические междоузлия, составляющие первую координационную сферу вокруг занятого, будут вакантными и это распределение не будет изменяться при изменении температуры.

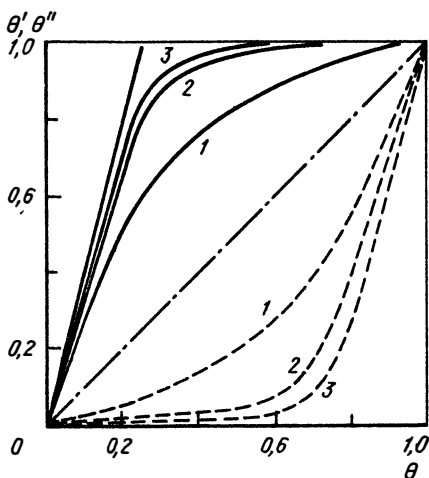


Рис. 21. Зависимость величины θ' (сплошные линии) и θ'' (пунктирные) от θ для α , равных 10 (1), 100 (2) и 200 (3)

Представляется интересным отметить, что величина 57,4 кДж/моль того же порядка, что и парциальная энтальпия углерода в аустените [40,3 кДж/моль, см. уравнение (173)] и близка к величине изменения энтальпии углерода при переходе его из "нормальных" позиций в места, расположенные вблизи дефектов кристаллической решетки. Последняя величина, по данным различных исследований, составляет 41,7–50,2 кДж/моль [74]. Таким образом, абсолютное значение величины $\Delta\mu_C^0$ близко к величинам, характерным для энтальпии растворения уг-

углерода в аустените и процесса его перехода в междоузлия, расположенные вблизи дефектов кристаллического строения.

Проведенное рассмотрение позволяет заключить, что описание термодинамических характеристик углерода в аустените, основанное на предположении о том, что его атомы занимают ограниченное число междоузлий в кристаллической решетке, может быть обусловлено существованием энергии отталкивания со значением 57,4 кДж/моль.

Заключение о том, что энергия отталкивания между атомами углерода имеет величину, достаточную для того, чтобы они не занимали места в первой координационной сфере, сделал Вагнер [82].

Он отметил, что соотношения статистической механики относятся к условиям постоянства объема, а не давления. Между зависимостями коэффициентов активности углерода от концентрации при постоянном объеме и постоянном давлении имеется соотношение

$$(\partial \ln \gamma_C / \partial y_C)_{T, V, y_C \rightarrow 0} = (\partial \ln \gamma_C / \partial y_C)_{T, P, y_C \rightarrow 0} + \bar{V}_C^2 / V_{Fe}^0 \cdot K_{Fe}^0 RT, \quad (187)$$

где $y_C = x_C / (1 - x_C)$, \bar{V}_C — парциальный объем углерода в аустените; V_{Fe}^0 и K_{Fe}^0 — мольный объем и сжимаемость γ -Fe. Из квазихимической модели, использованной в [78–80], и из уравнения (187) следует, что при энергии парного взаимодействия ϵ_{CC} , удовлетворяющей условию $\epsilon_{CC}/kT \leq 1/4$, справедливо выражение

$$(\partial \ln \gamma_C / \partial y_C)_{T, V, y_C \rightarrow 0} = z (\epsilon_{CC}/kT). \quad (188)$$

При этом условии распределение атомов углерода не будет отличаться от беспорядочного. Так как для г.ц.к. решетки $z = 12$, то соответствующая величина $\partial \ln \gamma_C / \partial y_C$ должна быть ≤ 3 . Если же $(\epsilon_{CC}/kT) \geq 1$ и $(\partial \ln \gamma_C / \partial y_C) \approx 12$, то распределение будет упорядоченным.

Из экспериментальных данных следует, что для 1150 °C

$$(\partial \ln \gamma_C / \partial y_C)_{T, P, y_C \rightarrow 0} \approx 6, \text{ а } \bar{V}_C^2 / (V_{Fe}^0 K_{Fe}^0 RT) \approx 12 \text{ и } (\partial \ln \gamma_C / \partial y_C)_{T, V, y_C \rightarrow 0} \approx 18.$$

Таким образом, при растворении углерода в аустените места для внедрения, ближайшие к данному атому, запрещены для заполнения другими атомами углерода. Величина $(\partial \ln \gamma_C / \partial y_C)_{T, V, y_C \rightarrow 0} > 12$, возможно, указывает на то, что энергия взаимодействия атомов углерода и во второй координационной сфере не пренебрежима мала [82]. Можно заключить, что силы отталкивания между атомами углерода в аустените действуют на больших расстояниях.

Представления о силах отталкивания между атомами углерода, распространяющихся на вторую координационную сферу, были использованы для нахождения аналитической зависимости активности углерода от концентрации и температуры [83].

В соответствии с изложенными представлениями было принято, что в результате действия сил отталкивания атомы углерода располагаются

лишь в октаэдрах (октаэдрических междоузлиях), имеющих общие вершины. Число междоузлий в таких октаэдрах составляет 1/4 от всех октаэдрических междоузлий.

Пусть ϵ_0 — изменение энергии раствора при внедрении атома углерода в междоузлие октаэдра, вершины которого связаны лишь с вакантными октаэдрами; ϵ_1 — изменение энергии раствора при внедрении атома углерода в междоузлие октаэдра, все вершины которого соединены с заполненными октаэдрами, и $\epsilon_0/6$ и $\epsilon_1/6$ — доли энергии, приходящиеся на одну связь атома углерода с атомом железа, находящимся в вершине октаэдра. Общее изменение энергии при образовании раствора есть сумма произведений соответствующих долей энергии на число связей данного типа:

$$\Delta E = h_0 (\epsilon_0/6) + h_1 (\epsilon_1/6), \quad (189)$$

где h_0 и h_1 — числа связей Fe—C в вакантных и занятых октаэдрах соответственно.

Числа связей того и другого типа приняты пропорциональными доле вакантных и занятых октаэдров. Число занятых равно числу атомов углерода n_C , а число свободных $(1/4 \cdot n_{Fe} - n_C)$. Тогда

$$h_0 = 6n_C \frac{n_{Fe} - 4n_C}{n_{Fe}} \quad \text{и} \quad h_1 = \frac{6n_C}{2} \frac{4n_C}{n_{Fe}}. \quad (190)$$

После подстановки (190) в (189) и дифференцирования по n_C находим

$$\Delta \bar{E}_C = \epsilon_0 + 4(\epsilon_1 - 2\epsilon_0) [x_C / (1 - x_C)]. \quad (191)$$

Согласно выражению (169), парциальная энтропия углерода

$$\Delta \bar{S}_C = \Delta S_C^0 - R \ln [x_C / (1 - 5x_C)]. \quad (192)$$

Химический потенциал углерода, растворенного в аустените:

$$\mu_C - \mu_C^0 = \Delta \bar{E}_C - T \Delta \bar{S}_C = RT \ln a_C. \quad (193)$$

Подставляя (191) и (192) в (193), получим

$$\ln a_C = \frac{E_0}{RT} - \frac{\Delta S_C^0}{R} + \frac{4(E_1 - 2E_0)}{RT} \frac{x_C}{1 - x_C} + \ln \frac{x_C}{1 - 5x_C}. \quad (194)$$

Из (194) следует, что парциальная энтальпия углерода должна зависеть от его концентрации. Однако если величина $4(E_1 - 2E_0)x_C / (1 - x_C)$ мала по сравнению с E_0 , то в области существования аустенита температурная зависимость a_C будет практически одинаковой для всех концентраций углерода. Как уже отмечалось, это и наблюдается в пределах точности имеющихся экспериментальных данных.

Сопоставление (194) с экспериментальными данными для реакции (146) позволяет вычислить свободные параметры и окончательно:

$$\lg a_C = (2105/T) - 0,6735 + 317/T (x_C / (1 - x_C)) + \lg [x_C / (1 - 5x_C)]. \quad (195)$$

Кривые на рис. 19 проведены в соответствии с последним уравнением. Видно, что они хорошо описывают опытные данные во всем интервале концентраций углерода при температурах от 800 до 1050 °С.

Активность железа в аустените, найденная при помощи уравнения Гиббса – Дюгема из выражения (195), имеет вид

$$\lg a_{\text{Fe}} = 1/4 \lg \left((1 - 5x_{\text{C}}) / (1 - x_{\text{C}}) \right) - (158/T) [x_{\text{C}}^2 / (1 - x_{\text{C}})^2]. \quad (196)$$

Таким образом, учет взаимодействия между атомами растворенного в аустените углерода, которое исключает заполнение ближайших междоузлий и распространяется на вторую координационную сферу, приводит к физически непротиворечивому описанию экспериментальных данных.

Для подтверждения тех или иных модельных представлений всегда желательно привлечение независимых и в первую очередь структурных данных. Проведенные рентгено- и нейтроно-структурные исследования аустенита не обнаружили отклонений от беспорядочного распределения атомов углерода в решетке аустенита [207].

Это связано как с малой концентрацией углерода, так и с недостаточной чувствительностью методов. Развита концепция подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии аустенита [84]. Оказалось, что в спектре аустенита можно выделить линии, отвечающие атомам железа, не имеющим в своем окружении атомов углерода, и отвечающие атомам железа, соседствующим с одним атомом углерода.

Отношение интенсивностей этих линий оказалось меньше, чем предсказывалось для случая беспорядочного распределения атомов углерода. Иными словами, число атомов железа, имеющих в соседстве один атом углерода, оказалось большим чем при беспорядочном распределении. Вместе с тем в спектре отсутствовали линии, соответствующие атомам железа, соседствующие с двумя атомами углерода. Оценка, проведенная в работе [84], показала, что отношение интенсивности линий соответствует случаю, когда атомы углерода распределены в решетке аустенита таким образом, что они избегают занимать ближайшие друг к другу октаэдрические междоузлия. В работе [85] результаты [84] были подвергнуты критике за недостаточное точное разложение спектров. Однако в тщательно проведенной работе [86] результаты [84] были вновь подтверждены.

3. АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА В ФЕРРИТЕ

Экспериментальные данные об активности углерода в Fe_α показывают, что между активностью углерода в феррите и его концентрацией существует линейная зависимость, т.е. растворы углерода в Fe_α подчиняются закону Генри [74]. Так как растворы углерода в Fe_α являются разбавленными, то все способы выражения концентрации дают пропорциональные друг другу величины. Поэтому можно пользоваться более удобным для практики выражением концентрации углерода в % (по массе) определить коэффициент активности выражениями

$$f_C^\alpha = r_1/r_1^0 [C] \text{ или } f_C^\alpha = r_2/r_2^0 [C]. \quad (197)$$

Результаты исследований по термодинамике растворов углерода в Fe_α , выполненных до 1969 г., обобщены в работе [74]. Позднее были проведены более подробные и тщательные исследования в широком интервале температур и концентраций углерода [87-89].

При изучении термодинамических свойств растворов углерода в феррите одной из основных трудностей является точное определение концентраций углерода в равновесных образцах, которые обычно не превышают 0,02 %. Успешное преодоление этой трудности было достигнуто в работе [87] применением современного прибора фирмы "Лесо" (США) для химического анализа на малые концентрации углерода.

В работе [88] содержание углерода определяли по привесу образцов в ходе опыта при помощи высокочувствительных микровесов. В обеих работах равновесие изучали в потоке смесей CH_4-H_2 , тщательно контролируемого и поддерживаемого состава. Результаты представлены на рис. 22, из которого видно хорошее согласие между упомянутыми исследованиями.

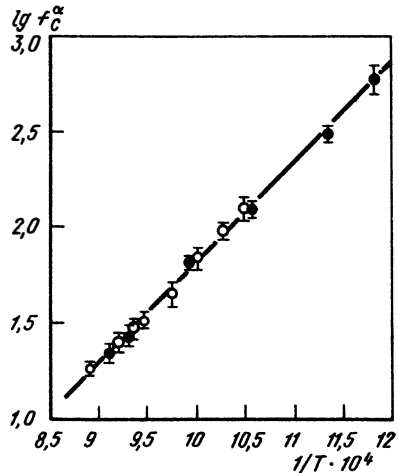


Рис. 22. Температурная зависимость коэффициента активности углерода в Fe_α по данным работ [87] и [88]

В работе [89] использовали смеси $CO_2 - H_2$. При этом наряду с реакциями (146) и (147) протекала реакция водяного газа. Рассчитанные из данных [89] значения коэффициентов активности f_C^α оказались систематически ниже, чем в работах [87, 88]. Так же, как и в случае аустенита, это объясняется растворением кислорода в Fe_α и его влиянием на активность углерода. Совместная обработка данных [87, 88] методом наименьших квадратов приводит к следующим уравнениям:

$$\lg f_C^\alpha = \lg (a_C/[C]) = (5265/T) - 3,443 \quad (198)$$

или

$$\lg f_C^\alpha = \lg (a_C/x_C) = (5265/T) - 2,111. \quad (199)$$

Эти уравнения следует считать более точными, чем приведенные в работе [74].

Отметим, что соблюдение закона Генри для углерода в феррите означает подчинение растворителя — железа — закону Рауля. Отсюда $a_{Fe}^\alpha = x_{Fe}^\alpha$.

4. РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В АУСТЕНИТЕ

Термодинамические свойства системы железо — азот изучают чаще всего по реакции газообразного азота с железом. Первые исследования такого рода, проведенные Сивертсом, показали, что в железе при постоянной температуре концентрация азота пропорциональна квадратному корню из его парциального давления в газовой фазе. Это дало основание заключить, что при растворении азота в железе протекает реакция



константа равновесия которой

$$K = C_N / \sqrt{p_{N_2}}. \quad (201)$$

Здесь N означает азот, растворенный в железе; C_N и p_{N_2} — его концентрацию и парциальное давление.

Выполнение уравнения (201) свидетельствует не только о диссоциации молекул азота при растворении в железе, но и о том, что растворы подчиняются закону Генри. Вследствие малой растворимости азота в железе и большинстве его сплавов концентрацию азота в уравнении (201) можно выражать в любых единицах. Для практических целей удобно — в % (по массе).

Для изучения равновесия реакции (200) используют два основных метода: метод Сивертса и метод закалки. Первый заключается в измерении объема газа, поглощенного образцом металла при постоянном давлении и температуре, или в измерении изменения давления газа при постоянных объеме и температуре.

Метод закалки заключается в том, что образец металла выдерживается в атмосфере азота, смеси азота с аргоном или водородом до достижения равновесия. Равновесная концентрация азота фиксируется закалкой образца. Определение концентрации азота производится химическим анализом или путем измерения какого-либо физического свойства металла, однозначно связанного с концентрацией азота, например величины пика Сноэка при измерении внутреннего трения.

Растворимость азота в γ -Fe многократно определяли в различных работах при температурах от 915 до 1400 °С и давлении азота около атмосферного. Исследовали также влияние давления на растворимость азота в Fe $_{\gamma}$ при 1000 °С. При этом было установлено, что в интервале давлений $10^5 - 6 \cdot 10^6$ Па соблюдается закон Сивертса [90]. В ранних исследованиях Даркена с соавторами, Корни и Туркдогана, Фаунтена и Чипмана, Рида и Гонзалеса использовали метод закалки. Из полученных данных следует, что при высоких температурах, выше 1050 °С, имеется достаточно хорошее согласие между разными исследованиями. Согласие ухудшается при более низких температурах и одновременно увеличивается разброс экспериментальных данных.

В более поздних работах [91, 92] изучали равновесие



Реакция (202) позволяет изучать термодинамические свойства системы железо — азот при высоких концентрациях азота. Это обусловлено тем, что использование метастабильных аммиачно-водородных смесей, в которых содержание аммиака превышает равновесное с газообразным азотом при $p_{N_2} = 101$ кПа, позволяет получать атмосферы, соответствующие по своей азотирующей способности парциальному давлению азота в тысячи и десятки тысяч атмосфер. Разумеется, что для вычисления константы равновесия (201) необходимо реакцию (202) комбинировать с реакции синтеза аммиака. Однако методы, основанные на реакции (202), не нашли широкого распространения в связи с тем, что одновременно с растворением азота в железе протекает реакция распада аммиака на водород и газообразный азота. Последнее создает неопределенность в составе газа над образцом. Опасность возрастает с повышением температуры.

Результаты работ [91, 92] при их экстраполяции на бесконечно разбавленный раствор приводят к характеристикам растворимости, которые значительно отличаются от полученных методом закалки. Перечисленные несоответствия выдвинули задачу дополнительного более прецизионного определения растворимости азота в Fe_γ , что было выполнено в работе [93]. Особенности этой работы, в которой использован метод Сивертса при постоянном давлении, состояли в устранении неопределенности, связанной с горячим объемом, и в весьма тщательном рафинировании образцов железа перед опытами от остаточного азота и углерода. Кроме того, благодаря большой длительности опытов (до 80 ч) удалось убедительно контролировать постоянство объема и, следовательно, достижение равновесия.

Растворимость азота была определена при температурах 925 и 1000 °С. Численные значения констант равновесия реакции (200) составляют 0,0299 и 0,0276. Эти величины с учетом наиболее надежных экспериментальных точек из работ Даркена с соавторами, Рида и Гонзалеса, Корни и Туркдогана, Фаунтена и Чипмана позволили предложить для описания растворимости азота в Fe_γ следующее уравнение:

$$\lg K^\gamma = \lg \left[\frac{[N]}{\sqrt{p_{N_2}}/p^0} \right] = [656 (\pm 25) / T] - 2,09 (\pm 0,02). \quad (203)$$

Выражая концентрацию азота в мольных долях, получим

$$\lg K^\gamma = \lg \left[x_N \sqrt{p_{N_2}}/p^0 \right] = (656/T) - 3,49, \quad (204)$$

где p^0 — давление, Па, равное атмосферному.

Уравнение (203) полностью совпадает с результатами работы [94], появившейся почти одновременно с работой [93]. Совпадение результатов, полученных в независимо проведенных исследованиях разными методами, на разных материалах и в разных температурных интервалах, можно рассматривать как свидетельство их надежности. Из уравнения (203) следует, что парциальная энтальпия азота в Fe_γ $\Delta \bar{H}_N = -12,56 \pm 0,48$ кДж/моль. В более поздней работе [95] найдено значение $\Delta \bar{H}_N$, равное $-13,40 \pm 1,0$ кДж/моль, что хорошо согласуется с найденными в работах [93, 94]. Следует отметить, что величина

–12,56 кДж/моль, относящаяся к разбавленным растворам, оказалась близкой к ΔH_N , найденной в работах [91, 92] для концентраций азота 5–10 % (ат.). Это дает основание заключить, что в железоазотистом аустените парциальная энтальпия азота, так же как и $\Delta \bar{H}_C$ в аустените, остается неизменной в широком интервале концентраций. Между тем, как было показано в работах [91, 92], активность азота существенным образом зависит от его концентрации. Эта зависимость может быть представлена тем же соотношением (170), что и зависимость активности углерода от его концентрации [91, 92].

Это показывает, что в железоазотистом аустените действуют те же закономерности, что и в железоуглеродистом. По-видимому, взаимодействие между атомами азота таково, что октаэдрические междоузлия, составляющие первую координационную сферу по отношению к внедренному атому азота, не могут быть заняты другими его атомами. Разумеется, что энергия взаимодействия не должна быть равной аналогичной величине для атомов углерода. Эта величина, как следует из п. 2 гл. V, должна быть не менее 57,4 кДж/моль.

Необходимо отметить, что выполнение закона Сивертса (201) означает, что растворитель – железо – подчиняется закону Рауля и $a_{Fe}^{\chi} = x_{Fe}^{\chi}$.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТА В АУСТЕНИТЕ ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ Fe–C–N

Для более глубокого понимания природы твердых растворов углерода и азота в железе особенный интерес представляет исследование термодинамических свойств тройной системы железо – азот – углерод. Можно полагать, что для внедренных атомов азота в железе справедливы те же ограничения в размещении по октаэдрическим междоузлиям, что и для атомов углерода. Поэтому можно ожидать, что зависимость коэффициента активности как азота, так и углерода от концентрации этих элементов будет описываться одним соотношением, вытекающим из выражения для конфигурационной энтропии раствора, содержащего два компонента внедрения.

В самом деле, в этом случае выражение (168) для термодинамической вероятности W принимает вид

$$W = \frac{(1/4 n_{Fe})!}{n_C! n_N! (1/4 n_{Fe} - n_C - n_N)!} \quad (205)$$

Преобразования, подобные изложенным в п. 2 данной главы, приводят к следующим соотношениям для тройного раствора:

$$a_C^{\infty} = x_C / [1 - 5(x_C + x_N)] \quad f_N^N = 1 / [1 - 5(x_C + x_N)]; \quad (206)$$

$$a_N^{\infty} = x_N / [1 - 5(x_C + x_N)] \quad f_N^C = 1 / [1 - 5(x_C + x_N)]. \quad (207)$$

Справедливость этих соотношений подтверждена исследованием растворимости азота в сплавах железо – углерод [96]. Так как $x_C \gg x_N$, то в формулах (207) можно пренебречь величиной x_N в знаменателе, что дает

$$f_N^C = 1/(1 - 5x_C). \quad (208)$$

В работе [96] определена растворимость азота в шести сплавах, содержащих от 0,5 до 1,65 % (по массе) углерода, и в промышленной стали с 0,96 % С. Было найдено, что для всех этих сплавов выполняется закон Сиверта и, следовательно, равновесие описывается уравнением $K' = [N]/\sqrt{p_{N_2}/p^0}$, где величина K' сохраняет постоянное значение при данной концентрации углерода, но меняется с изменением его концентрации. Было также найдено, что в исследованных железоуглеродистых сплавах парциальная энтальпия азота в пределах экспериментальной точности постоянна. Это позволило заключить, что изменение растворимости азота при изменении концентрации углерода обусловлено зависимостью парциальной энтропии азота от содержания углерода. Из сказанного следует, что между истинной константой равновесия K и величиной K' существует общая связь:

$$K = \frac{f_N^C[N]}{\sqrt{p_{N_2}/p^0}} = f_N^C \cdot K'. \quad (209)$$

Из экспериментальных данных [96] для сплавов с разной концентрацией углерода следует, что общая зависимость действительно выполняется с удовлетворительной точностью и описывается уравнением

$$\lg K = [755 (\pm 90)]/T - 2,152 (\pm 0,090). \quad (210)$$

Это уравнение в пределах точности согласуется с уравнением (203) для чистого Fe_γ .

Таким образом, влияние углерода на активность азота в сплавах железо — углерод — азот определяется тем, что азот, как и углерод, образует в железе раствор внедрения и атомы азота и углерода занимают одни и те же позиции в решетке железа. В результате коэффициент активности как углерода, так и азота определяется общим числом внедренных атомов.

В связи с тем, что растворимость азота в чистом Fe_γ была определена более точно и коэффициенты уравнения (203) содержат меньшие ошибки, то для константы равновесия реакции растворения азота в аустените предпочтительнее уравнение

$$\lg K = \lg \left[\frac{[N] f_N^C}{\sqrt{p_{N_2}/p^0}} \right] = \frac{656}{T} - 2,09, \quad (211)$$

где f_N^C определяют по уравнению (208).

6. РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В Fe_α

Определение растворимости азота в Fe_α выполнено методом Сиверта при постоянном давлении [97]. Для достижения высокой точности в связи с малой растворимостью был использован образец большой массы (порядка 500 г).

Температурная зависимость константы равновесия по данным работы [97] представлена на рис. 23 и описывается уравнением

$$\lg K^\alpha = \lg \left[\frac{[N]}{\sqrt{\rho_{N_2}} / \rho^0} \right] = - \frac{1820 (\pm 90)}{T} - 0,88 (\pm 0,09). \quad (212)$$

Отсюда теплота растворения азота в Fe_α составляет $\Delta \bar{H}_N = 34,84 \pm 1,72$ кДж/моль.

На этом же рис. 23 приведены результаты ранних определений растворимости азота в Fe_α . В работе Фаунтена и Чипмана получены данные только при двух температурах 750 и 855 °С. Корни и Туркдоган определяли растворимость азота в железе в широком интервале от 850 до 650 °С. Образцы железа отжигались в атмосфере азота с 5 % водорода. Количество азота, растворенного в образце, определяли по микрометоду Къельдаля, который обеспечивал воспроизводимость $\pm 0,0005$ %. В исследовании Фаста и Веррипа для определения растворимости азота был применен метод внутреннего трения.

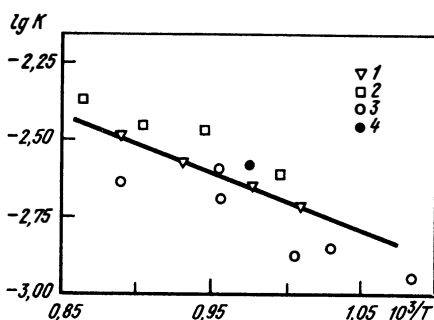


Рис. 23. Температурная зависимость константы равновесия реакции (200) для Fe_α по данным [97] (1), Фаста и Веррипа (2); Корни и Туркдогана (3); Фаунтена и Чипмана (4)

Из рис. 23 видно, что результаты работы [97] одинаково хорошо согласуются с данными перечисленных работ, но отличаются значительно меньшим разбросом. Хотя результаты Корни и Туркдогана в целом занижены по сравнению с результатами работы [97], однако в пределах точности, достигнутой в работе Корни и Туркдогана, можно считать, что они перекрываются. Таким образом уравнение (212) является наиболее надежным. Если концентрацию азота выражать в мольных долях, то оно преобразуется в

$$\lg K^\alpha = \lg \left[\frac{x_N}{\sqrt{\rho_{N_2}} / \rho^0} \right] = - \frac{1820}{T} - 2,28. \quad (213)$$

Так как растворы азота в Fe_α подчиняются закону Генри, то активность железа равна его мольной доле.

7. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АУСТЕНИТА И ФЕРРИТА, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОД И АЗОТ

Приведенные в данной главе экспериментальные данные и полученные на их основе уравнения позволяют составить выражения для энергии Гиббса образования аустенита и феррита. Из выражений (195) и (196)

следует, что энергия Гиббса образования (Дж/моль сплава) аустенита из Fe_γ и графита может быть выражена уравнением

$$\Delta G_f^\gamma = 40290 \cdot x_C - 12,87 x_C \cdot T + RT x_C \ln a_C^\infty + (1 - x_C) RT \ln a_{Fe}. \quad (214)$$

Для того чтобы найти энергию Гиббса образования аустенита из Fe_α и графита, к (214) нужно добавить ΔG_{tr} превращения Fe_α в Fe_γ (см. табл. 1):

$$\Delta G_f^\gamma = 40290 \cdot x_C - 12,87 x_C \cdot T + RT x_C \ln a_C^\infty + (1 - x_C) RT \ln a_{Fe} + (1 - x_C) \Delta G_{tr}. \quad (215)$$

Активность углерода в феррите передается уравнением (199), а активность железа равна его мольной доле.

Таким образом, энергия Гиббса образования феррита из Fe_α и графита

$$\Delta G_f^\alpha = 100800 \cdot x_C - 40,40 T x_C + x_C RT \ln x_C + (1 - x_C) RT \ln (1 - x_C). \quad (216)$$

Если в a_C^∞ и в a_{Fe} пренебречь членами, зависящими от T , то из (214) и (215) следует, что теплота образования аустенита из γ -Fe и графита:

$$\Delta H_f^\gamma = 40290 x_C \text{ Дж/моль сплава,}$$

а теплота образования (Дж/моль сплава) аустенита из Fe_α и графита

$$\Delta H_f^\gamma = 40290 x_C + (1 - x_C) \Delta H_{tr}.$$

Теплота образования феррита из Fe_α и графита

$$\Delta H_f^\alpha = 100800 x_C.$$

Для вычисления термодинамических функций аустенита и феррита в системе Fe-N используем выражения (204) и (213).

По определению

$$\Delta \bar{G}_N = 1/2 RT \ln \rho_{N_2} = RT \ln (x_N / K).$$

Таким образом, находим для Fe_γ

$$\Delta \bar{G}_N^\gamma = -12560 + 66,8 T + RT \ln x_N. \quad (217)$$

и для α -Fe

$$\Delta \bar{G}_N^\alpha = 34840 + 43,6 T + RT \ln x_N. \quad (218)$$

Учитывая, что оба раствора бесконечно разбавленные, найдем для образования 1 моля аустенита из Fe_γ и азота при атмосферном давлении

$$\Delta G_f^\gamma = -12560 \cdot x_N + 66,8 \cdot T x_N + x_N RT \ln x_N + (1 - x_N) RT \ln (1 - x_N). \quad (219)$$

и для образования 1 моля феррита из Fe_α и N_2

$$\Delta G_f^\alpha = 34840 \cdot x_N + 43,6 \cdot T x_N + x_N RT \ln x_N + (1 - x_N) RT \ln (1 - x_N). \quad (220)$$

Для вычисления энергии Гиббса образования аустенита из Fe_α и газообразного азота в уравнение (219) необходимо добавить величину $\Delta G_{\gamma\alpha} \rightarrow \gamma$ -превращения железа.

Из (219) и (220) следует, что энтальпии образования азотистых аустенита и феррита составляют $\Delta H_\gamma^\alpha = -12560 \cdot x_N$ Дж/моль сплава и $\Delta H_f^\alpha = 34840 \cdot x_N$ Дж/моль сплава, соответственно.

Приведенные уравнения, выражающие зависимость энергии Гиббса образования аустенита и феррита от концентрации и температуры, могут быть использованы для расчетов условий химических и фазовых равновесий с участием этих фаз.

Г л а в а VI. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА И АЗОТА В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА

1. ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА ОТ ЕГО КОНЦЕНТРАЦИИ В ЛЕГИРОВАННОМ АУСТЕНИТЕ

При исследовании закономерностей изменения активности углерода в сплавах железа представляет интерес выяснение того, как меняется величина a_C в случае, когда сплав содержит, кроме железа и углерода, еще один или несколько легирующих элементов в зависимости от их концентрации, концентрации углерода и температуры. Для выяснения этих закономерностей удобно в качестве состояния сравнения выбрать аустенит бинарного сплава Fe—C. При таком выборе состояния влияние легирующего элемента на активность углерода можно количественно выразить через коэффициент активности f_C^n , представляющий собой отношение экспериментально определенной величины активности углерода для сплава заданного состава при некоторой температуре a_C^{Fe-l-C} к активности углерода в бинарной системе Fe—C при той же температуре и той же концентрации углерода:

$$f_C^n = (a_C^{Fe-l-C} / a_C^{Fe-C})_{x_C = \text{const}} \quad (221)$$

Отношение (221) может быть также представлено в виде

$$f_C^n = (\gamma_C^{Fe-l-C} / \gamma_C^{Fe-C})_{x_C = \text{const}} \quad (222)$$

где γ_C^{Fe-l-C} и γ_C^{Fe-C} — соответствующие коэффициенты активности.

Экспериментально активность углерода в легированном аустените определяется теми же методами, что и в нелегированном — путем изучения равновесия реакций (146) и (147). Чаще используются смеси CH_4 — H_2 , так как смеси CO — CO_2 в некоторых случаях являются окислительными по отношению к легирующему элементу. Кроме того, применяются методы, в которых изучается равновесие между легированным и нелегированным аустенитом. Например, сплавы с разным содержанием никеля в присутствии бинарного сплава железа с углеродом отжигают при постоянной температуре до равновесия в запаянной откаченной ампуле с небольшим остатком воздуха. В результате углерод распределяется

между сплавами в зависимости от концентрации в них никеля. Содержание углерода после отжига определяют химическим анализом. Активность углерода, задаваемая его содержанием в бинарном сплаве, одинакова во всех отжигаемых образцах. Отсюда следует, что

$$a_C = \gamma_C^{Fe-C} \cdot x_C^{Fe-C} = \gamma_C^{Fe-Ni-C} \cdot x_C^{Fe-Ni-C}, \quad (223)$$

где x_C^{Fe-C} и $x_C^{Fe-Ni-C}$ — мольные доли углерода в железе и в сплаве с никелем; γ_C^{Fe-C} и $\gamma_C^{Fe-Ni-C}$ — соответствующие им коэффициенты активности. Из экспериментально определяемых величин x_C^{Fe-C} и $x_C^{Fe-Ni-C}$ и известной зависимости γ_C^{Fe-C} от концентрации углерода определяется a_C для температуры опыта, вычисляется $\gamma_C^{Fe-Ni-C}$, а затем f_C^{Ni} .

Другой вариант этого метода заключается в том, что изучается распределение углерода между двумя сваренными образцами, один из которых представляет собой сплав железа с углеродом, а другой содержит, кроме того, легирующий элемент. Благодаря большой диффузионной подвижности при отжиге углерод переходит в тот сплав, где его активность меньше, в то время как перераспределения легирующего элемента между образцами практически не происходит. В результате вблизи границы раздела образцов устанавливается равновесное распределение углерода, коэффициент его активности также может быть найден по (223) и (222). Существенная трудность метода сварных образцов состоит в том, что возникает необходимость точного определения концентрации углерода в сечениях образца, отделенных друг от друга малыми расстояниями. Проведение таких определений обычными методами анализа затруднено. Однако оно легко осуществимо при использовании радиоактивного изотопа углерода ^{14}C .

Коэффициент f_C^n однозначно связан с изменением химического потенциала углерода при его переходе из бинарного сплава в тройной:

$$\Delta\mu_C = \mu_C^{Fe-n-C} - \mu_C^{Fe-C} = RT \ln f_C^n. \quad (224)$$

Это означает, что изучение температурной зависимости f_C^n при постоянном составе позволяет находить соответствующие изменения парциальной энтальпии углерода $\Delta\bar{H}_C^n$ и парциальной энтропии $\Delta\bar{S}_C^n$:

$$\ln f_C^n = \Delta\bar{H}_C^n / RT - \Delta\bar{S}_C^n / R. \quad (225)$$

В бинарной системе Fe—C при уже небольших концентрациях углерода, как уже упоминалось, наблюдаются отклонения от закона Генри, которые связаны с ограничениями в распределении атомов углерода по октаэдрическим междоузлиям кристаллической решетки. Принципиально важным вопросом является выяснение того, сохраняется ли подобная закономерность при введении легирующих элементов. Если эта закономерность сохраняется, то величина f_C^n (при постоянной концентрации легирующего элемента) не должна зависеть от концентрации углерода.

Сведения о подобной зависимости, приводящиеся в отдельных исследованиях, являются противоречивыми. Например, при изучении активности углерода в сплавах Fe-Ni-C в работе [98] установлено, что величина f_C^{Ni} для данной концентрации никеля зависит от концентрации углерода только при $0,65 > x_{Ni} > 0,25$. Согласно же данным работы [99], такая зависимость отсутствует по крайней мере до концентрации никеля, близкой к $x_{Ni} = 0,4$. Характерно также, что в обзоре [100] указывается на существование зависимости величин f_C^{Ni} от концентрации углерода, а в обзоре [92] на основании тех же экспериментальных данных сделан вывод об ее отсутствии. Аналогично этому в работе [101] отмечается, что величина f_C^{Si} зависит только от содержания кремния, в то время как, согласно [102], она зависит еще и от содержания углерода.

Противоречивость этих результатов обусловлена прежде всего тем, что в отдельных работах при вычислении f_C^N по соотношениям (221) или (222) активность или коэффициент активности углерода в железе находили по несогласующимся друг с другом данным различных авторов. Кроме того, расхождение некоторых результатов, по-видимому, связано с тем, что определение величин a_{C}^{Fe-l-C} и γ_{C}^{Fe-l-C} в одних случаях производили при изучении равновесия сплава с газовой смесью

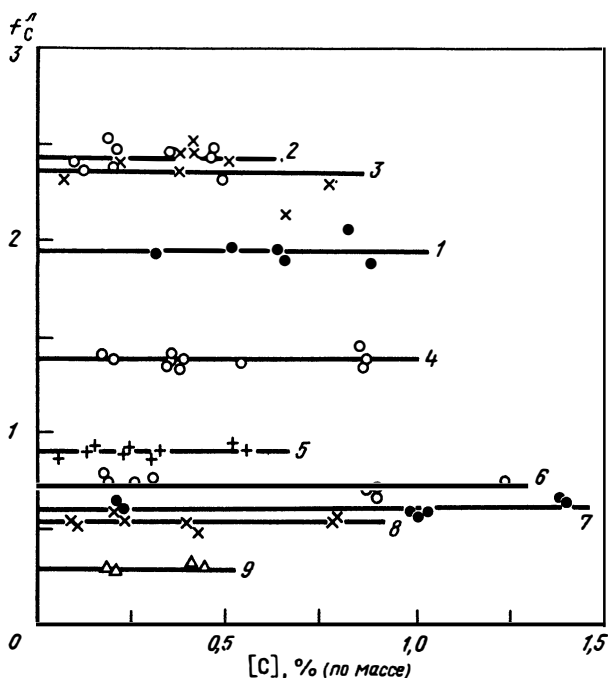


Рис. 24. Зависимость f_C^N от концентрации углерода:
 1 — 3 % Si, 998 °C [102]; 2 — 23,2 % Ni, 1050 °C [103]; 3 — 20,2 % Ni, 1000 °C [103]; 4 — 9,1 % Ni, 1050 °C [103]; 5 — 2,1 % Mo, 1050 °C [110]; 6 — 8,04 % Mn, 1000 °C (данные Смита); 7 — 13,3 % [Mn], 1000 °C (данные Смита); 8 — 6,8 % Cr, 1050 °C [103]; 9 — 8,04 % [Mn], 1000 °C [102]

CO—CO₂, а в других со смесью CH₄—H₂. Отмеченное в гл. V различие результатов определения активности углерода этими двумя методами имеет место и для легированного аустенита.

Для выявления возможной зависимости величины f_C^N от концентрации углерода были подвергнуты статистическому анализу результаты публикаций [98, 103, 104], содержащих первичные данные.

Рассматривались также и первые исследования влияния легирующих элементов на a_C , выполненные Смитом [74].

Величину γ_{Fe-C}^N вычисляли по уравнению (195). Из двух гипотез, испытанных методом наименьших квадратов: $f_C^N = const$ и f_C^N есть линейная функция концентрации углерода, правильной оказалась первая. Это обстоятельство иллюстрируется рис. 24, на котором приведены данные, относящиеся к широкому диапазону концентраций углерода и различным легирующим элементам.

Из рассмотрения рис. 24 следует, что во всех случаях коэффициент активности f_C^N не зависит от концентрации углерода. Исключение составляют лишь результаты работы Смита для системы Fe—Ni—C, где a_C определили путем изучения равновесия (147). Результаты показывают, что величины f_C^{Ni} хотя и не сильно, но увеличиваются при возрастании концентрации углерода. Этот факт может быть сопоставлен с отмечавшейся ранее неточностью определения активности углерода с помощью смесей CO—CO₂. В рассматриваемом случае определяемая по уравнению (221) величина коэффициента активности углерода обусловлена не только присутствием никеля, но и присутствием кислорода. Если предположить, что влияние кислорода и никеля является аддитивным, то

$$f_C^{Ni} \cdot f_C^O = \frac{\gamma_{Fe-Ni-O-C}^N}{\gamma_{Fe-C}^N}, \quad (226)$$

где f_C^O — коэффициент активности углерода, обусловленный присутствием кислорода. Экспериментальные данные о f_C^O и его зависимости от концентраций углерода, кислорода и никеля отсутствуют. Однако его можно оценить следующим образом. Для системы Fe—C можно приближенно принять, что

$$f_C^O = \frac{a_C^{CO-CO_2}}{a_C^{CH_4-H_2}}, \quad (227)$$

где величины $a_C^{CO-CO_2}$ и $a_C^{CH_4-H_2}$ обозначают активность углерода, найденную по реакциям (146) и (147). В первом приближении f_C^O не сильно изменяется при добавлении никеля и по (226) можно найти f_C^{Ni} . Результаты вычисления величин $f_C^{Ni} f_C^O$ и f_C^{Ni} следующие:

x_C	0,0093	0,0211	0,0363	0,0489
$f_C^{Ni} f_C^O$	1,04	1,12	1,16	1,28
f_C^{Ni}	1,26	1,24	1,21	1,31

Видно, что при таком методе расчета величины f_C^{Ni} обнаруживают удовлетворительное постоянство и не зависят от концентрации углерода.

Таким образом, зависимость f_C^{Ni} от концентрации углерода, вытекающая из результатов работы Смита и приводимая в обзоре [100], является результатом неучтенного влияния кислорода.

Независимость величины f_C^N означает, что коэффициент активности углерода в легированном аустените имеет ту же зависимость от x_C , как и в бинарной системе Fe—C и следовательно, ограничения в распределении атомов углерода по октаэдрическим междоузлиям сохраняются и в присутствии легирующего элемента. Таким образом, величина энергии взаимодействия между атомами углерода значительно превосходит разницу между энергией взаимодействия атомов углерода с атомами железа и атомами легирующего элемента.

2. ЗАВИСИМОСТЬ АКТИВНОСТИ УГЛЕРОДА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ЛЕГИРУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА В АУСТЕНИТЕ

То обстоятельство, что величины f_C^N в тройных сплавах не зависят от концентрации углерода, а зависят от концентрации легирующего элемента, показывает, что изменение активности углерода в присутствии легирующих элементов обусловлено взаимодействием атомов углерода и легирующего элемента.

Рассмотрим, как будет меняться f_C^N от концентрации легирующего элемента. Обозначим через ΔH_{C-Fe} изменение энтальпии раствора при внедрении одного атома углерода в октаэдрическое междоузлие решетки γ -Fe в расчете на 1 моль углерода. Эта величина представляет собой парциальную энтальпию углерода в бинарной системе Fe—C. Через ΔH_{C-n} обозначим соответствующую величину в том случае, если все атомы железа, окружающие атом углерода, заменены атомами легирующего элемента. Если допустить, что в растворе атомы железа и легирующего элемента распределены беспорядочно, то среднее число атомов железа и легирующего элемента, окружающих атом углерода, пропорционально мольным долям этих элементов x'_{Fe} и x'_n в двойном растворе железо — легирующий элемент. Парциальная энтальпия углерода в таком растворе определится выражением

$$\Delta \bar{H}_C^{Fe-n-C} = \Delta H_{C-Fe} \cdot x'_{Fe} + \Delta H_{C-n} \cdot x'_n. \quad (228)$$

Отсюда следует, что

$$\Delta \bar{H}_C^{Fe-n-C} = \Delta H_{C-Fe} + (\Delta H_{C-n} - \Delta H_{C-Fe}) x'_n. \quad (229)$$

Подобное же рассмотрение может быть проведено и для парциальной энтропии углерода.

Для бинарного раствора Fe—C

$$RT \ln x_C \gamma_C^{Fe-C} = \Delta \bar{H}_{C-Fe} - T \Delta \bar{S}_{C-Fe} + RT \ln \left[\frac{x_C}{(1 - 5x_C)} \right]. \quad (230)$$

Для раствора Fe-l-C

$$RT \ln x_C \gamma_C^{\text{Fe-l-C}} = \Delta \bar{H}_C^{\text{Fe-l-C}} - T \Delta \bar{S}_C^{\text{Fe-l-C}} + RT \ln \left[\frac{x_C}{(1 - 5x_C)} \right]. \quad (231)$$

Из выражений (230) и (231) следует:

$$\ln \left(\frac{\gamma_C^{\text{Fe-l-C}}}{\gamma_C^{\text{Fe-C}}} \right) = \frac{(\Delta H_{C-l} - \Delta H_{C-Fe})}{RT} \cdot x'_l - \frac{(\Delta S_{C-l} - \Delta S_{C-Fe})}{R} \cdot x'_l. \quad (232)$$

Таким образом, это рассмотрение приводит к уравнению

$$\ln f_C^n = K_C^n \cdot x'_l, \quad (233)$$

$$\text{где } K_C^n = \frac{\Delta H_{C-l} - \Delta H_{C-Fe}}{RT} - \frac{(\Delta S_{C-l} - \Delta S_{C-Fe})}{R}.$$

Из сопоставления (233) и (225) следует, что $\Delta \bar{H}_C^n = \Delta H_{C-l} - \Delta H_{C-Fe}$ и $\Delta \bar{S}_C^n = \Delta S_{C-l} - \Delta S_{C-Fe}$. Уравнение (233) совпадает с соотношением, полученным Вагнером при описании свойств многокомпонентных растворов путем разложения логарифма коэффициента активности в ряд Тейлора. Более подробно этот метод рассмотрен в гл. IX, посвященной расчету диаграмм состояний.

Рассмотрим влияние легирующих элементов и температуры на a_C . Система Fe-Mn-C. Активность углерода в этой системе впервые была определена в работе Смита [74] при 1000 °С путем изучения равновесия реакции (146). Концентрация марганца в сплавах изменялась до ~14,5 % (по массе) и концентрация углерода до 1,8 % (по массе). В более поздней работе [105] изучали распределение углерода между сваренными образцами сплавов Fe-C и Fe-Mn-C при 950, 1050 и 1150 °С. Концентрация марганца составляла 13; 25 и 40 % масс. Величину f_C^{Mn} определяли по значениям концентраций углерода, полученным экстраполяцией на границу раздела концентрационной кривой распределения углерода по сечению образца. В работе [106] изучали равновесие сплавов, содержащих до 2 % Mn, с образцом – свидетелем в ампуле с остаточным кислородом при 850, 925 и 1050 °С. Наконец, в работе [102] определения проводили также с образцом-свидетелем при пропуске смеси CH₄-H₂ при температурах 950, 1000 и 1147 °С. Концентрация марганца изменялась от ~8 до ~60 % Mn.

Вычисленные по первичным данным Смита и [102] для 1000 °С значения f_C^{Mn} представлены на рис. 25 в зависимости от концентрации марганца. Видно, что линейная зависимость (233) выполняется до высоких значений x'_{Mn} . По данным работы [102], на рис. 26 представлена температурная зависимость K_C^{Mn} , которая приближенно описывается уравнением

$$K_C^{\text{Mn}} = -6500/T + 1,45. \quad (234)$$

В связи с большим разбросом точность нахождения коэффициентов в выражении (234) невелика и найденные из него значения $\Delta \bar{H}_C^{Mn} = -54$ кДж/моль и $\Delta \bar{S}_C^{Mn} = -12$ Дж/(моль·К) следует рассматривать

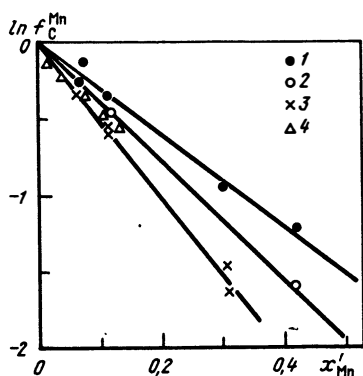


Рис. 25. Зависимость f_C^{Mn} от концентрации марганца:
1 — 1050 °С [102]; 2 — 925 °С [102]; 3 — 825 °С [102]; 4 — 1000 °С (данные Смита)

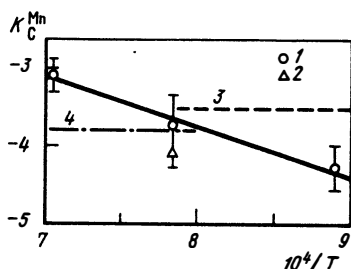


Рис. 26. Зависимость K_C^{Mn} от температуры по данным [102] (1); Смита (2); [105] (3); [106] (4)

как оценочные. На рис. 26 показаны также значения K_C^{Mn} , найденные в работах [105 и 106], где температурная зависимость не обнаружена. Качественно результаты согласуются с данными [102]. Можно полагать, что в [106] температурная зависимость K_C^{Mn} не наблюдалась вследствие того, что определения f_C^{Mn} проводили при малых концентрациях марганца, $x'_Mn < 0,02$. Как видно из рис. 25, при обычной для таких измерений точности результаты для различных температур могут перекрываться, что, по-видимому, и дало основание в работе [106] сделать вывод об отсутствии температурной зависимости K_C^{Mn} . В работе [105], где определения проводили при более высоких концентрациях марганца, отсутствие температурной зависимости объясняется, по-видимому, меньшей точностью определения величины f_C^{Mn} по экстраполяции кривых распределения концентраций.

Система Fe—Cr—C. Обзор ранних исследований a_C в этой системе приведен в работе [74]. Шенк и Кайзер, а также Бунгардт с соавторами находили активность углерода по данным о равновесии со смесями H_2 — CH_4 . Исследовали сплавы с концентрациями хрома приблизительно до 10 % при различных температурах. Подобный метод был использован и в более поздних исследованиях [92, 103]. В последней работе исследовали сплавы, содержавшие до 14,3 % Cr, при температурах от 900 до 1125 °С. Бригэм и Киркалди изучали равновесие реакции (147). В работах [107, 108] исследовали распределение углерода в сварных образцах после диффузионного отжига. Концентрацию углерода определяли спектральным методом.

Следует отметить, что изучение системы Fe—Cr—C связано со значительными экспериментальными трудностями и некоторые из упомянутых исследований содержат ошибки.

Рассмотрение работы Шенка и Кайзера показывает, что приведенные в ней результаты при больших концентрациях углерода не относятся к области твердых растворов [74]. Можно полагать, что и большой разброс данных о f_{C}^{Cr} , полученных в работах [103, 107, 108], также обусловлен реакцией карбидообразования. В работах [107, 108] величину f_{C}^{Cr} вычисляли как отношение $x_{\text{C}}^{\text{Fe-C}}/x_{\text{C}}^{\text{Fe-Cr-C}}$ или $[\text{C}]^{\text{Fe-C}}/[\text{C}]^{\text{Fe-Cr-C}}$. Это правомерно при малых концентрациях углерода, когда соблюдается закон Генри и величины $a_{\text{C}}^{\text{Fe-C}}$ и $a_{\text{C}}^{\text{Fe-Cr-C}}$ пропорциональны концентрации углерода. Однако в работе [107] измерения проводили и при концентрациях углерода 0,7–0,9 %, где отклонения от закона Генри существенны.

Следует также отметить, что в работе [107] спектральным анализом определяли концентрацию углерода на расстоянии около 0,2 мм от границы между образцами. При резком уменьшении концентрации углерода в зависимости от расстояния полученные таким методом результаты могут приводить к ошибкам.

Перечисленные результаты указывают на удовлетворительное соблюдение равенства (233) и на то, что $f_{\text{C}}^{\text{Cr}} < 1$, однако они находятся в плохом согласии друг с другом. Кроме того, эти результаты не позволяют выявить температурной зависимости f_{C}^{Cr} .

Для однозначного решения вопроса о величине f_{C}^{Cr} и ее температурной зависимости в работе [109] проведено тщательное определение активности углерода в сплавах Fe—Cr—C методом сварных пар. Надежность полученных результатов определяется как высокой точностью измерений концентраций углерода с использованием изотопа ^{14}C , так и широким диапазоном температур (900–1200 °C).

Для температурной зависимости K_{C}^{Cr} в работе [109] рекомендовано уравнение

$$K_{\text{C}}^{\text{Cr}} = - \frac{21900}{T} + 6,3. \quad (235)$$

Отсюда следует, что для аустенита, легированного хромом, $\Delta \bar{H}_{\text{C}}^{\text{Cr}} = -182$ кДж/моль, $\Delta S_{\text{C}}^{\text{Cr}} = -52,4$ Дж/(моль·К).

Система Fe—Mo—C. Определение величин f_{C}^{Mo} в аустените впервые проведено в работе Бунгардта с савторами при концентрациях молибдена до 4,23% ($x'_{\text{Mo}} = 0,025$) и температурах 975, 1050 и 1125 °C.

Для этой работы характерен очень большой разброс результатов, но тем не менее ясно, что зависимость $\ln f_{\text{C}}^{\text{Mo}}$ от концентрации является линейной и существует температурная зависимость величины K_{C}^{Mo} . В более поздней работе [110] температурная зависимость f_{C}^{Mo} не установлена. Возможно, что это связано с малым температурным интервалом исследования (950–1050 °C) и с тем, что измерения проводили при малых концентрациях молибдена ($x'_{\text{Mo}} = 0,0075$). Следует отметить также, что, по данным работы [110], влияние молибдена на активность углерода

в аустените гораздо сильнее, чем по данным Бунгардта с соавторами. Влияние молибдена на активность углерода в аустените было уточнено в работе [109] методом, упомянутом при описании системы Fe—Cr—C. Для исследования использовали сплав с $x'_{Mo} = 0,0136$. Найденные в работе [109] величины ближе к данным Бунгардта и др., хотя и лежат несколько ниже. Температурная зависимость величины K_C^{Mo} передается уравнением

$$K_C^{Mo} = - \frac{37600}{T} + 16,9. \quad (236)$$

Отсюда $\Delta \bar{H}_C^{Mo} = -313$ кДж/моль и $\Delta \bar{S}_C^{Mo} = -141$ Дж/(К·моль).

Из выражения (236) следует, что молибден оказывает близкое с хромом влияние на активность углерода в аустените. Однако величина K_C^{Mo} все же несколько меньше, чем K_C^{Cr} , и сильнее зависит от температуры.

Система Fe—V—C. Данные об активности углерода в γ -твердых растворах системы Fe—V—C при 1000 °C получены в работе [111] отжигом сплавов в запаянной ампуле с датчиком — сплавом Fe—C и при 900 °C в работе [112] методом газовых равновесий со смесью CH_4-H_2 .

Вычисленные по результатам [111] и [112] значения f_C^V нанесены на рис. 27. Из этих данных следует, что ванадий понижает активность углерода в аустените значительно сильнее, чем марганец и хром. Зависимость величины f_C^V от концентрации ванадия не описывается уравнением (233). Влияние ванадия на активность углерода проявляется сильнее при высоких концентрациях ванадия, чем при низких. Не исключено,

однако, что зависимость, представленная на рис. 27, не отражает истинной картины, поскольку часть данных [111, 112] возможно относится к двухфазной области.

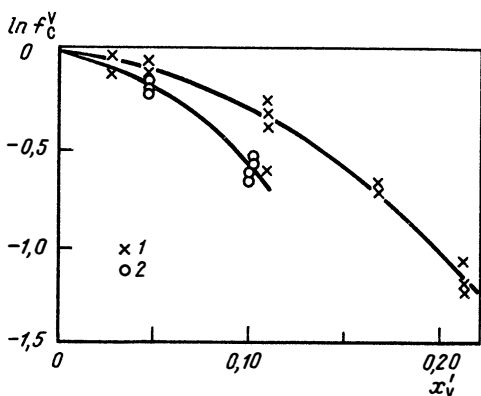


Рис. 27. Зависимость f_C^V от концентрации ванадия: 1 — 1000 °C [111]; 2 — 950 °C [112]

При небольших концентрациях ванадия, определенно относящихся к твердому раствору, зависимость $\ln f_C^V$ от x'_V можно принять линейной и найти величину K_C^V , которая для 1000 °C составляет примерно -25 , а при 900 °C около -35 . На основании этих значений можно приблизительно оценить температурную зависимость K_C^V :

$$K_C^V = - (149000/T) + 92. \quad (237)$$

Отсюда следует, что $\Delta \bar{H}_C^V = -1239$ кДж/моль и $\Delta \bar{S}_C^V = = -765$ Дж/(К·моль).

Система Fe—Co—C. Чэндхок с соавторами определили активность углерода в этой системе по распределению углерода между двумя сваренными образцами при 982 °С [74]. В работе Смита активность углерода в сплавах Fe—Co—C определили при 1000 °С с использованием смесей CO—CO₂ во всей области существования аустенита — от чистого железа до чистого кобальта и при значительных изменениях концентрации углерода. Наконец, Браун и Киркалди нашли a_C при малых концентрациях кобальта. Между логарифмом коэффициента активности углерода и концентрацией кобальта вплоть до 50 % хорошо соблюдается линейная зависимость, выражаемая уравнением

$$\ln f_C^{Co} = 2,32 \cdot x'_{Co}. \quad (238)$$

Отсюда $\Delta \bar{S}_C^{Co} = -19,3$ Дж/(К·моль).

При более высоких концентрациях кобальта в сплаве экспериментальные точки систематически отклоняются от прямой, описываемой уравнением (238). Такие отклонения, возможно, обусловлены влиянием растворенного кислорода, поскольку при исследовании использовали смеси CO—CO₂.

Система Fe—Ni—C. Ранние исследования по определению f_C^{Ni} в этой системе проанализированы в работе [74]. Хеклер и Уинчел исследовали сплавы до x'_{Ni} около 0,27 при 800—1200 °С ампульным методом. Смит изучал весь интервал концентраций до чистого никеля при 1000 °С, используя смеси CO—CO₂. Его результаты, как уже отмечалось, содержат неточность, обусловленную влиянием кислорода. Однако разница между величинами f_C^{Ni} и $f_C^{Ni} f_C^O$ уменьшается при возрастании содержания углерода, и поэтому для установления зависимости f_C^{Ni} от концентрации никеля по данным Смита можно воспользоваться значениями для сплавов с большими концентрациями углерода. В более поздних работах использовали смеси CH₄—H₂. В работе [99] исследовали сплавы до $x'_{Ni} = 0,4$ при температурах от 750 до 1125 °С, а в работе [98] изучен весь интервал концентраций вплоть до чистого никеля.

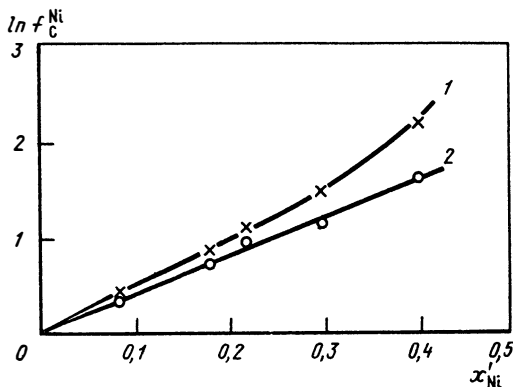
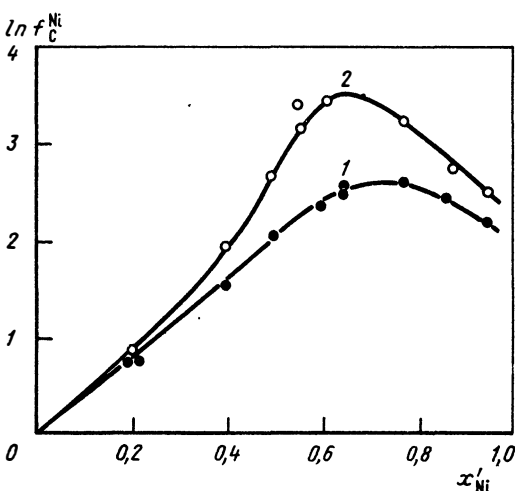


Рис. 28. Зависимость f_C^{Ni} от концентрации никеля по данным [99] при температурах 750 (1) и 1125 °С (2)

Результаты вычислений величин f_C^{Ni} по данным перечисленных работ свидетельствуют об увеличении активности углерода в сплавах системы Fe—Ni—C при повышении содержания никеля. Это увеличение тем сильнее, чем ниже температура. Зависимость величины $\ln f_C^{Ni}$ от концентрации никеля при высоких температурах является линейной до $x'_{Ni} \approx 0,65$. При понижении температуры уже при концентрациях $x'_{Ni} = 0,3$ наблюдается тенденция к отклонению от линейной зависимости. Эти особенности можно наблюдать на рис. 28, где представлена зависимость $\ln f_C^{Ni}$ от x'_{Ni} [99] для температур 1125 и 750 °С. Аналогичная зависимость по данным [98] представлена на рис. 29.



При 1200 °С $\ln f_C^{Ni}$ линейно изменяется до содержания никеля $x'_{Ni} \approx 0,6$, а при 800 °С наблюдается отклонение от линейности.

Рис. 29. Зависимость f_C^{Ni} от концентрации никеля по данным [98] при температурах 1200 °С (1) и 800 °С (2)

Особенностью системы Fe—Ni—C является то, что активность углерода достигает максимальной величины при концентрации никеля от 70 до 75 %, а затем постепенно снижается при переходе к чистому никелю. Это обстоятельство, по-видимому, обусловлено характером межатомного взаимодействия. Калориметрическими исследованиями [2] установлено, что зависимость теплоты образования сплавов железо — никель от состава имеет минимум приблизительно в той же области концентраций. При температуре ~ 500 °С в этой области происходит образование упорядоченной фазы $FeNi_3$. Структурными исследованиями установлено, что при температурах выше точки упорядочения сохраняется ближний порядок, причем степень ближнего порядка является значительной величиной вплоть до температуры плавления. Возможно, что существование областей ближнего порядка и является причиной немонотонной зависимости $\ln f_C^{Ni}$ от x' . Можно полагать, что и в других системах, для которых характерно образование упорядоченных фаз, также вероятна подобная зависимость. Температурная зависимость K_C^{Ni} описывается соотношением

$$K_C^{Ni} = (4360/T) + 0,64, \quad (239)$$

из которого следует, что в присутствии никеля в аустените величина $\Delta \bar{H}_C^{Ni} = 36,2$ кДж/моль, а $\Delta \bar{S}_C^{Ni} \approx -5,3$ Дж/(моль·К).

Система Fe—Si—C. Активность углерода в системе Fe—Si—C определяли в работах [101, 102], а также в работе Смита (см. [74]) с использованием смесей водород — метан. Из этих данных следует, что при всех температурах присутствие кремния повышает активность углерода в аустените по сравнению с бинарной системой Fe—C. Особенностью системы Fe—Si—C является независимость f_C^{Si} от температуры для всех исследованных концентраций кремния. Вместе с тем соблюдается линейная зависимость логарифма f_C^{Si} от концентрации кремния, которая описывается уравнением

$$\ln f_C^{Si} = 10,35 x'_{Si}. \quad (240)$$

Отсюда $\Delta \bar{S}_C^{Si} = -86,0$ Дж/(К·моль).

Независимость f_C^{Si} от температуры указывает на то, что присутствие кремния не изменяет энтальпии растворения углерода в аустените и, следовательно, повышение активности углерода под влиянием кремния связано с уменьшением его парциальной энтропии.

Система Fe—Al—C. Определения активности углерода в системе железо — алюминий — углерод в области аустенита до концентрации 4,69 % Al проводили в работе Шенка и Кайзера [74] при 1000 °С с использованием смесей CH_4-H_2 . Зависимость $\ln f_C^{Al}$ от x'_{Al} аппроксимируется уравнением

$$\ln f_C^{Al} = -1,50 x'_{Al}. \quad (241)$$

Отсюда $\Delta \bar{S}_C^{Al} = 12,5$ Дж/(К·моль).

3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА В АУСТЕНИТЕ

Приведенные экспериментальные данные о влиянии легирующих элементов на активность углерода в аустените позволяют сделать некоторые обобщения.

В легированном аустените активность углерода зависит от его концентрации по тому же закону, что и в нелегированном. Это свидетельствует о том, что распределение атомов углерода по междоузлиям решетки Fe_γ практически не зависит от легирования. Именно поэтому влияние легирующего элемента на активность углерода описывается простым законом (233) $\ln f_C^n = K_C^n x'_{n'}$, где величина K_C^n не зависит от концентрации углерода.

Температурная зависимость величины K_C^n позволяет оценить, как изменяются парциальная энтальпия и парциальная энтропия углерода при добавлении в аустенит легирующих элементов. Приведенные данные позволяют рассмотреть зависимость K_C^n для переходных металлов четвертого периода. Для 1000 °С она представлена на рис. 30. Для железа величину K_C^n принимают равной нулю, значение K_C^I оценено по данным Пет-

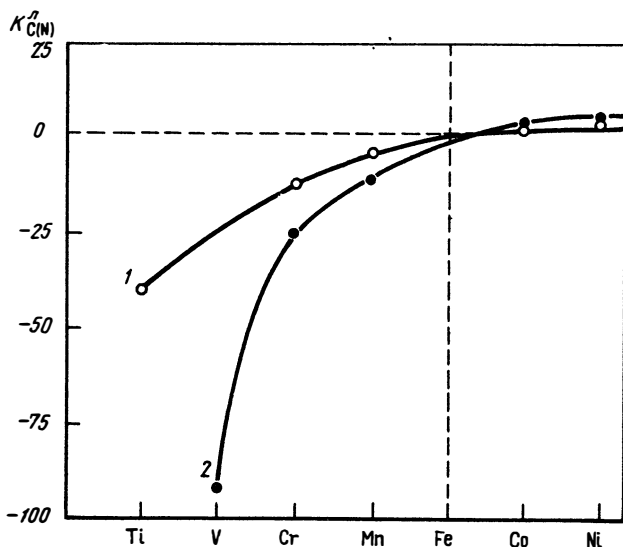


Рис. 30. Зависимость величин K_C^N (1) и K_N^N (2) от положения легирующего элемента в периодической системе элементов

ровой и Шварцмана. Зависимость K_C^N от порядкового номера легирующего элемента не является линейной.

Как видно из рис. 30, величины K_C^N увеличиваются с ростом порядкового номера легирующего элемента. Элементы, стоящие правее железа, увеличивают активность углерода, а стоящие левее — уменьшают. Качественно эта зависимость совпадает с порядком, в котором изменяется сродство металлов к углероду, оцениваемое по энергиям Гиббса образования карбидов. Как правило, карбидообразующие элементы понижают, а элементы, не образующие прочных карбидов, наоборот, повышают активность углерода в аустените. Однако влияние легирующего элемента определяется не только его сродством, но и взаимодействием с железом. В этой связи интересно сопоставить данные о влиянии кремния и алюминия. Энергии Гиббса образования Al_4C_3 и SiC в расчете на 1 моль углерода близки [2]. Однако растворение кремния в железе (см. табл. 2) сопровождается значительно большим выделением тепла, чем растворение алюминия. Именно это различие, по-видимому, является причиной того, что кремний повышает активность углерода, а алюминий понижает.

Количественное сопоставление величин K_C^N и их температурных зависимостей с термодинамическими функциями образования карбидов соответствующих легирующих элементов затруднено тем, что карбиды переходных металлов отличаются друг от друга по составу и кристаллическому строению. Кроме того, термодинамические характеристики карбидов измерены недостаточно надежно и полученные различными исследователями величины теплот или энергий Гиббса образования сильно отличаются друг от друга. Имеет также значение и то, что в аустените

легирующие элементы образуют вместе с железом гранцентрированную кубическую решетку, в то время как термодинамические функции образования карбидов относятся к другим модификациям, свойственным переходным металлам в чистом виде. Тем не менее проведение такого сопоставления представляется целесообразным, так как оно поможет установить, имеются ли общие черты во взаимодействии углерода с легирующими элементами в аустените и в карбидах. Для этого термодинамические функции карбидов отнесены к 1 молю углерода, что соответствует реакции $xMe + C$ (графит) = Me_xC , которая может быть сопоставлена с процессом образования твердого раствора C (графит) = \underline{C} . На рис. 31 представлена зависимость разностей энтальпий и энергий Гиббса образования карбидов переходных металлов и карбида железа от атомного номера переходного элемента. Величины для карбида железа выбирали как средние из значений для Fe_2C и Fe_3C [74]. Сопоставление данных, приведенных на рис. 30 и 31, показывает, что зависимости термодинамических функций образования карбидов и величин K_C^I от атомного номера подобны.

Сказанное позволяет сделать вывод о близости природы химической связи углерода с переходными металлами в карбидах и твердых растворах.

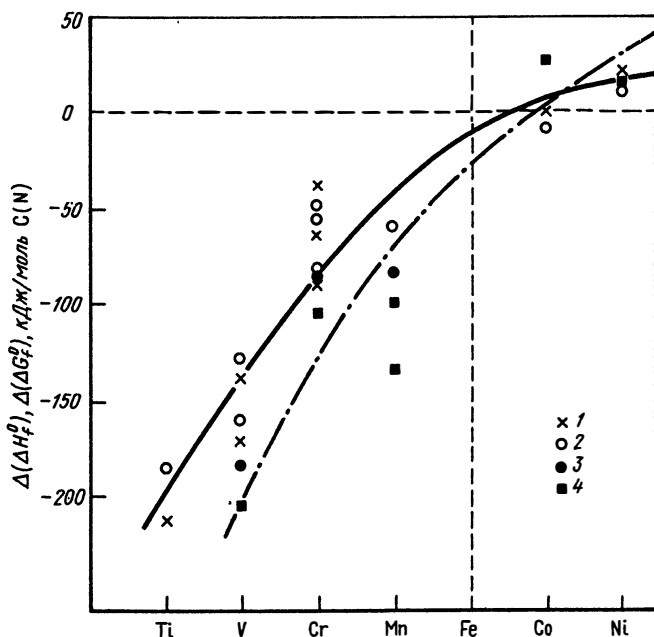


Рис. 31. Зависимость величин $\Delta(\Delta H_f^0)$ (1, 3) и $\Delta(\Delta G_f^0)$ (2, 4) для карбидов (1, 2) и нитридов (3, 4) от положения легирующего элемента в периодической системе элементов

4. АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА В АУСТЕНИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ НЕСКОЛЬКО ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Вопрос об изменении активности углерода в аустените, содержащем два или более легирующих элементов, имеет важное практическое значение. Наиболее простым предположением для расчетов активности углерода в многокомпонентных сплавах, содержащих легирующие элементы $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots$, является допущение об аддитивности их влияния. Это приводит к уравнению

$$\gamma_C^{\text{спл}} = \gamma_C^{\text{Fe-C}} f_C^{\lambda_1} f_C^{\lambda_2} f_C^{\lambda_3} \dots \quad (242)$$

Указанное уравнение вытекает также из известного способа аппроксимации термодинамических свойств многокомпонентных растворов, основанного на разложении функций в ряд Тейлора (см. гл. IX).

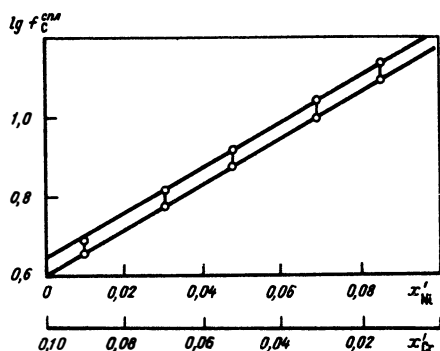
По вопросу применимости (242) нет единого мнения. Например, в работе [218], где исследованы сплавы Fe-Si-Co-C, Fe-Si-Cr-C и Fe-Co-Cr-C, авторы пришли к заключению о неприменимости выражения (242). Однако результаты работы [218] нельзя считать достаточно убедительными. В частности, результаты по системам Fe-Si-Co-C и Fe-Si-Cr-C при уменьшении концентрации кобальта или хрома дают значения коэффициента активности углерода в системе Fe-Si-C, заметно различающиеся как между собой, так и с данными других исследований.

Исследование системы Fe-Ni-Cr-C [219], выполненное при постоянной сумме концентраций никеля и хрома и переменном их отношении, показало, что для этой системы (242) удовлетворительно выполняется. При указанном изменении концентраций никеля и хрома справедливо соотношение

$$\ln f_C^{\text{спл}} = K_C^{\text{Ni}} x'_{\text{Ni}} + K_C^{\text{Cr}} x'_{\text{Cr}}$$

Если $x'_{\text{Ni}} + x'_{\text{Cr}} = A$, то

$$\ln f_C^{\text{спл}} = K_C^{\text{Ni}} A + x'_{\text{Cr}} (K_C^{\text{Cr}} - K_C^{\text{Ni}}) = K_C^{\text{Cr}} A - x'_{\text{Ni}} (K_C^{\text{Cr}} - K_C^{\text{Ni}}) \quad (243)$$



Из рис. 32 и 33 видно, что выражение (243) удовлетворительно выполняется, следовательно, справедливо и соотношение (242).

Рис. 32. Коэффициент активности углерода в тройной системе Fe-Cr-Ni при сумме $x'_{\text{Ni}} + x'_{\text{Cr}} = 0,096$

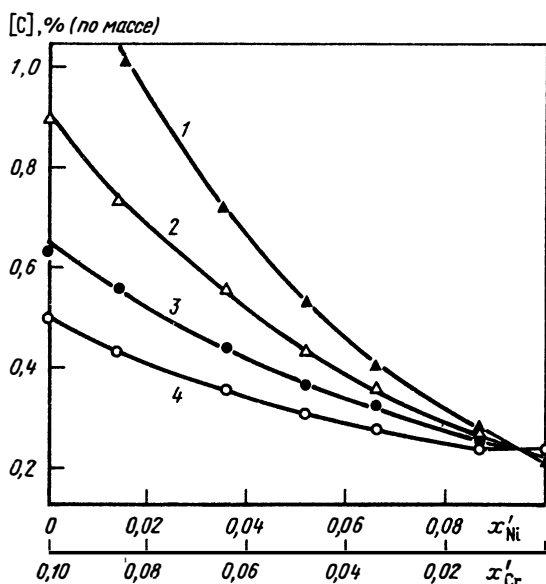


Рис. 33. Концентрации углерода в сплавах Fe—Cr—Ni—C при сумме $x'_{Ni} + x'_{Cr} = 0,096$:
 1 — 750; 2 — 900; 3 — 1050; 4 — 1200 °C; точки — экспериментально найденные значения

Экспериментальное подтверждение применимости выражения (242) можно также найти в работе Сано [74], в котором определена актив-

Т а б л и ц а 17. Сопоставление измеренных Сано и вычисленных коэффициентов активности углерода

[C]	a_C	x_C	$\gamma_C^{спл}$	
			эксперимент	вычисление
		$x'_{Mn} = 0,0340$;	$x'_{Si} = 0,0845$	
0,174	0,168	0,00775	21,7	21,2
0,341	0,342	0,01520	22,5	22,1
0,407	0,402	0,02170	22,4	23,0
0,639	0,731	0,02940	24,9	24,1
0,851	0,976	0,03700	26,4	25,4
		$x'_{Mn} = 0,0348$;	$x'_{Si} = 0,0488$	
0,162	0,102	0,0072	13,9	14,5
0,658	0,414	0,02920	14,2	16,6
0,900	0,546	0,03960	13,8	17,8
0,916	0,731	0,0403	18,1	17,9
		$x'_{Mn} = 0,0338$;	$x'_{Si} = 0,0227$	
0,162	0,081	0,0074	10,9	11,1
0,253	0,115	0,0115	10,0	11,4
0,341	0,178	0,0155	11,5	11,7
0,498	0,266	0,0225	11,8	12,2

ность углерода в аустените четырехкомпонентной системы Fe—Mn—Si—C при 1000 °С с использованием смесей CH₄—H₂ и из работы [220], в которой исследовали промышленные стали ШХ15, 45Г2 и 60С2 в атмосфере эндогаза при 950 °С. Из этих экспериментальных данных были вычислены значения $\gamma_C^{спл}$ и f_C^n , которые сравнили с величинами, найденными по уравнениям (195), (234), (235), (240) и (242). Результаты представлены в табл. 17 и 18.

Т а б л и ц а 18. Сопоставление измеренных и вычисленных коэффициентов активности углерода в промышленных сталях

Сталь	x'_{Mn}	x'_{Si}	f_C^n	
			опыт	расчет
ШХ15	0,00344	0,00635	0,89	0,86
60С2	0,00819	0,0353	1,23	1,40
45Г2	0,0140	0,00596	0,98	1,01

П р и м е ч а н и е. Сталь ШХ15 содержала $x'_{Cr} = 0,0171$.

Рассмотрение данных этих таблиц показывает, что вычисленные и экспериментальные величины $\gamma_C^{спл}$ и f_C^n находятся в хорошем согласии.

Проведенное рассмотрение показывает, что соотношение (242) удовлетворительно выполняется для четверных систем. Это открывает возможность предсказания равновесных концентраций углерода в сложнолегированных сталях, находящихся в аустенитном состоянии, на основании данных о двойной системе Fe—C и тройных системах Fe—л—C.

5. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА В Fe_α

Экспериментальные данные для Fe_α более ограничены, чем для Fe_γ. Из-за весьма малой растворимости углерода в Fe_α определение его термодинамической активности связано со значительными экспериментальными трудностями — необходимостью точного определения изменений очень малых концентраций углерода. Кроме того, введение больших количеств легирующих элементов приводит либо к сужению α-области (например при легировании марганцем, никелем и т.д.), либо к выделению карбидов (хром, ванадий, титан).

Одним из элементов, который расширяет α-область и вместе с тем не образует в железе прочных карбидов, является кремний. Благодаря этому для кремнистого феррита имеется большое число термодинамических данных, обзор которых приведен в работе [74]. В работе Смита активность углерода определена в широком интервале концентраций кремния (до ~ 15 %), но лишь при одной температуре 1000 °С. В работе [101] определение активности углерода проводили в интервале от 850—1050 °С. Е.Ф.Петрова, М.И.Лапшина, Л.А.Шварцман провели

единичное измерение при температуре 800 °С и содержании кремния 2,2 %.

Влияние кремния, как и для аустенита, определяли путем сравнения с соответствующими величинами для двойной системы Fe—C. Активность углерода в бинарной системе вычисляли по уравнению (198). Напомним, что характерной особенностью α -твердых растворов углерода в железе является независимость коэффициента активности углерода от его концентрации. Выполнение закона Генри наблюдается и в легированном кремнием феррите.

Вычисления f_C^{Si} для феррита проводили по уравнению, подобному (221):

$$f_C^{Si} = \frac{a_C^{Fe-Si-C}}{a_C^{Fe-C}} = \frac{f_C^{Fe-Si-C}}{f_C^{\alpha-Fe-C}} \quad (244)$$

Оказалось, что результаты определений f_C^{Si} , относящиеся к различным температурам (от 800 до 1050 °С), описываются одной зависимостью от концентрации кремния. Таким образом, влияние кремния на активность углерода в феррите, как и в аустените, одинаково при различных температурах. Для феррита, так же как и для аустенита, выполняется соотношение (233) и

$$\ln f_C^{Si} = 14,5 \cdot x'_{Si} \quad (245)$$

Отсюда $\Delta \bar{S}_C^{Si} = -120,5$ Дж/(К·моль).

Независимость f_C^{Si} от температуры так же, как и в аустените, свидетельствует о том, что влияние кремния обусловлено изменением парциальной энтропии углерода, а не энтальпии.

Приведенные данные показывают, что влияние кремния на активность углерода в феррите сильнее, чем в аустените.

Данные о влиянии других легирующих элементов на активность углерода в феррите в литературе крайне ограничены. В работе [110] при 850 °С выполнены единичные измерения активности углерода в присутствии элементов подгруппы хрома. Согласно данным [110] все данные элементы понижают активность углерода. Их действие, так же как и действие кремния, оказывается более сильным, чем в аустените. Так в работе [110] установлено, что K_C^{Cr} , K_C^{Mo} и K_C^W при 850 °С составляют соответственно $-78,5$; $-64,0$ и $-50,5$.

В работе [88] исследовано влияние молибдена на a_C при двух концентрациях: $x'_{Mo} = 0,0028$ и $0,0068$ в диапазоне температур 682–848 °С. Оказалось, что при исследованных температурах действие молибдена неоднозначно: в области 753–848 °С $f_C^{Mo} < 1$, а ниже 727 °С $f_C^{Mo} > 1$. Представляется маловероятным изменение направления влияния молибдена в таком узком температурном интервале. Возможно, что это связано с неучтенными в работе [88] явлениями, в частности с выделением карбида молибдена или с расслоением твердого раствора Fe—Mo. Если ограничить рассмотрение интервалом 753–848 °С, в котором влияние молибдена

представляется естественным ($f_C^{Mo} < 1$), то можно обнаружить соблюдение закономерности (233) и оценить температурную зависимость K_C^{Mo} . Последняя имеет вид

$$K_C^{Mo} = -(5810/T) + 512. \quad (246)$$

Отсюда при 850 °С $K_C^{Mo} = -5,4$, что на порядок меньше величины, приведенной в [110]. Из уравнения (246) следует, что при 862 °С величина K_C^{Mo} обращается в нуль и выше этой температуры влияние молибдена на a_C изменяется на противоположное. Этому трудно дать рациональное объяснение. Также не поддается истолкованию вытекающая из (246) величина $\Delta\bar{H}_C^{Mo}$, равная -4830 кДж/моль.

6. АКТИВНОСТЬ АЗОТА В ЛЕГИРОВАННОМ АУСТЕНИТЕ

Изучение влияния легирующих элементов на термодинамические свойства растворов азота в сплавах железа проводится путем исследования равновесия твердого раствора с газовой фазой: $1/2N_2 \rightleftharpoons \underline{N}$, константа равновесия которого

$$K = a_N / \sqrt{p_{N_2}} = f_N^n [N] / \sqrt{p_{N_2}}. \quad (247)$$

Если принять за состояние сравнения раствор азота в нелегированном железе, в котором $f_N^n = 1$, то

$$K = [N]^{Fe-N} / \sqrt{p_{N_2}} = f_N^n [N]^{Fe-l-N} / \sqrt{p_{N_2}}. \quad (248)$$

Таким образом, величина f_N^n может быть найдена как отношение

$$f_N^n = ([N]^{Fe-N} / [N]^{Fe-l-N}) / p_{N_2}. \quad (249)$$

Система Fe—Mn—N. Растворимость азота в сплавах этой системы изучали в работах [90, 113, 114], а также в ранней работе Даркена и Смита. Исследования охватывают интервал концентраций до чистого марганца. Температурную зависимость растворимости азота изучали лишь для сплавов с содержанием марганца примерно до 13 % в интервале температур 950—1250 °С. В работе [90] при 1200 °С были проведены измерения в интервале давлений $6,7 \cdot 10^3 - 1,01 \cdot 10^5$ Па и было установлено выполнение закона Сивертса. Наиболее надежными являются данные работы [113], поскольку в исследовании [114] происходило испарение марганца. Из [113] следует, что в системе Fe—Mn—N соблюдается зависимость (233).

Особый интерес представляет работа [90], в которой эксперименты проводили при одной температуре (1000 °С), но при повышенных давлениях азота — до 6,5 МПа. Результаты, приведенные на рис. 34, свидетельствуют о том, что при больших значениях p_{N_2} закон Сивертса не всегда соблюдается. Отклонения начинают наблюдаться при всех концентрациях марганца в тех случаях, когда концентрация азота в твердом растворе превышает величину около 0,3 %. В этом случае растворы азота уже нельзя считать идеальными разбавленными и необходимо ввести

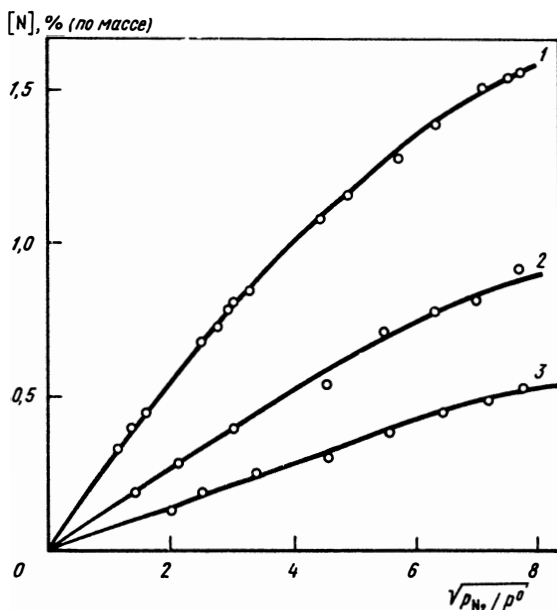


Рис. 34. Зависимость растворимости азота в сплавах Fe—Mn от давления по данным [90]:
1 — 29,75 %; 2 — 20,15 %; 3 — 11,5 % Mn

коэффициент активности азота, являющийся функцией его концентрации.

Согласно п. 5 гл. V, зависимость коэффициента активности азота от его концентрации должна иметь вид

$$f_N = 1 / (1 - 5x_N) \quad (250)$$

и активность азота относительно бесконечно разбавленного раствора

$$a_N^\infty = x_N / (1 - 5x_N). \quad (251)$$

Отсюда константа равновесия реакции растворения азота в железе

$$K' = f_N^{Mn} a_N^\infty / \sqrt{p_{N_2} / p^0}. \quad (252)$$

Следует отметить, что в формуле (252) концентрация азота должна быть выражена в мольных долях, а не в процентах, так как при повышенных концентрациях азота нарушается линейная связь между концентрациями, вычисленными разными способами.

Если отклонения от закона Сиверса действительно обусловлены высокой концентрацией азота, то величина a_N^∞ должна при постоянной концентрации марганца линейно зависеть от $\sqrt{p_{N_2} / p^0}$.

Результаты такого представления данных [90] показаны на рис. 35. Видно, что величины отношений $a_N^\infty / \sqrt{p_{N_2} / p^0}$ действительно являются постоянными. Соблюдение (251) еще раз подтверждает представления

об единой закономерности в распределении атомов азота и углерода по междоузлиям кристаллической решетки железа.

Результаты вычисления величин f_N^{Mn} по данным работы [90] хорошо согласуются с данными [113], полученными для разбавленных

растворов азота. Это дает основание считать, что действие марганца на активность азота заметно не ослабляется с увеличением концентрации.

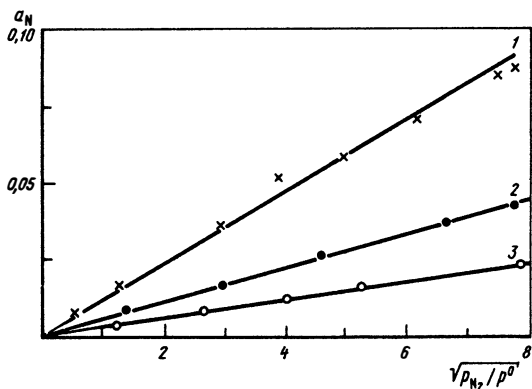


Рис. 35. Зависимость активности азота в сплавах Fe—Mn от давления по данным [90]. Обозначения см. на рис. 34

Из анализа температурной зависимости величин f_N^{Mn} было найдено следующее уравнение:

$$K_N^{Mn} = -(14400/T) + 0,59. \quad (253)$$

Отсюда можно сделать вывод, что уменьшение активности азота в сплавах железо — марганец по сравнению с нелегированным железом обусловлено главным образом уменьшением парциальной энтальпии азота. Значение $\Delta \bar{H}_N^{Mn}$ составляет $-119,7$ кДж/моль, а $\Delta \bar{S}_N^{Mn} = -4,9$ Дж/К·моль. Последнее значение фактически находится в пределах ошибок опыта.

Система Fe—Cr—N. Растворимость азота в сплавах системы железо — хром изучена в работе [113], а также определена Туркдоганом и Игнатовичем методом насыщения исследуемых сплавов азотом при атмосферном давлении с последующей закалкой и химическим анализом. Были также проведены определения растворимости при различных парциальных давлениях азота (до атмосферного) и было показано выполнение закона Сивертса. Температурная зависимость растворимости азота определена для сплавов с концентрацией хрома ~ 14 % в интервале температур 900—1300 °С. До концентрации $x'_{Cr} \approx 0,15$ между $\ln f_N^{Cr}$ и x'_{Cr} наблюдается линейная связь. Результаты приводят к следующему уравнению

$$K_N^{Cr} = -(52150/T) + 15,9. \quad (254)$$

Видно, что в результате легирования железа хромом происходит существенное уменьшение как парциальной энтальпии, так и парциальной энтропии азота. Эти величины составляют $\Delta \bar{H}_N^{Cr} = -433,6$ кДж/моль и $\Delta \bar{S}_N^{Cr} = -132,2$ Дж/(К·моль).

Системы Fe—Mo—N и Fe—W—N. Растворимость азота в сплавах железа с молибденом и железа с вольфрамом была определена в работах [113,

115]. Фазовые диаграммы систем железо — молибден и железо — вольфрам характеризуются узкой областью существования аустенита. Поэтому изучение растворимости азота ограничено малыми концентрациями легирующего элемента и точность экспериментальных определений невелика. Из результатов этих работ следует, что как молибден, так и вольфрам увеличивают растворимость азота в аустените и, следовательно, уменьшают его активность. Ограниченное количество экспериментальных данных не дает возможности проверить, выполняется ли линейная зависимость величины $\ln f_N^A$ от концентрации молибдена или вольфрама.

Величины K_N^{Mo} и K_N^W , вычисленные в предположении, что такая зависимость соблюдается, представлены на рис. 36.

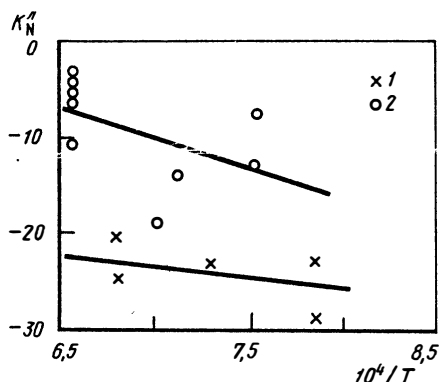


Рис. 36. Зависимость K_N^{Mo} (1) по данным [113] и K_N^W (2) по данным [115] от температуры

Видно, что молибден оказывает близкое с хромом влияние на активность азота в аустените, а вольфрам влияет слабее. Отметим, что аналогичные соотношения отмечались при рассмотрении влияния элементов подгруппы хрома на активность углерода.

Система Fe-V-N. Эта система была исследована в ранней работе Фаунтэна и Чипмана в интервале температур 950–1200 °С. В связи с тем, что ванадий образует устойчивый нитрид, определение его влияния на растворимость азота проводили при малых концентрациях и небольших парциальных давлениях азота. Полученные данные свидетельствуют, что закономерность (241) удовлетворительно выполняется. Температурная зависимость величины K_N^V аппроксимируется уравнением

$$K_N^V = - (515200/T) + 313. \quad (255)$$

Обращают на себя внимание большие значения $\Delta \bar{H}_N^V = -4280$ кДж/моль и $\Delta \bar{S}_N^V = -2600$ Дж/(К·моль).

Система Fe-Co-N. Определение растворимости азота в сплавах железа с кобальтом было проведено в работах [113, 115]. Исследованы сплавы, содержавшие от 1 до 20 % кобальта в интервале температур 900–1200 °С [113] и от 3,3 до 80 % кобальта в интервале температур 1050–1250 °С [115]. Качественно эти результаты согласуются между собой, однако результаты работы [115] характеризуются очень большим разбросом. Добавление к железу кобальта приводит к уменьшению растворимости азота в аустените. Зависимость величины $\ln f_N^{Co}$, по данным [113], от концентрации кобальта является линейной. Температурная зависимость K_N^{Co} описывается уравнением

$$K_N^{Co} = (8800/T) - 3,1. \quad (256)$$

Отсюда $\Delta H_N^{\text{Co}} = 73$ кДж/моль и $\Delta \bar{S}_N^{\text{Co}} = +26$ Дж/(К·моль).

Система Fe—Ni—N. Растворимость азота в сплавах этой системы исследовали при концентрациях никеля до 82 % в интервале температур 950—1200 °С [113], до 75 % никеля при температурах 1050 и 1250 °С [91] и 20 % Ni при 1430 °С [116]. Однако наиболее надежной является работа Рида и Гонзалеса, в которой изучали интервал концентраций от чистого железа до чистого никеля. Это исследование выполнено методически очень тщательно. Ее авторы уделяли особое внимание повышению точности определения концентрации азота в сплавах ($\pm 0,0001$ %). Это имеет особенно большое значение, так как при больших концентрациях никеля растворимость азота в сплавах очень мала (0,001 %) и сопоставима с ошибкой обычных методов химического анализа. Проведение опытов в течение длительного времени (~ 200 ч) обеспечивало достижение равновесия.

Добавление никеля, так же как и кобальта, приводит к уменьшению растворимости азота в аустените, причем влияние никеля на растворимость азота проявляется сильнее, чем влияние кобальта. Из рис. 37 видно, что линейная зависимость величины $\ln f_N^{\text{Ni}}$ от концентрации никеля приближенно соблюдается лишь до $x'_{\text{Ni}} \approx 0,2$. С повышением содержания никеля его влияние на активность азота усиливается. Аналогичное влияние было отмечено и для системы железо — никель — углерод, однако в том случае оно было выражено слабее и при повышении температуры зависимость $\ln f_N^{\text{Ni}}$ от концентрации никеля переходила в линейную. Отметим, что при высоких концентрациях никеля растворимость азота в сплавах составляет 0,0004—0,0001 %, что близко к погрешности определений концентраций.

Температурная зависимость K_N^{Ni} при $x'_{\text{Ni}} < 0,2$ выражается уравнением

$$K_N^{\text{Ni}} = (5690/T) + 0,29. \quad (257)$$

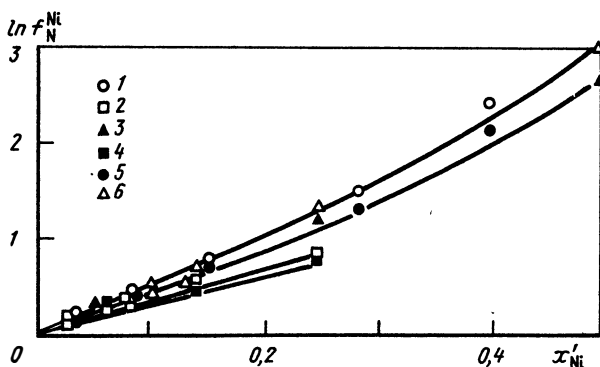


Рис. 37. Зависимость f_N^{Ni} для сплавов Fe—Ni от концентрации никеля: 1, 5 — 1000, 1217 °С по Риду и Гонзалесу; 2, 4 — 1000, 1200 °С [113]; 3, 6 — 1050, 1250 °С [91]

Отсюда $\Delta \bar{H}_N^{\text{Ni}} = 47,3$ кДж/моль и $\Delta \bar{S}_N^{\text{Ni}} = -2,4$ Дж/(К · моль).

Величина $\Delta \bar{S}_N^{\text{Ni}}$ находится в пределах ошибок опыта.

Система Fe-Si-N. Система железо — кремний имеет узкую аустенитную область с максимальным содержанием кремния около 2 %. Растворимость азота определена для сплавов, содержавших от 0,2 до 1,47 кремния, Даркеном с соавторами, Туркдоганом и Игнатовичем, а также в [113] методом закалки. Фаунтэн и Чипман использовали метод Сиверта. Температурный интервал исследований охватывал область от 1000 до 1350 °С. Кремний повышает активность азота в аустените. Температурная зависимость растворимости азота в аустените, легированном кремнием, такая же, как и в чистом железе. Это означает, что парциальная энтальпия азота в аустените не зависит от концентрации кремния. Зависимость коэффициента активности азота f_N^{Si} от концентрации кремния описывается, согласно Фаунтэну и Чипману, соотношением

$$\ln f_N^{\text{Si}} = 6,5 x'_{\text{Si}} \quad (258)$$

Таким образом, $\Delta \bar{S}_N^{\text{Si}} = -54$ Дж/(К · моль).

7. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЗОТА В АУСТЕНИТЕ

Данные о влиянии легирующих элементов, относящихся к четвертому периоду периодической системы элементов, показывают, что элементы, расположенные левее железа (ванадий, хром и марганец), понижают активность азота в аустените, а элементы, расположенные правее железа (кобальт и никель), повышают эту величину. На рис. 30 представлена зависимость величины K_N^{N} от атомного номера легирующего элемента. Качественно характер этой зависимости подобен, наблюдавшейся для

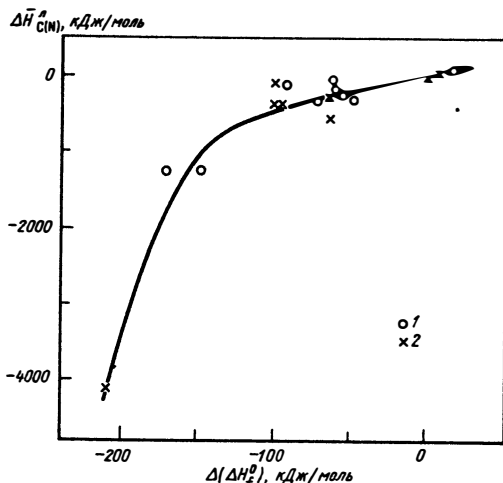
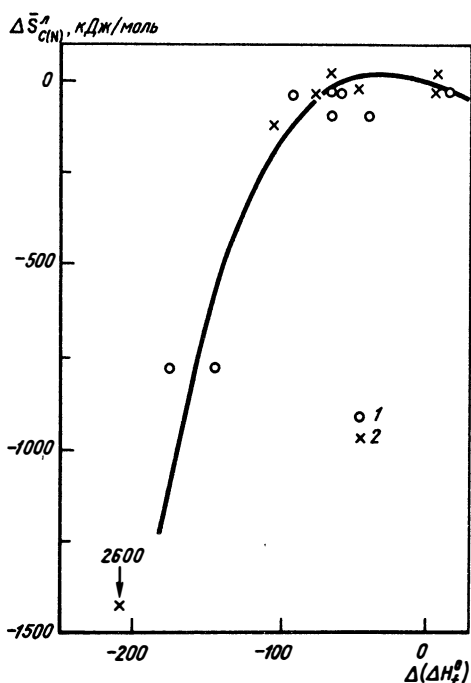


Рис. 38. Связь величин $\Delta \bar{H}_{\text{C}}^{\text{N}}$ (1) и $\Delta \bar{H}_{\text{N}}^{\text{N}}$ (2) с $\Delta(\Delta \bar{H}_{\text{C}}^{\text{N}})$

углерода. Влияние легирующих элементов на активность азота в аустените выражено более резко. Характер изменения величин K_N^n согласуется с изменением величин энтальпии и энергии Гиббса образования соответствующих нитридов. На рис. 31 приведена зависимость от атомного номера разностей энтальпий и энергий Гиббса образования нитридов переходных металлов (отнесенных к 1 молю азота) и соответствующих средних величин для нитридов железа [24]. Такое сопоставление, как уже отмечалось при рассмотрении систем железо — легирующий элемент — углерод, не может быть вполне строгим, так как нитриды различных элементов отличаются по кристаллической структуре, стехиометрии и межатомным расстояниям. Однако, несмотря на это, из рис. 31 следует, что величины $\Delta(\Delta H_f^0)$ и $\Delta(\Delta G_f^0)$ изменяются в зависимости от атомного номера металла подобно величинам K_N^n . Из рис. 30 и 31 также следует, что величины $\Delta(\Delta H_f^0)$, $\Delta(\Delta G_f^0)$ и K_N^n сильнее зависят от положения элемента в периодической системе элементов, чем соответствующие величины для углерода. Можно отметить проявление некоторой корреляции, заключающейся в том, что чем меньше величина $\Delta(\Delta H_f^0)$, тем меньше и K_N^n . Представляет интерес сопоставление зависимостей величин $\Delta\bar{H}_C^n(N)$ и $\Delta\bar{S}_C^n(N)$ от соответствующих величин $\Delta(\Delta H_f^0)$ для углерода и азота. Оно показано на рис. 38 и 39. Видно, что величины $\Delta\bar{H}_C^n(N)$ и $\Delta\bar{S}_C^n(N)$ как для растворов углерода, так и для растворов азота укладываются на одну общую зависимость. Отсюда следует важный вывод о том, что указанные выше термодинамические величины для растворов углерода и азота в легированном аустените связаны общей, одной и той же для этих элементов, закономерностью с энтальпиями образования соответствующих карбидов и нитридов переходных металлов. Иначе говоря, влияние легирующего элемента на парциальную энтальпию и парциальную энтропию углерода и азота в твердых растворах в аустените однозначно определяется разницей в энергиях взаимодействия этих элементов с соответствующим переходным металлом и железом.



ном аустените связаны общей, одной и той же для этих элементов, закономерностью с энтальпиями образования соответствующих карбидов и нитридов переходных металлов. Иначе говоря, влияние легирующего элемента на парциальную энтальпию и парциальную энтропию углерода и азота в твердых растворах в аустените однозначно определяется разницей в энергиях взаимодействия этих элементов с соответствующим переходным металлом и железом.

Рис. 39. Связь величин $\Delta\bar{S}_C^n(N)$ (1) и $\Delta\bar{S}_N^n(N)$ (2) с $\Delta(\Delta H_f^0)$

8. АКТИВНОСТЬ АЗОТА В ЧЕТВЕРНЫХ СПЛАВАХ Fe—Cr—Ni—N

Представляет практический интерес возможность расчетов термодинамических свойств азота в многокомпонентных системах по свойствам тройной системы железо — легирующий элемент — азот. Эту возможность изучали в работах [117, 118] на примере системы Fe—Cr—Ni—N.

Растворимость азота определяли для трех групп сплавов (табл. 19), содержащих около 5,10 и 20 % Ni. Содержание хрома изменялось для первой группы примерно от 5 до 18 %, для второй группы от 5 до 10 % и для третьей группы от 15 до 30 %. Кроме того, сплавы содержали около 1—1,5 % Mn. Измерения проводили в интервале 800—1100 °С и при давлениях азота от $8 \cdot 10^3$ до $8 \cdot 10^4$ Па. Для всех сплавов соблюдался закон Сиверца. Температурные зависимости константы равновесия $K_i = [N]^{снл} / \sqrt{p_{N_2} / p^0}$ (i — номер сплава в табл. 19) по данным [117, 118] описываются следующими уравнениями

$$K_1 = (2340/T) - 2,81; \quad (259)$$

$$K_2 = (3630/T) - 4,87; \quad (260)$$

$$K_3 = (6540/T) - 4,87; \quad (261)$$

$$K_4 = (2140/T) - 2,95; \quad (262)$$

$$K_5 = (3130/T) - 3,00; \quad (263)$$

$$K_6 = (3750/T) - 3,25; \quad (264)$$

$$K_7 = (4300/T) - 3,02; \quad (265)$$

$$K_8 = (4900/T) - 3,25. \quad (266)$$

Из изложенного ранее в данной главе следует, что

$$K_i = K / f_N^{снл}, \quad (267)$$

где K — константа равновесия реакции растворения азота в нелегированном железе. Величина коэффициента активности азота, обусловленного влиянием легирующих элементов, может быть рассчитана с помощью (242): $f_N^{снл} = f_N^{Cr} f_N^{Ni} f_N^{Mn}$,

где значение f_N^{Ni} можно найти по уравнениям (253), (254), (257).

Т а б л и ц а 19. Химический состав (%) хромоникелевых сплавов

Номер п.п.	Cr	Ni	Mn	Si	C	S	P
1	5,4	5,7	1,34	0,17	0,025	0,003	0,007
2	10,0	5,7	1,42	0,19	0,020	0,002	0,003
3	17,7	5,6	1,39	0,49	0,04	0,02	0,001
4	5,2	11,25	1,09	0,18	0,020	0,002	0,001
5	9,6	10,35	0,96	0,17	0,025	0,002	0,003
6	14,1	19,9	0,46	0,17	0,016	0,004	—
7	23,7	20,1	0,48	0,15	0,018	0,002	0,002
8	27,0	20,2	0,42	0,19	0,020	—	—

Сравнение результатов теоретического расчета величин K_i с экспериментальными данными показывает, что вычисленные и экспериментальные значения для сплавов с концентрацией хрома менее 15 % находятся в хорошем согласии. Для более высоких концентраций хрома, особенно для сплавов № 7 и 8 (см. табл. 19), расхождение довольно значительно и выходит за рамки погрешности как расчета, так и эксперимента. Это обстоятельство может быть связано со следующим. Как отмечалось в п. 6 данной главы, в сплавах для системы железо — никель — азот линейная зависимость $\ln f_N^{Ni}$ от x'_{Ni} сохраняется только до $x'_{Ni} \approx 0,2$. Для сплавов системы железо — хром — азот экспериментальные данные ограничены концентрациями хрома до $x'_{Cr} \approx 0,15$. Возможно, что при больших концентрациях хрома наблюдались бы отклонения от линейной зависимости $\ln f_N^{Cr} - x'_{Cr}$. Однако при больших x'_{Cr} γ -область не существует. Добавление приблизительно 20 % никеля расширяет область аустенита и позволяет проследить влияние хрома на коэффициент активности азота в широкой области концентраций. В соответствии с этим из уравнений (259) — (266) с использованием температурной зависимости растворимости азота в не легированном Fe_γ (203) были вычислены значения f_N^{Cr} , которые представлены на рис. 40 в зависимости от концентрации хрома. Здесь же приведены значения f_N^{Cr} для системы Fe—Cr—N по данным Туркдогана и Игнатовича. Видно, что до $x'_{Cr} \approx 0,15$ величины f_N^{Cr} , вычисленные из данных для тройной и четверной систем, совпадают.

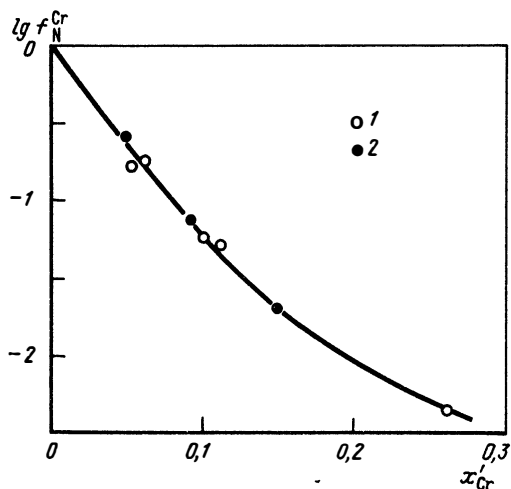


Рис. 40. Зависимость f_N^{Cr} от концентрации хрома:

1 — вычислено по данным о системе Fe—Cr—Ni—N; 2 — вычислено по данным о системе Fe—Cr—N

9. ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В ФЕРРИТЕ

Растворимость азота в α -фазе сплавов Fe—Si исследовали в ряде работ преимущественно при концентрациях кремния, близких к 3 %. Данные Даркена с соавторами, Корни и Туркдогана, а также работы [114] характеризуются значительными расхождениями и позволяют сделать лишь качественный вывод о том, что кремний понижает растворимость азота

в сплавах. Данные о температурной зависимости растворимости азота в этих сплавах противоречивы.

Наиболее надежным является тщательно выполненное исследование [119], в котором определена растворимость азота в сплавах железо — кремний, содержавших 3,4; 4,3; 5,6 и 6,0 % Si. Исследование проводили методом Сивертса при постоянном объеме в диапазоне $p_{N_2} = 2 \cdot 10^4 - 5,5 \cdot 10^4$ Па. Наиболее высокая температура определений составляла 1050 °С; ограничение диапазона исследования со стороны низких температур обусловлено выделением избыточной фазы Si_3N_4 . Поэтому температурная зависимость растворимости азота в сплавах железа с 3,4 и 4,3 % Si получена в широком интервале от 1050 до 800 °С и является более достоверной, чем в сплавах с 5,6 и 6,0 % Si, где эксперименты проводили в более узкой области температур.

Для вычисления величин f_N^{Si} использовано соотношение (249). Результаты представлены уравнениями:

$$\ln f_N^{Si} = - (1200/T) + 1,4 \text{ (3,4 \% Si)} ; \quad (268)$$

$$\ln f_N^{Si} = - (2720/T) + 2,85 \text{ (4,3 \% Si)} ; \quad (269)$$

$$\ln f_N^{Si} = - (2190/T) + 2,44 \text{ (5,6 \% Si)} ; \quad (270)$$

$$\ln f_N^{Si} = - (1270/T) + 1,63 \text{ (6,0 \% Si)} . \quad (271)$$

Из этих результатов следует, что закономерность (233) в сплавах $Fe_\alpha - Si - N$ не соблюдается. Влияние кремния на термодинамические характеристики азота не является монотонным. Существенно, что из четырех систем $Fe_\alpha (Fe_\gamma) - Si - N(C)$, только в одной системе $Fe_\alpha - Si - N$ наблюдается зависимость f_N^{Si} от температуры. Ниже приведено сопоставление значений $K_{N(C)}^{Si}$ для указанных четырех систем (K_N^{Si} для Fe_α вычислено для 1000 °С в предположении, что при концентрациях кремния до 3,4 % соблюдается соотношение (233)):

Сплав	$Fe_\alpha - Si - N$	$Fe_\alpha - Si - C$	$Fe_\gamma - Si - N$	$Fe_\gamma - Si - C$
$K_{N(C)}$	7,0	14,5	6,5	10,35

Таким образом, влияние кремния на активность углерода является более сильным, чем его влияние на активность азота.

Глава VII. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ УГЛЕРОДА И АЗОТА В ЖЕЛЕЗЕ¹

1. ОСНОВНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Результаты исследований активности углерода и азота, изложенные в предыдущей главе, свидетельствуют о существовании общей закономерности, описывающей влияние легирующих элементов на термодинамическое поведение углерода и азота, растворенных в железе.

Для выявления этой закономерности целесообразно использовать методы статистической термодинамики растворов внедрения. Эти методы основаны на использовании решеточной модели твердого раствора. Атомы железа и легирующих элементов расположены в узлах кристаллической решетки, а атомы углерода и азота — в центрах октаэдрических междоузлий. В первом приближении можно рассматривать взаимодействие атомов углерода или азота только с атомами металла, составляющими их ближайшее окружение, и не рассматривать взаимодействие атомов углерода или азота между собой. Это означает, что рассмотрение ограничивается областью разбавленных растворов по углероду и азоту. Для азота это соответствует большинству реальных растворов, так как его концентрация в сплавах почти всегда мала и экспериментально установлено выполнение закона Генри. Реальные растворы углерода, как отмечалось раньше, охватывают и область, где отклонения от закона Генри значительны. Опыт показывает (см. гл. VI, п. 2), что и в этих случаях влияние легирующих элементов остается таким же, как и в разбавленных растворах. Можно поэтому полагать, что модель, разработанная для описания разбавленных растворов углерода в легированном железе, окажется пригодной и для описания более концентрированных растворов. При внедрении атома углерода или азота в кристаллическую решетку металла могут реализоваться следующие варианты. Атом внедрения попадает в октаэдрическое междоузлие, которое полностью окружено атомами железа. В другом случае одна из вершин октаэдров занята атомом легирующего элемента. Следующий тип междоузлий соответствует замене двух атомов железа двумя атомами легирующего элемента. В данном случае можно было бы выделить две разновидности: атомы легирующего элемента занимают две соседние вершины и атомы легирующего элемента разделены атомом железа. Однако при формировании основных принципов теории можно пренебречь различием между этими двумя возможностями и считать, что главным является не относительное расположение атомов легирующего элемента вокруг атома углерода или азота, а их число. Следующий тип междоузлий характеризуется тем, что три атома железа в вершинах октаэдра замещены на три атома легирующего элемента. Продолжая, можно выделить еще междоузлия, в которых четыре, пять и, наконец, все шесть атомов железа замещены атомами легирующего элемента. Перечисленным набо-

¹ *Томилин И.А.* Термодинамика растворов углерода и азота в сплавах железа: Автореф. докт. техн. дис. М., 1976.

ром типов междоузлий исчерпываются все варианты размещения внедренных атомов углерода или азота при образовании раствора.

Пусть переход одного атома углерода или азота в раствор сопровождается изменением его энергии на величины $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \epsilon_5$ и ϵ_6 для перечисленных типов междоузлий. Допустим, что в каждом типе междоузлий находится соответственно $n_0, n_1, n_2, \dots, n_6$ внедренных атомов. Тогда выражение для изменения энергии раствора ΔE при его образовании можно записать как

$$\Delta E = \sum_{i=0}^6 n_i \epsilon_i, \quad (272)$$

где суммирование производится по всем типам междоузлий.

Соответствующим образом записывается и выражение для неконфигурационного изменения энтропии:

$$\Delta s^* = \sum_{i=0}^6 n_i s_i, \quad (273)$$

где s_i изменение энтропии раствора при переходе атомов углерода или азота в междоузлия i -того типа, отнесенное к одному атому.

Изменение конфигурационной энтропии раствора можно выразить через число состояний для каждого типа энергетически равноценных позиций внедрения:

$$W = \frac{\nu_0!}{n_0! (\nu_0 - n_0)!} \frac{\nu_1!}{n_1! (\nu_1 - n_1)!} \dots \frac{\nu_6!}{n_6! (\nu_6 - n_6)!} = \prod_i \frac{\nu_i!}{n_i! (\nu_i - n_i)!}, \quad (274)$$

где $\nu_0, \nu_1, \nu_2, \dots, \nu_6$ — числа междоузлий каждого из рассмотренных типов.

Отсюда для изменения конфигурационной энтропии раствора Δs_k получаем

$$\Delta s_k = k \ln W = k \sum_{i=0}^6 \ln \frac{\nu_i!}{n_i! (\nu_i - n_i)!}. \quad (275)$$

Из (272), (273) и (275) можно получить выражение для энергии Гиббса раствора. Так как для конденсированных тел разница между энергиями Гиббса и Гельмгольца мала, то

$$\Delta G \approx \Delta F = \Delta E(n_{Fe}, n_n) - T \Delta s(n_{Fe}, n_n) + \sum_{i=0}^6 n_i \epsilon_i - T \sum_{i=0}^6 n_i s_i - kT \sum_{i=0}^6 \ln \frac{\nu_i!}{n_i! (\nu_i - n_i)!}. \quad (276)$$

Здесь $\Delta E(n_{Fe}, n_n)$ и $\Delta s(n_{Fe}, n_n)$ — значения энергии и энтропии раствора, зависящие только от числа атомов железа и легирующего элемента.

В условиях, когда твердый раствор находится в состоянии внутреннего равновесия, обмен внедренными атомами между позициями различного типа не должен приводить к изменению энергии Гиббса. Это озна-

чат, что все производные вида $\partial \Delta G / \partial n_i$ должны быть равны между собой:

$$\partial \Delta G / \partial n_0 = \partial \Delta G / \partial n_1 = \partial \Delta G / \partial n_2 = \dots = \partial \Delta G / \partial n_6. \quad (277)$$

Дифференцирование (276) по n_i дает

$$\partial \Delta G / \partial n_i = \epsilon_i - TS_i + kT \ln [n_i / (v_i - n_i)]. \quad (278)$$

Умножая (278) на число Авогадро N_A и поделив числитель и знаменатель дроби, стоящей под знаком логарифма на v_i , получим

$$N_A \frac{\partial \Delta G_i}{\partial n_i} = \dot{\mu}_i = E_i - TS_i + RT \ln \left[\frac{\theta_i}{(1 - \theta_i)} \right], \quad (279)$$

где $E_i = N_A \epsilon_i$, $S_i = N_A s_i$, $\theta_i = n_i / v_i$

Из (277) следует

$$\dot{\mu}_0 = \dot{\mu}_1 = \dot{\mu}_2 = \dots = \dot{\mu}_6. \quad (280)$$

Последнее соотношение удобно представить в виде следующей системы уравнений:

$$\dot{\mu}_0 = \dot{\mu}_1, \dot{\mu}_0 = \dot{\mu}_2, \dot{\mu}_0 = \dot{\mu}_3, \dot{\mu}_0 = \dot{\mu}_4, \dot{\mu}_0 = \dot{\mu}_5, \dot{\mu}_0 = \dot{\mu}_6,$$

откуда с учетом (279) вытекают следующие соотношения

$$\frac{\theta_0}{(1 - \theta_0)} = \exp \left(\frac{(\dot{\mu}_i^0 - \dot{\mu}_0^0)}{RT} \right) \frac{\theta_i}{(1 - \theta_i)}, \quad (281)$$

где $\dot{\mu}_0^0 = E_0 - TS_0$ и $\dot{\mu}_i^0 = E_i - TS_i$.

Можно заметить, что величины E_0 и S_0 соответствуют величине изменения энергии и неконфигурационной энтропии при размещении атомов азота или углерода в междоузлиях, образованных только атомами железа. Эти величины равны наблюдаемым при растворении углерода или азота в нелегированном железе. Отсюда следует, что

$$\dot{\mu}_0^0 = \mu_{C(N)}^0(\text{Fe}), \quad (282)$$

где $\mu_{C(N)}^0(\text{Fe})$ — химический потенциал углерода или азота для растворов этих элементов в чистом железе. Выражение (281) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \frac{\theta_0}{(1 - \theta_0)} &= \left(\frac{\theta_i}{(1 - \theta_i)} \right) \exp \left(\frac{(\mu_i^0 - \mu_{C(N)}^0(\text{Fe}))}{RT} \right) \left(\frac{\theta_i}{(1 - \theta_i)} \right) \exp \left(\frac{\Delta \mu_i}{RT} \right) = \\ &= \alpha_i \left(\frac{\theta_i}{(1 - \theta_i)} \right), \end{aligned} \quad (283)$$

где $\alpha_i = \exp(\Delta \mu_i / RT)$.

Таким образом, для семи величин θ_i имеются шесть уравнений типа (283). Еще одно уравнение можно получить, принимая во внимание, что

общее число внедренных атомов n равно сумме атомов в междоузлиях различных типов:

$$n = \sum_{i=0}^6 n_i = \sum_{i=0}^6 \nu_i (n_i/\nu_i). \quad (284)$$

Поделив обе части (284) на общее число междоузлий ν и обозначив $\theta = n/\nu$, получим

$$\sum_{i=0}^6 (\nu_i/\nu) \theta_i = \sum_{i=0}^6 P_i \theta_i = \theta, \quad (285)$$

где $P_i = \nu_i/\nu$ — доля междоузлий каждого типа в растворе. Находя θ_i из (283) и подставляя в (285), получим общее уравнение:

$$\sum_{i=0}^6 \frac{P_i \theta_0}{\alpha_i + (1 - \alpha_i) \theta_0} = \theta. \quad (286)$$

Величины θ_0 и θ связаны с коэффициентом активности углерода или азота $f_{C(N)}^n$, обусловленным влиянием легирующего элемента. Действительно, приращение энергии Гиббса, обусловленное только изменением количества внедренных атомов, определяется из (276) как

$$d(\Delta G) = (\partial \Delta G / \partial n_0) dn_0 + (\partial \Delta G / \partial n_1) dn_1 + (\partial \Delta G / \partial n_2) dn_2 + \dots + (\partial \Delta G / \partial n_6) dn_6. \quad (287)$$

Учитывая (277), получим

$$d(\Delta G) = (\partial \Delta G / \partial n_0) \sum_{i=0}^6 dn_i. \quad (288)$$

Из (284) следует, что

$$\sum_{i=0}^6 dn_i = dn, \quad (289)$$

где dn — приращение общего числа внедренных атомов. Из (288) и (289) следует, что химический потенциал углерода или азота в растворе, равный изменению энергии Гиббса $d\Delta G$ при изменении количества углерода или азота в растворе на величину dn , при постоянных температурах, давлении и количестве железа и легирующего элемента равен

$$\mu_{C(N)} = N_A \left(\frac{d\Delta G}{dn} \right) = N_A \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial n_0} \right) = E_0 - TS_0 + RT \ln \left[\frac{\theta_0}{(1 - \theta_0)} \right] \quad (290)$$

или

$$\mu_{C(N)} = \mu_{C(N)}^0(\text{Fe}) + RT \ln \left[\frac{\theta_0}{(1 - \theta_0)} \right]. \quad (291)$$

Таким образом, при концентрации углерода или азота, соответствующей общей степени заполнения θ , химический потенциал этих элементов определяется соотношением (291). Очевидно, что в нелегированном железе при той же концентрации углерода или азота и соответственно той

же общей степени заполнения θ , все атомы углерода или азота окружены только атомами железа. Это означает, что в железе $\theta_0 = \theta$. Тогда, химический потенциал углерода или азота в нелегированном железе $\mu_{C(N)}(Fe)$ можно записать в виде

$$\mu_{C(N)}(Fe) = \mu_{C(N)}^0(Fe) + RT \ln \left[\frac{\theta}{(1-\theta)} \right], \quad (292)$$

а коэффициент активности $f_{C(N)}^n$, определяемый через разность химических потенциалов, составит

$$\Delta\mu_{C(N)} = \mu_{C(N)} - \mu_{C(N)}(Fe) = RT \ln f_{C(N)}^n = RT \ln \left(\frac{\frac{\theta_0}{(1-\theta_0)}}{\frac{\theta}{(1-\theta)}} \right). \quad (293)$$

Из (293) величина θ_0 может быть выражена через $f_{C(N)}^n$ и θ и подставлена в (286) для отыскания параметров P_j и α_j . Соответственно при известных значениях параметров P_j , α_j и θ можно найти из (286) величину θ_0 и по (293) вычислить $f_{C(N)}^n$. Однако проведение таких вычислений практически невозможно вследствие большого числа неопределяемых из опытов параметров уравнения (286). В самом деле, в (286) входят 7 параметров для P_j и 6 для α_j , причем величина α_j в свою очередь содержит 2 параметра E_j и S_j . Для того чтобы уравнение (286) можно было использовать для описания влияния легирующих элементов на активность углерода или азота, необходимо его упрощение. Введем следующие допущения. Пусть энергия внедренных атомов легирующего элемента отличается на одну и ту же постоянную величину ΔE , когда число атомов легирующего элемента различается на единицу. Иными словами

$$E_j = E_0 + i\Delta E. \quad (294)$$

Примем также, что неконфигурационная энтропия углерода или азота не зависит от замены атомов железа атомами легирующего элемента, т.е. $S_j \equiv S_0$. Основанием для этого является тот факт, что энтропии образования карбидов или соответственно нитридов переходных металлов близки [2].

Из сделанных допущений следует, что величины $\Delta\mu_j$ можно записать в виде

$$\Delta\mu_j = \mu_j^0 - \mu_{C(N)}^0(Fe) = i\Delta E \quad (295)$$

и

$$\alpha_j = \exp(j \cdot \Delta E/RT).$$

Обозначая $\alpha = \exp(\Delta E/RT)$, имеем $\alpha_j = \alpha^j$. Таким образом, сделанные допущения позволяют выразить все α_j через один параметр ΔE .

Самый простой способ вычисления P_j основан на допущении о беспорядочном распределении атомов железа и легирующего элемента по узлам кристаллической решетки. В общем случае, когда i вершин октаэдра занято атомами легирующего элемента, а $(6-i)$ — атомами железа,

вероятность такой комбинации определяется биномиальным распределением:

$$P_i = \frac{6!}{i!(6-i)!} x_n^i (1-x_n)^{6-i}. \quad (296)$$

Последнее допущение подобно лежащему в основе теории регулярных растворов. Допускается хаотическое распределение атомов железа и легирующих элементов, несмотря на различные энергии взаимодействия с ними атомов углерода и азота.

Уравнение (286) приобретает окончательный вид:

$$\sum_{i=0}^6 \frac{6!}{i!(6-i)!} x_n^i (1-x_n)^{6-i} \frac{\theta_0}{\alpha^i + (1-\alpha^i)\theta_0} = \theta. \quad (297)$$

Находя величину θ_0 по (286) с использованием экспериментально определенных величин $f_{C(N)}^n$ и решая (297) относительно α , можно выяснить, в какой мере предложенная модель описывает экспериментальные данные. Для этого прежде всего необходимо установить, сколько действительных корней имеет уравнение (297) и каким образом выделить то единственное решение, которое соответствует физическому смыслу поставленной задачи. В случае существования такого решения необходимо проверить, является ли величина ΔE действительно постоянной, как это предполагалось при выводе уравнения (297), и не зависит ли эта величина от концентрации легирующего элемента и температуры.

В общем случае величина ΔE может изменяться от $-\infty$ до $+\infty$. Этим изменениям ΔE соответствуют изменения α от нуля до $+\infty$. Таким образом, решения (297), соответствующие физическому смыслу задачи, должны быть только положительными. Величины θ и θ_0 также всегда положительны и могут изменяться от нуля до единицы. На рис. 41 схематически представлена зависимость величины θ от α для некоторых постоянных

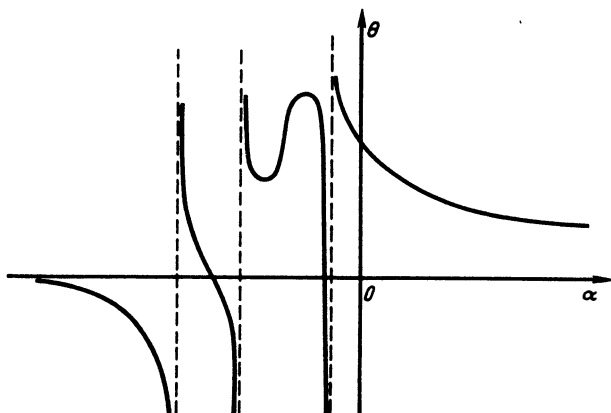


Рис. 41. Графическое представление уравнения (297)

ных значений θ_0 и x_n . Видно, что каждому положительному значению величины θ соответствует только одно положительное значение α , и наоборот. Следовательно, величина ΔE однозначно определена значениями θ и θ_0 или, что то же самое, значением $f_{C(N)}^n$.

Представляет интерес рассмотреть также значения функции θ для некоторых предельных значений ΔE . При $\Delta E = 0$ $\alpha = 1$ и $\theta = \theta_0$. Из (281) следует, что в этом случае все $\theta_i = \theta_0$, т.е. при отсутствии разницы в энергии внедренных атомов, находящихся в междоузлиях различного типа, их распределение по этим междоузлиям будет однородным. Аналогичный результат получается и для конечных значений ΔE , но при $T \rightarrow \infty$. При значениях $\Delta E < 0$ ($\alpha < 1$), что соответствует $f_{C(N)}^n < 1$, функция θ всегда больше величины θ_0 . Физически это означает, что появление энергетически более выгодных позиций приводит к уменьшению активности углерода или азота. При $\Delta E \rightarrow -\infty$ и $\alpha \rightarrow 0$ функция θ принимает значение, соответствующее максимальному заполнению междоузлий с самой низкой энергией, а величина $\theta_0 \rightarrow 0$.

В этом случае практически все атомы углерода или азота находятся в междоузлиях, имеющих в ближайшем окружении атомы легирующего элемента. Подобный же результат получается и для конечного значения $\Delta E < 0$, но для $T \rightarrow 0$. Следовательно, при понижении температуры внедренные атомы будут стремиться занять более выгодные в энергетическом отношении междоузлия.

При значениях $\Delta E > 0$ ($\alpha > 1$) $\theta < \theta_0$ и соответственно $f_{C(N)}^n > 1$. Это означает, что появление энергетически менее выгодных позиций приводит к повышению активности углерода или азота. В этом случае также существует предельное значение $f_{C(N)}^n$ при $\Delta E \rightarrow \infty$. Оно соответствует тому, что атомы углерода или азота собираются в междоузлиях, образованных октаэдрами только из атомов железа. Возможен еще один предельный случай, когда $\alpha \rightarrow \infty$ при $\Delta E > 0$ и $T \rightarrow 0$. Это означает, что при понижении температуры будет наблюдаться тенденция к предпочтительному расположению внедренных атомов в октаэдрах, не содержащих атомов легирующих элементов. Проведенный анализ уравнения (297) показывает, что оно имеет единственное решение, отвечающее физическому смыслу рассматриваемой задачи, а предельные значения величин ΔE приводят к результатам, имеющим физические значения.

Из (293) и (297) можно найти выражения для парциальной энтальпии $\Delta \bar{H}_{C(N)}^n$ и парциальной энтропии $\Delta \bar{S}_{C(N)}^n$. Как известно,

$$\Delta \bar{H}_{C(N)}^n = \Delta \mu_{C(N)} + T \left(\frac{\partial \Delta \mu_{C(N)}}{\partial T} \right) \quad \text{и} \quad \Delta \bar{S}_{C(N)}^n = - \frac{\partial \Delta \mu_{C(N)}}{\partial T}.$$

Дифференцируя (293) при постоянном θ , получим

$$\frac{\partial \Delta \mu_{C(N)}}{\partial T} = R \ln \frac{\theta_0 / (1 - \theta_0)}{\theta / (1 - \theta)} + \frac{RT}{\theta_0 (1 - \theta_0)} \frac{\partial \theta_0}{\partial T}. \quad (298)$$

Производную $\partial \theta_0 / \partial T$ можно найти дифференцированием обеих частей (297) по температуре. Учитывая, что P_j не зависит от температуры, $\theta = \text{const}$ и $\alpha = \exp(i\Delta E/RT)$ имеем:

$$\frac{\partial}{\partial T} \sum_{i=0}^6 \frac{P_i \theta_0}{\alpha_i + (1 - \alpha_i) \theta_0} = 0, \quad (299)$$

откуда

$$\frac{\partial \theta_0}{\partial T} = -\Delta E \frac{\theta_0 (1 - \theta_0) \sum_{i=0}^6 \frac{i P_i \alpha_i}{[\alpha_i + (1 - \alpha_i) \theta_0]^2}}{RT^2 \sum_{i=0}^6 \frac{P_i \alpha_i}{[\alpha_i + (1 - \alpha_i) \theta_0]^2}}. \quad (300)$$

Этот результат приводит к следующим выражениям:

$$\Delta \bar{H}_{C(N)}^n = \Delta E \frac{\sum_{i=0}^6 \frac{i P_i \alpha_i}{[\alpha_i + (1 - \alpha_i) \theta_0]^2}}{\sum_{i=0}^6 \frac{P_i \alpha_i}{[\alpha_i + (1 - \alpha_i) \theta_0]^2}}; \quad \Delta S_{C(N)}^n = \frac{\Delta E}{T} \times$$

$$\times \frac{\sum_{i=0}^6 \frac{i P_i \alpha_i}{[\alpha_i + (1 - \alpha_i) \theta_0]^2}}{\sum_{i=0}^6 \frac{P_i \alpha_i}{[\alpha_i + (1 - \alpha_i) \theta_0]^2}} - R \ln \left[\frac{\theta_0 / (1 - \theta_0)}{\theta / (1 - \theta)} \right]. \quad (301)$$

Представляет интерес выяснение зависимости величин $\Delta \bar{H}_{C(N)}^n$ и $\Delta S_{C(N)}^n$ от температуры. При повышении температуры $\alpha \rightarrow 1$. Отсюда следует, что $\Delta \bar{H}_{C(N)}^n \rightarrow \Delta E \frac{\sum_{i=0}^6 i P_i}{\sum_{i=0}^6 P_i}$. Это предельное значение величины соответствует парциальной энтальпии углерода или азота в сплаве, когда их атомы беспорядочно распределены по энергетически неравноценным междоузлиям. При повышении температуры оба члена в выражении для $\Delta S_{C(N)}^n$ стремятся к нулю: первый — вследствие того, что температура входит в знаменатель, а второй — вследствие того, что, как было отмечено выше, при $\alpha \rightarrow 1$ величина $\theta_0 \rightarrow \theta$. Таким образом, $\Delta S_{C(N)}^n \rightarrow 0$ при $T \rightarrow \infty$.

Полученное следствие из (301), указывающее, что при повышении температуры $\Delta \bar{H}_{C(N)}^n \rightarrow \text{const}$, а $\Delta S_{C(N)}^n \rightarrow 0$ имеет принципиальное значение, показывает, что предложенная модель при повышении температуры переходит в модель регулярных растворов. Таким образом, модель удовлетворяет критерию Даркена, согласно которому только концепция регулярных растворов может описать уменьшение величины $|\ln f_{C(N)}^n|$ при повышении температуры.

На рис. 42 схематически показаны зависимости $\Delta\bar{H}_{C(N)}^{\text{пл}}$ и $\Delta\bar{S}_{C(N)}^{\text{пл}}$ от температуры для некоторых постоянных значений ΔE , x'_l и θ . Кривые 1, 3 и 2, 4 соответствуют одному и тому же абсолютному значению величины ΔE , но с разными знаками. При $\Delta E < 0$ величины $\Delta\bar{H}_{C(N)}^{\text{пл}}$ и $\Delta\bar{S}_{C(N)}^{\text{пл}}$ убывают с понижением температуры.

При $\Delta E > 0$ величины $\Delta\bar{H}_{C(N)}^{\text{пл}}$ и $\Delta\bar{S}_{C(N)}^{\text{пл}}$ также убывают с понижением температуры, но $\Delta\bar{H}_{C(N)}^{\text{пл}}$ стремится к нулю. Последнее обусловлено тем, что энергетически выгодными позициями являются междоузлия, не имеющие в своем окружении атомов легирующего элемента. Переход в эти позиции все большего числа атомов углерода или азота при понижении температуры приводит к тому, что разность парциальных энтальпий для сплава, содержащего легирующий элемент, и сплава, его не содержащего, стремится к нулю. Для одной и той же абсолютной величины ΔE при $\Delta E < 0$ абсолютные значения $\Delta\bar{H}_{C(N)}^{\text{пл}}$ и $\Delta\bar{S}_{C(N)}^{\text{пл}}$ больше, чем при $\Delta E > 0$. Это обусловлено тем, что при $\Delta E < 0$ большая часть внедренных атомов

находится в междоузлиях с энергией, отличной от междоузлий, окруженных только атомами железа, в то время как при $\Delta E > 0$ в междоузлиях с более высокой энергией находится меньшая доля атомов углерода или азота и соответственно их вклад в общее повышение энергии раствора меньше.

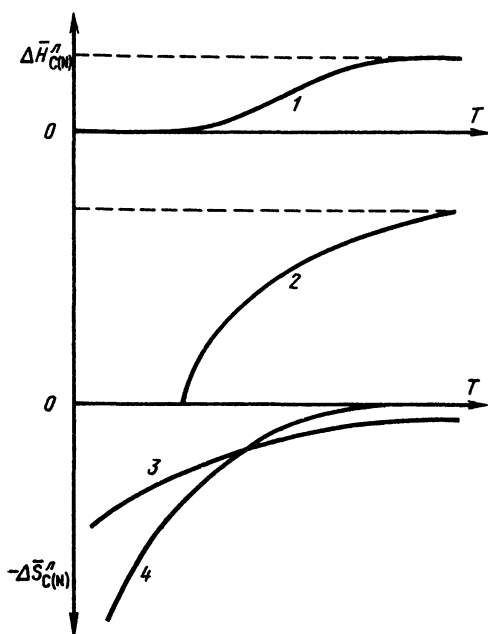


Рис. 42. Схематическое представление зависимостей $\Delta\bar{H}_{C(N)}^{\text{пл}}$ (1, 2) и $\Delta\bar{S}_{C(N)}^{\text{пл}}$ (3, 4) от температуры (1, 3 — $\Delta E > 0$; 2, 4 — $\Delta E < 0$)

Виды зависимостей величины $\ln f_{C(N)}^{\text{пл}}$ от концентрации легирующего элемента представлены на рис. 43. Они построены по результатам решения уравнения (297) для различных значений ΔE , T и θ . Видно, что при небольшом влиянии легирующего элемента (кривые 2—4) величина $\ln f_{C(N)}^{\text{пл}}$ линейно зависит от его концентрации. При более сильном влиянии легирующего элемента становятся заметными отклонения от линейности (кривые 1, 5 — 7). В случае $f_{C(N)}^{\text{пл}} < 1$ (соответственно $\ln f_{C(N)}^{\text{пл}} < 0$) отклонения от линейности указывают на ослабление влияния леги-

рующего элемента с ростом его концентрации, а для величин $f_{C(N)}^{\Pi} > 1$ (соответственно $\ln f_{C(N)}^{\Pi} > 0$) они свидетельствуют об усилении влияния легирующего элемента при увеличении его концентрации. Последний вид зависимости наблюдался в ряде систем: Fe-Ni-C, Fe-Ni-N, Fe-Cr-N (см. гл. VI).

Таким образом, следующие из решения (297) закономерности изменения величин $\ln f_{C(N)}^{\Pi}$ в зависимости от x_{Π} соответствуют наблюдаемым на опыте.

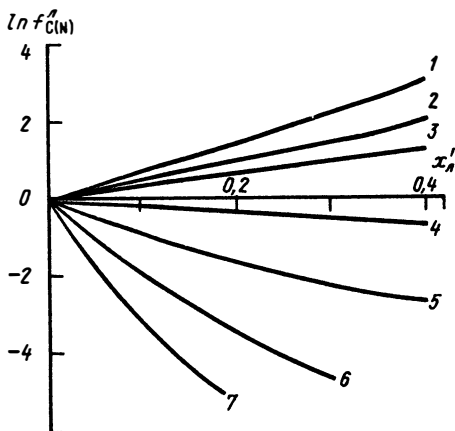


Рис. 43. Зависимость коэффициента активности углерода или азота от концентрации легирующего элемента для разных значений α :
1 - 10; 2 - 4; 3 - 2; 4 - 0,8; 5 - 0,4; 6 - 0,2; 7 - 0,1

2. СРАВНЕНИЕ МОДЕЛИ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Главным критерием правильности развитой теории является независимость величин ΔE от концентраций легирующих элементов и температуры. Для его проверки проводили вычисления величин ΔE с помощью уравнения (297) с привлечением данных о значениях $f_{C(N)}^{\Pi}$. На рис. 44 представлены результаты вычислений ΔE для сплавов Fe-Cr-N по данным Туркдогана и Игнатовича при трех концентрациях хрома в зависимости от температуры. Видно, что для каждой из концентраций величина ΔE в интервале температур около 400 °C может рассматриваться как постоянная. Характерно также, что значения ΔE , вычисленные для сплавов с разными концентрациями хрома, колеблются вокруг одного и того же значения. На рис. 45 представлены значения ΔE , вычисленные из данных для системы Fe-Ni-C при концентрациях никеля до ~40 % при двух температурах самой низкой и самой высокой из исследованных в [99]. Видно, что величина ΔE не зависит от концентрации никеля, а

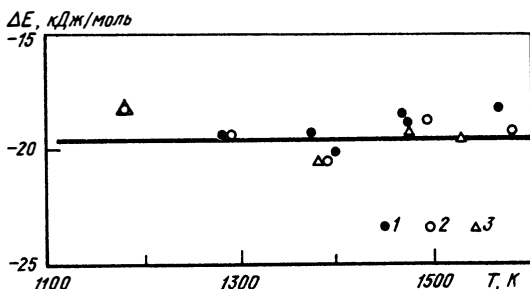


Рис. 44. Величины ΔE для системы Fe-Cr-N, вычисленные по данным Туркдогана и Игнатовича: -
1 - 4,76; 2 - 8,67; 3 - 14,1 % Cr

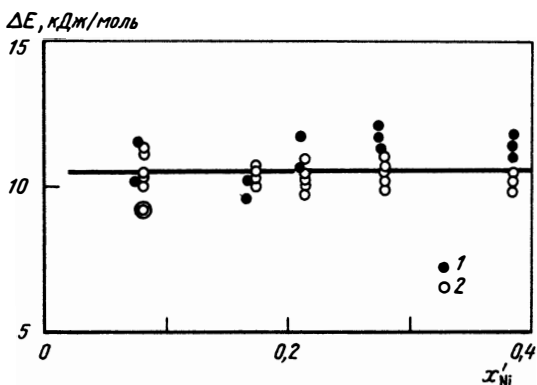


Рис. 45. Величины ΔE для системы Fe-Ni-C, вычисленные по данным [99] для температур 750 (1) и 1125 °C (2)

значения для температур, отличающихся почти на 400 °C, лежат в пределах разброса значений ΔE .

На рис. 46 представлены результаты вычислений величины ΔE для системы Fe-Mn-C по данным [102 и 105], из которых видно постоянство ΔE . Примечательно, что величины ΔE , найденные по данным двух независимых исследований и относящиеся к различным концентрациям марганца, находятся в согласии между собой.

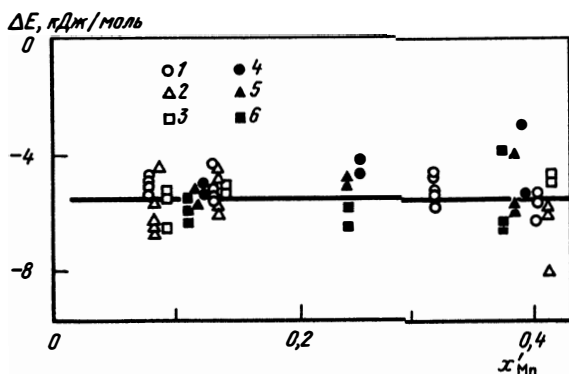


Рис. 46. Величины ΔE для системы Fe-Mn-C, вычисленные по данным [102] (1 - 3) и [105] (4 - 6): 1 - 1147 °C; 2, 5 - 1000; 3, 4 - 750; 6 - 1050

Вычисление величин ΔE из экспериментальных данных для рассмотренных в гл. VI систем показало, что во всех случаях, кроме системы Fe-V-C, величина ΔE является постоянной, не зависящей ни от состава сплава, ни от температуры. Средние значения для твердых растворов на основе Fe_γ сведены в табл. 20, 21.

При вычислении ΔE для системы Fe-V-C оказалось, что ее величина не остается постоянной при изменении концентрации ванадия. Это связано с тем, что, согласно экспериментальным данным [111, 112], при увеличении концентрации ванадия его влияние на активность углерода возрастает. Возможно, однако, как указывалось при рассмотрении этой системы в гл. VI, что данные для концентраций ванадия $x'_V > 0,01$ относятся

Т а б л и ц а 20. Значения энергии ΔE для сплавов
железо—легирующий элемент — углерод (аустенит)

Легирующий элемент	$x'_л$	T, K	Число измерений	$\Delta E_{ср}$ кДж/моль	$\sigma_{\Delta E}$	Литературный источник
V	0,01	1173	6	-22,76	3,73	[112]
	0,01	1273	16	-17,32	3,47	[111]
Cr	0,152	1173—1398	65	-10,75	0,91	[103]
	0,103* ¹	1223—1323	18	-12,99	0,71	—
	0,093	1273	5	-13,23	0,81	[106]
Mn	0,404	1223—1423	26	-5,15	0,91	[105]
	0,615	1123—1420	58	-5,36	0,69	[102]
	0,147* ²	1273	27	-5,65	0,87	—
Co	0,65* ³	1273	9	12,05	9,50	—
	0,593* ⁴	1273	36	4,81	0,87	—
Ni	0,402	1023—1398	204	10,79	0,86	[99]
	0,598* ⁵	1073—1473	50	10,21	0,95	—
	0,371	1073—1473	37	10,13	1,62	[98]
	0,599* ²	1273	19	7,66	2,77	—
Mo	0,025* ⁵	1248—1398	59	-10,08	2,97	—
W	0,019* ⁵	1323—1398	23	-7,95	0,95	—

*¹ По данным Шенка и Кайзера. *² По данным Смита. *³ По данным Чэндхока с соавторами. *⁴ По данным Хэкклера и Уинчела. *⁵ По данным Бунгардта с соавторами.

Т а б л и ц а 21. Значение энергии ΔE для сплавов
железо — легирующий элемент — азот (аустенит)

Легирующий элемент	$x'_л$	T, K	Число измерений	$\Delta E_{ср}$ кДж/моль	$\sigma_{\Delta E}$	Литературный источник
V	0,0052* ¹	1223—1473	12	-2740	2,87	—
Cr	0,026	1273—1573	12	-19,62	1,02	[113]
	0,157* ²	1323—1523	28	-20,00	0,76	—
	0,150* ²	1183—1529	15	-19,51	1,46	—
Mn	0,132* ³	1323—1476	2	-8,62	0,59	—
	0,055	1323—1523	16	-11,13	0,96	[114]
	0,096* ⁴	1223—1473	31	-11,34	0,65	—
Co	0,192	1273—1473	31	9,51	0,31	[113]
	0,122	1323—1523	18	8,45	0,36	[115]
Ni	0,488	1323—1523	10	16,20	0,29	[91]
	0,395* ⁵	1188—1489	19	16,05	0,55	—
	0,241	1273—1473	37	9,87	2,10	[113]
Mo	0,006	1273—1473	6	-18,62	0,91	[113]
W	0,008	1323—1523	10	-12,47	4,44	[115]

*¹ По данным Фаунтэна и Чипмана. *² По данным Туркдогана и Игнатовича. *³ По данным Даркена с соавторами. *⁴ По данным Корни и Туркдогана. *⁵ По данным Рида и Гонзалеса.

к двухфазной области, включающей, кроме твердого раствора, также и карбид ванадия. В связи с этим в табл. 22 приведены значения ΔE , вычисленные для концентраций ванадия $x'_V < 0,01$. Видно, что результаты двух исследований, выполненных в разных температурных интервалах, согласуются.

Для системы Fe—Ni—C вычисления ΔE проведены до концентраций $x'_{Ni} < 0,6$. При более высоких концентрациях на зависимости $\ln f_C^{Ni}$ от x'_{Ni} имеет место максимум, который связан, как отмечалось в гл. VI, по-видимому, с установлением ближнего порядка в расположении атомов железа и никеля.

Для данных [115] о системе Fe—Co—N характерен очень большой разброс. Для некоторых значений коэффициента активности азота величина ΔE не могла быть вычислена. Это связано с тем, что в таких случаях значения $f_{N^{Co}}$ были выше, чем соответствует полному вытеснению атомов азота из междоузлий, где они могли бы соседствовать с атомами кобальта. Эти значения $f_{N^{Co}}$ не могут быть описаны рассматриваемой моделью раствора. В связи с этим величина ΔE , по данным [115], была вычислена только для тех значений $f_{N^{Co}}$, которые удовлетворяли уравнению (297), и соответствующее значение, приведенное в таблице, не представляет всю совокупность данных [115]. Однако близость этой величины к значению ΔE для системы Fe—Co—N, вычисленной по данным [113], позволяет считать, что указанные отклонения не относятся к свойствам системы Fe—Co—N, а обусловлены неточностями определения величины $f_{N^{Co}}$ в работе [115].

Исключением из большого числа сплавов являются системы Fe—Si—C и Fe—Si—N. Во всех случаях коэффициенты f_C^{Si} и f_N^{Si} оказались больше, чем это соответствует полному вытеснению атомов азота или углерода из междоузлий, в окружении которых находится хотя бы один атом кремния. Это может быть связано с двумя причинами. Во-первых, действие кремния может распространяться не только на ближайшие к его атомам междоузлия, но и на находящиеся во второй координационной сфере. Во-вторых, в системе Fe—Si существуют упорядоченные фазы и ближний порядок в расположении атомов железа и кремния в твердых растворах. В этом случае число междоузлий, рядом с которыми находятся атомы кремния, больше, чем при беспорядочном распределении кремния, предположение о котором положено в основу модели. Вместе с тем независимость парциальных энтальпий углерода и азота от x'_{Si} качественно согласуется с описанным выше случаем больших величин $\Delta E > 0$, при которых происходит полное вытеснение атомов углерода и азота в позиции, окруженные только атомами железа.

Представляет интерес провести сравнение величин с соответствующими значениями энтальпий образования карбидов и нитридов из элементов. Из приведенного в п. 1 этой главы рассмотрения вытекает, что величина $\delta \Delta E$ представляет собой разность между значениями энергии атома углерода или азота в состоянии, когда он окружен шестью атомами легирующего элемента, и состоянием, когда атом углерода или азота окружен шестью атомами железа. Таким образом, произведение $\delta \Delta E$

по своему физическому смыслу близко к характеристике карбидов и нитридов $\Delta(\Delta H_f^0)$, введенной в гл. VI. Если природа взаимодействия углерода или азота с металлами в карбидах или нитридах близка к таковой в твердых растворах, следует ожидать корреляции между величинами ΔE и $\Delta(\Delta H_f^0)$.

Для того чтобы избежать влияние экспериментальных ошибок в определениях $\Delta(\Delta H_f^0)$, а также влияний различий в кристаллических структурах и в стехиометрии карбидов и нитридов, целесообразно использовать для вычислений $\Delta(\Delta H_f^0)$ формулу (98): $\Delta H_f^0 = \varphi P \Delta H'$, где $\Delta H' = -(\Delta\Phi)^2 + Q(\Delta n_{WS}^{1/3})^2 - R$.

На рис. 47 представлена зависимость величин $\Delta E_{C(N)}$ от разностей между $\Delta H'$ для карбидов (нитридов) легирующих элементов и $\Delta H'$ для соответствующих соединений железа. Видно, что существует общая хорошая корреляционная зависимость между свободным параметром развитой теории ΔE и энтальпиями образования карбидов и нитридов переходных металлов.

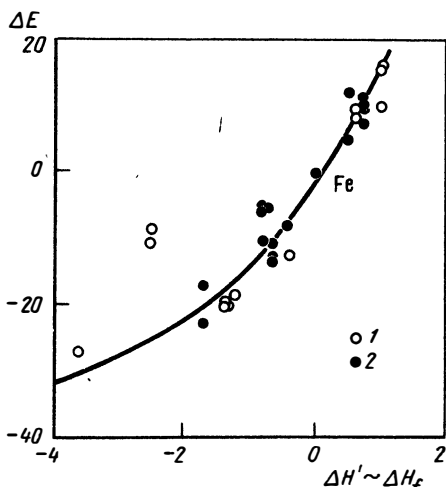


Рис. 47. Зависимость ΔE от $\Delta H'$ для систем железо—легирующий элемент — азот (1) или углерод (2)

Это позволяет считать, что изложенные модельные представления отражают реальную картину взаимодействия между атомами углерода (азота) и атомами переходных металлов в фазах внедрения. Кроме того, представленные результаты свидетельствуют в пользу представлений о близости природы химической связи в карбидах, нитридах и твердых растворах.

Г л а в а VIII. РАСТВОРЫ ВОДОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ

1. РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ

Растворимость и термодинамические свойства водорода в железе определяют путем изучения равновесия



методами, применяемыми при изучении растворимости азота (п. 4 гл. V). Кроме того, широко применяют методы, в которых растворимость определяют путем

измерений диффузии и проницаемости водорода через мембраны. В дальнейшем изложении использованы преимущественные данные, полученные прямыми методами измерения растворимости. Первые исследования показали, что растворимость водорода в железе мала и описывается законом Сивертса:

$$K = [H] / \sqrt{\rho_{H_2} / \rho^0}. \quad (303)$$

На растворимость водорода в металлах сильное влияние оказывают дефекты кристаллического строения, микротрещины и т.п., присутствие которых увеличивают равновесную концентрацию. В результате кажущаяся растворимость водорода оказывается выше истинной. Ниже рассматриваются истинные растворы водорода в железе и его сплавах, в которых растворенные атомы внедрены в междоузлия кристаллической решетки.

Наиболее точные измерения растворимости водорода в Fe_α были выполнены И.Н.Милинкой и И.А.Томилиным, которые существенно усовершенствовали метод Сивертса. Поскольку диффузия водорода через стенки реакционных сосудов при высоких температурах может служить источником погрешностей, авторы обеспечили герметичность системы применением кварцевых трубок с двойными стенками, пространство между которыми заполняли водородом при таком же давлении, как в реакционном пространстве. Перед опытами железо подвергали глубокому рафинированию водородом в замкнутом контуре, содержавшем геттер (цирконий). Определения проводили в интервале 600–900 °С. Полученные результаты можно представить уравнением

$$\lg K^\alpha = (-1290/T) - 2,43. \quad (304)$$

В работе [120] для повышения точности измерений насыщали железо при высоких давлениях водорода ($\sim 10^7$ Па). Однако равновесную концентрацию определяли недостаточно точно, так как химическому анализу подвергали закаленные образцы. Согласно [120]:

$$\lg K^\alpha = (-1460/T) - 2,31. \quad (305)$$

В одной из последних работ [121] величину K^α определяли из измерений проницаемости водорода через железную мембрану. Полученные результаты описываются уравнением

$$\lg K^\alpha = (-3440/T) - 2,48. \quad (306)$$

Растворимость водорода Fe_α определяли также из измерений скорости дегазации образцов металла в вакууме при температурах от 240 до 720 °С. На основании полученных данных в книге [122] приведено уравнение

$$\lg K^\alpha = (-1268/T) - 2,56. \quad (307)$$

Сопоставление трех лучше всего согласующихся между собой уравнений (304), (305) и (307) показывает, что при низких температурах (304) и (307) дают совпадающие результаты, постепенно и незначительно расходящиеся при возрастании температуры. Можно считать, что уравнение (304), полученное с помощью прямых измерений растворимости водорода в Fe_α , наиболее достоверно. Уравнение (305) приводит к существенно более низким значениям K^α . Это, по-видимому, можно объяснить высокой подвижностью атомов водорода в железе, которая приводит к его потерям при закалке. Вообще при определениях растворимости водорода в металлах с помощью закалки находят более низкие значения, чем при использовании метода Сивертса. В дальнейшем изложении уравнение (304) принято как исходное при оценке влияния легирования в Fe_α на растворимость в нем водорода.

Если выражать концентрацию водорода в мольных долях, то уравнение (304) примет вид

$$\lg K^\alpha = \lg (x_H / \sqrt{\rho_{H_2} / \rho^0}) = -(1290/T) - 2,68. \quad (308)$$

Растворимость водорода при высоких температурах в железе с о.ц.к. кристаллической решеткой (Fe_δ) определена в работах [120 и 123]. В первой из них, как

отмечалось выше, использовали метод закалки при высоких давлениях водорода, во второй — метод Сиверса. Согласно [123], в интервале 1391—1536 °С

$$\lg K^{\delta} = (-1500/T) - 2,16, \quad (309)$$

а из данных [120] в области 1410—1510 °С следует, что

$$\lg K^{\delta} = (-3810/T) - 0,81. \quad (310)$$

Причины различий между этими двумя уравнениями не ясны. Два измерения K^{δ} , проведенные в работе [124] с использованием монокристаллов сверхчистого железа, относятся к температурам 1420 и 1440 °С, где уравнения (309) и (310) дают близкие результаты. Однако результаты уравнения (309) лучше согласуются с данными для Fe_{α} [уравнение (304)]. Поэтому уравнение (309) следует считать более надежным. В пользу этой оценки говорят также результаты определений растворимости водорода в жидком железе. Действительно, согласно [125]

$$\lg K^{*} = (-1730/T) - 1,69, \quad (311)$$

что близко к уравнению (309) и значительно отличается от уравнения (310).

При превращении железа из α -модификации в γ растворимость водорода возрастает незначительно. В работе [123] авторы определили величину K^{γ} в интервале 1222—1400 °С, используя улучшенный метод Сиверса. Полученные данные описываются уравнением

$$\lg K^{\gamma} = -(1563/T) - 2,13. \quad (312)$$

В работе И.Н.Милинской и И.А.Томилина величина K^{γ} определена в интервале 920—1050 °С. Согласно этой работе

$$\lg K^{\gamma} = -(1422/T) - 2,17. \quad (313)$$

Авторы работы [126] также использовали кварцевые реакционные трубки с двойными стенками и определили K^{γ} в диапазоне 955—1170 °С. В качестве инертного газа использовали не аргон, а гелий, который ближе по физическим свойствам к водороду. Кроме того, реакционные трубки имели минимальный "горячий объем". В результате было получено выражение для K^{γ} , полностью совпадающее с уравнением (313). Наконец, в работе [120], где величину K^{γ} определяли при высоких давлениях водорода ($\sim 10^7$ Па), нашли, что

$$\lg K^{\gamma} = -(1430/T) - 2,21. \quad (314)$$

Это позволяет принять уравнение (313) в качестве наиболее достоверного. Уравнение (313), если выразить концентрацию водорода в мольных долях, принимает вид

$$\lg K^{\gamma} = \lg [x_{H_2} / \sqrt{p_{H_2}} / p^0] = -(1422/T) - 2,42. \quad (315)$$

Из уравнений (304), (315) и (309) следует, что

$$\Delta \bar{H}_H^{\alpha} = 24,7, \quad \Delta \bar{H}_H^{\gamma} = 27,2 \quad \text{и} \quad \Delta \bar{H}_H^{\delta} = 28,7 \text{ кДж/моль Н.}$$

В жидком железе, как следует из уравнения (311), $\Delta H_H^{\text{ж}} = 33,1$ кДж/моль. Таким образом, парциальная энтальпия водорода в железе закономерно возрастает с температурой.

2. СРАВНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ НЕМЕТАЛЛОВ, РАСТВОРЕННЫХ В ЖЕЛЕЗЕ

Для сопоставления парциальных термодинамических характеристик неметаллов (Н, С, N, S) в железе необходимо их определить по отношению к одному и тому же стандартному состоянию. Для расчетов $\Delta \bar{H}$ удобно выбрать за состояние сравнения идеальный одноатомный газ. Для этого в случае азота и водорода следует найденные энтальпии ($\Delta \bar{H}_N$ и $\Delta \bar{H}_H$) сложить с энтальпиями реакций $H(r) = 1/2 N_2 (r)$; $N(r) = 1/2 N_2 (r)$.

Для вычисления энтальпии растворения одноатомного газа серы в железе использованы уравнения (125) и (127), которые описывают константу равновесия реакции $\text{FeS}(\text{тв}) = \text{Fe} + \text{S}$.

Эту реакцию комбинировали с реакцией (121). Так как растворы серы в железе весьма разбавленные, то пренебрегали изменением энергии Гиббса при реакции $\text{Fe}(\text{тв}) \rightarrow \text{Fe}$. Кроме того, в перечисленных уравнениях концентрацию серы необходимо выразить в мольных долях. Таким образом, для энергии Гиббса реакций $1/2\text{S}_2(\text{г}) = \text{S}$ были найдены следующие уравнения:

$$\Delta G^\circ = -60940 + 57,89 \cdot T \text{ Дж для Fe}_\gamma; \quad (316)$$

$$\Delta G^\circ = -77520 + 58,67 \cdot T \text{ Дж для Fe}_\alpha. \quad (317)$$

Для получения окончательного результата эти уравнения комбинировали с энтальпией реакции $\text{S}(\text{г}) = 1/2\text{S}_2(\text{г})$.

Т а б л и ц а 22. Сопоставление парциальных термодинамических свойств неметаллов в железе

Растворенное вещество	$\Delta \bar{H}$, кДж/моль	Энтальпия растворения одноатомного газа, кДж/моль			$\Delta \bar{S}_{\text{изб}}$, Дж/(К · моль)	$\bar{S}_{\text{изб}}$ \bar{S}_{1184} , Дж/(К · моль)	$\Delta \bar{H}$, кДж/моль	Энтальпия растворения одноатомного газа, кДж/моль		
		$\Delta \bar{S}_{\text{изб}}$, Дж/(К · моль)	$\bar{S}_{\text{изб}}$ \bar{S}_{1184} , Дж/(К · моль)	$\Delta \bar{H}$, кДж/моль				$\Delta \bar{S}_{\text{изб}}$, Дж/(К · моль)	$\bar{S}_{\text{изб}}$ \bar{S}_{1184} , Дж/(К · моль)	
Для α -модификации железа				Для γ -модификации железа						
Водород . .	24,7	-193	-51,3	+34,4	27,2	-191	-46,3	39,4		
Углерод . .	100,8	-614	40,40	68,6	40,3	-675	12,87	41,1		
Азот	34,8	-438	-43,6	73,3	-12,6	-485	-66,8	50,1		
Сера	-77,5	-285	-58,7	79,8	-60,9	-268	-57,9	80,6		

В перечисленных расчетах использовали справочные данные [2, 24]. Результаты представлены в табл. 22, в которой также приведены абсолютные энтропии неметаллов в растворе при температуре $\alpha \rightarrow \gamma$ превращения железа. Последние величины для H , N и S вычисляли по уравнению $\bar{S}_{\text{изб}} = \Delta \bar{S} + 1/2\text{S}^\circ$, а для углерода по $\bar{S}_{\text{изб}} = \Delta \bar{S} + \bar{S}^\circ$. При этом принимали, что экспериментально определяемая величина $\Delta \bar{S}$ не зависит от температуры, а абсолютные значения энтропий S° при 1184 К вычисляли по справочным данным [2].

Из табл. 22 видно, что энтальпии растворения одноатомных газов неметаллов в железе очень велики. Это указывает на очень сильное химическое взаимодействие между атомами железа и неметаллов. Однако оно не проявляется в полной мере, так как в реальных условиях с железом взаимодействуют не одноатомные газы, а прочные двухатомные молекулы либо графит. Абсолютные значения избыточной энтропии неметаллов в железе ближе к энтропиям металлов, чем одноатомных газов. Энтропия серы, которая образует в железе растворы замещения, практически одинакова как в γ , так и в α -модификации. В противоположность этому энтропии атомов внедрения различаются. В случае водорода $\bar{S}_{\text{изб}}^{\text{H}}$ выше в Fe_γ . Наоборот, для углерода и азота $\bar{S}_{\text{изб}}^{\text{C(N)}}$ выше в α -модификации. Избыточную энтропию внедренного атома можно представить в виде суммы [127]:

$$\bar{S} = \bar{S}_{\text{кол}} + \bar{S}_{\text{эл}} + \bar{S}_{\text{р}} + R \ln \nu, \quad (318)$$

где $\bar{S}_{\text{кол}}$ — колебательная составляющая энтропии; $\bar{S}_{\text{эл}}$ — электронная и $\bar{S}_{\text{р}}$ — энтропия, обусловленная расширением кристаллической решетки и изменением частоты

колебания атомов растворителя. Последний член учитывает разницу в числах междоузлий в α - и γ -фазах железа, его смысл вытекает из формулы (175). Разумеется, что в случае растворов замещения (сера в железе) член $R \ln \nu$ не следует учитывать. Очевидно величины ν различны в α - и γ -модификациях железа и, естественно, возникает вопрос, не с этим ли связаны отмеченные различия энтропии. Углерод в обеих модификациях занимает октаэдрические междоузлия [128]. Так как расширение кристаллической решетки железа при внедрении углерода и азота почти одинаково [129, 130], то можно полагать, что атомы азота также занимают октаэдрические междоузлия. В Fe_α величина ν равна 3, а в Fe_γ она составляет 1. Поэтому энтропии углерода и азота в Fe_α должны быть на $R \ln 3 \approx 9,1$ Дж/(К·моль) больше, чем в Fe_γ . На самом деле, как видно из табл. 22, эта разница намного выше. Из этого следует, что указанное различие в энтропиях обусловлено и другими составляющими. Более подробный, хотя и приближенный анализ может быть проведен только для растворов водорода в железе. Для вычисления колебательной энтропии водорода обычно используют формулу для трехмерного эйнштейновского гармонического осциллятора: $\bar{S} = 3R [(ue^{-u}) / (1 - e^{-u}) - \ln(1 - e^{-u})]$, где $u = h\nu/kT$.

В переходных металлах величина $h\nu$ для водорода, внедренного в тетраэдрические междоузлия, составляет 0,12 эВ, а в октаэдрические 0,06 эВ [131]. Из этих величин следует, что при 1184 К $\bar{S}_{\text{кол}}$ равна 38,5 и 22,3 Дж/(К·моль Н) для октаэдрических и тетраэдрических междоузлий соответственно. Электронный вклад в энтропию определяется коэффициентом парциальной электронной теплоемкости водорода $\bar{\gamma}_H$ и составляет $\bar{S}_{\text{эл}} = \bar{\gamma}_H T$.

Из данных о парциальной электронной теплоемкости водорода в Nb, Ta и Pd [132–134], следует, что коэффициент $\bar{\gamma}_H$ приблизительно одинаков и равен $-(0,008-0,015)$ Дж/(К²·моль Н). Если принять, что эта величина сохраняется и в других переходных металлах, то $\bar{S}_{\text{эл}} = -13,6$ Дж/(К·моль Н) при 1184 К. Вклад \bar{S}_p оценивается по формуле [127]: $\bar{S}_p = \alpha \bar{V}_H / K$, где α — объемный коэффициент термического расширения, \bar{V}_H — парциальный объем водорода; K — изотермическая сжимаемость.

Для железа $\alpha = 50,1 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ [135] и $\bar{V}_H \approx 2,0$ см³/моль Н [136]. Согласно Бриджмену $K = 0,57 \cdot 10^{-6}$ см²/кг. Отсюда $\bar{S}_p = 17,2$ Дж/(К·моль Н).

В настоящее время нет данных о том, в каких междоузлиях железа располагаются атомы растворенного водорода. Рассмотрим все возможные варианты. Очевидно, что ν равно 1 или 2 для г.ч.к. решетки и 3 или 6 для о.ч.к. решетки. Результаты расчетов $\bar{S}_H^{\text{изб}}$ по формуле (318) следующие. Для Fe_α величины $\bar{S}_H^{\text{изб}}$ составляют 51,2 и 40,8, а для Fe_γ 42,1 и 31,7 Дж/(К·моль Н) соответственно для октаэдрических и тетраэдрических междоузлий. Из сопоставления этих результатов с данными табл. 22 следует, что лучшее согласие с опытом наблюдается, если предположить, что в Fe_α атомы водорода расположены в тетраэдрических междоузлиях, а в Fe_γ — в октаэдрических.

В работе [137] установлена корреляция между атомным радиусом металл-растворителя R_{Me} и типом междоузлий, которые занимают атомы водорода. Если $R_{Me} < 0,134$ нм, то внедренные атомы водорода располагаются в октаэдрических междоузлиях. При $R_{Me} > 0,134$ нм они занимают тетраэдрические междоузлия. Атомный радиус железа находится вблизи указанной границы. Поэтому приведенные вычисления не противоречат этой корреляции.

3. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ ВОДОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ

Присутствие примесей и легирующих элементов в железе изменяет термодинамическую активность водорода и, следовательно, его растворимость. Однако закон Сиверса всегда выполняется. В приводимом ниже рассмотрении используются те же соотношения, что и при описании растворов углерода и азота в железе.

В соответствии с этим выразим константу равновесия реакции (302) уравнением

$$K = [H]^{Fe} / \sqrt{\rho_{H_2}} / p^0 = f_H^H [H] / \sqrt{\rho_{H_2}} / p^0. \quad (319)$$

Отсюда

$$f_{\text{H}}^{\text{II}} = ([\text{H}]^{\text{Fe}} / [\text{H}]^{\text{спл}}) p_{\text{H}_2} \quad (320)$$

Для выражения зависимости коэффициента активности водорода от концентрации легирующего элемента используем соотношение типа (233):

$$\ln f_{\text{H}}^{\text{II}} = K_{\text{H}}^{\text{II}} x_{\text{II}}' \quad (321)$$

Система Fe—C—H. Данные о влиянии углерода на поведение водорода в твердом железе недостаточны и относятся к гетерофазным системам (Fe + Fe₃C и Fe + графит). При определениях растворимости водорода в сплавах Fe—C встречаются принципиальные трудности, обусловленные образованием метана и накоплением молекулярного водорода на границах включений и дефектах кристаллической структуры. В работе Дэвиса и Эванса установлена весьма сложная зависимость растворимости водорода от концентрации углерода. Однако рассмотрение данных, относящихся к сплавам с малой концентрацией углерода, показывает, что присутствие углерода не изменяет растворимости водорода как в α-, так и в γ-модификациях железа.

В более поздней работе Джона и Эванса надежно определены значения растворимости водорода в двух сплавах железа с 1,42 и 1,72 % C в области температур от 600 до 1000 °C, т.е. также в присутствии избыточных фаз. Было найдено, что растворимость водорода при 600 и 700 °C в обоих сплавах одинакова и не отличается от величины, вычисленной по уравнению (304) для чистого Fe_α. Однако в области существования аустенита (850—1000 °C) Джон и Эванс нашли, что содержание водорода несколько больше, чем соответствует чистому Fe_γ. Тем не менее из этого факта нельзя сделать вывод об увеличении растворимости водорода, поскольку в рассматриваемой работе отмечалось, что на границах между фазами происходило накопление молекулярного водорода. Об этом свидетельствовало увеличение концентрации водорода по мере роста степени графитизации. Таким образом, существующие данные указывают на то, что углерод практически не влияет на растворимость водорода в обеих модификациях железа.

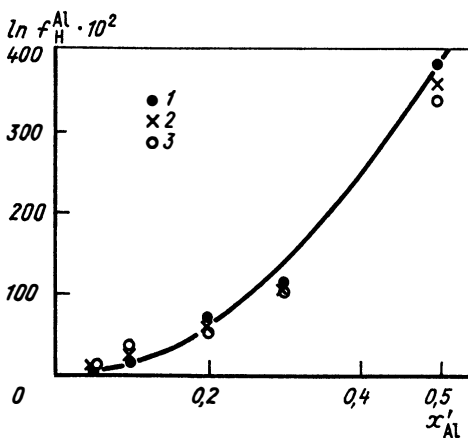


Рис. 48. Концентрационная зависимость коэффициента активности f_{H}^{Al} в системе Fe_α—Al—H при температурах 500 (1), 600 (2) и 700 °C (3)

Система Fe—Al—H. В литературе опубликовано лишь одно довольно старое исследование растворимости водорода в сплавах Fe—Al, содержащих 5, 10, 20, 30 и 50 % (ат.) Al при 500, 600 и 700 °C, т.е. в области существования α-фазы, выполненное Сигелином с соавторами. Было найдено, что вблизи $x'_{\text{Al}} = 0,05$ имеется максимум растворимости водорода. Однако это утверждение основывалось на сравнении со старыми неправильными данными о растворимости водорода в Fe_α. Сопоставление результатов этой работы с уравнением (304) показывает, что растворимость водорода в Fe_α монотонно падает с увеличением концентрации алюминия. В работе Сигелина и др. данные представлены только в виде уравнений. Результаты их обработки

по уравнению (321) представлены на рис. 48. При низких концентрациях алюминия f_{H}^{Al} возрастает с увеличением температуры, а при высоких уменьшается. Поскольку точность определений не известна, можно полагать, что f_{H}^{Al} не зависит от температуры. Из рис. 48 видно, что линейная зависимость $\ln f_{\text{H}}^{\text{Al}}$ от x'_{Al} в общем не соблюдается. В области концентраций до $x'_{\text{Al}} = 0,2$ можно предложить следующее приближенное уравнение:

$$\ln f_{\text{H}}^{\text{Al}} = 2,2x'_{\text{Al}} \quad (322)$$

Отсюда следует, что $\Delta \bar{H}_{\text{H}}^{\text{Al}} = 0$, а $\Delta \bar{S}_{\text{H}}^{\text{Al}} = -18,3$ Дж/(К·моль Н).

Система Fe-Si-H. Данные о влиянии кремния на растворимость водорода в Fe_{α} неоднозначны. В ранней работе Джона и Эванса образцы насыщали водородом, а затем путем нагрева в вакууме определяли количество выделившегося газа и его растворимость. Было найдено, что в сплавах, содержащих 2,86 и 4,36 % Si, растворимость водорода ниже, чем в чистом Fe_{α} . Наоборот, в работе [138] таким же методом нашли, что в сплавах с 1,8 % Si растворимость водорода несколько увеличивается по сравнению с чистым Fe_{α} . Таким образом, имеющиеся данные недостаточны для оценки влияния кремния на растворимость водорода в Fe_{α} .

Более определенными являются данные о влиянии кремния на растворимость водорода в Fe_{γ} [126]. В работе методом Сиверта измерены величины константы равновесия реакции (302) для сплавов с 0,12; 0,55; 1,13 и 2,12 % Si в диапазоне температуры 993–1192 °С. Было установлено, что присутствие кремния уменьшает растворимость водорода в Fe_{γ} . Из уравнений, приведенных в работе [126], были вычислены коэффициенты активности f_{H}^{Si} . Оказалось, что линейная зависимость (321) соблюдается лишь при малых концентрациях кремния. Температурная зависимость величин K_{H}^{Si} может быть выражена линейным уравнением

$$K_{\text{H}}^{\text{Si}} = (16500/T) - 3,38. \quad (323)$$

Отсюда $\Delta \bar{H}_{\text{H}}^{\text{Si}} = 137$ кДж/моль Н и $\Delta \bar{S}_{\text{H}}^{\text{Si}} = 28,1$ Дж/(К·моль Н).

Система Fe-Ti-H. Единственной работой, посвященной этой системе, является исследование И.Н.Милинской и И.А.Томилина, в котором определена растворимость водорода при двух концентрациях титана — 2,0 и 3,5 % Ti в области существования Fe_{α} . Измерения проводили в диапазоне 700–1000 °С. Полученные данные представлены на рис. 49 в координатах $\ln f_{\text{H}}^{\text{Ti}}$ от x'_{Ti} . Видно, что, несмотря на то, что исследованы сплавы только двух составов, линейная зависимость (321) удовлетворительно соблюдается. Температурная зависимость величины K_{H}^{Ti} выражается уравнением

$$K_{\text{H}}^{\text{Ti}} = (32400/T) - 41,2. \quad (324)$$

Отсюда $\Delta \bar{H}_{\text{H}}^{\text{Ti}} = 269,4$ кДж/моль Н и $\Delta \bar{S}_{\text{H}}^{\text{Ti}} = 342,5$ Дж/(К·моль Н).

Система Fe-V-H. В ранней работе Сиверта с соавторами были проведены качественные определения, которые показали, что в присутствии ванадия увеличивается растворимость водорода в железе. Надежные определения этой величины выполнены в работе И.Н.Милинской и И.А.Томилина для сплава с 0,95 % V в α - и γ -областях, а для сплавов 9,25 и 20,43 % V только в Fe_{α} . Полученные для Fe_{α} результаты представлены на рис. 50 в координатах $\ln f_{\text{H}}^{\text{V}} - x'_{\text{V}}$. Видно, что три точки, относящиеся к сплаву с самой низкой концентрацией ванадия, не согласуются с результатами для других сплавов. Видно также, что линейная зависимость (321) не соблюдается. Если принять во внимание данные для двух сплавов с высокими концентрациями ванадия, то зависимость $\ln f_{\text{H}}^{\text{V}}$ от x'_{V} описывается серией кривых (рис. 50). Выпуклость этих кривых изменяется с температурой. Для аппроксимации функции $\ln f_{\text{H}}^{\text{V}} = F(x'_{\text{V}})$ в весьма разбавленных растворах ванадия в железе определили углы наклона касательных к кривым, представленным на рис. 50. Это привело к уравнению

$$K_{\text{H}}^{\text{V}} = (19500/T) - 21,4. \quad (325)$$

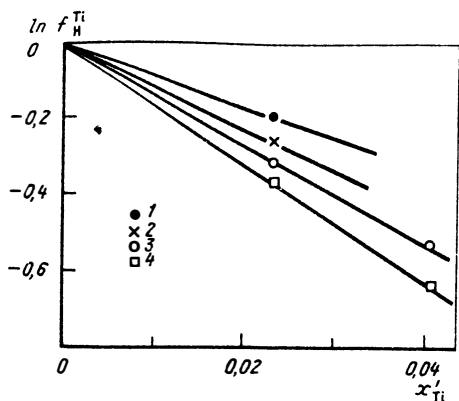


Рис. 49. Концентрационная зависимость коэффициента активности f_H^{Ti} в системе Fe-Ti-H при температурах 700 (1), 800 (2), 900 (3) и 1000 °C (4)

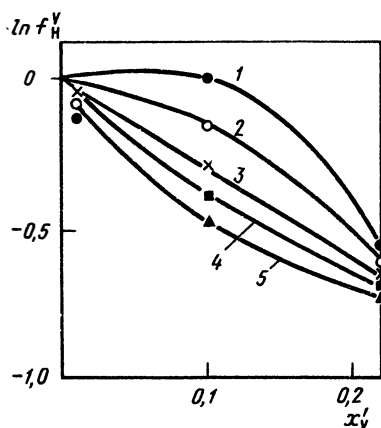


Рис. 50. Концентрационная зависимость коэффициента активности f_H^V в системе Fe-V-H при температурах 600 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4) и 1000 °C (5)

Отсюда следует, что для таких разбавленных растворов $\Delta \bar{H}_H^V = 162$ кДж/моль Н и $\Delta \bar{S}_H^V = 179$ Дж/(К·моль Н).

Влияние ванадия на растворимость водорода, как уже отмечалось, в Fe_γ определяли только для сплава с 0,95 % V в очень узком интервале температур (980–1050 °C). Поэтому проводимое ниже уравнение, основанное на допущении о справедливости (321), имеет весьма приближенный характер

$$K = (152000/T) - 124. \quad (326)$$

Отсюда $\Delta \bar{H}_H^V = 1260$ кДж/моль Н и $\Delta \bar{S}_H^V = 1030$ Дж/(К·моль Н).

Система Fe-Cr-H. Данные о влиянии хрома на растворимость водорода в железе немногочисленны. Данные ранних исследований противоречивы.

В работе [139] растворимость водорода в хромистом феррите определяли при высоких давлениях этого газа — порядка $3 \cdot 10^7$ Па. После достижения равновесия без снижения давления образцы быстро охлаждали и методом высокотемпературной экстракции определяли в них содержание водорода. Можно полагать, что при закалке образцов неопределенная часть водорода терялась. Таким образом определили растворимость водорода в сплавах железа, содержавших 3,5 – 25 % Cr и 0,04–0,06 % C при 400–700 °C.

Сходным методом выполнена и работа [140], в которой растворимость водорода в железохромовых сплавах определяли при температурах от 500 до 1200 °C и при концентрациях хрома от 5 до 84 % (ат.). Отжиг проводили при атмосферном давлении водорода, образцы после достижения равновесия закачивали и анализировали на содержание водорода. По данным [139, 140] и уравнению (304) вычислены коэффициенты активности водорода f_H^{Cr} , которые представлены в табл. 23 и 24.

Из этих данных видно, что в общем введение хрома в Fe_α увеличивает коэффициент активности f_H^{Cr} и, следовательно, уменьшает растворимость водорода. Однако при высокой температуре порядка 1200 °C, по данным [140], в присутствии хрома растворимость водорода в железе возрастает. Из табл. 23 и 24 также следует, что никакой простой зависимости f_H^{Cr} от концентрации хрома не существует. Это не позволяет вычислить термодинамические параметры. Растворимость водорода в Fe_γ-Cr измерена в двух работах. В [126] методом Сиверса определили раствори-

Т а б л и ц а 23. Коэффициенты активности f_{H}^{Cr} в сплавах $\text{Fe}_{\alpha}\text{-Cr}$ по данным работы [139]

x'_{Cr}	f_{H}^{Cr} при температуре, °C			
	400	500	600	700
0,0373	2,51	2,58	2,64	2,69
0,0705	2,74	2,80	2,84	2,87
0,1033	1,96	2,00	2,03	2,05
0,1320	1,90	1,96	2,00	2,04
0,2120	1,88	1,90	1,92	1,93
0,2636	1,15	1,28	1,39	1,48

Т а б л и ц а 24. Коэффициенты активности f_{H}^{Cr} в сплавах $\text{Fe}_{\alpha}\text{-Cr}$ по данным работы [140]

x'_{Cr}	f_{H}^{Cr} при температуре, °C			
	500	700	900	1200
0,0512	1,77	1,69	1,64	—
0,1353	2,19	1,32	1,01	0,83
0,1743	2,44	1,44	1,07	0,87
0,4526	—	—	1,09	0,75

мость водорода в трех сплавах железа, содержавших 4,62; 5,80 и 9,6 % Cr, при температурах от 1000 до 1160 °C. В отличие от Fe_{α} легирование Fe_{γ} хромом приводит к уменьшению f_{H}^{Cr} , следовательно, к увеличению растворимости водорода. Значения f_{H}^{Cr} удовлетворительно описываются зависимостью (321) в виде

$$\ln f_{\text{H}}^{\text{Cr}} = -1,7x'_{\text{Cr}} \quad (327)$$

Отсюда следует, что $\Delta \bar{H}_{\text{H}}^{\text{Cr}} = 0$ и $\Delta \bar{S}_{\text{H}}^{\text{Cr}} = 14,1$ Дж/(К·моль Н).

Из данных уже упоминавшейся работы [140], в которой использовали метод закалки образцов и их последующего анализа на содержание водорода, следует, что в сплаве с $x'_{\text{Cr}} = 0,0512$ величина f_{H}^{Cr} больше единицы. Этот результат противоречит уравнению (327). Поскольку метод Сиверта не имеет ошибок, связанных с потерей водорода при закалке, результаты работы [126] следует считать более надежными.

Система Fe—Mn—H. По данным [138], растворимость водорода в феррите сложным образом зависит от концентрации марганца. Изотермы растворимости водорода для сплавов с содержанием до 12 % Mn в диапазоне 400—800 °C имеют необычный вид. При относительно малых концентрациях марганца (до 4—6 %) с ростом его содержания растворимость водорода возрастает, затем наблюдаются перегибы и более медленное увеличение растворимости с ростом x'_{Mn} . Области перегибов на изотермах не совпадают с какими-либо фазовыми превращениями в сплавах Fe—Mn. Эти особенности изотерм вызывают сомнения в надежности измерений. Определение термодинамических параметров водорода по данным [138] затруднено из-за того, что результаты приведены лишь в виде графиков. Весьма приближенная оценка коэффициента активности водорода для сплава с $x'_{\text{Mn}} = 0,04$ приводит к значениям, увеличивающимся примерно от 0,40 при 400 °C до 0,6 при 800 °C. Измерения растворимости водорода в Fe_{γ} , содержащем марганец, выполненные в [138], по-видимому, более надежны. Изотермы растворимости имеют плавный

характер и в общем согласуются с результатами более поздней надежной работы [126], в которой растворимость водорода определена методом Сивертса в четырех сплавах Fe—Mn в диапазоне 990—1150 °С. Вычисленные по этим данным значения f_{H}^{Mn} представлены в табл. 25. Видно, что при малых концентрациях марганец повышает активность водорода f_{H}^{Mn} . При дальнейшем увеличении концентрации марганца коэффициент активности f_{H}^{Mn} уменьшается и становится меньше единицы. Особенно резкое уменьшение f_{H}^{Mn} наблюдается в сплаве с $x'_{\text{Mn}} = 0,139$. Только в этом последнем сплаве имеется заметная температурная зависимость f_{H}^{Mn} .

Т а б л и ц а 25. Коэффициенты активности f_{H}^{Mn} в сплавах Fe_γ—Mn

x'_{Mn}	f_{H}^{Mn} при температуре, °С	
	1000	1150
0,0110	1,05	1,06
0,063	0,88	0,87
0,101	0,94	0,92
0,139	0,68	0,49

Т а б л и ц а 26. Коэффициенты активности f_{H}^{Co} в сплавах (Fe_γ—Co)

x'_{Co}	f_{H}^{Co} при температуре, °С	
	1000	1150
0,139	0,76	0,77
0,293	1,12	1,13
0,640	1,29	1,15

Система Fe—Co—H. Данные о растворимости водорода в сплавах Fe_γ—Co содержатся в уже упоминавшемся исследовании [126] для температур 1000—1170 °С. Из полученных данных вычислены величины f_{H}^{Co} , которые приведены в табл. 26. При относительно небольшой концентрации кобальта его присутствие уменьшает коэффициент активности водорода и увеличивает растворимость. При более высоких концентрациях кобальта ($x'_{\text{Co}} > 0,29$) величина f_{H}^{Co} возрастает и становится больше единицы. Температурная зависимость f_{H}^{Co} практически отсутствует.

Система Fe—Ni—H. Растворимость в аустените, легированном никелем, измеряли в двух работах [126, 141]. В первой использовали метод Сивертса, а во второй — метод закалки и последующего анализа на водород.

Коэффициенты активности f_{H}^{Ni} , вычисленные по данным [126], приведены на рис. 51. Видно, что легирование никелем приводит к уменьшению f_{H}^{Ni} и соответственно к увеличению растворимости водорода в аустените. Концентрационная зависимость (321) соблюдается приблизительно до $x'_{\text{Ni}} = 0,20$ и может быть представлена уравнением

$$\ln f_{\text{H}}^{\text{Ni}} = -0,27x'_{\text{Ni}} \quad (328)$$

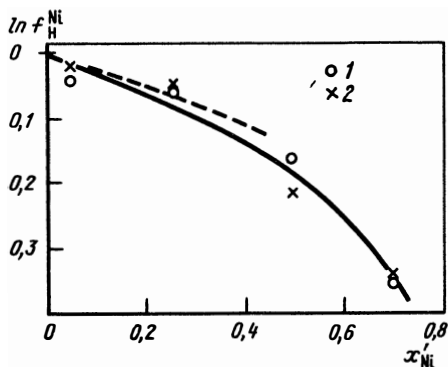


Рис. 51. Концентрационная зависимость коэффициента активности f_{H}^{Ni} в системе Fe_γ—Ni—H при 1000 (1) и 1150 °С

Отсюда $\Delta \bar{S}_{\text{H}}^{\text{Ni}} = 2,2$ Дж/(К·моль Н). Увеличение растворимости при введении никеля в Fe_γ подтверждается также данными работы [141]. Однако, согласно [141], влияние никеля выражено намного сильнее. Результаты расчетов представлены в табл. 27. Из рассмотрения данных табл. 27 видно, что при введении прибли-

Т а б л и ц а 27. Коэффициенты активности f_{H}^{Ni} в сплавах $(\text{Fe}_{\gamma}\text{-Ni-H})$, вычисленные по данным работы [141]

x'_{Ni}	f_{H}^{Ni} при температуре, °C			
	700	900	1000	1150
0,032	—	0,156	0,169	0,191
0,0655	—	0,099	0,101	0,106
0,1350	0,090	0,103	0,110	0,121
0,3280	0,080	0,093	0,101	0,112

зительно 3 % (ат.) Ni коэффициент активности водорода резко уменьшается. При дальнейшем увеличении содержания никеля f_{H}^{Ni} мало изменяется. Из сравнения данных рис. 51 и табл. 27 следует, что величины f_{H}^{Ni} , согласно [141], приблизительно в 6–7 раз ниже. При решении вопроса о том, данные какой из двух работ более достоверны, нет другого критерия, кроме сравнения использованных методов. Следует напомнить, что метод Сиверса более совершенный.

Измерения растворимости водорода в феррите, легированном никелем выполнены в работе [141] методом закалки для сплавов с $x'_{\text{Ni}} = 0,032$ в интервале 450–700 °C и $x'_{\text{Ni}} = 0,655$ в интервале 300–450 °C. Вычисленные по этим данным и уравнению (304) значения f_{H}^{Ni} представлены в табл. 28. Сопоставление данных табл. 27 и 28 показывает, что влияние никеля на растворимость водорода в Fe_{α} имеет такой же знак, как и в Fe_{γ} , но выражено сильнее.

Т а б л и ц а 28. Коэффициенты активности f_{H}^{Ni} в сплавах $\text{Fe}_{\alpha}\text{-Ni}$, вычисленные по данным работы [141]

x'_{Ni}	f_{H}^{Ni} при температуре, °C		
	300	450	700
0,032	—	0,015	0,0176
0,0655	0,022	0,0298	—

Система Fe-W-H. Измерения растворимости водорода в аустените, легированном вольфрамом, выполнены методом Сиверса для трех сплавов с содержанием до 2,66 % W при температурах 1000–1150 °C [126]. Вычисленные из этих данных значения f_{H}^{W} показывают, что легирование вольфрамом приводит к повышению активности водорода. Линейная зависимость (321) соблюдается удовлетворительно. Кроме того, видна температурная зависимость f_{H}^{W} , которая аппроксимируется уравнением

$$K_{\text{H}}^{\text{W}} = (32400/T) - 12,3. \quad (329)$$

Отсюда $\Delta \bar{H}_{\text{H}}^{\text{W}} = 269$ кДж/(моль Н) и $\Delta \bar{S}_{\text{H}}^{\text{W}} = 102$ Дж/(К·моль Н).

Система Fe-Ni-Cr-H. Растворимость в тройном никельхромовом аустените определена усовершенствованным методом Сиверса при 600–1000 °C [142]. Составы исследованных сплавов и полученные данные представлены в табл. 29. В этой таблице также приведено сопоставление экспериментальных данных с расчетами, выполненными по уравнению типа (267). Согласно этому уравнению, константы равновесия реакции (302) для сплава и для чистого железа связаны соотношением $K^{\text{спл}} = K^{\text{Fe}}/f_{\text{H}}^{\text{спл}} = K^{\text{Fe}}/(f_{\text{H}}^{\text{Ni}} f_{\text{H}}^{\text{Cr}})$. Для расчетов использовали уравнения (313), (327) и (328).

Т а б л и ц а 29. Растворимость водорода в аустените хромоникелевых сплавов

x'_{Ni}	x'_{Cr}	Уравнение для описания константы равновесия реакции (302) $\lg K = (A/T) + B$		$[H]^{спл.} \cdot 10^4$ при 1000 °C	
		опыт	расчет	опыт	расчет
0,0354	0,0118	$(-1280 (\pm 30) / T) - 2,25 (\pm 0,03)$	$(-1422/T) - 2,18$	5,55	5,05
0,0352	0,0972	$(-850 (\pm 25) / T) - 2,52 (\pm 0,03)$	$(-1422/T) - 2,26$	6,49	4,20
0,0342	0,0482	$(-860 (\pm 90) / T) - 2,51 (\pm 0,07)$	$(-1422/T) - 2,21$	6,52	4,71
0,0914	0,129	$(-1205 (\pm 80) / T) - 2,33 (\pm 0,07)$	$(-1422/T) - 2,28$	5,29	4,01
0,0556	0,167	$(-640 (\pm 25) / T) - 2,64 (\pm 0,02)$	$(-1422/T) - 2,30$	7,20	3,83
0,244	0,0918	$(-780 (\pm 26) / T) - 2,57 (\pm 0,05)$	$(-1422/T) - 2,27$	6,56	4,10

Видно, что экспериментальные и расчетные величины заметно различаются. Различия еще больше увеличиваются (на порядок), если использовать значения f_{H}^{Ni} из табл. 27. Наиболее вероятной причиной расхождений является недостаточная точность экспериментальных определений f_{H}^{Ni} и f_{H}^{Cr} , которая не позволила установить температурную зависимость этих коэффициентов.

Из всего приведенного выше рассмотрения следует, что вообще коэффициенты активности f_{H}^{Π} определены с невысокой точностью. Поэтому их использование для расчетов растворимости водорода в многокомпонентных сплавах железа может привести лишь к приближенным результатам.

4. СОПОСТАВЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА, АЗОТА И ВОДОРОДА В ЖЕЛЕЗЕ

Термодинамическое поведение водорода отличается от поведения углерода и азота двумя особенностями. Во-первых, в растворах водорода часто не соблюдается линейное соотношение $\ln f_{H}^{\Pi} = K_{H}^{\Pi} x'_{\Pi}$, наблюдаются максимумы или минимумы растворимости водорода в зависимости от x'_{Π} . Во-вторых, в большинстве случаев, в том числе и тогда, когда легирующий элемент понижает активность водорода, величины $\Delta \overline{H}_{H}^{\Pi}$ и $\Delta \overline{S}_{H}^{\Pi}$ являются положительными. Характерно также, что соотношения между $\Delta \overline{H}_{H}^{\Pi}$ и $\Delta \overline{S}_{H}^{\Pi}$ в ряде случаев таковы, что знак $\ln f_{H}^{\Pi}$ меняется на противоположный при небольшом изменении температуры. Необходимо, однако, отметить, что некоторые из указанных особенностей в поведении водорода в железе, возможно, не отражают реальной картины, а являются следствием экспериментальных погрешностей.

Т а б л и ц а 30. Коэффициенты активности f_{H}^{Π} водорода, углерода и азота в железе при температуре $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения железа и $x'_{\Pi} = 0,03$

Кoeffици- ент ак- тив- ности	V	Cr	Mn	Co	Ni	Mo	W	Si
	γ	γ	γ	γ	γ	γ	γ	α
f_{H}^{Π}	1,14	0,95	~1	< 1	0,99	—	1,57	—
f_{C}^{Π}	0,36	0,69	0,88	1,07	1,14	0,63	0,83	1,54
f_{N}^{Π}	0,03	0,43	0,71	1,14	1,17	< 1	< 1	~1,2

П р и м е ч а н и е. $f_{H}^{Ti} = 0,66$ для Fe_{α} ; $f_{H}^{V} = 0,86$ для Fe_{α} ; $f_{H}^{Cr} \approx 2$ для Fe_{α} ; $f_{H}^{Ni} < 1$ для Fe_{α} ; $f_{C}^{Mo} \approx 1,9$ для Fe_{α} ; $f_{H}^{Al} = 1,07$ для Fe_{α} ; $f_{C}^{Al} = 0,96$ для Fe_{γ} .

В табл. 30 сопоставлено влияние легирующих элементов на термодинамическое поведение водорода, углерода и азота, образующих в железе растворы внедрения. Видно, что влияние переходных металлов на активность водорода существенно слабее, чем их влияние на активности углерода и азота. Особенно следует отметить слабое влияние на f_{H} таких распространенных легирующих, как вольфрам, хром, марганец, кобальт и никель. Каждый данный легирующий элемент оказывает одинаковое по направлению влияние на термодинамическое поведение углерода и азота. Однако часто влияние на поведение водорода может быть другим. Например, кобальт и никель повышают активности углерода и азота, но понижают активность водорода.

Рассмотренная совокупность экспериментальных данных показывает слабую изученность термодинамических свойств водорода в сплавах железа и противоречивость данных разных авторов. Это не позволяет выявить каких-либо определенных закономерностей, как в случае растворов углерода и азота. Тем более невозможен в случае растворов водорода статистико-термодинамический анализ. Вероятно, недостаточная изученность термодинамики растворов водорода в железе обусловлена его малой растворимостью. Отметим, что малая растворимость характерна и для углерода и для азота Fe_α . И в этих случаях влияние легирующих элементов на активности углерода и азота изучено плохо. С практической точки зрения существенно, что растворимость водорода в сплавах железа мала и понижается с уменьшением температуры. При комнатной температуре она составляет величину порядка 10^{-7} %. Это означает, что водород, находящийся в истинном растворе, не может оказывать существенное влияние на свойства металла.

Г л а в а IX. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ.

1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА.

Вовлечение в промышленное производство сплавов постоянно усложняющихся составов привело в последние десятилетия к быстрому развитию методов термодинамических расчетов равновесий в многокомпонентных и многофазных системах или, что то же самое, методов расчета диаграмм состояния. Это связано с тем, что традиционными экспериментальными способами задача построения необходимых диаграмм состояния неразрешима. Наибольшие экспериментальные трудности встречаются при низких температурах, при которых химические процессы и фазовые превращения протекают с крайне малыми скоростями, и поэтому для достижения равновесия требуются месяцы и даже годы.

Термодинамические расчеты обладают тем преимуществом, что необходимые экспериментальные данные можно определить в удобном интервале, где кинетические затруднения не обнаруживаются. Сами же расчеты легко выполняются для любых температур, поскольку температурные зависимости термодинамических свойств описываются строгими соотношениями. Расчеты дают даже более полную по сравнению с обычными способами информацию, так как позволяют находить не только границы фаз, но и направление конод, т.е. составы фаз, находящихся в равновесии.

В этой главе главное внимание будет обращено на расчеты равновесий в многокомпонентных системах, которые имеют наибольшее значение для практического металловедения.

В основе термодинамического метода построения диаграмм состояния лежат уравнения, выражающие равенство химических потенциалов всех компонентов во всех сосуществующих фазах. В наиболее простом случае двухфазного равновесия в бинарном сплаве эти условия запишутся как

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^{\Phi_1} &= \mu_1^{\Phi_2} \\ \mu_2^{\Phi_1} &= \mu_2^{\Phi_2} \end{aligned} \right\} T = \text{const}, \quad (330)$$

где $\mu_i^{\Phi_j}$ — химический потенциал компонента i в фазе Φ_j . Система уравнений (330) содержит четыре неизвестных величины — мольные доли $x_i^{\Phi_j}$ компонентов в сосуществующих фазах. В каждой из фаз мольные доли связаны соотношением

$$x_1^{\Phi_j} + x_2^{\Phi_j} = 1. \quad (331)$$

Поэтому в действительности система (330) содержит лишь две неизвестные величины. Ее решение при различных температурах и дает линии равновесия фаз Φ_1 и Φ_2 на диаграмме состояния.

Уравнениям, описывающим двухфазное равновесие, можно придать несколько иной вид, если заменить систему (330) эквивалентной:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^{\Phi_1} &= \mu_1^{\Phi_2}; \\ \mu_1^{\Phi_1} - \mu_2^{\Phi_1} &= \mu_1^{\Phi_2} - \mu_2^{\Phi_2} \end{aligned} \right\} \quad (332)$$

и учесть, что в бинарном сплаве

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \Delta G + (1 - x_1) (\partial \Delta G / \partial x_1)_{P, T} = \Delta G + x_2 (\partial \Delta G / \partial x_1)_{P, T}; \\ \mu_2 &= \Delta G - x_1 (\partial \Delta G / \partial x_1)_{P, T} \end{aligned}$$

В результате уравнения (330), преобразуются в следующую систему, которая часто используется для анализа равновесий:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\Phi_1} + x_2^{\Phi_1} (\partial \Delta G^{\Phi_1} / \partial x_1^{\Phi_1}) &= \Delta G^{\Phi_2} + x_2^{\Phi_2} (\partial \Delta G^{\Phi_2} / \partial x_1^{\Phi_2}); \\ \partial \Delta G^{\Phi_1} / \partial x_1^{\Phi_1} &= (\partial \Delta G^{\Phi_2} / \partial x_2^{\Phi_2}). \end{aligned} \quad (333)$$

В случае трехфазного равновесия в тройной системе шести уравнений

$$\mu_i^{\Phi_1} = \mu_i^{\Phi_2} = \mu_i^{\Phi_3}, \quad T = \text{const} \quad (334)$$

с учетом очевидной связи между мольными долями компонентов в каждой из фаз

$$x_1^{\Phi_j} + x_2^{\Phi_j} + x_3^{\Phi_j} = 1 \quad (335)$$

также достаточно для вычисления линий равновесия. Равенство числа уравнений числу неизвестных концентраций выражает то обстоятельство, что в рассмотренных примерах число степеней свободы равно 1 и задание температуры полностью определяет состояние системы.

При анализе двухфазного равновесия в трехкомпонентной системе обнаруживается, что трех уравнений (334), выражающих равенство химических потенциалов в сосуществующих фазах, уже недостаточно для опре-

количество которых равно k , то система (338) содержит $k(m - 1)$ неизвестных. Недостающие для решения системы (338) $(m - k)$ уравнений могут быть получены из соотношений, связывающих валовой (суммарный) состав сплава с концентрациями компонентов в каждой из фаз:

$$x_i = \sum_{j=1}^k \alpha_j x_i^{\Phi_j}. \quad (340)$$

Здесь α_j обозначает долю фазы Φ_j . Естественно, что

$$\sum \alpha_j = 1. \quad (341)$$

При этом появляется k новых неизвестных величин α_j , но зато общее количество уравнений (340) и (341) увеличивается до m .

Другой способ термодинамических расчетов основан на иной, хотя и эквивалентной уже рассмотренной, формулировке условий равновесия, согласно которой состояние равновесия характеризуется минимумом энергии Гиббса системы. Если сплав состоит из m компонентов и содержит k фаз, то его мольная энергия Гиббса может быть представлена соотношением

$$\Delta G_f = \sum_{j=1}^k \alpha_j \Delta G_f^{\Phi_j}, \quad (342)$$

где α_j — доля фазы Φ_j ; $\Delta G_f^{\Phi_j}$ — энергия Гиббса образования фазы

$$\Delta G_f^{\Phi_j} = \sum_{i=1}^m x_i^{\Phi_j} \mu_i^{\Phi_j}. \quad (343)$$

Величины α_j связаны с концентрациями соотношениями типа (340), которые удобно переписать в виде

$$\sum_{j=1}^k \alpha_j x_i^{\Phi_j} = x_i. \quad (344)$$

Видно, что уравнения (344) линейны относительно величины α_j , что позволяет вычислять доли каждой из фаз стандартными методами решения систем линейных алгебраических уравнений.

Соответственно термодинамический расчет сводится к нахождению минимума функции (342), которая с учетом равенства суммы мольных долей в каждой из фаз единице содержит $k(m - 1)$ переменных.

Поясним сказанное на примере трехфазного равновесия в тройной системе. Из (342) следует, что мольная энергия Гиббса такой системы равна

$$\Delta G_f = \alpha_1 (x_1^{\Phi_1} \mu_1^{\Phi_1} + x_2^{\Phi_1} \mu_2^{\Phi_1} + x_3^{\Phi_1} \mu_3^{\Phi_1}) + \alpha_2 (x_1^{\Phi_2} \mu_1^{\Phi_2} + x_2^{\Phi_2} \mu_2^{\Phi_2} + x_3^{\Phi_2} \mu_3^{\Phi_2}) + \alpha_3 (x_1^{\Phi_3} \mu_1^{\Phi_3} + x_2^{\Phi_3} \mu_2^{\Phi_3} + x_3^{\Phi_3} \mu_3^{\Phi_3}). \quad (345)$$

Выражение (345) содержит $3(3-1) = 6$ параметров (неизвестных концентраций), поскольку в каждой из фаз $x_1^{\Phi_j} + x_2^{\Phi_j} + x_3^{\Phi_j} = 1$. Таким образом, минимизация функций (345) проводится по шести переменным,

которыми являются любые две концентрации в каждой из фаз. При этом величины α_j вычисляются из уравнений

$$\alpha_1 x_1^{\Phi_1} + \alpha_2 x_1^{\Phi_2} + \alpha_3 x_1^{\Phi_3} = x_1, \quad \alpha_1 x_2^{\Phi_1} + \alpha_2 x_2^{\Phi_2} + \alpha_3 x_2^{\Phi_3} = x_2, \quad \alpha_1 x_3^{\Phi_1} + \alpha_2 x_3^{\Phi_2} + \alpha_3 x_3^{\Phi_3} = x_3.$$

Отсюда следует, что, например:

$$\alpha_1 = \frac{\begin{vmatrix} x_1 & x_1^{\Phi_2} & x_1^{\Phi_3} \\ x_2 & x_2^{\Phi_2} & x_2^{\Phi_3} \\ x_3 & x_3^{\Phi_2} & x_3^{\Phi_3} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} x_1^{\Phi_1} & x_1^{\Phi_2} & x_1^{\Phi_3} \\ x_2^{\Phi_1} & x_2^{\Phi_2} & x_2^{\Phi_3} \\ x_3^{\Phi_1} & x_3^{\Phi_2} & x_3^{\Phi_3} \end{vmatrix}}.$$

Расчеты равновесий с участием химических соединений (карбидов, нитридов, интерметаллидов) также могут быть выполнены методом минимизации энергии Гиббса. Однако более удобным часто оказывается другой способ, который отличается тем преимуществом, что требует меньшего количества термодинамических данных. Он основывается на представлении реакции образования соединения в сплаве, например, соединения $A_n B_m$



суммой реакций

$$\left. \begin{aligned} nA (\text{тв}) + mB (\text{тв.}) &= A_n B_m (\text{тв.}), & \Delta G_f^0; \\ n\underline{A} &= nA (\text{тв.}), & \Delta G = -mRT \ln a_A; \\ n\underline{B} &= mB (\text{тв.}), & \Delta G = -mRT \ln a_B. \end{aligned} \right\} \quad (347)$$

Очевидно, что при равновесии

$$\Delta G_{346} = \Delta G_f^0 - nRT \ln a_A - mRT \ln a_B = 0. \quad (348)$$

Следовательно:

$$a_A^n a_B^m = L = \exp [\Delta G_f^0 (A_n B_m) / RT]. \quad (349)$$

Величина L , которая называется произведением активностей, зависит только от стандартной энергии Гиббса образования соединения и температуры. Она позволяет сформулировать простой критерий возможности выделения соединения в сплаве, который является следствием термодинамических условий направленности химических процессов. Реакция (346) пойдет в правую сторону, если величина ΔG_{346} , вычисленная для исходных концентраций компонентов в растворе, будет отрицательной. С учетом соотношений (348) и (349) это приводит к неравенству

$$a_A^n a_B^m > L. \quad (350)$$

Для иллюстрации методов расчета линий равновесия химических соединений на диаграммах состояния рассмотрим 1 моль многокомпонентного сплава с концентрациями, равными $x_A^0, x_B^0, x_C^0, x_D^0, \dots$, для которого неравенство (350) соблюдается. Если выделяется α молей фазы

$A_n B_m$, то равновесный раствор будет содержать $x_A^0 - \alpha n$ молей компонента A ; $x_B^0 - \alpha m$ молей компонента B , x_C^0 молей компонента C , x_D^0 молей компонента D и т.д.

Общее количество молей всех компонентов в равновесном растворе, очевидно, составят

$$x_A^0 - \alpha n + x_B^0 - \alpha m + x_C^0 + x_D^0 + \dots = 1 - \alpha(n + m).$$

Таким образом, равновесные концентрации компонентов выразятся следующими соотношениями

$$\left. \begin{aligned} x_A &= (x_A^0 - \alpha n) / [1 - \alpha(n + m)]; \\ x_B &= (x_B^0 - \alpha m) / [1 - \alpha(n + m)]; \\ x_C &= x_C^0 / [1 - \alpha(n + m)]; \\ x_D &= x_D^0 / [1 - \alpha(n + m)]. \end{aligned} \right\} \quad (351)$$

Согласно (349), при равновесии

$$\gamma_A^n \left[\frac{x_A^0 - \alpha n}{1 - \alpha(n + m)} \right]^n \gamma_B^m \left[\frac{x_B^0 - \alpha m}{1 - \alpha(n + m)} \right]^m = L. \quad (352)$$

Здесь γ_A и γ_B определяют при равновесных концентрациях компонентов x_A и x_B . Из последнего соотношения видно, что задача о нахождении области существования химического соединения $A_n B_m$ сводится к решению уравнений с одним неизвестным α .

Изложенный подход легко распространяется на выделение трехкомпонентных и более сложных соединений, а также на одновременное образование нескольких фаз. Последний случай сложнее, так как при этом необходимо решать систему уравнений. Например, при выделении двух соединений $A_n B_m$ и $B_p C_r$ состав равновесного раствора должен удовлетворять одновременно двум условиям типа (349), а именно

$$\left. \begin{aligned} a_A^n a_B^m &= L_1 = \exp[\Delta G_f^0(A_n B_m) / RT]; \\ a_B^p a_C^r &= L_2 = \exp[\Delta G_f^0(B_p C_r) / RT]. \end{aligned} \right\} \quad (353)$$

Если образуется α_1 молей $A_n B_m$ и α_2 молей $B_p C_r$, то расчет, подобный изложенному выше, приведет к следующим выражениям для концентраций компонентов в равновесном растворе:

$$\left. \begin{aligned} x_A &= (x_A^0 - \alpha_1 n) / [1 - \alpha_1(n + m) - \alpha_2(p + r)]; \\ x_B &= (x_B^0 - \alpha_1 m - \alpha_2 p) / [1 - \alpha_1(n + m) - \alpha_2(p + r)]; \\ x_C &= (x_C^0 - \alpha_2 r) / [1 - \alpha_1(n + m) - \alpha_2(p + r)]; \\ x_D &= x_D^0 / [1 - \alpha_1(n + m) - \alpha_2(p + r)]. \end{aligned} \right\} \quad (354)$$

Таким образом, условия равновесия (353) примут вид:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_A^n \left[\frac{x_A^0 - \alpha_1 n}{1 - \alpha_1 (n+m) - \alpha_2 (\rho+r)} \right]^n \gamma_B^m \left[\frac{x_B^0 - \alpha_1 m - \alpha_2 \rho}{1 - \alpha_1 (n+m) - \alpha_2 (\rho+r)} \right]^m = L_1; \\ \gamma_B^\rho \left[\frac{x_B^0 - \alpha_1 m - \alpha_2 \rho}{1 - \alpha_1 (n+m) - \alpha_2 (\rho+r)} \right]^\rho \gamma_C^r \left[\frac{x_C^0 - \alpha_2 r}{1 - \alpha_1 (n+m) - \alpha_2 (\rho+r)} \right]^r = L_2. \end{aligned} \right\} \quad (355)$$

Границы трехфазной области раствор + $A_n B_m$ + $B_\rho C_r$ находятся из решения системы этих двух уравнений с двумя неизвестными α_1 и α_2 .

Важен случай предельно разбавленных растворов, который допускает существенное упрощение уравнений равновесия и делает их более удобными для расчетов. В разбавленных растворах коэффициенты активности не зависят от концентрации, а концентрации, выраженные различными способами, пропорциональны друг другу. Это позволяет представить уравнение (349) в виде

$$[A]^n [B]^m = \frac{L}{\gamma_A^n \gamma_B^m} \text{const} = L' = f(T), \quad (356)$$

Формулу (356) обычно используют для характеристики растворимости избыточных фаз (см., например, гл. IV). В выражениях типа (352) и (355) можно принять знаменатель равным единице, поскольку $\alpha_1 (m+n) \ll 1$ и $\alpha_2 (\rho+r) \ll 1$. С учетом перечисленных упрощений уравнение (355) принимают следующий вид:

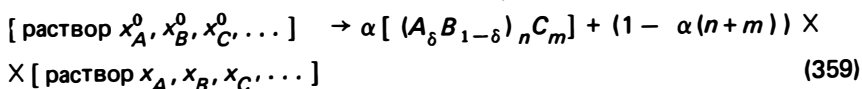
$$\left. \begin{aligned} ([A] - x)^n ([B] - \frac{A_B}{A_A} x - \frac{A_B}{A_C} y)^m = L'_1; \\ ([B] - \frac{A_B}{A_A} x - \frac{A_B}{A_C} y)^\rho ([C] - y)^r = L'_2, \end{aligned} \right\} \quad (357)$$

где A_A , A_B и A_C — атомные веса компонентов; x и y характеризуют уменьшение концентрации компонентов A и C в результате образования соединения.

Исследуем условия выделения соединений, обладающих областями гомогенности, т.е. наиболее распространенных соединений в металлических сплавах. Их образование, естественно, можно анализировать с помощью всех описанных методов. При этом необходимо учитывать зависимость энергии Гиббса нестехиометрического соединения от состава (см. гл. II). В частности, ΔG_f^0 фазы $(A_\delta B_{1-\delta})_n C_m$ является функцией δ , вследствие чего уравнение равновесия

$$\begin{aligned} \gamma_A^{n\delta} \left[\frac{x_A^0 - \alpha n \delta}{1 - \alpha (n+m)} \right]^{n\delta} \gamma_B^{n(1-\delta)} \left[\frac{x_B^0 - \alpha n (1-\delta)}{1 - \alpha (n+m)} \right]^{n(1-\delta)} \gamma_C^m \left[\frac{x_C^0 - \alpha m}{1 - \alpha (n+m)} \right]^m = \\ = L = \exp [\Delta G_f^0 ((A_\delta B_{1-\delta})_n C_m) / RT] \end{aligned} \quad (358)$$

имеет единственное решение, если величина δ заранее известна. Если же наряду с α необходимо найти и состав соединения, то для решения (358) необходимо дополнительное условие. Оно заключается в том, чтобы химическая реакция выделения соединения в сплаве



сопровождалась наибольшей убылью энергии Гиббса. Следовательно, для расчета количества образующейся фазы (α) и ее состава в области гомогенности (δ) необходимо найти такое решение уравнения (358), которое одновременно минимизирует выражение для изменения энергии Гиббса реакции (359), т.е. минимизирует выражение

$$\begin{aligned} \Delta G_{359} = & \alpha \Delta G_f^0 [(A_\delta B_{1-\delta})_n C_m] + [1 - \alpha(n+m)] \sum_{i=A,B,C} x_i \mu_i - \\ & - \sum_{i=A,B,C} x_i^0 \mu_i^0. \end{aligned} \quad (360)$$

Из изложенного ясно, что для практической реализации термодинамических расчетов диаграмм состояния необходимы сведения об энергиях Гиббса образования химических соединений, об интегральных энергиях Гиббса образования растворов или о химических потенциалах всех компонентов в растворах.

В настоящее время основная масса экспериментальных термодинамических данных относится к бинарным системам. В справочнике термодинамических величин [1] сведения о тройных и более сложных металлических системах вообще отсутствуют. Поэтому для расчетов диаграмм состояния многокомпонентных сплавов существенное значение имеют способы предсказания термодинамических характеристик сложных систем по свойствам более простых, главным образом бинарных.

2. ПРЕДСКАЗАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДАМИ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Строгие методы прогнозирования термодинамических характеристик многокомпонентных растворов могут быть основаны на статистико-термодинамических моделях. Точность соответствующих расчетов определяется по существу тем, насколько хорошо подобные модели описывают действительные свойства металлических растворов.

В гл. VII показано, что статистический подход хорошо позволяет прогнозировать влияние легирующих элементов на термодинамические свойства компонентов, растворенных по типу внедрения. Рассмотрим растворы замещения. Обобщение нулевого приближения квазихимической теории на m -компонентные растворы приводит к выражению

$$\Delta G = \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (-z w_{ij} x_i x_j) + RT \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i \quad (361)$$

Величины w_{ij} определяют из свойств бинарных растворов. Очевидно, что, если значения w_{ij} для всех двойных растворов, составляющих многокомпонентный известны, то свойства такого раствора легко можно найти. При этом возможно подсчитать, что количество необходимых величин w_{ij} равно числу сочетаний из m элементов по два C_m^2 . Следовательно, для расчета термодинамических характеристик тройного раствора необходимо знать три значения w_{ij} , а для четырехкомпонентного — шесть значений.

В более сложном, первом приближении квазихимической теории, используя аппарат, развитый Гуггенгеймом, можно показать, что для описания термодинамических свойств m -компонентного раствора необходимо решать C_m^2 уравнений квазихимического равновесия:

$$\frac{(zn_i - \sum_{l=1}^m \delta_{il} n_{il}) (zn_j - \sum_{l=1}^m \delta_{jl} n_{jl})}{n_{ij}^2} = \exp(-2w_{ij}/kT). \quad (362)$$

Формулы для расчета основных термодинамических свойств многокомпонентного раствора имеют следующий вид:

$$\Delta G = \frac{RTz}{2} \sum_{i=1}^m x_i \ln \left(\frac{zn_i - \sum_{l=1}^m \delta_{il} n_{il}}{znx_i^2} \right) + RT \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i; \quad (363)$$

$$\Delta \mu_i = \frac{RTz}{2} \ln \left(\frac{zn_i - \sum_{l=1}^m \delta_{il} n_{il}}{znx_i^2} \right) + RT \ln x_i; \quad (364)$$

$$\Delta H = \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m n_{ij} w_{ij} / N_A. \quad (365)$$

В уравнениях (362) — (365) δ_{il} и δ_{jl} равны нулю при равенстве индексов и единице в противоположном случае. Величины n_{ij} обозначают числа пар атомов, а n_i — числа молей компонента i . Очевидно, что $\sum_{i=1}^m n_i = n$. Таким образом, термодинамические свойства сложного раствора можно определить, если известны величины w_{ij} для всех бинарных систем. Однако расчет намного сложнее, чем в случае регулярного раствора или двойного квазихимического раствора, поскольку система уравнений допускает лишь численное решение. Поясним ход расчетов на примере тройной системы. Для подобной системы уравнения квазихимического равновесия принимают следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} [(zn_1 - n_{12} - n_{13}) (zn_2 - n_{12} - n_{23})] / n_{12}^2 &= \exp(-2w_{12}/kT); \\ [(zn_1 - n_{12} - n_{13}) (zn_3 - n_{13} - n_{23})] / n_{13}^2 &= \exp(-2w_{13}/kT); \\ [(zn_2 - n_{12} - n_{23}) (zn_3 - n_{13} - n_{23})] / n_{23}^2 &= \exp(-2w_{23}/kT). \end{aligned} \right\} \quad (366)$$

Определив числа молей компонентов n_1 , n_2 и n_3 по концентрациям, находим численное решение системы (366), т.е. n_{12} , n_{13} и n_{23} . Последние

подставляем в уравнения для вычисления термодинамических свойств, например рассчитаем по формуле

$$\Delta G = RTz/2 \{ x_1 \ln [(zn_1 - n_{12} - n_{13}) / znx_1^2] + x_2 \ln [(zn_2 - n_{12} - n_{23}) / znx_2^2] + x_3 \ln [(zn_3 - n_{13} - n_{23}) / znx_3^2] \} + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3).$$

Возникает вопрос, приводит ли большая сложность первого приближения квазихимической теории по сравнению с моделью регулярных растворов к лучшему согласию с опытом. Ответ на этот вопрос будет скорее отрицательным. Ни то, ни другое приближение квазихимической теории не описывают главных особенностей металлических растворов, а именно асимметрию концентрационных зависимостей термодинамических свойств и большие величины избыточной энтропии, которые особенно характерны для растворов переходных металлов (см. гл. I).

Обобщение теории окруженного атома, которая учитывает асимметрию и избыточную энтропию, на тройные растворы проведено в работах [143, 144]. Согласно [144]:

$$\Delta H = x_1 x_2 (\Delta \bar{H}_{1(2)}^\infty x_2 + \Delta \bar{H}_{2(1)}^\infty x_1) + x_2 x_3 (\Delta \bar{H}_{2(3)}^\infty x_3 + \Delta \bar{H}_{3(2)}^\infty x_2) + x_1 x_3 (\Delta \bar{H}_{1(3)}^\infty x_3 + \Delta \bar{H}_{3(1)}^\infty x_1) + \frac{x_1 x_2 x_3}{3z-1} (\Delta \bar{H}_{1(2)}^\infty + \Delta \bar{H}_{2(1)}^\infty + \Delta \bar{H}_{1(3)}^\infty + \Delta \bar{H}_{3(1)}^\infty + \Delta \bar{H}_{2(3)}^\infty + \Delta \bar{H}_{3(2)}^\infty). \quad (367)$$

Здесь $\Delta \bar{H}_{i(j)}^\infty$ обозначает парциальную энтальпию компонента i в бесконечно разбавленном бинарном растворе ij . Аналогичную формулу можно записать и для избыточной энтропии. Отметим еще раз, что теория окруженного атома учитывает лишь избыточную энтропию колебательного происхождения. В силу этого она, возможно, более пригодна для описания жидких растворов. Любая избыточная термодинамическая функция (X) многокомпонентного раствора может быть выражена через свойства бинарных растворов следующим образом:

$$X = \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m x_i x_j (\bar{X}_{i(j)}^\infty x_j + \bar{X}_{j(i)}^\infty x_i) + \left(\frac{1}{3z-1} \prod_{k=1}^m x_k \right) \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (\bar{X}_{i(j)}^\infty + \bar{X}_{j(i)}^\infty). \quad (368)$$

Таким образом, для предсказания свойств многокомпонентных растворов по теории окруженного атома необходимы лишь сведения о бесконечно разбавленных растворах в бинарных системах.

3. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Для аппроксимации термодинамических характеристик разбавленных растворов широко применяется метод параметров взаимодействия, предложенный Вагнером и развитый Люписом и Эллиоттом [145]. Он основан на разложении в ряд Тейлора избыточной парциальной энергии Гиббса

или логарифма коэффициента активности растворенного вещества. Поскольку коэффициент активности каждого компонента зависит от концентрации всех компонентов раствора, то упомянутый ряд имеет вид

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & \ln \gamma_i^0 + \left[x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_2} \right) + x_3 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_3} \right) + \dots + x_j \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right) \right]_{x_1 \rightarrow 1} + \\ & + \left[\frac{1}{2} x_2^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_2^2} \right) + \frac{1}{2} x_3^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_3^2} \right) + \dots + \frac{1}{2} x_j^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j^2} \right) + x_2 x_3 \times \right. \\ & \times \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_2 \partial x_3} \right) + \dots + x_j x_k \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial x_j \partial x_k} \right) \left. \right]_{x_1 \rightarrow 1} = \ln \gamma_i^0 + \sum_{j=2}^m \epsilon_i^{(j)} x_j + \\ & + \sum_{j=2}^m \rho_i^{(j)} x_j^2 + \sum_{\substack{j=2 \\ j \neq i}}^m \sum_{\substack{k=2 \\ k \neq i}}^m \rho_i^{(j, k)} x_j x_k. \end{aligned} \quad (369)$$

В (369) величины $\epsilon_i^{(j)} = \partial \ln \gamma_i / \partial x_j$ называют параметрами взаимодействия первого порядка, величины $\rho_i^{(j)}$ — параметрами взаимодействия второго порядка, а $\rho_i^{(j, k)}$ — перекрестными параметрами взаимодействия второго порядка. Если пренебречь перекрестными параметрами взаимодействия, то коэффициент активности растворенного компонента i может быть найден из экспериментальных данных о двойных и тройных системах.

В самом деле, соотношение (369) можно переписать как

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & \ln \gamma_i^0 + \ln [\gamma_i(x_1, x_2 = x_3 = \dots = 0) / \gamma_i^0] + \ln [\gamma_i(x_1 \rightarrow 0, x_2, x_3 = \\ & = x_4 = \dots = 0) / \gamma_i^0] + \ln [\gamma_i(x_1 \rightarrow 0, x_3, x_2 = x_4 = \dots = 0) / \gamma_i^0] + \dots = \\ & = \ln \gamma_i^0 + \ln f_i^{(1)} + \ln f_i^{(2)} + \ln f_i^{(3)} + \dots + \ln f_i^{(j)}. \end{aligned} \quad (370)$$

Первые два члена правой части формулы (370) описывают концентрационную зависимость коэффициента активности компонента i в бинарной системе $1-i$ (1 — растворитель). Из (369) следует, что

$$\ln [\gamma_i(x_1, x_2 = x_3 = \dots = 0) / \gamma_i^0] = \epsilon_i^{(1)} x_1 + \rho_i^{(1)} x_1^2 = \ln f_i^{(1)}. \quad (371)$$

Последующие члены формулы (370) выражают предельные значения активности растворенного вещества i в системах $1-2$, $1-3$, \dots , $1-j$, которые рассматриваются как растворители для компонента i . Очевидно, что при конечных концентрациях, но в области, где применимо разложение в ряд (369)

$$\begin{aligned} \ln [\gamma_i(x_1, x_2, x_j (j \neq 2) = 0) / \gamma_i^0(x_1, x_2 = x_3 = \dots = x_j = 0)] = \ln f_i^{(2)} = \\ = \epsilon_i^{(2)} x_2 + \rho_i^{(2)} x_2^2 \end{aligned} \quad (372)$$

или в общем виде

$$\ln [\gamma_i(x_1, x_k, x_j (j \neq k, i) = 0) / \gamma_i^0(x_i, x_j (j \neq i) = 0)] = \ln f_i^{(k)} = \epsilon_i^{(k)} x_k + \rho_i^{(k)} x_k^2. \quad (373)$$

Правая часть последнего уравнения не зависит от мольной доли компонента i . Поэтому формула (373) удобна для определения параметров взаимодействия. Следует отметить, что хотя коэффициенты активности в (373) определяются по одной и той же концентрации x_i , в числителе и знаменателе значение этой концентрации может быть выбрано произвольно. Из вышеизложенного ясно, что коэффициент активности растворенного компонента i в многокомпонентном растворе может быть вычислен по данным о двойных и тройных растворах при помощи соотношения

$$\gamma_i = \gamma_i^0 f_i^{(2)} f_i^{(3)} \dots f_i^{(i)} \dots f_i^{(j)} = \gamma_i^0 \prod_{j=2}^m f_i^{(j)}, \quad (374)$$

где $\ln f_i^{(j)} = \epsilon_i^{(j)} x_j + \rho_i^{(j)} x_j^2$. Если выразить концентрацию в процентах по массе и заменить натуральный логарифм десятичным, то (374) приобретает вид

$$\lg (\gamma_i / \gamma_i^0) = \sum_{j=2}^m e_i^{(j)} [J] + \sum_{j=2}^m \rho_i^{(j)} [J]^2. \quad (375)$$

Дальнейшие уточнения (374) и (375) могут быть внесены при помощи перекрестных параметров взаимодействия. Однако для их нахождения необходимы термодинамические характеристики четырехкомпонентных систем. При практическом использовании формулы (374) необходимо иметь ввиду, что различные параметры взаимодействия связаны между собой определенными соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_i^{(j)} &= \epsilon_j^{(i)}; \\ \rho_i^{(i,j)} + \epsilon_i^{(j)} &= 2\rho_j^{(i)} + \epsilon_j^{(i)}; \\ \rho_i^{(j,k)} + \epsilon_i^{(k)} &= \rho_j^{(i,k)} + \epsilon_i^{(k)} = \rho_k^{(i,j)} + \epsilon_i^{(j)}. \end{aligned} \right\} \quad (376)$$

Это обстоятельство существенно уменьшает количество необходимых для расчетов сведений. Отметим также, что выражения типа (374) можно записать и для расчета других термодинамических функций раствора в частности ΔH и $\Delta S^{изб}$.

Метод параметров взаимодействия нашел широкое применение главным образом для жидких растворов. В гл. VI формула (374) использована для анализа термодинамических свойств углерода и азота в многокомпонентных сплавах на основе железа.

Для предсказания термодинамических свойств концентрированных растворов прибегают к эмпирическим формулам, которые, как правило, не имеют строгого обоснования. Они рассмотрены в обзорах [146–150].

Вывод одной из них, так называемого уравнения Бонье, основан на представлении процесса образования сплава в виде последовательных реакций. Например, образование 1 моля сплава трех компонентов A , B и C описывается следующим образом:

$$[x_1 x_2 / (1 - x_1)] A + x_2 B \rightarrow [x_2 / (1 - x_1)] A_{x_1} B_{1-x_1}; \quad (377)$$

$$[x_1 x_3 / (1 - x_1)] A + x_3 C \rightarrow [x_3 / (1 - x_1)] A_{x_1} C_{1-x_1}; \quad (378)$$

$$[x_2 / (1 - x_1)] A_{x_1} B_{1-x_1} + [x_3 / (1 - x_1)] A_{x_1} C_{1-x_1} = A_{x_1} B_{x_2} C_{x_3}. \quad (379)$$

Здесь x_1 , x_2 и x_3 обозначают мольные доли компонентов A , B и C . Первые две реакции характеризуют образование бинарных сплавов, в которых концентрация компонента A одинакова. Соответствующие изменения энергии Гиббса составят

$$\begin{aligned} \Delta G_{3,77} &= [x_2 / (1 - x_1)] [(\Delta G_{12}^{изб})_{x_1} + RT(x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1))]; \\ \Delta G_{3,78} &= [x_3 / (1 - x_1)] [(\Delta G_{13}^{изб})_{x_1} + RT(x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1))]. \end{aligned} \quad (381)$$

Изменение энергии Гиббса, сопровождающее протекание третьей реакции — смешения двойных сплавов, составит:

$$\begin{aligned} \Delta G_{3,79} &= \Delta G^{изб} + RT \left\{ x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3 - [x_3 / (1 - x_1)] \times \right. \\ &\times (x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)) - [x_2 / (1 - x_1)] (x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)) \left. \right\}. \end{aligned} \quad (382)$$

Очевидно, что при реакции (379) концентрация компонента A остается постоянной. Это позволяет допустить, что указанная реакция эквивалентна образованию бинарного сплава BC :

$$x_2 B + x_3 C = (x_2 + x_3) B_{x_2 / (x_2 + x_3)} C_{x_3 / (x_2 + x_3)} \quad (383)$$

и, следовательно, $\Delta G^{изб}$ в формуле (382) равна избыточной энергии Гиббса образования сплава BC , концентрации компонентов в котором пропорциональны концентрациям этих компонентов в тройном сплаве:

$$\Delta G^{изб} = (x_2 + x_3) (\Delta G_{23}^{изб})_{x_2/x_3}. \quad (384)$$

Сделанное допущение лучше выполняется в случае растворов, характеризующихся небольшими отклонениями от законов совершенных. Суммирование (380) — (384) и приводит к формуле Бонье:

$$\begin{aligned} \Delta G &= [(x_2 / (1 - x_1)) \Delta G_{12}^{изб} + (x_3 / (1 - x_1)) \Delta G_{13}^{изб}]_{x_1} + (1 - x_1) \times \\ &\times (\Delta G_{23}^{изб})_{x_2/x_3} + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3). \end{aligned} \quad (385)$$

Последний член правой части формулы (385) описывает идеальную энтропию смешения. Он встречается практически во всех эмпирических выражениях, которые будут описаны дальше. Поэтому в дальнейшем этот член не рассматривается. Близкое к (385) соотношение для трехкомпонентных растворов предложено Тупом. Оно основано на применении предложенной Даркеном процедуры интегрирования уравнения Гиббса — Дюгема для тройной системы к регулярным растворам и имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta G^{изб} &= [(x_2 / (1 - x_1)) \Delta G_{12}^{изб} + (x_3 / (1 - x_1)) \Delta G_{13}^{изб}]_{x_1} + (1 - x_1)^2 \times \\ &\times (\Delta G_{23}^{изб})_{x_2/x_3}. \end{aligned} \quad (386)$$

Естественно ожидать, что расчеты по (386) дадут лучшие результаты в случае растворов, близких к регулярным. Из (385) и (386) видно, что формулы Бонье и Тупа различаются лишь множителем при изменении энергии Гиббса, характеризующим образование сплава *BC*. Их общим недостатком является несимметрия относительно перестановки индексов, поэтому результаты расчетов будут зависеть от выбора компонента, концентрацию которого принимают постоянной.

Указанный недостаток отсутствует в уравнении, предложенном сначала Колером, а затем Олсоном и Тупом. Колер исходил из допущения, что добавление третьего компонента не влияет на взаимодействие двух других. Поэтому избыточная энергия Гиббса, например, тройного раствора может быть выражена уравнением, аналогичным уравнению теории регулярных растворов:

$$\Delta G^{изб} = w_{12} x_1 x_2 + w_{13} x_1 x_3 + w_{23} x_2 x_3. \quad (387)$$

Величины w_{ij} определяют из термодинамических свойств бинарных систем, в которых отношение компонентов равно их отношению в тройном сплаве: $\Delta G_{ij}^{изб} = w_{ij} x'_i x'_j$, где $x'_i/x'_j = x_i/x_j$ и $x'_i + x'_j = 1$.

Отсюда следует, что

$$w_{ij} = \Delta G_{ij}^{изб} [(x_i + x_j)^2 / (x_i x_j)]. \quad (388)$$

Таким образом, для тройного раствора

$$\Delta G^{изб} = (x_1 + x_2)^2 (\Delta G_{12}^{изб})_{x_1/x_2} + (x_1 + x_3)^2 (\Delta G_{13}^{изб})_{x_1/x_3} + (x_2 + x_3)^2 (\Delta G_{23}^{изб})_{x_2/x_3}. \quad (389)$$

Уравнение Колера было обобщено на системы с неограниченным числом компонентов. Избыточная энергия Гиббса многокомпонентного раствора аппроксимируется соотношением

$$\Delta G^{изб} = \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m (x_i + x_j)^2 (\Delta G_{ij}^{изб})_{x_i/x_j}, \quad (390)$$

а парциальная избыточная энергия Гиббса компонента k выражением

$$\Delta \bar{G}_k^{изб} = (x_i + x_k) [\Delta \bar{G}_{ik}^{изб} + \Delta \bar{G}_{k(ik)}^{изб}]_{x_k/x_i} - \sum_{i=1}^m \sum_{j=i+1}^m (x_i + x_j)^2 \times (\Delta G_{ij}^{изб})_{x_i/x_j} \quad (391)$$

где $\Delta \bar{G}_{k(ik)}^{изб}$ — парциальная избыточная энергия Гиббса компонента k в системе ik .

Еще одна симметричная относительно перестановок индексов формула была предложена Колине:

$$\Delta G^{изб} = 1/2 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (x_i / (1 - x_j)) (\Delta G_{ij}^{изб})_{x_j}, \quad (392)$$

где $\Delta G_{ii}^{изб} = \Delta G_{jj}^{изб} = 0$.

Если один из трех бинарных растворов, образующих тройной, близок к совершенному или регулярному, а в двух других наблюдаются значи-

тельные отклонения от идеальности, то для расчета термодинамических свойств такой трехкомпонентной системы применим метод изопотенциалов [149]. В его основе лежат два предположения, которые имеют весо-мые обоснования: 1) зависимость химических потенциалов компонентов, образующих совершенный или регулярный раствор, например компонен-тов 1 и 3, от состава на изопотенциальных линиях компонента 2, т.е. на линиях $\Delta\mu_2 = \text{const}$, такая же, как в двойном сплаве 1–3; 2) изопотенциальными линиями компонента 2 являются прямые, соединяющие точки двойных растворов 1–2 и 2–3, в которых $\Delta\mu_2 = \text{const}$ (рис. 52).

Расчетная формула рассматриваемого метода имеет следующий вид:

$$\Delta G = [x_2 \Delta \bar{G}_2 + x_1 (\Delta \bar{G}_{1(12)} + \Delta \bar{G}_{1(13)}) + x_3 (\Delta \bar{G}_{3(23)} + \Delta \bar{G}_{3(13)})] \Delta \bar{G}_2, x_1/x_3, \quad (393)$$

где $\Delta \bar{G}_{i(jj)}$ – парциальная энергия Гиббса компонента i в бинарном рас-творе ij . Применение соотношения (392) показано на рис. 52. Возможен и другой вариант расчета, основанный на избыточных парциальных энер-гиях Гиббса или коэффициентах активности. Он представлен на рис. 53.

Для определения термодинамических свойств сплава, состав которого отвечает точке k , через эту точку следует провести линию изопотенци-ала $\gamma_2 = \text{const}$ и секущую из вершины 2 концентрационного треуголь-ника. Изопотенциальная линия определяет коэффициент активности компонента 2. Коэффициенты активности компонентов 1 и 3 в трой-ном сплаве равны произведениям коэффициентов активностей этих ком-понентов в бинарных растворах в точках P , M и N :

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 &= \gamma_{1(13)} \gamma_{1(12)} \\ \gamma_3 &= \gamma_{3(13)} \gamma_{3(23)} \end{aligned} \right\} \gamma_2 = \text{const}, \quad \frac{x_1}{x_3} = \text{const}. \quad (394)$$

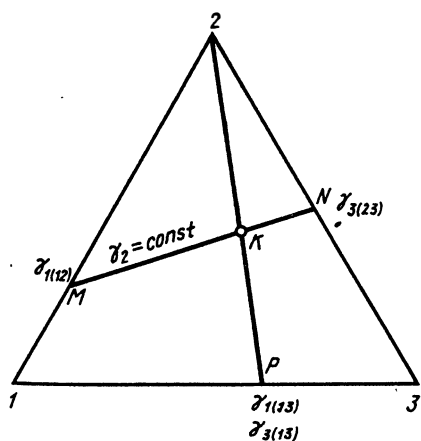


Рис. 52. Схема применения метода изопотенциалов

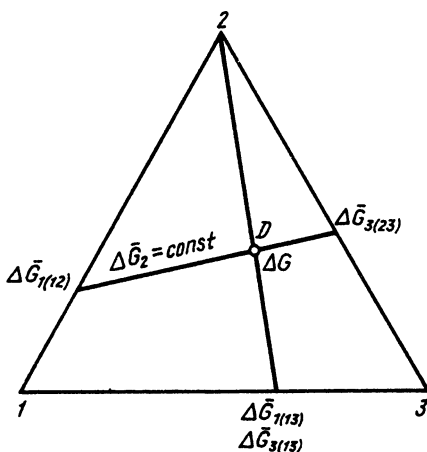


Рис. 53. Схема второго варианта метода изопотенциалов

Основу целой группы методов предсказания термодинамических свойств многокомпонентных растворов составляют аппроксимирующие многочлены (17).

А.Г. Морачевский описал термодинамические свойства тройной системы выражением

$$\Delta G^{изб}/RT = Q = Q_{12} + Q_{13} + Q_{23} + Q_{123}, \quad (395)$$

$$\text{где } Q_{ij} = x_i x_j \sum_{k=0}^n g_k (x_i - x_j)^k,$$

$$\text{а } Q_{123} = x_1 x_2 x_3 (a_0 + a_1 (x_1 - x_3) + b_1 (x_2 - x_3) + c_1 (x_1 - x_2) + \dots). \quad (396)$$

Коэффициенты a_j , b_j , c_j находят из экспериментальных данных о тройной системе. Если подобных сведений не существует, то формулу (395) можно применять без последнего члена.

Близкий способ расчета термодинамических свойств осуществлен Волем. Согласно Волю, для тройной системы справедливо следующее уравнение:

$$Q = \Delta G^{изб}/RT = x_1 x_2 (a_{12} x_1 + b_{12} x_2) + x_1 x_3 (a_{13} x_1 + b_{13} x_3) + x_2 x_3 \times \\ \times (a_{23} x_2 + b_{23} x_3) + x_1 x_2 x_3 (a_{12} + b_{13} + a_{23} + c). \quad (397)$$

Здесь коэффициенты a_{ij} и b_{ij} определяют из данных о двойных системах [см. (21)], а коэффициент c — из свойств тройного раствора. Если таковые неизвестны, то коэффициентом c можно пренебречь. В.А. Михайлов показал, что формула (397) симметрична по отношению к перестановкам индексов компонентов, если $a_{13} + b_{23} + b_{12} = b_{13} + a_{23} + a_{12}$. Несоблюдение последнего условия не препятствует использованию формулы (397), однако ее предпочтительнее применять в виде

$$Q = x_1 x_2 (a_{12} x_1 + b_{12} x_2) + x_1 x_3 (a_{13} x_1 + b_{13} x_3) + x_2 x_3 (a_{23} x_2 + \\ + b_{23} x_3) + x_1 x_2 x_3 c_{123}, \quad (398)$$

где c_{123} определяют из данных о тройных системах.

Уравнения (397) и (398) являются частным случаем более общей формулы (395). Действительно, если в разложении (17) ограничиться двумя первыми членами ряда и принять, что

$$g_0 = (a_{12} + b_{12})/2; \quad g_1 = (a_{12} - b_{12})/2,$$

то, например, для Q_{12} легко получить следующее выражение:

$$Q_{12} = x_1 x_2 \left(\frac{a_{12} + b_{12}}{2} + \frac{a_{12} - b_{12}}{2} (x_1 - x_2) \right) = x_1 x_2 \left(\frac{a_{12} + b_{12}}{2} + \right. \\ \left. + \frac{a_{12} - b_{12}}{2} x_1 - \frac{a_{12} - b_{12}}{2} + \frac{a_{12} - b_{12}}{2} x_1 \right) = x_1 x_2 (b_{12} + a_{12} x_1 - \\ - b_{12} x_1) = x_1 x_2 (a_{12} x_1 + b_{12} x_2).$$

Подобные выражения можно вывести и для Q_{13} и Q_{23} . Очевидно, что они совпадают с первыми слагаемыми (397) и (398). Если в разложении

(17) ограничиться тремя членами и пренебречь избыточной энтропией, то получим формулу $\Delta H = \Delta H_{12} + \Delta H_{13} + \Delta H_{23} + x_1 x_2 x_3 \beta$, где $\Delta H_{ij} = \alpha_1 x_i^2 x_j + \alpha_2 x_i x_j^2 + \alpha_3 x_i^2 x_j^2$, которая также использовалась для аппроксимации термодинамических свойств. Отметим, что рассмотренные формулы близки к соотношениям (367) и (368) теории окруженного атома, а также к формулам субрегулярных растворов (см. гл. I). Различия наблюдаются лишь в форме записи последнего слагаемого, пропорционального $x_1 x_2 x_3$. Общее выражение для полинома, который позволяет описать свойства любой многокомпонентной системы, согласно Ансара, имеет вид

$$\Delta G^{изб} / RT = \sum_{ij} x_i x_j p_{ij} + \sum_{ijk} x_i x_j x_k p_{ijk} + \sum_{ijkl} x_i x_j x_k x_l p_{ijkl} + \dots \quad (399)$$

где n_{ij} , p_{ijk} , p_{ijkl} — вообще говоря, также являются полиномами, значения которых не зависят от порядка индексов (например, $p_{ijk} = p_{jik} = p_{kji} = \dots$). Кроме того, значения p с одинаковыми индексами равны нулю (например, $p_{jii} = p_{jii} = p_{kkk} = 0$). В качестве полиномов можно применять ряды Гуггенгейма (17) и (395).

Изложенный формализм в случае тройной системы обладает преимуществом перед другими способами расчета. Оно состоит в простоте вычислений коэффициентов активности компонентов [149]. Поскольку

$$Q = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 + x_3 \ln \gamma_3, \quad (400)$$

$$dQ = \ln \gamma_1 dx_1 + \ln \gamma_2 dx_2 + \ln \gamma_3 dx_3 + x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 + x_3 d \ln \gamma_3. \quad (401)$$

Согласно уравнению Гиббса — Дюгема, сумма трех последних слагаемых равна нулю. С учетом этого, а также очевидного соотношения $dx_1 + dx_2 = -dx_3$ выражение (401) преобразуется в

$$dQ = \ln(\gamma_1/\gamma_3) dx_1 + \ln(\gamma_2/\gamma_3) dx_2. \quad (402)$$

В выражении (402) dQ является полным дифференциалом, поэтому $\ln(\gamma_1/\gamma_3) = (\partial Q/\partial x_1)_{T, x_2}$ и $\ln(\gamma_2/\gamma_3) = (\partial Q/\partial x_2)_{T, x_1}$. (403)

Соотношения (402) и (403) приводят к следующим формулам для коэффициентов активности:

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_3 = Q - x_1 \ln(\gamma_1/\gamma_3) - x_2 \ln(\gamma_2/\gamma_3) = Q - x_1 (\partial Q/\partial x_1)_{T, x_2} - \\ - x_2 (\partial Q/\partial x_2)_{T, x_1}; \\ \ln \gamma_1 = (\partial Q/\partial x_1)_{T, x_2} + \ln \gamma_3 = \ln(\gamma_1/\gamma_3) + \ln \gamma_3; \\ \ln \gamma_2 = (\partial Q/\partial x_2)_{T, x_1} + \ln \gamma_3 = \ln(\gamma_2/\gamma_3) + \ln \gamma_3. \end{aligned} \right\} \quad (404)$$

Этим исчерпываются эмпирические формулы, которые наиболее часто применяют для предсказания термодинамических свойств многокомпонентных растворов. Менее применяемые соотношения можно найти в обзорах [146, 148, 150].

Более трудной и практически неразработанной областью является термодинамика сложных соединений — таких, например, как смешанные карбиды, карбонитриды, многокомпонентные интерметаллиды.

Обычный путь описания термодинамических свойств таких соединений основан на предположении о том, что они являются совершенными или регулярными растворами бинарных фаз [4].

Например, соединение $(A, B)_u(C, D)_v$ можно предсказать состоящим из четырех компонентов: A_uC_v , A_uD_v , B_uD_v и B_uC_v и выразить энергию Гиббса его образования соотношением

$$\Delta G_f^0 = \Delta G_{\text{компл}} + \Delta G^{\text{изб}} - T\Delta S. \quad (405)$$

Член, содержащий изменение энтропии, возникает вследствие появления возможностей перестановок атомов A и B в одной подрешетке и атомов C и D в другой. Величину $\Delta G_{\text{компл}}$ в простейшем случае можно представить суммой произведений мольной доли каждого из бинарных соединений на энергию Гиббса образования каждого из них $\Delta G_{\text{компл}} = \sum x_i \Delta G_{f,i}^0$. Значение $\Delta G^{\text{изб}}$ чаще всего принимают равным нулю или оценивают его, используя данные о диаграммах состояния. Однако, как показано в работе [151], такой подход возможен только, если все узлы кристаллической решетки сложного соединения эквивалентны. В противном случае состав соединения можно описать при помощи комбинаций любых трех, а не четырех компонентов. Подробное рассмотрение этого случая [151] приводит к сложным выражениям. Оказывается, что химические потенциалы компонентов в сложном соединении зависят от изменения энергии Гиббса ΔG^* реакции $A_uD_v + B_uC_v \rightleftharpoons A_uC_v + B_uD_v$.

Приближение идеальных растворов справедливо, если $\Delta G^* = 0$. Можно полагать, что к такому типу систем относятся некоторые интерметаллидные фазы, например $(\text{Fe}, \text{Ni})_2\text{Mo}$, $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ и т.п. Однако образующиеся в стали карбонитридные фазы, например $(\text{V}, \text{Nb})(\text{C}, \text{N})$, должны отличаться от идеальных растворов, поскольку для реакции $\text{VC} + \text{NbN} = \text{VN} + \text{NbC}$ $\Delta G^* \neq 0$.

4. О НАДЕЖНОСТИ ПРЕДСКАЗАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ ПО СВОЙСТВАМ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ

Все приведенные формулы, за исключением (367), (368), (397), (398), а также (385) и (386), значительно отличаются друг от друга. Поэтому при практических расчетах сразу же возникают вопросы: приводят ли рассмотренные соотношения к близким результатам, описывают ли они свойства реальных растворов, какую из формул следует предпочесть в случае, если результаты расчетов по различным соотношениям существенно расходятся? Ответ на первый вопрос можно найти в работе Ансара [146]. Он сравнил результаты предсказаний свойств тройных растворов по свойствам двойных по шести формулам: (367), (385), (386), (389), (392) и (398) (в последней пренебрегали слагаемым, пропорциональным $x_1x_2x_3$). Результаты работы [146] свидетельствуют о

том, что похожие формулы (367) и (398) дают близкие значения термодинамических свойств. Результаты расчетов по соотношениям (385) и (386), которые различаются лишь множителем при одном из слагаемых, в ряде случаев существенно различаются. Однако почти во всех случаях получены практически одни и те же значения термодинамических свойств при использовании непохожих уравнений Колера (389) и Колине (402). Ансара отмечает, что в случаях, если все три бинарные системы характеризуются положительными или отрицательными отклонениями от закона Рауля, то наибольшие по абсолютной величине значения ΔG^{i36} дает уравнение Бонье (385). Если одна из двойных систем характеризуется отрицательными отклонениями, а остальные — положительными, то наибольшие значения термодинамических функций получены при помощи уравнения Тупа (386). Наилучшее согласие между всеми способами расчета наблюдается тогда, когда все три составляющие бинарные системы характеризуются различными по знаку отклонениями от законов совершенных растворов. Таким образом, можно сделать вывод, что результаты расчетов по эмпирическим формулам не всегда совпадают между собой.

Единственный способ проверки применимости рассмотренных формул состоит в сопоставлении результатов прогноза термодинамических свойств многокомпонентных систем с их действительными характеристиками. Подобные сопоставления для тройных растворов проводили в ряде работ [147, 149, 152–155]. Для иллюстрации степени согласия расчетных значений с экспериментальными в табл. 31 и 32 воспроизведены данные для систем Fe–Ni–Co [153] и Fe–Mn–Ni [147]. Видно, что теплоты образования сплавов Fe–Ni–Co, рассчитанные по (389) и (398), находятся в согласии с экспериментальными данными. Из работы [153] не ясно, учитывалось ли при расчетах по (398) слагаемое, пропорциональное $x_1x_2x_3$. Уравнения Бонье (385) и Тупа (386) приводят к худшим результатам, хотя и они согласуются с экспериментальными данными в пределах абсолютной погрешности опыта. В рассматриваемой системе единственным раствором, близким к совершенному, является Ni–Co. Поэтому при расчетах по двум последним формулам наилучших результатов следовало бы ожидать при $x_{Fe} = \text{const}$. Однако, как видно из табл. 31, уравнение (385) дает лучшее согласие с опытом при $x_{Ni} = \text{const}$, а (386) — при $x_{Co} = \text{const}$ и в случаях, если использованы средние значения, полученные применением (386) в трех направлениях.

В системе Fe–Ni–Mn (см. табл. 32) все рассмотренные формулы также приводят к удовлетворительным результатам, однако предпочтительными оказываются (389) и (398). Интересный пример, демонстрирующий возможности предсказания тонких изменений термодинамических свойств с изменением состава раствора, предоставлен на рис. 54. Здесь приведена зависимость $\Delta \bar{S}_{Cd}$ в системе Cd–Sb–Bi при 773 К от концентрации кадмия ($x_{Sb}/x_{Bi} = 1$) по данным [155]. Видно, что расчет хорошо описывает все особенности концентрационной зависимости $\Delta \bar{S}_{Cd}$. Суммируя результаты анализа применимости формул (385), (386), (389) и (398) к различным трехкомпонентным металлическим системам в твердом и жидком состояниях, авторы работы [147] пришли к следующим

Т а б л и ц а 31. Сопоставление энтальпий образования тройных сплавов Fe–Ni–Co с рассчитанными по теплотам образования бинарных сплавов с использованием различных формул

x_{Fe}	x_{Co}	$-\Delta H_f^{*1}$ Дж/моль'	$(\Delta H_{рас} - \Delta H_{эксп})$, Дж/моль, с использованием формул									
			(389)	(398)	(386) * ²	(386) * ³	(386) * ⁴	(386) * ⁵	(385) * ²	(385) * ³	(385) * ⁴	(385) * ⁵
0,90	0,08	402±71	38	67	0	29	25	17	0	17	8	8
0,90	0,02	544±138	25	134	-4	21	17	12	-4	12	12	8
0,80	0,16	778±138	59	71	8	75	46	42	8	17	12	12
0,70	0,15	1389±159	226	84	-71	234	226	130	-71	96	155	59
0,445	0,11	3238±335	96	92	-192	109	322	79	-192	-251	151	-96
0,445	0,445	1171±230	-218	-385	-674	-192	351	-406	-674	-473	-477	-540
0,40	0,20	2841±180	92	92	-331	130	423	75	-330	-460	171	-205
0,333	0,333	2176±280	-54	-29	-527	0	443	-29	-527	-824	151	-402
0,25	0,50	1443±259	-159	-138	-531	-138	297	-125	-531	-1063	67	-510
0,19	0,76	648±159	-167	-226	-297	-180	-163	-213	-297	-393	-201	-297
0,167	0,167	2653±427	84	201	0	113	397	171	0	-372	105	-88
0,167	0,667	1088±50	100	-96	-105	71	305	92	-105	-749	188	-222
0,11	0,445	1079±485	-251	-96	-305	-247	155	-134	-305	-1109	-50	-489
0,05	0,76	385±234	50	38	13	-17	155	50	12	-644	96	-180

*¹ Величины доверительного интервала, приведенные в этой колонке, получены статистической обработкой экспериментальных данных. Абсолютная точность оценивается авторами работы [153] равной ± 600 Дж/моль; *² $x_{Fe} = \text{const.}$ *³ $x_{Co} = \text{const.}$ *⁴ $x_{Ni} = \text{const.}$ *⁵ Среднее.

выводам: 1) все перечисленные соотношения в общем приводят к удовлетворительному согласию расчета с экспериментом, однако нельзя заранее предсказать, какая из этих формул окажется предпочтительнее для данной системы. По-видимому, к разным системам следует применять различные формулы; 2) при выборе той или иной формулы можно руководствоваться степенью отклонения граничных бинарных систем от законов совершенных растворов. Если такие отклонения невелики ($|\Delta G_{изб}|$ не превосходит 2000 Дж/моль), то результаты расчетов по (386), (389) и (398) согласуются с экспериментальными данными с точностью ± 100 Дж/моль. Если величины $|\Delta G_{изб}|$ в бинарных системах превосходят 2000 Дж/моль, то результаты расчетов по всем указанным формулам совпадают с точностью до 200 Дж/моль и отличаются от экспериментальных данных не более чем на 1000–1200 Дж/моль. Однако наилучшее согласие наблюдается при использовании соотношения (385), если его применять в трех направлениях, а затем вычислять среднюю величину. Эти выводы имеют более широкое значение вследствие сходства некоторых рассмотренных в п. 2 и 3 данной главы формул, что было отмечено ранее. Применимость к расчетам термодинамических свойств трехкомпонентных растворов соотношений, основанных на разложении термодинамических функций в ряды без слагаемых, пропорциональных x_1 , x_2 , x_3 , была обоснована А.Г.Морачев-

Т а б л и ц а 32. Сопоставление избыточных энергий Гиббса образования тройного сплава Fe-Ni-Mn с рассчитанными по термодинамическим свойствам двойных систем

x_{Mn}	x_{Ni}	$-\Delta G_{изб}^{*1}$ $_{1232}$, Дж/моль	$(\Delta G_{изб} - \Delta G_{экср})$, Дж/моль, с использованием формул												
			(389)	(398) **2	(386) **3	(386) **4	(386) **5	(386) **6	(385) **3	(385) **4	(385) **5	(385) **6			
0,667	0,167	8550	1850	1820	1630	1780	2050	1820	1820	2050	1820	1770	1650	1170	350
0,445	0,445	12240	750	750	700	590	1290	860	860	1290	860	-1500	360	240	-300
0,445	0,110	7870	1540	1550	1350	960	1740	1350	1350	1740	1350	-1150	800	180	-60
0,333	0,333	13660	1390	1630	1380	1770	1620	1590	1590	1620	1590	-2020	1420	-750	-450
0,167	0,667	11390	890	690	870	-100	1140	640	640	1140	640	-370	-450	320	-170
0,167	0,167	9830	520	590	600	190	1160	650	650	1160	650	-810	-30	-1210	-690
0,110	0,445	15150	700	800	740	540	990	760	760	990	760	-750	150	-480	-360

* 1 Точность оценивается приблизительно равной ± 1200 Дж. * 2 Слагаемым, пропорциональным $x_1 \cdot x_2 \cdot x_3$, пренебрегли.
* 3 $x_{Mn} = \text{const}$. * 4 $x_{Ni} = \text{const}$. * 5 $x_{Fe} = \text{const}$. * 6 Среднее.

ким¹ на примере ряда систем с различной степенью отклонения от закона Рауля.

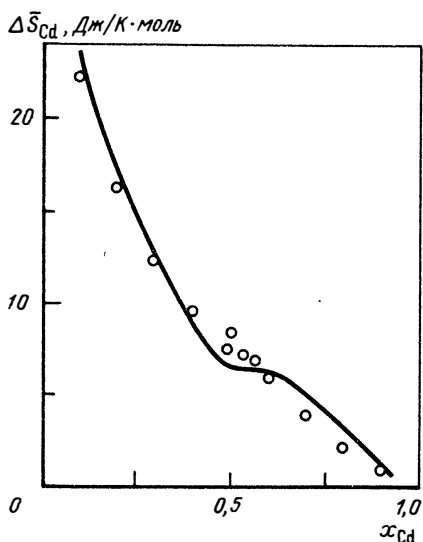
Необходимо, однако, отметить, что эмпирические формулы не учитывают специфики трехкомпонентного и более сложного взаимодействия и поэтому могут привести к неправильным результатам в тех случаях, когда подобное взаимодействие оказывается преобладающим. Поэтому важно учитывать даже отрывочные сведения о термодинамических характеристиках многокомпонентных систем. Для этого предпочтительнее использовать полиномиальные приближения (398) и (399), позволяющие легко вводить соответствующие поправки. Например, в работе [152] не удалось получить удовлетворительного согласия результатов расчета по формулам (385), (386), (389) с экспериментальными данными для системы Cu—Ni—Sn. Вместе с тем полиномиальные соотношения с учетом слагаемого, пропорционального $x_1 x_2 x_3$, которое и позволяет учесть особенности системы, привели к хорошему описанию. Для учета специфики многокомпонентного взаимодействия предложено [156—158] дополнить уравнения (385), (386) и (389)

для трехкомпонентной системы слагаемым

$$x_1 x_2 x_3 (a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3), \quad (406)$$

в котором постоянные a_j находят из экспериментальных данных для тройной системы. Естественно, что эту поправку можно применять и к другим эмпирическим соотношениям, рассмотренным в п. 3 данной главы.

Рис. 54. Зависимость парциальной энтропии кадмия в системе Cd—Sb—Bi от его концентрации при 773 К и $x_{\text{Sb}}/x_{\text{Bi}} = 1$. Точки — экспериментальные данные; кривая — результаты расчета по (386)



В заключение отметим, что применимость эмпирических соотношений к растворам, содержащим более трех компонентов, практически не проверяли. Из общих соображений можно ожидать, что при использовании сведений только о двойных системах прогноз термодинамических свойств будет менее надежным, чем сведения о растворе из большого числа компонентов.

¹ Морачевский А. Г. Исследование термодинамических свойств металлических систем, равновесий металл — соль и процессов сплавообразования при электролизе расплавленных солей с жидким катодом: Автореф. докт. дис. Л., 1969.

5. ЗАМЕЧАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Термодинамический расчет диаграмм представляет собой комплексную задачу, поскольку в многокомпонентной системе в состоянии равновесия могут находиться фазы различного состава в разнообразных сочетаниях (если это не противоречит правилу фаз). Равновесия могут быть стабильными и метастабильными. Предсказание последних необходимо для анализа процессов, протекающих при термической обработке сплавов. Для иллюстрации используем данные рис. 55, на котором схематически показаны концентрационные зависимости энергий Гиббса различных фаз бинарного сплава при некоторой температуре. Видно, что, например, сплав состава a может существовать в виде пересыщенного твердого раствора Φ_1 , двухфазной смеси двух растворов, составы которых обозначим точками x_1 и x_2 , двухфазных смесей $\Phi_1 + \Phi_2$ и $\Phi_1 + \Phi_3$. В сплаве b возможно два состояния: Φ_1 и $\Phi_1 + \Phi_3$, а в c — четыре: Φ_1 , $\Phi_1 + \Phi_2$, $\Phi_1 + \Phi_3$ и $\Phi_2 + \Phi_3$. Расчет требует рассмотрения всех возможных фазовых состояний и нахождения их энергий Гиббса. Стабильному равновесию, очевидно, будет отвечать состояние, характеризуемое минимальной величиной ΔG . Остальные возможные состояния будут метастабильными. Изложенное составляет суть метода "конкурирующих фаз", который получил широкое распространение благодаря работам Кауфмана [4, 5, 10]. При его практическом использовании необходимо всегда иметь в виду, что в современной химической термодинамике не существует способов определения абсолютных значений энергий. Все величины энергий отсчитывают от какого-либо уровня (стандартного состояния), принимаемого за нулевой (см. гл. I). Отражением этого обстоятельства служит и запись выражения для химического потенциала вещества i , находящегося в растворе: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, где μ_i^0 — химический потенциал компонента в стандартном состоянии, в качестве которого наиболее часто выбирают чистое вещество в устойчивой при данных температуре и давлении модификации. Это же стандартное состояние используют и при определении энергий Гиббса образования химических соединений. При термодинамических расчетах необходимо следить за тем, чтобы энергии различных фаз отсчитывались от одного стандартного состояния.

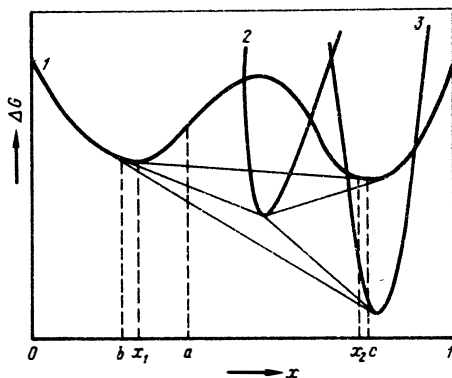


Рис. 55. Схема возможных фазовых равновесий в двойной системе
 $1 - \Delta G_f^{\Phi_1}$; $2 - \Delta G_f^{\Phi_2}$; $3 - \Delta G_f^{\Phi_3}$

Преимущество отсчета энергий от одного уровня заключается в том, что при написании уравнений равновесий величины μ_i^0 всех компонентов автоматически сокращаются. Этим достигается независимость результатов от уровня отсчета энергий.

Термодинамический расчет равновесий в многокомпонентных сплавах удобно условно разбить на три больших этапа: анализ составляющих бинарных систем, оценка термодинамических характеристик всех фаз многокомпонентной системы и собственно расчет. На первом этапе проводят критический анализ существующих экспериментальных сведений о термодинамических свойствах двойных систем, отбор наиболее надежных данных и их согласование с диаграммами состояния. Последнее весьма важно, поскольку позволяет использовать для расчетов бинарные диаграммы равновесия, которые зачастую бывают более полными, чем знания термодинамических свойств. В ходе этого этапа аппроксимируют концентрационные зависимости термодинамических характеристик всех фаз удобными для расчетов на ЭВМ математическими выражениями, которые рассмотрены в гл. I.

На первом этапе расчетов часто встречается ситуация, когда термодинамические характеристики какой-либо из фаз, существующих в бинарных системах, оказываются неизвестными. Поэтому возникает задача получить требуемые термодинамические сведения из диаграммы равновесия, т.е. задача противоположная рассматриваемой в данной главе. Необходимо отметить, что в отсутствие термодинамических данных для некоторых из находящихся в равновесии фаз, например данных для одной из фаз в случае двухфазного равновесия, подобная задача вообще не имеет решения. Это объясняется тем, что положение линий фазового равновесия на диаграммах определяется лишь разностями энергий Гиббса сосуществующих фаз, а не самими величинами этих энергий. Если необходимое количество экспериментальных данных имеется, то уравнения фазового равновесия, представленные в п. 1 данной главы, позволяют рассчитать неизвестные термодинамические характеристики, но только при температурах и концентрациях, отвечающих границам областей существования исследуемой фазы. Для получения концентрационной и температурной зависимостей термодинамических свойств необходимо заранее задать вид таких зависимостей, затем определить численные значения постоянных, решая уравнения фазового равновесия. Однако поскольку современная теория не позволяет установить общий вид таких зависимостей, то используют аппроксимирующие полиномы, в частности многочлены типа (17) и (18). Основная трудность заключается в определении оптимального количества членов. Ошибки, которые могут возникать при неправильном определении числа членов будут рассмотрены дальше.

Большую работу по согласованию термодинамических свойств различных твердых и жидких фаз с бинарными диаграммами состояний, а также по извлечению неизвестных термодинамических характеристик из диаграмм равновесия провели Кауфман и др. [5, 6]. Часть этих результатов, представляющих исключительную ценность для термодина-

мических расчетов равновесий в многокомпонентных сплавах, воспроизведена в табл. 1 и 2.

Следующий этап расчетов заключается в составлении формул для описания термодинамических свойств анализируемой многокомпонентной системы. Из изложенного ранее ясно, что в настоящее время нет весо-вых оснований для того, что предпочесть какую-либо из формул, связывающих термодинамические свойства многокомпонентных растворов со свойствами двойных. Важно отметить, что если существуют даже отрывочные экспериментальные данные по термодинамике рассматриваемой сложной системы, то их необходимо использовать в расчетах.

При конструировании термодинамики многокомпонентных систем по данным о бинарных, естественно, невозможно предсказать характеристики фаз, которые встречаются лишь в сложных системах. Их можно получить либо непосредственно экспериментальным исследованием, либо расчетом. В последнем случае используют рассмотренные ранее методы описания термодинамических свойств сложных соединений или сведения о температурно-концентрационных областях существования подобных фаз. Следует отметить, что по сравнению с бинарными системами вычисления термодинамических характеристик из диаграмм состояния многокомпонентных сплавов сопряжены с большими сложностями и менее надежны. Это объясняется тем, что диаграммы состояния многокомпонентных сплавов не позволяют определять составы равновесных фаз, если неизвестны коноды. Последние, как правило, не могут быть определены традиционными методами построения диаграмм состояния.

При переходе к расчетам необходимо прежде всего решить, в каком виде использовать уравнения равновесия. Существенное для расчетов различие между приведенными в п. 1 данной главы формами записи условий равновесия заключается в том, что система уравнений (338) и формулы типа (352) содержат парциальные величины, а соотношение (342) — только интегральные. Поэтому расчеты по (338) и (352) обязательно включают операцию дифференцирования, а по (342) не включают.

Так как выражения для энергий Гиббса многокомпонентных систем громоздки и крайне не удобны для вывода уравнений для парциальных величин в аналитическом виде, то прибегают к численному дифференцированию. Последнее, как известно, сопряжено со значительными ошибками.

Таким образом, из общих соображений следует, что расчеты диаграмм предпочтительнее выполнять путем минимизации выражения для энергии Гиббса (342), а не решением уравнений (338) и (352). Это заключение, однако, не абсолютно, если вспомнить, что экспериментальные определения термодинамических свойств в большинстве случаев основываются на измерениях парциальных величин.

Расчет можно проводить различными путями в зависимости от конечной цели. Если задача состоит, например, в определении порядка чередования фаз при охлаждении сплава конкретного химического состава, то достаточно рассмотреть при различных температурах все возможные сочетания фаз и найти те, которые характеризуются минимальными значе-

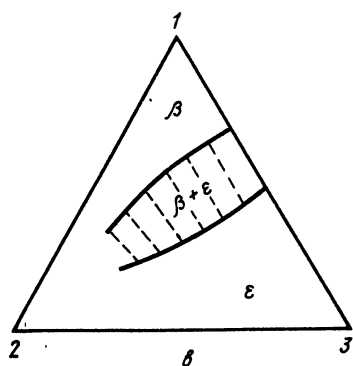
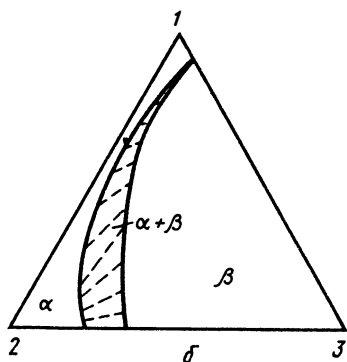
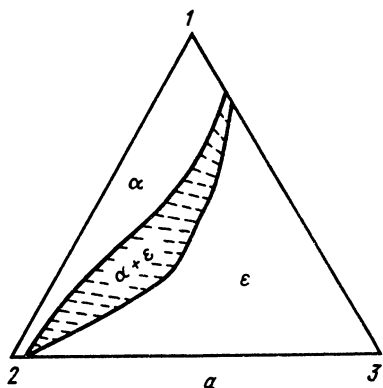


Рис. 56. Частные диаграммы состояний тройной системы компонентов 1—3:
 а — равновесие α и ϵ -фаз; б — равновесие α и β -фаз; в — равновесие β и ϵ -фаз

ниями энергии Гиббса. При необходимости построить диаграмму состояния графически можно рассчитать вначале все возможные частные равновесия и построить соответствующие частные диаграммы. Затем, накладывая диаграммы друг на друга, определить области устойчивости различных фаз и построить результирующую диаграмму равновесий.

Примеры такого расчета по работам Кауфмана демонстрируются на рис. 56 и 57 для случая равновесия α -, β - и ϵ -фаз. Некоторые другие возможные задачи рассмотрены в обзоре [148].

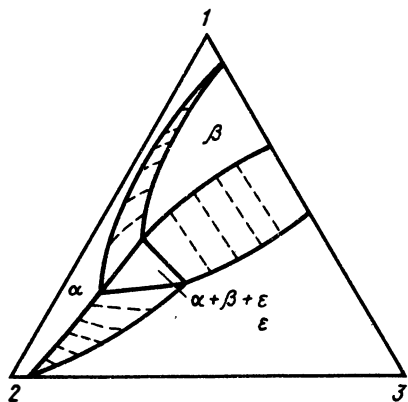


Рис. 57. Результирующая диаграмма состояний компонентов 1—3

Обсуждение чисто математических аспектов расчета диаграмм состояния выходит за рамки данной книги. Укажем, что наиболее распространенным способом решения систем уравнений типа (338) является итерационный метод Ньютона — Рэфсона [4, 148], который в отечественной литературе называется просто методом Ньютона. В этом методе для нахождения последовательных приближений используют определители, составленные из частных производных всех уравнений системы по независимым переменным. Следовательно, расчеты включают два цикла операций дифференцирования: сначала при вычислении химических потенциалов, а затем при решении системы уравнений. Для минимизации выражений для энергии Гиббса многокомпонентной многофазной системы, как правило (см., например, [148]), используют метод, описанный в работе [159], в котором не вычисляются производные минимизируемой функции. Суть метода заключается в следующем. Сначала в некотором числе точек диаграмм состояния, каждая из которых соответствует некоторому составу сплава, рассчитывают величины энергии Гиббса системы. Затем по определенным правилам осуществляют замену точек, характеризующих наибольшими величинами ΔG , на точки, с которыми связаны меньшие значения ΔG . Благодаря такой последовательной замене осуществляется движение вниз по поверхности энергии Гиббса и постепенное достижение ее дна, т.е. минимума ΔG системы. Заметим, что большое количество различных процедур нахождения минимума функций содержится в математическом обеспечении ЕС ЭВМ. В некоторых случаях решение можно найти просто методами подбора. Для этого особенно удобны выражения типа (352), описывающие условия образования химических соединений. Действительно, из (352) видно, что, если, например, выбранное начальное значение α будет превосходить равновесное, то произведение активности окажется меньшим L . Поэтому следует постепенно уменьшать величину α до тех пор, пока произведение активностей не станет большим L . Затем начинается движение в обратном направлении, т.е. в направлении увеличения α , но с меньшим шагом. Таким образом, постепенно изменяя направление поиска и уменьшая величину приращения α , можно найти решение (352) с любой точностью.

Для стали важное значение имеет предельный случай разбавленных растворов, для которого термодинамические условия образования соединений вырождаются в простые уравнения (356) и (357). Законы разбавленных растворов позволяют использовать большой экспериментальный материал по произведениям растворимости карбидов и нитридов в сплавах типа железо — легирующий элемент — углерод или азот [160, 161] для расчетов реакций выделения карбидных и нитридных фаз в многокомпонентных системах. Способ подобных расчетов предложен в работе [162]. Проиллюстрируем его на примере образования фазы MeC_2 в сплаве $Fe-Me-C-Me_1-Me_2$. Согласно уравнениям (242) и (374) активность углерода в таком сплаве выразится как

$$a_C = \gamma_C^C f_C^{Me} f_C^{Me_1} f_C^{Me_2} x_C.$$

а условие (349) образования MeC_2 примет вид:

$$x_{Me} \gamma_{Me} (x_C \gamma_C^C f_C^{Me} f_C^{Me_1} f_C^{Me_2})^2 = L$$

или с учетом пропорциональности между атомными долями и % (по массе):

$$[Me][C]^2 = [\text{const} L / (\gamma_{Me} (\gamma_C^C f_C^{Me})^2) / (f_C^{Me_1} f_C^{Me_2})^2].$$

Если взаимное влияние легирующих элементов невелико и если можно пренебречь влиянием углерода на γ_{Me} , то величина в квадратных скобках в правой части последнего уравнения представляет произведение растворимости L' (MeC_2) в системе Fe—Me—C. Следовательно, в многокомпонентной системе

$$[Me][C]^2 = L' (MeC_2) / (f_C^{Me_1} f_C^{Me_2})^2 \quad (407)$$

и состав равновесного с MeC_2 раствора, согласно (407), может быть найден из решения алгебраического уравнения с одним неизвестным:

$$[Me - (A_{Me}/A_C) y] (C - y)^2 = L' (MeC_2) / (f_C^{Me_1} f_C^{Me_2})^2.$$

Если сделать какие-либо предположения о термодинамике сложных химических соединений, то метод распространяется, например, на реакции выделения карбонитридных фаз [162].

Наиболее сложной проблемой при расчетах диаграмм состояния является анализ процесса образования фаз, которые возникают только в многокомпонентных системах. Сюда относятся изолированные области несмешиваемости, возникающие, когда в составляющих их более простых системах расслоение не наблюдается. По Мейерингу, изолированная область несмешиваемости в тройной системе может быть предсказана математическим анализом концентрационной зависимости энергии Гиббса в рамках модели регулярных растворов. Предложен также метод вариаций кластеров [163]. Последний представляет собой вариант статистической теории, основанный на учете более крупных структурных единиц, чем пары атомов. Оба метода, однако не позволяют проводить расчеты в случае, если термодинамические свойства многокомпонентных сплавов аппроксимируются эмпирическими выражениями.

Более общими являются методы [164, 165]. Гайе и Люпис [164] определили функцию стабильности многокомпонентного раствора, которая сразу позволяет решить, существует ли область несмешиваемости. Если такая существует, то функция стабильности дает возможность найти критическую точку расслоения. Концентрации компонентов, соответствующие такой точке, используют в дальнейшем в качестве начального приближения при расчетах границ области несмешиваемости при других температурах. В работе [165] для поиска области расслоения предлагается использовать подход, применяемый в расчетах реакций образования химических соединений (352). Процесс расслоения при таком подходе описывается уравнением

$$[\text{раствор } x_1^0 x_2^0, \dots, x_i^0 \dots] \rightarrow \alpha [\text{раствор } x_1^{(1)}, x_2^{(1)}, \dots, x_i^{(1)}, \dots] + (1 - \alpha) [\text{раствор } x_1^{(2)}, x_2^{(2)}, \dots, x_i^{(2)}, \dots]. \quad (408)$$

Состав продуктов расслоения, согласно (338), определяется равенством химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах 1 и 2: $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)}$.

Умножив обе части таких уравнений на мольные доли компонентов в фазе 1 и выразив химический потенциал компонентов в фазе 2 через активности, получим:

$$x_i^{(1)} \mu_i^{(1)} = x_i^{(1)} [\mu_i^0 + RT \ln a_i^{(2)}].$$

Просуммируем это выражение по всем компонентам:

$$\sum_i x_i^{(1)} [\mu_i^{(1)} - \mu_i^0] = RT \sum_i x_i^{(1)} \ln a_i^{(2)}.$$

Левая часть этого уравнения есть, очевидно, уравнение, определяющее энергию Гиббса образования твердого раствора 1 из чистых компонентов $\Delta G_f^0(1)$. Поэтому последняя формула преобразуется в выражение

$$P(\gamma_i^{(2)} x_i^{(2)})^{x_i^{(1)}} = \exp(\Delta G_f^0(1) / RT), \quad (409)$$

подобное (352). Здесь $x_i^{(2)}$, как это следует из уравнений (351), составит

$$x_i^{(2)} = [x_i^0 - \alpha x_i^{(1)}] / (1 - \alpha).$$

Расчет области несмешиваемости сводится к нахождению такого значения α из (409), которое также соответствует наибольшей убыли энергии Гиббса реакции (408). Минимизация производится по составу фазы 1, а количество переменных равно числу компонентов минус единица. Преимущество этого метода состоит в отсутствии ограничений на выбор начального приближения.

6. РЕЗУЛЬТАТЫ, ДОСТИГАЕМЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ РАСЧЕТАМИ

После ознакомления с основными принципами термодинамических расчетов диаграмм равновесия многокомпонентных сплавов и допускаемыми при этом упрощениями возникает принципиальный вопрос: позволяют ли расчеты получать результаты, согласующиеся с экспериментальными определениями границ между фазами?

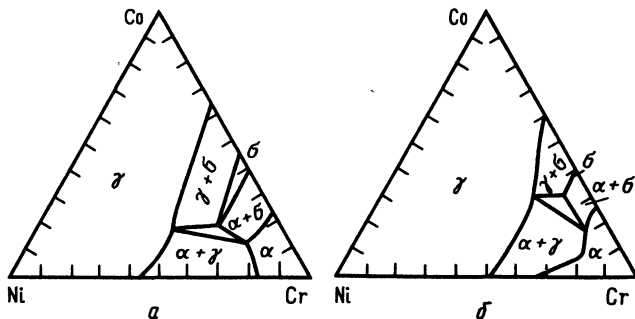


Рис. 58. Сравнение рассчитанной (б) и экспериментально определенной (а) диаграмм равновесной системы Ni—Co—Cr при 1473 К по данным работы [11]

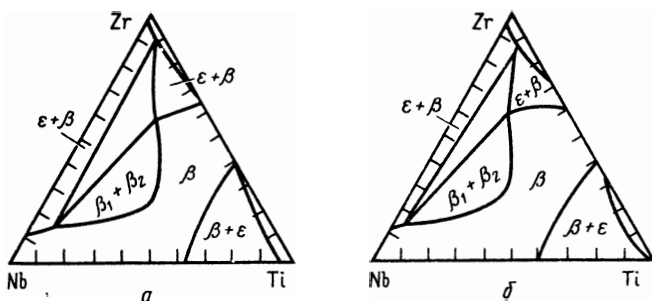


Рис. 59. Сравнение рассчитанной (а) и экспериментально определенной (б) диаграмм равновесий Zr-Nb-Ti при 843 К по данным [10]

К 1979 г. было рассчитано свыше 140 тройных, 12 четырехкомпонентных и 1 пятикомпонентная диаграмма состояния. Соответствующая библиография приведена в обзоре [148]. Этот материал позволяет ответить на поставленный вопрос утвердительно: термодинамические расчеты при всем несовершенстве допущений и при значительном недостатке прецизионных экспериментальных определений термодинамических свойств сплавов дают возможность предсказывать диаграммы с удовлетворительной точностью. Для иллюстрации сказанного на рис. 58 и 59 приведено сопоставление рассчитанных и экспериментальных диаграмм состояния различных типов по данным [10, 11]. В табл. 33 дано сравнение рассчитанных составов избыточных интерметаллидных фаз, образующихся при распаде пересыщенных твердых растворов в трех- и четырехкомпонентных сплавах железа с экспериментальными определениями методами локального рентгеноспектрального анализа. Во всех случаях можно констатировать хорошее согласие опыта с расчетом. Другим требующим

Т а б л и ц а 33. Сравнение рассчитанных составов интерметаллидных фаз, образующихся в сплавах на основе железа, с результатами определений методами локального микроанализа

№ пп.	Состав сплава,* ¹ % (по массе)	t, °C	Состав равновесной избыточной интерметаллидной фазы* ²	
			расчет	эксперимент
1	Ni-16; Mo-5	600	(Fe _{0,87} Ni _{0,13}) ₂ Mo	(Fe _{0,84} Ni _{0,16}) _{2,33} Mo
2	Ni-18,5; Mo-7,1	550	(Fe _{0,85} Ni _{0,15}) ₂ Mo	(Fe _{0,87} Ni _{0,13}) _{1,56} Mo
3	Ni-16; Co-5; Mo-5	600	(Fe _{0,79} Ni _{0,08} Co _{0,13}) ₂ X X Mo	(Fe _{0,69} Ni _{0,14} Co _{0,17}) _{2,45} X X Mo
4	Ni-18,1; Co-7,9; Mo-6,6	550	(Fe _{0,74} Ni _{0,09} Co _{0,17}) ₂ X X Mo	(Fe _{0,77} Ni _{0,16} Co _{0,07}) _{1,56} X X Mo
5	Ni-18,7; Ti-1,4	600	(Ni _{0,95} Fe _{0,05}) ₃ Ti	(Ni _{0,96} Fe _{0,04}) _{3,17} Ti

*¹ Основа сплава — железная.

*² Шапошников Н.Г. Термодинамика процессов распада пересыщенных твердых растворов в мартенситнастаревущих сталях: Автореф. канд. дис. М., 1979.

ответа вопросом является следующий: приводят ли расчеты, основанные на различных формулах предсказания термодинамических свойств, к одним и тем же результатам? Этот вопрос рассмотрен в работе [166] на примере тройных систем Al—Ni—Ti, Cr—V—Fe и Bi—Cd—Sb, в которых составляющие бинарные сплавы характеризуются различными по знаку и величине отклонениями от законов идеальных растворов. Для расчетов использовали три формулы: (386) в трех направлениях, (389) и (397). Последнюю применяли в виде

$$\Delta G^{\text{изб}} = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 x_i x_j (a_{ij} x_i + b_{ij} x_j) + 1/2 x_1 x_2 x_3 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 (a_{ij} + b_{ij}), \quad (410)$$

т.е. в виде, близком к формулам теории окруженного атома (367) и (368). Результаты свидетельствуют об удовлетворительном согласии фазовых границ, рассчитанных с применением различных аппроксимирующих соотношений. Пренебрежение последним членом в уравнении (410) может привести к существенным ошибкам, что иллюстрируется рис. 60. Видно, что в этом случае появляется ложная область расслоения в алюминиевом углу диаграммы.

Вопрос о выборе типа аппроксимирующего выражения для описания термодинамических свойств полиномами, а также о выборе количества членов приближающего полинома вообще имеет принципиальное значение при расчетах диаграмм состояния. Необходимо следить за тем, чтобы аппроксимирующее выражение соответствовало точности экспериментальных данных. Это особенно важно при использовании полиномов для получения неизвестных термодинамических характеристик из диаграмм равновесия. Известно, что приближение алгебраическими полиномами может быть выполнено с такой точностью, что вычисленные значения будут практически совпадать с экспериментальными в узловых точках. Однако в промежутках между такими точками аппроксимирующая функция может иметь самый причудливый вид. В результате на кривых, описывающих зависимость энергии Гиббса от концентрации, вероятно появление ложных особенностей, которые в свою очередь дадут ложные равновесия или,

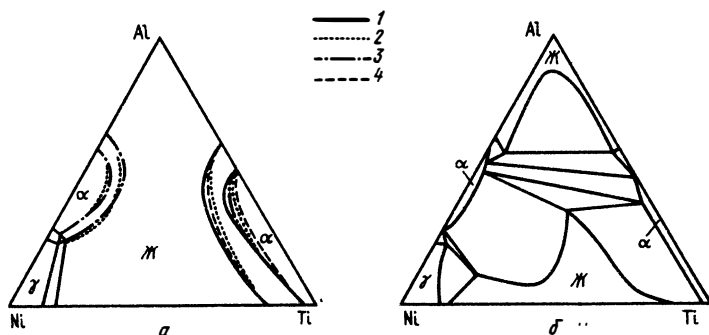


Рис. 60. Изотермическое сечение диаграммы состояния Al—Ni—Ti при 1600 К: а — расчет по формулам [1 — (386) при $x_{\text{Ti}} = \text{const}$; 2 — (386) при $x_{\text{Al}} = \text{const}$; 3 — (410), 4 — (389)]; б — расчет по выражению (410) без последнего слагаемого

другими словами, ложные области диаграммы состояний. Для иллюстрации сказанного обратимся к работе [167], в которой рассчитана область расслоения в системе Мо—Сг. Для описания термодинамических свойств использованы ряды (17) с различным числом членов. Для аппроксимации концентрационной зависимости энергии Гиббса с точностью, соответствующей экспериментальным данным, достаточно было трех членов полинома (17). В этом случае кривая энергии Гиббса в температурной области расслоения имела вид, представленный схематически кривой *a* на рис. 61. Если же использовали полином с пятью членами ($k = 4$), то

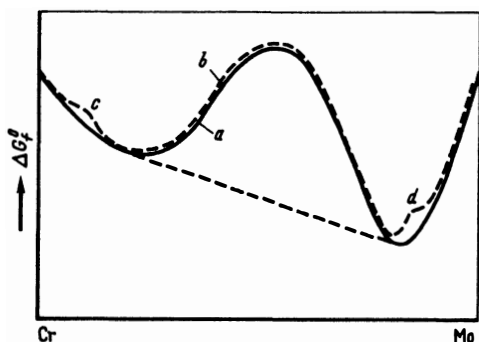


Рис. 61. Схематическое изображение концентрационной зависимости энергии Гиббса в системе Cr—Mo: *a, b* — ход ΔG_f^0 при аппроксимации полиномом (17) с тремя и пятью членами; *c, d* — ложные максимумы

концентрационная зависимость приобретала совсем иной вид (кривая *b* на рис. 61). Двум ложным особенностям *c* и *d* соответствуют две несуществующие области несмешиваемости. Необходимо указать и на возможность других неточностей, связанных с конструированием свойств многокомпонентных систем по свойствам бинарных. Дело в том, что полиномиальные выражения и эмпирические формулы не всегда могут передать тонкие особенности энергий Гиббса как функций концентраций, что впоследствии ведет к потере подробностей на линиях фазовых равновесий [168].

Выполненная совокупность расчетов позволяет сделать следующие выводы.

1. Расчеты позволяют правильно предсказывать температурно-концентрационные области существования различных фаз в многокомпонентных системах и, в частности, топологию различных поверхностей, например ликвидуса. При этом возможно надежно предсказывать эволюцию фаз, которые встречаются в бинарных системах, при добавлении других компонентов.

2. Расчеты, основанные на термодинамических свойствах бинарных систем, естественно, не могут предсказать появление фаз, которые характерны только для сложных систем. Серьезные трудности возникают и в предсказании островов несмешиваемости, когда это явление отсутствует в простых системах, составляющих многокомпонентный сплав. Кроме того, встречаются трудности в описании интерметаллических соединений, особенно в определении того, образуются ли они непосредственно из жидкой фазы или по перитектической реакции.

3. Расчеты не отменяют необходимости исследования диаграмм состояния многокомпонентных сплавов традиционными методами, но существенно сокращают объем экспериментальных исследований и дополняют их результаты новыми сведениями. Расчеты позволяют быстро определить основные особенности диаграмм состояния, а затем провести экспериментальную проверку в наиболее характерных точках. Близким к идеальному представляется следующий путь: расчет → уточнение фазовых границ в наиболее характерных областях диаграмм традиционными методами → использование фазовых границ, найденных экспериментально, для уточнения термодинамических характеристик → новый расчет диаграммы.

Г л а в а X. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

1. ПРОЦЕССЫ РАСПАДА АУСТЕНИТА

Изложенные в предыдущих главах представления и конкретные результаты можно применить для выяснения физической природы явлений, связанных с фазовыми превращениями при термической обработке стали.

Рассмотрение фазовых превращений целесообразно начать с наиболее простого случая — распада аустенита в бинарной системе Fe—C. Такой распад в соответствии с диаграммой состояния этой системы может протекать в зависимости от температуры и состава с образованием различных конечных продуктов: аустенита, обогащенного углеродом, и феррита; аустенита, обедненного углеродом, и цементита; феррита и цементита; кроме того, распад может происходить с выделением вместо цементита графита. Протекание того или иного из этих процессов определяется температурной и концентрационной зависимостями энергий Гиббса соответствующих фаз.

На рис. 62 показаны концентрационные зависимости энергий Гиббса образования феррита, аустенита и цементита при 1200 К, т.е. несколько выше температуры $\alpha - \gamma$ -превращения чистого железа (1184 К). При их построении использовали уравнения (215), (216) и величины $\Delta G_f^\circ(\text{Fe}_3\text{C})$ из работы [74].

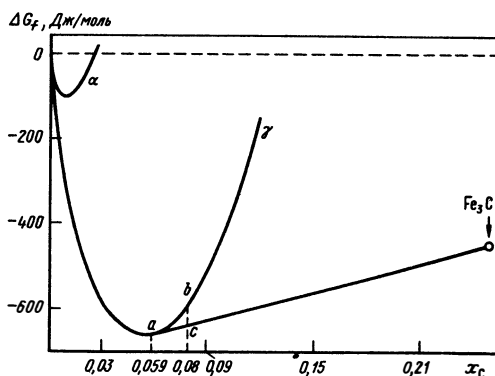


Рис. 62. Зависимость энергий Гиббса образования феррита, аустенита и цементита из графита и Fe_α от концентрации углерода при 1200 К

Из рис. 62 видно, что при всех концентрациях углерода ΔG^α , хотя и является отрицательной величиной, значительно превосходит энергию Гиббса образования аустенита. Между кривыми энергий Гиббса α - и γ -фаз нельзя провести общей касательной. Это означает, что при 1200 К невозможно сосуществование феррита и аустенита. Однако из точки, соответствующей энергии Гиббса образования Fe_3C , можно провести касательную к кривой ΔG^γ . Точка касания соответствует $x_C = 0,059$. Эта точка расположена на линии ES диаграммы состояния $\text{Fe}-\text{C}$. Сплавы, где $x_C > 0,059$, будут распадаться на аустенит ($x_C = 0,059$) и цементит, а изменение энергии Гиббса при таком процессе определяется отрезком прямой, расположенным между кривой ΔG^γ и касательной. Например, распад переохлажденного аустенита с $x_C = 0,08$ при 1200 К сопровождается изменением энергии, равным величине отрезка bc . При понижении температуры величины ΔG^α , ΔG^γ и $\Delta G(\text{Fe}_3\text{C})$ изменяются.

На рис. 63 представлен ход кривых $\Delta G(x_C)$ при температуре 1020 К, которая лежит ниже температуры $\alpha - \gamma$ -превращения чистого железа,

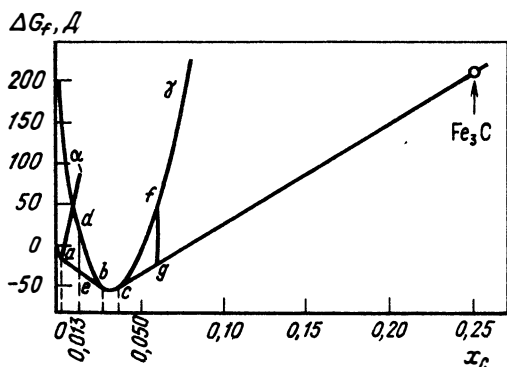


Рис. 63. Зависимость энергий Гиббса образования феррита, аустенита и цементита из графита и Fe_α от концентрации углерода при 1020 К

но выше эвтектоидной (1000 К). В температурном интервале между 1184 и 1000 К можно провести касательную не только от кривой энергии Гиббса цементита к кривой ΔG^γ , но и между соответствующими кривыми для феррита и аустенита. Это означает, что аустенит может быть в равновесии как с Fe_3C , так и с ферритом. При 1020 К при очень

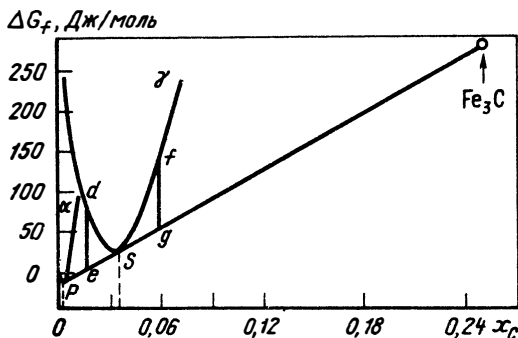


Рис. 64. Зависимость энергий Гиббса образования феррита, аустенита и цементита из графита и Fe_α от концентрации углерода при 1000 К

малых концентрациях углерода стабильной фазой является феррит. Затем устойчива двухфазная смесь феррита и аустенита, при $0,028 < x_C < 0,037$ устойчив только аустенит и, наконец, при $x_C > 0,037$ более устойчивой является смесь цементита и аустенита. Точки a, b, c лежат на линиях GP, GS и ES диаграммы состояния Fe—C. Изменение энергии Гиббса при распаде аустенита и в этом случае выражается отрезками прямых линий, заключенными между кривой ΔG^γ и касательными, например отрезками de и fg для сплавов с $0,013$ и $0,06 x_C$.

Дальнейшее понижение температуры приводит к еще большему возрастанию значений $\Delta G^\gamma, \Delta G^\alpha, \Delta G(Fe_3C)$. При эвтектоидной температуре 1000 К (рис. 64) кривые энергии Гиббса всех трех фаз можно связать одной касательной. Это означает, что при 1000 К существует трехфазное равновесие: феррит — аустенит — цементит. Аустенит, состав которого отличается от эвтектоидного, при 1000 К неустойчив и должен распаться. Этот распад сопровождается изменением энергии Гиббса, определяющимся, например, величинами отрезков прямых линий de и fg . Точки касания P и S соответствуют одноименным точкам диаграммы состояния Fe—C.

При 980 К (рис. 65) кривая, описывающая концентрационную зависимость энергии Гиббса аустенита от состава, располагается значительно выше касательной, которая связывает ΔG^α и $\Delta G(Fe_3C)$. Это означает, что аустенит метастабилен по отношению к смеси цементита и феррита состава, соответствующего точке a , которая расположена на линии PQ диаграммы состояния Fe—C. При меньших концентрациях аустенит неустойчив относительно феррита. Однако, как видно из данных, приведенных на рис. 65, можно провести общие касательные как между кривы-

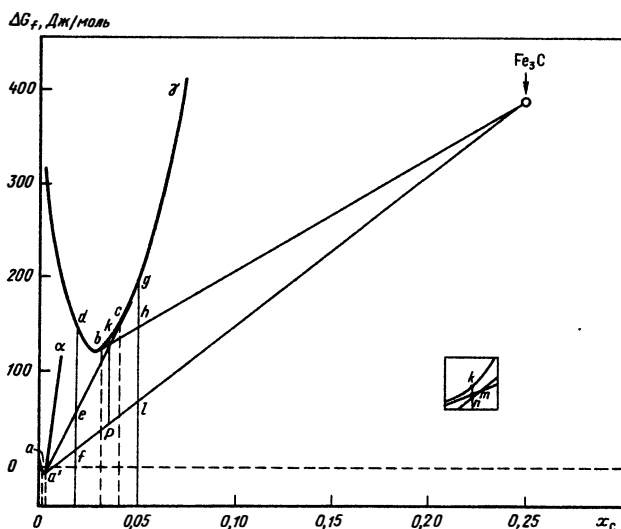


Рис. 65. Зависимость энергий Гиббса образования феррита, аустенита и цементита из графита и Fe_α от концентрации углерода при 980 К

ми ΔG^α и ΔG^γ , так и между ΔG^γ и $\Delta G(\text{Fe}_3\text{C})$, т.е. аустенит может находиться в метастабильном равновесии с ферритом, а также с цементитом. Например, для аустенита, который содержит углерода меньше, чем соответствует точке *c* (точка *c* лежит на продолжении линии *GS* диаграммы $\text{Fe}-\text{C}$), состоянием с более низкой энергией Гиббса является равновесная смесь феррита и аустенита. Следует, однако, напомнить, что эта смесь метастабильна, так как ее энергия Гиббса выше энергии Гиббса смеси феррита и цементита. Действительно, при распаде аустенита ($x_{\text{C}} = 0,02$), например, на смесь феррита и аустенита изменение энергии Гиббса соответствует отрезку *de*, а при распаде на смесь феррита и цементита — отрезку *df*. Аустенит, который содержит углерода больше, чем соответствует точке *b* (точка лежит на продолжении линии *ES* диаграммы $\text{Fe}-\text{C}$), неустойчив по отношению к равновесной смеси аустенита ($x_{\text{C}} = 0,032$) и цементита, которая в свою очередь метастабильна по отношению к смеси феррита и Fe_3C . Действительно, как следует из данных, приведенных на рис. 65, изменение энергии Гиббса при распаде аустенита, например ($x_{\text{C}} = 0,05$), на аустенит ($x_{\text{C}} = 0,032$) и Fe_3C равно отрезку *gh*, а при распаде на феррит и Fe_3C — отрезку *gl*.

Интересно, что аустенит, состав которого находится между линиями, являющимися продолжениями *ES* и *GS*, может уменьшить свою свободную энергию любым из трех описанных способов, а именно: распадом на аустенит другого состава и цементит; на феррит и аустенит и, наконец, на феррит и цементит.

При 980 К этому случаю соответствует превращение γ -твердых железом углеродистых растворов, которые содержат углерода больше, чем соответствует точке *b*, но меньше, чем точке *c*. Например, аустенит с $x_{\text{C}} = 0,035$ (точка *lk*) может распадаться следующими способами: на аустенит ($x_{\text{C}} = 0,032$) и цементит с уменьшением энергии Гиббса, равным отрезку *km*; на феррит и аустенит ($x_{\text{C}} = 0,041$) с уменьшением энергии, равным *kn*; на феррит и цементит с уменьшением энергии, равным отрезку *kp*. Так как в результате последнего процесса достигается более низкое значение энергии Гиббса системы, то смесь феррита и Fe_3C будет наиболее устойчивой.

Однако, как видно из данных, приведенных на рис. 65, в значительной области концентраций углерода в сплавах $\text{Fe}-\text{C}$ равновесная смесь феррита и цементита характеризуется положительной энергией Гиббса. Из этого следует, что такое равновесие является метастабильным. Так как энергия Гиббса феррита равновесного состава отрицательна, то термодинамическая неустойчивость смеси обусловлена метастабильностью цементита. Этот факт хорошо известен в металловедении. Наименьшей энергией Гиббса обладает смесь феррита с графитом. Это непосредственно следует из рис. 65. Действительно, поскольку графит был выбран в качестве стандартного состояния, то ему соответствует точка с координатами $x_{\text{C}} = 1$ и $\Delta G = 0$. Легко видеть, что касательная, проведенная из этой точки к кривой ΔG^α , будет проходить при отрицательных значениях энергии Гиббса и ниже касательной, которая связывает кривую ΔG^α и $\Delta G(\text{Fe}_3\text{C})$. Сказанное справедливо для температурной области сосу-

существования феррита и цементита, а также и при распаде аустенита заэвтектоидного состава.

Это обстоятельство находит отражение в том, что при всех температурах феррит и аустенит, находящиеся в равновесии с графитом, содержат меньше углерода, чем в равновесии с Fe_3C . Однако обычно при распаде аустенита графит не образуется по кинетическим причинам. Поэтому в дальнейшем процессы распада, сопровождающиеся выделением графита, не рассматриваются.

Проводя касательную из точки $x_C = 1$ к кривой ΔG^γ (например, на рис. 64), легко убедиться и в том, что выделение графита из аустенита сопровождается большим изменением свободной энергии Гиббса, чем образование цементита. Об этом свидетельствует и то, что на диаграмме состояния $Fe-C$ линия $E'S'$ расположена левее ES . Однако образование графита из аустенита происходит весьма медленно и при термической обработке сталей реализуется сравнительно редко.

Энергии Гиббса образования равновесных смесей аустенит + Fe_3C ; феррит + Fe_3C и аустенит + феррит можно рассчитать и аналитическим методом.

Рассмотрим этот способ на примере распада 1 моля аустенита, содержащего x_C^α мольных долей углерода, на смесь феррита и аустенита $n\gamma' + (1-n)\alpha$, где n — количество молей аустенита равновесного состава γ' .

Энергия Гиббса такой смеси определяется формулой

$$\Delta G^{\gamma' + \alpha} = nG^{\gamma'} + (1-n)G^\alpha = nx_C^{\gamma'/\gamma'} + \alpha \bar{G}_C^{\gamma'/\gamma'} + \alpha + n(1-x_C^{\gamma'/\gamma'+\alpha}) \times \bar{G}_{Fe\gamma}^{\gamma'/\gamma'+\alpha} + (1-n)x_C^{\alpha/\alpha + \gamma'} \bar{G}_C^{\alpha/\alpha + \gamma'} + (1-n)(1-x_C^{\alpha/\alpha + \gamma'}) \bar{G}_{Fe\alpha}^{\alpha/\alpha + \gamma'}$$
(411)

где $x_C^{\alpha/\alpha + \gamma'}$ и $x_C^{\gamma'/\gamma'} + \alpha$ — мольные доли углерода в равновесных феррите и аустените; $\bar{G}_{Fe\alpha}^{\alpha/\alpha + \gamma'}$ и $\bar{G}_{Fe\gamma}^{\gamma'/\gamma'} + \alpha$ — парциальные энергии Гиббса компонентов в равновесных феррите и аустените.

Так как α - и γ' -фазы находятся в равновесии, то

$$\bar{G}_C^{\gamma'/\gamma'} + \alpha = \bar{G}_C^{\alpha/\alpha + \gamma'} \bar{G}_{Fe\gamma}^{\gamma'/\gamma'} + \alpha = \bar{G}_{Fe\alpha}^{\alpha/\alpha + \gamma'}$$

$$\text{и } G_C^{\gamma'} + \alpha = \bar{G}_C^{\gamma'/\gamma'} + \alpha [nx_C^{\gamma'/\gamma'} + \alpha + (1-n)x_C^{\alpha/\alpha + \gamma'}] + \bar{G}_{Fe\gamma}^{\gamma'/\gamma'} + \alpha [n(1-x_C^{\gamma'/\gamma'} + \alpha) + (1-n)(1-x_C^{\alpha/\alpha + \gamma'})]$$
(412)

Согласно правилу рычага:

$$n/(x_C^\gamma - x_C^{\alpha/\alpha - \gamma'}) = (1-n)/(x_C^{\gamma'/\gamma'} + \alpha - x_C^\gamma)$$

и, следовательно:

$$nx_C^{\gamma'/\gamma'} + \alpha + (1-n)x_C^{\alpha/\alpha + \gamma'} = x_C^\gamma$$
(413)

Аналогично для железа

$$n(1-x_C^{\gamma'/\gamma'} + \alpha) + (1-n)(1-x_C^{\alpha/\alpha + \gamma'}) = 1-x_C^\gamma$$
(414)

Подставив выражения (413) и (414) в уравнение (412) с учетом, что $\bar{G}_i = G_i^0 + RT \ln a_i$, получим следующее уравнение для энергии Гиббса равновесной смеси феррита и аустенита:

$$G^{\gamma' + \alpha} = x_C^\gamma \bar{G}_C^{\gamma'/\gamma' + \alpha} + (1 - x_C^\gamma) \bar{G}_{Fe\gamma}^{\gamma'/\gamma' + \alpha} = x_C G_C^0 + (1 - x_C^\gamma) G_{Fe\alpha}^0 + x_C^\gamma RT \ln a_C^{\gamma'/\gamma' + \alpha} + (1 - x_C^\gamma) \Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} + (1 - x_C^\gamma) RT \ln a_{Fe\gamma}^{\gamma'/\gamma' + \alpha}. \quad (415)$$

Энергия Гиббса образования такой смеси из Fe_α и графита равна

$$\Delta G^{\gamma' + \alpha} = G^{\gamma' + \alpha} - x_C^\gamma G_C^0 - (1 - x_C^\gamma) G_{Fe\alpha}^0 = x_C^\gamma RT \ln a_C^{\gamma'/\gamma' + \alpha} + (1 - x_C^\gamma) \Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} + (1 - x_C^\gamma) RT \ln a_{Fe\gamma}^{\gamma'/\gamma' + \alpha}. \quad (416)$$

Подобным способом можно получить соотношение и для энергии Гиббса образования равновесной смеси аустенита и цементита, образующейся при распаде аустенита, который содержит x_C^γ мольных долей углерода, на аустенит другого состава γ' и Fe_3C по реакции $\gamma \rightarrow n Fe_3C + (1 - n) \gamma'$:

$$\Delta G^{\gamma' + Fe_3C} = x_C^\gamma RT \ln a_C^{\gamma'/\gamma' + Fe_3C} + (1 - x_C^\gamma) \Delta G_{Fe}^{\alpha \rightarrow \gamma} + (1 - x_C^\gamma) \times RT \ln a_{Fe\gamma}^{\gamma'/\gamma' + Fe_3C}. \quad (417)$$

Выражение для расчета энергии Гиббса образования из графита и Fe_α равновесной смеси феррита и цементита, которая получается при распаде аустенита, содержащего x_C^γ мольных долей углерода, можно вывести способом, близким к описанному:

$$\Delta G^{\alpha + Fe_3C} = x_C^\gamma RT \ln a_C^{\alpha/\alpha + Fe_3C} + (1 - x_C^\gamma) RT \ln a_{Fe\alpha}^{\alpha/\alpha + Fe_3C}. \quad (418)$$

На рис. 66 представлены температурные зависимости энергий Гиббса образования аустенита и равновесных смесей аустенит + феррит; аустенит + Fe_3C и феррит + Fe_3C , рассчитанные по формулам (416) – (418) для сплава с $x_C = 0,05$ (около 1,1 % C). Они показывают, через какие промежуточные стадии может протекать распад пересыщенного аустенита.

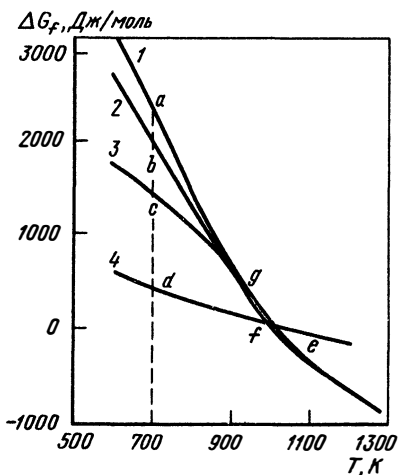


Рис. 66. Энергии Гиббса аустенита при $x_C = 0,05$ (1) и равновесных смесей: аустенит + цементит (2); аустенит + феррит (3); феррит + цементит (4), которые образуются при распаде моля аустенита этого состава

Видно, что при температурах выше 1120 К (точка *e*) наименьшей энергией Гиббса обладает аустенит, и вследствие этого он является устойчивой фазой. В интервале 1000–1120 К наименьшей энергией Гиббса обладает смесь аустенит + Fe₃C. При этом энергия Гиббса системы описывается отрезком *ef*. Ниже 1000 К устойчива смесь Fe₃C + феррит. Следует заметить, что в интервале 935–1000 К возможен распад аустенита на смесь аустенит + Fe₃C, а ниже 935 К распад аустенита может происходить по следующим реакциям:



В результате протекания последней реакции достигается самый низкий уровень энергии Гиббса. Изменения энергии Гиббса при протекании каждой из этих трех реакций, например, при 700 К характеризуются отрезками *ab*, *ac* и *ad* соответственно. Таким образом, наиболее устойчивым при 700 К является состояние, соответствующее точке *d*. Следует отметить, что кривые 2 и 3 не пересекаются с кривой 1. Продолжение этих кривых за точки *e* и *g* не имеет физического смысла, так как нельзя указать состав аустенита, который был бы в равновесии с цементитом или ферритом в областях диаграммы состояния, где эти фазы не существуют и не могут существовать даже в метастабильном состоянии.

Для реакций (419) изменения энергии Гиббса можно вычислить и аналитически с помощью уравнений

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \text{Fe}_3\text{C}} = \Delta G^{\gamma' + \text{Fe}_3\text{C}} - \Delta G^{\gamma}; \quad (420)$$

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha} = \Delta G^{\gamma' + \alpha} - \Delta G^{\gamma}; \quad (421)$$

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} = \Delta G^{\alpha + \text{Fe}_3\text{C}} - \Delta G^{\gamma}. \quad (422)$$

Комбинируя уравнения (420) – (422) и (416) – (418), получим:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \text{Fe}_3\text{C}} = x_C^{\gamma} RT \ln (a_C^{\gamma'/\gamma'} + \text{Fe}_3\text{C}/a_C^{\gamma}) + (1 - x_C^{\gamma}) RT \ln X \times (a_{\text{Fe}}^{\gamma'/\gamma'} + \text{Fe}_3\text{C}/a_{\text{Fe}}^{\gamma}); \quad (423)$$

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \gamma' + \alpha} = x_C^{\gamma} RT \ln (a_C^{\gamma'/\gamma'} + \alpha/a_C^{\gamma}) + (1 - x_C^{\gamma}) RT \ln (a_{\text{Fe}}^{\gamma'/\gamma'} + \alpha/a_{\text{Fe}}^{\gamma}); \quad (424)$$

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} = x_C^{\gamma} RT \ln (a_C^{\alpha/\alpha} + \text{Fe}_3\text{C}/a_C^{\gamma}) + (1 - x_C^{\gamma}) RT \ln X \times (a_{\text{Fe}}^{\alpha/\alpha} + \text{Fe}_3\text{C}/a_{\text{Fe}}^{\gamma}) - (1 - x_C^{\gamma}) \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha \rightarrow \gamma}. \quad (425)$$

Термодинамический анализ распада пересыщенных твердых растворов, кроме определения возможных промежуточных стадий распада, позволяет найти ответы и на другие вопросы теоретического металловедения, в частности оценить движущую силу или термодинамический стимул распада. Понятие о термодинамическом стимуле вводят при рассмотрении кинетики распада пересыщенных твердых растворов. В случае аустенита

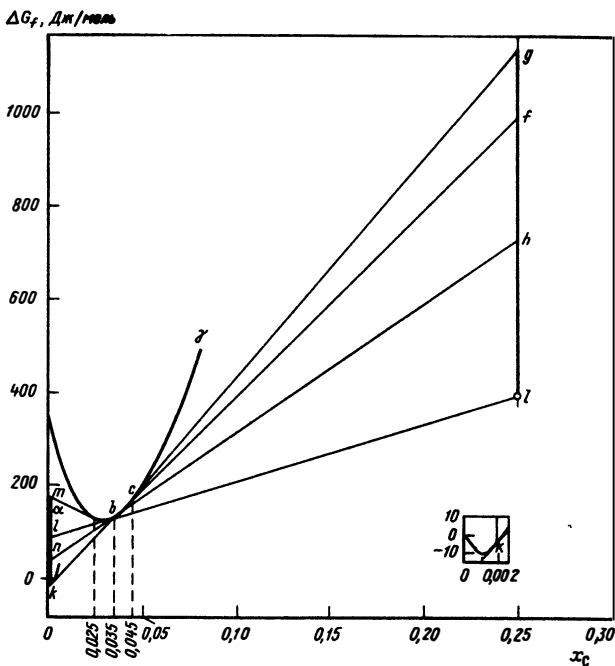


Рис. 67. Графическое определение термодинамического стимула реакции распада аустенита при 980 К

он непосредственно связан с величинами энергии Гиббса исходного аустенита и продуктов его распада. Величину термодинамического стимула можно определить графическим методом. Для этого проводят касательную к кривой энергии Гиббса аустенита в точке, соответствующей составу распадающегося сплава, как показано на рис. 67. Например, при 980 К движущая сила распада аустенита с $x_c = 0,045$ на цементит и аустенит другого состава характеризуется отрезком lg (точка l соответствует энергии Гиббса образования Fe_3C), а движущая сила распада аустенита с $x_c = 0,025$ на феррит и аустенит другого состава — отрезком km . Большой интерес представляют сплавы, состав которых лежит между продолжениями линий GS и ES , диаграммы состояния $Fe-C$, например при 980 К между точками b и c . Как было указано, эти сплавы могут распадаться как с образованием феррита, так и цементита. Например, для твердого раствора с $x_c = 0,035$ термодинамическая движущая сила реакции аустенит \rightarrow феррит + аустенит соответствует отрезку kn , а реакции аустенит \rightarrow цементит + аустенит — отрезку lh . Термодинамический стимул распада твердого раствора состава, соответствующего точке b , на аустенит и феррит равен отрезку kl , а на цементит + аустенит — нулю. Наоборот, движущая сила распада твердого раствора состава, соответствующего точке c , на феррит + аустенит равна нулю, а на Fe_3C + аустенит — отрезку lf .

В качестве примера того, как термодинамическое рассмотрение способствует пониманию особенностей механизма распада и формирования структуры, рассмотрим распад сплава с $x_C = 0,035$. Его энергия Гиббса может уменьшаться как при образовании зародышей цементита, так и феррита, так как соответствующие термодинамические стимулы не равны нулю. Предположим, например, что распад начинается с образования зародышей цементита. Рост этого зародыша будет приводить к диффузии углерода из аустенита в цементит и, следовательно, к уменьшению концентрации углерода в твердом растворе, который граничит с зародышем цементита. При этом будет уменьшаться термодинамический стимул выделения цементита и возрастет термодинамический стимул образования феррита (см. рис. 67). Когда концентрация углерода в исходном твердом растворе на границе с цементитом достигнет значения $x_C = 0,032$ (точка *b*), выделение цементита прекратится, так как движущая сила этого процесса станет равной нулю. Однако распад может продолжаться путем образования зародышей феррита. При их образовании и последующем росте маточная фаза на границе с зародышем будет обогащаться углеродом. При этом, как следует из рис. 67, будет уменьшаться термодинамический стимул выделения феррита и возрастет стимул выделения цементита. Когда концентрация углерода в аустените составит 0,041 (точка *c*), образование феррита прекратится и для продолжения процесса распада необходимо образование зародышей цементита. Таким образом, при распаде аустенита, состав которого заключен между продолжением линий *GS* и *ES*, возможно поочередное образование и рост зародышей феррита и цементита. Было высказано предположение, что именно эта особенность эвтектоидного распада приводит к структуре с чередованием пластин феррита и цементита в перлите.

Естественно, что подобное рассмотрение может быть проведено и для процесса распада аустенита, в частности, в легированных сталях. Это сопряжено со значительной вычислительной работой, так как требует использования аппроксимирующих формул (см. гл. IX).

2. ТЕРМОДИНАМИКА МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

Мартенситное превращение протекает без изменения концентраций твердых растворов, подобно тому, как происходят полиморфные превращения в чистых веществах. Это означает, что условие равновесия между мартенситом и аустенитом заключается в равенстве энергий Гиббса образования указанных фаз:

$$\Delta G_f^M = \Delta G_f^A, \quad (426)$$

где m — мартенсит, представляющий твердый раствор на основе Fe_α . Данное равновесие для бинарных растворов замещения можно рассчитать, воспользовавшись термодинамическими характеристиками, приведенными в табл. 1 и 2. Эти же сведения в сочетании с формулами, рассмотренными в гл. IX, позволяют проводить соответствующие вычисления и для многокомпонентных растворов. Определенные сложности встречаются при анализе превращений в сплавах, содержащих углерод и азот.

Они обусловлены отсутствием экспериментальных данных о термодинамических свойствах этих элементов в мартенсите, который является пересыщенным твердым раствором на основе Fe_{α} .

Получение таких данных связано с трудностями принципиального характера, а именно с неустойчивостью мартенсита в области тех температур, где возможно изучение термодинамических равновесий. Оценка величины энергии Гиббса образования мартенсита может быть проведена лишь на основе косвенных данных.

Такую оценку можно произвести, представив энергию Гиббса образования мартенсита в виде двух слагаемых — энергии Гиббса образования раствора углерода в Fe_{α} с о.ц.к. решеткой ΔG_f^{α} и изменения энергии Гиббса при перестройке этой решетки в о.ц.т. решетку мартенсита с упорядоченным расположением атомов углерода (азота) ΔG^* :

$$\Delta G_f^M = \Delta G_f^{\alpha} + \Delta G^*. \quad (427)$$

Общее выражение для химического потенциала компонента, растворенного по типу внедрения, имеет вид (175). Для о.ц.к. решетки Fe_{α} $\nu = 3$. При оценке величины ΔG_f^{α} , не учитывающей упорядоченности в расположении внедренных атомов, разумно принять, что они могут располагаться в любых междоузлиях ($z = 1$), и записать выражение для химического потенциала растворенного вещества следующим образом:

$$\mu_2 = \psi^0(T) + RT \ln [x_2 / (3 - 4x_2)]. \quad (428)$$

Отсюда с использованием уравнения Гиббса — Дюгема следует выражение для величины ΔG_f^{α} :

$$\Delta G_f^{\alpha} = x_2 RT \ln [x_2 / (3 - 4x_2)] + 3(1 - x_2) RT \ln [(3 - 4x_2) / (3(1 - x_2))] + x_2 \psi^0(T). \quad (429)$$

В случае бесконечно разбавленных растворов при $x_2 \rightarrow 0$ выражение (429) преобразуется в

$$\Delta G_f^{\alpha} = x_2 RT \ln (x_2/3) + x_2 \psi^0(T). \quad (430)$$

Сопоставление последнего соотношения с (216) и (220) позволяет найти:

$$\psi^0(T) = 100800 - 31,3 \cdot T \text{ Дж/моль сплава} \quad (431)$$

для системы Fe—C и

$$\psi^0(T) = 34840 + 52,7 \cdot T \text{ Дж/моль сплава} \quad (432)$$

для системы Fe—N.

Изменение энергии Гиббса при перестройке о.ц.к. кристаллической решетки Fe_{α} в о.ц.т. решетку мартенсита обусловлено упорядочением атомов углерода или, другими словами, переходом атомов углерода в одну систему октаэдрических междоузлий, расположенных в рядах атомов железа, параллельных направлениям $[001]_{\alpha}$ $[129]$. Подобное распределение атомов углерода, возникающее вследствие специфики механизма перестройки кристаллической решетки при мартенситном превращении $[129]$, является в определенной области температур термодинамически

устойчивым [169]. Для описания упорядоченности мартенсита введен [169, 177] параметр порядка. Он определяет вероятности заполнения (n_a, n_b, n_c) трех подрешеток октаэдрических междоузлий Fe_α , которые расположены в рядах атомов железа, параллельных направлениям $[100]_\alpha$, $[010]_\alpha$ и $[001]_\alpha$:

$$\left. \begin{aligned} n_a &= n_b = [(1 - \eta)x_C]/3x_{Fe}; \\ n_c &= [(1 + 2\eta)x_C]/3x_{Fe}. \end{aligned} \right\} \quad (433)$$

Изменение энергии Гиббса при упорядочении (Дж/моль сплава), согласно данным работы [169, 177] можно приближенно описать соотношением

$$\Delta G^* = -2,74 \cdot 10^5 x_C^2 \eta^2 / (1 - x_C) + 2,77 T x_C [2(1 - \eta) \ln(1 - \eta) + (1 + 2\eta) \ln(1 + 2\eta)]. \quad (434)$$

Значение $\eta = 0$, очевидно, отвечает полностью разупорядоченному состоянию, при котором распределение атомов углерода по трем подрешеткам октаэдрических междоузлий равновероятно ($n_a = n_b = n_c = x_C/3x_{Fe}$). Решетка такого мартенсита должна быть кубической, т.е. не отличаться от решетки Fe_α . Поэтому ΔG^* должно быть равным нулю, что и следует из уравнения (434). Значение $\eta = 1$ характеризует полное упорядочение. При этом $n_a = n_b = 0$, а $n_c = x_C/x_{Fe}$. Это означает, что все атомы углерода находятся в одной системе междоузлий, а решетка мартенсита становится тетрагональной. Из (434) видно, что при полном упорядочении

$$\Delta G^* = -2,74 \cdot 10^5 x_C^2 / (1 - x_C) + 2,77 T x_C 3 \ln 3 = -2,74 \cdot 10^5 x_C^2 / (1 - x_C) + 9,13 T x_C. \quad (435)$$

Каждому составу сплава и температуре соответствует определенная равновесная степень дальнего порядка $\bar{\eta}$, которая определяет энергию Гиббса мартенсита. Она может быть рассчитана по уравнению

$$\bar{\eta} / \ln [(1 + 2\bar{\eta}) / (1 - \bar{\eta})] = 1,01 \cdot 10^{-5} T (1 - x_C) / x_C. \quad (436)$$

Подстановка найденного по уравнению (436) значения $\bar{\eta}$ в (434) и дает величину ΔG^* . Необходимо отметить, что изложенная теория предсказывает существование в мартенсите фазового перехода первого рода типа порядок – беспорядок при критической температуре, равной

$$T_c = 35600 x_C / (1 - x_C). \quad (437)$$

В критической точке величина $\bar{\eta}$ изменяется скачком от 0 до 0,5. Это обстоятельство необходимо учитывать при расчетах ΔG^* по формуле (434). Следует, однако, заметить, что предсказанное превращение до сих пор не обнаружено. Обсуждение причин выходит за рамки данной книги. Можно лишь указать, что имеются факторы, препятствующие подобному переходу, в частности, то, что кристалл мартенсита не изолирован, а заключен в матрицу, образованную остаточным аустенитом, и находится под действием сил, приложенных к межфазным границам [169].

Разумным соображением, позволяющим оценить величину ΔG^* для мартенсита системы Fe-N, является следующее. Взаимодействие атомов углерода, обуславливающее их распределение только в одной подрешетке октаэдрических междоузлий, является по своей природе деформационным и осуществляется через поля упругих напряжений, возникающих вблизи внедренных атомов [169]. Деформирующее действие атомов углерода и азота в железе практически одинаково [130, 170]. Поэтому весьма вероятно, что значения ΔG^* для систем Fe-C и Fe-N близки. Таким образом, при термодинамических расчетах фазовых превращений в сплавах, содержащих азот, можно использовать соотношения (434) и (435). В рассматриваемом случае за стандартное состояние удобно выбрать Fe_α . Поэтому для расчетов ΔG_f^γ следует использовать соотношения, описывающие энергию Гиббса образования аустенита из Fe_α и графита или газообразного азота (см. гл. V). При больших концентрациях азота в выражении (219) необходимо учитывать коэффициент активности f_N , равный, согласно (250), $1/(1 - 5x_N)$, т.е. применять уравнение (219) в следующем виде:

$$\Delta G_f^\gamma = -12560x_N + 66,8Tx_N + x_N RT \ln [x_N / (1 - 5x_N)] + 1/4 (1 - x_N) \times RT \ln [(1 - 5x_N) / (1 - x_N)]. \quad (438)$$

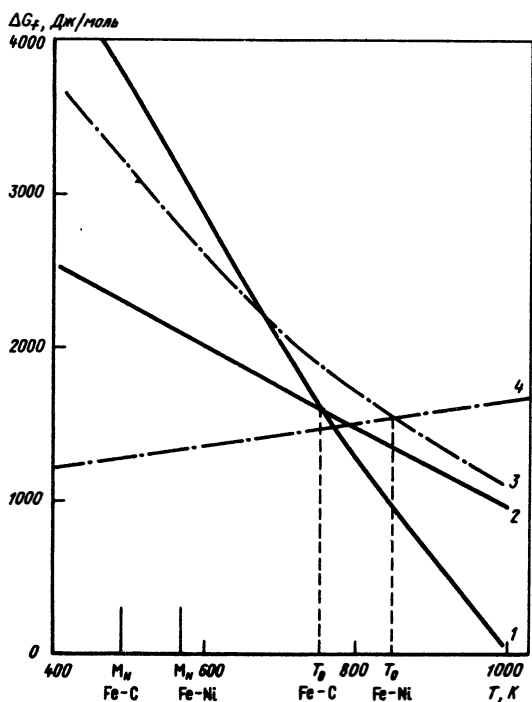


Рис. 68. Энергии Гиббса образования аустенита (1, 3) и мартенсита (2, 4) в системах Fe-C (1, 2) и Fe-N (3, 4)

На рис. 68 представлены температурные зависимости энергий Гиббса образования мартенсита и аустенита в системах Fe—C и Fe—N для концентрации $x_{C(N)} = 0,04$. Из уравнения (437) следует, что при таком содержании углерода (азота) $T_c \approx 1480$ К. Поэтому вычисления величины ΔG^* проводили по упрощенной формуле (435). Из рис. 68 видно, что при высоких температурах наименьшей энергии Гиббса обладает аустенит. При T_0 , равной 750 К в системе Fe—C, и 850 К в системе Fe—N, энергий Гиббса обеих фаз равны. При низких температурах более устойчив мартенсит. Однако известно, что мартенситное превращение начинается при существенно более низкой температуре, а именно примерно при 490 и 570 К для Fe—C и Fe—N соответственно [129, 170]. При этом величины разностей энергий Гиббса аустенита и мартенсита составляют -1500 и -1450 Дж/моль соответственно. Для значений $x_{C(N)} = 0,02$ и $0,06$ указанные разности составляют -1590 и -1490 Дж/моль для Fe—C и -1250 и -1790 Дж/моль для Fe—N соответственно. Эти данные свидетельствуют о том, что для начала мартенситного превращения требуется существенное переохлаждение аустенита и соответственно значительная разница в энергиях Гиббса аустенита и мартенсита. Указанная особенность свойственна не только системам Fe—C и Fe—N, но и вообще большинства сплавов на основе железа. Причиной необходимости большого переохлаждения является возникновение в процессе образования кристаллов мартенсита значительных упругих деформаций, дефектов и искажений кристаллической решетки, а также новых межфазных границ [129]. Поэтому в выражение (426) необходимо ввести дополнительные члены, учитывающие соответствующие изменения энергий, и записать условия равновесия между аустенитом и мартенситом следующим образом:

$$\Delta G_f^M - \Delta G_f^A + \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{упр}} = \Delta G^{\gamma \rightarrow M} + \Delta G_{\text{пов}} + \Delta G_{\text{упр}} = 0, \quad (439)$$

где $\Delta G_{\text{пов}}$ — изменение энергии Гиббса, обусловленное образованием межфазных поверхностей; $\Delta G_{\text{упр}}$ — изменение энергии Гиббса, обусловленное возникновением упругих искажений и дефектов.

При температурах ниже T_0 величина $\Delta G^{\gamma \rightarrow M}$ отрицательная, а члены $\Delta G_{\text{пов}}$ и $\Delta G_{\text{упр}}$ всегда положительны. Вследствие этого мартенситное превращение, протекающее при постоянной температуре, должно постепенно затухать, так как энергия искажений и поверхностная скомпенсируют величину разности энергий Гиббса мартенсита и аустенита и между этими фазами установится равновесие. Для продолжения реакции необходимо понизить температуру. При этом снова увеличивается значение $\Delta G^{\gamma \rightarrow M}$ и появляется возможность дальнейшего развития процесса.

Приложенные извне упругие напряжения могут действовать аналогично переохлаждению, вызывая образование мартенсита. Термодинамика этого индуцированного напряжениями превращения в монокристаллах рассмотрена в работе [171]. Авторы этой работы включили в основное термодинамическое соотношение наряду с объемной работой PdV также работу, вызванную действием внешних сил:

$$dU = TdS - PdV - Ydy, \quad (440)$$

где U — внутренняя энергия, а Y и y — обобщенные сила и координата. Выбор в качестве Y и y тех или иных величин зависит от схемы упругой деформации. Например, при одноосном растяжении или сжатии обобщенной силой может служить произведение напряжения на площадь образца, а координатой — длина.

При упругой деформации всегда производится работа над системой, поэтому произведение Ydy всегда отрицательно и выражение (440) удобно переписать в виде:

$$dU = TdS - PdV + Ydy. \quad (441)$$

Применяя обычную в химической термодинамике процедуру, авторы работы [171] ввели характеристические функции H^* и G^* , описывающие равновесие α - и γ -фаз в условиях упругой деформации:

$$\left. \begin{aligned} dH^* &= d(U + PV - Yy) = TdS + VdP - ydY; \\ dG^* &= d(H^* - TS) = -SdT + VdP - ydY. \end{aligned} \right\} \quad (442)$$

При равновесии полный дифференциал от функции G^* системы должен быть равным нулю:

$$dG^* = d(G^*, \text{м} - G^*, \gamma) = 0 \quad (443)$$

или при постоянном давлении, равном атмосферному

$$-S^{\text{м}}dT - y^{\text{м}}dY + S^{\gamma}dT + y^{\gamma}dY = 0. \quad (444)$$

Следовательно:

$$dT/dY = -(\Delta y^{\gamma \rightarrow \text{м}} T_0) / \Delta H^*, \gamma \rightarrow \text{м}. \quad (445)$$

Это соотношение, подобное уравнению Клаузиуса — Клапейрона, описывает смещение температуры равновесия аустенитной и мартенситной фаз под действием приложенной силы.

Если, например, образец подвергается одноосному растяжению, то $Y = \alpha A$, $\Delta y = \Delta l$ и $dT/d\sigma = -(A \Delta l^{\gamma \rightarrow \text{м}} T_0) / \Delta H^*, \gamma \rightarrow \text{м}$.

Здесь A обозначает площадь, l — длину образца, а $\Delta l^{\gamma \rightarrow \text{м}}$ изменение длины образца при превращении. Если при мартенситном превращении выделяется тепло ($\Delta H^*, \gamma \rightarrow \text{м} < 0$) и возрастает длина образца ($\Delta l^{\gamma \rightarrow \text{м}} > 0$), то производная $dT/d\sigma$ будет иметь положительный знак и температура равновесия будет возрастать с увеличением σ . Последнее обуславливает и рост температуры M_n .

Другой подход к термодинамике мартенситного превращения предложен в работах Кризмента, Гудремона, Вефера, а также Хиллerta ¹. Эти авторы полагали, что вследствие большой скорости превращения теплообмен между кристаллами мартенсита и исходным аустенитом не успевает произойти, и поэтому мартенсит образуется в адиабатических условиях, а не в изотермических, как предполагалось в вышеизложенном рассмотрении.

Для адиабатических условий превращения, согласно первому началу термодинамики:

¹ См. библиографию в работе [74].

$$\Delta U^{\gamma \rightarrow M} + W = 0, \quad (446)$$

где $\Delta U^{\gamma \rightarrow M}$ — разность внутренних энергий мартенсита и аустенита; W — работа, совершаемая при мартенситном превращении. Проиллюстрируем это уравнение схемой, приведенной на рис. 69. При достижении аустенитом температуры T начинается образование мартенсита. Так как внутренняя энергия мартенсита меньше внутренней энергии аустенита, то превращение должно сопровождаться выделением некоторого количества тепла, соответствующего разности между указанными внутренними энергиями (отрезок ab). Однако теплообмен с окружающей средой отсутствует. Поэтому температура мартенсита должна увеличиться. Если $W = 0$, то температура мартенсита достигла бы величины T_2 , при которой его внутренняя энергия равнялась бы внутренней энергии исходного аустенита, т.е. соблюдалось бы равенство $U_{T_2}^M - U_T^\gamma = \Delta U^{\gamma \rightarrow M} = 0$.

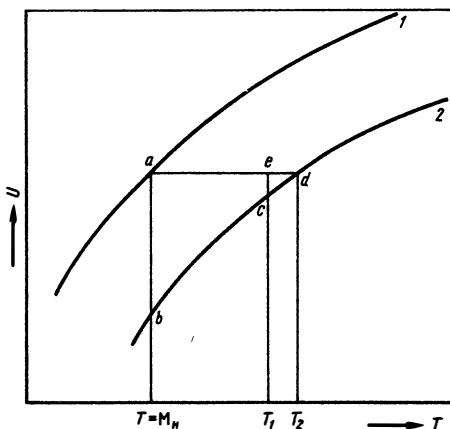


Рис. 69. Схема, иллюстрирующая зависимость внутренних энергий мартенсита (2) и аустенита (1) от температуры

В действительности при мартенситном превращении совершается некоторая работа, поэтому температура мартенсита достигает только величины T_1 , которая меньше T_2 . При этом отрезок ec , равный разности $U_{T_1}^M - U_{T_1}^\gamma$, характеризует ту часть внутренней энергии, которая была затрачена на совершение работы. В соответствии с изложенным уравнение (446) примет вид

$$U_{T_1}^M - U_{T_1}^\gamma + W = 0. \quad (447)$$

Если превращение происходит обратимо и адиабатически, то

$$\Delta S^{\gamma \rightarrow M} = S_{T_1}^M - S_{T_1}^\gamma = 0. \quad (448)$$

Уравнения (447) и (448) позволяют рассчитать величину работы, совершаемой при мартенситном превращении. В качестве примера вычислим работу при мартенситном превращении аустенита в железуглеродистом сплаве с $x_C = 0,04$. Температуру T , по-видимому, разумно отождествить с температурой M_N . Для указанного сплава $M_N \approx 490$ К.

Энтропию аустенита можно определить из уравнения (215), а мартенсита — из (429) и (434), используя известное соотношение $(\partial G/\partial T)_P = -S$.

Следует заметить, что в выражении (434) величина η зависит от температуры. Однако область температур $T_1 - M_N$ для сплава с $x_C = 0,04$

находится значительно ниже критической температуры T_c и поэтому величины η практически равны единице. Это позволяет использовать приближенную формулу (435).

Применив термодинамические данные для графита [2] и железа [74], находим, что $T_1 = 605$ К.

Величину работы, совершенной при превращении 1 моля аустенита, получаем из выражения (447), считая, что $U \approx H$, как это обычно принимают для твердых тел. При этом H^M и H^{γ} определяем из выражений (429), (435) и (215) с использованием данных [2, 74].

Вычисление для $x_C = 0,04$ дает $W = 1400$ Дж. Подобные расчеты для мартенсита в сплаве системы Fe-N с $x_N = 0,04$ приводят к $T_1 = 700$ К ($M_H \approx 570$ К) и $W = 1240$ Дж.

Полученные значения для работы, совершаемой при мартенситном превращении, близки к величинам $\Delta G^{\gamma \rightarrow M}$, которые необходимы для начала мартенситного превращения, когда его рассматривают как изотермический процесс.

Работа, совершенная при мартенситном превращении, расходуется на создание дефектов кристаллического строения и упругих напряжений. Из величины работы или из величины избытка $\Delta G^{\gamma \rightarrow M}$, которое необходимо для начала мартенситного превращения, следует, что энергия дефектов и упругих напряжений должна быть достаточно большой. Это заключение подтверждается результатами измерений тепловых эффектов мартенситных превращений в сплавах Fe-Ni [172]. В табл. 34 приведено сопоставление полученных в работе [172] величин ΔH_{tr} при 180 К, отнесенных к 1 молю образующегося при этой температуре мартенсита с разностями энтальпий α - и γ -фаз, рассчитанными по формулам гл. I. Точки M_H сплавов, исследованных в работе [172], значительно различаются. Поэтому $T = 180$ К относится к разным стадиям превращения: к концу, середине и началу для первого, второго и третьего сплавов соответственно.

Видно, что измеренное значение ΔH_{tr} намного меньше разности энтальпий α - и γ -фаз в системе Fe-Ni. Разность между экспериментальными и расчетными величинами характеризует энергию возникших при мартенситном превращении дефектов и упругих напряжений, т.е. так называемую запасенную энергию. Хотя некоторая часть энергии выделяется в виде звуковых колебаний, из данных табл. 34 следует, что запасенная

Т а б л и ц а 34. Тепловые эффекты мартенситного превращения в сплавах Fe-Ni

x_{Ni}	$\Delta H^{\gamma \rightarrow M}$, Дж/моль, мартенсита при 180 К		$\Delta H^{\gamma \rightarrow M}$, Дж/моль, полного мартен- ситного превра- щения (эксперимент)
	расчет	опыт	
0,283	-2270	-1320	-2920
0,303	-1950	-1240	-1210
0,313	-1800	-1400	-480

энергия весьма велика. Обращает на себя внимание существенное различие измеренных величин ΔH_{tr} полного мартенситного превращения в близких по составу сплавах. Несмотря на всю приближенность расчетов $\Delta H_{\gamma \rightarrow \alpha}$, можно уверенно утверждать, что для изученных в работе [172] сплавов эти величины не могут сильно различаться. Отсюда следует, что указанное различие связано с различиями в механизме превращения. В первом сплаве превращение протекает по изотермической кинетики и характеризуется значительным развитием релаксационных процессов. В двух других — кинетика атермическая, степень развития релаксационных процессов невелика. Последнее и обуславливает меньшее выделение тепла и соответственно большую величину запасенной энергии.

3. ПРОЦЕССЫ РАСПАДА МАРТЕНСИТА

Мартенсит закаленной стали находится в термодинамически неустойчивом состоянии, поэтому непосредственно после образования в нем возможны процессы, сопровождающиеся снижением энергии Гиббса. Собственно распад начинается при температурах, обеспечивающих достаточную диффузионную подвижность атомов. Термодинамическим стимулом этих процессов является более высокая энергия Гиббса пересыщенного твердого раствора по сравнению с более устойчивыми смесями различных фаз. Часто наблюдается ситуация, схематически изображенная на рис. 68, которая показывает, что распад мартенсита может осуществляться различными путями.

Являясь продуктом бездиффузионного $\gamma - \alpha$ -превращения железа, мартенсит наследует не только состав высокотемпературной фазы, но и существовавшее в ней распределение атомов. В результате мартенсит характеризуется наряду с повышенным содержанием растворенного компонента, которое может значительно превышать его растворимость в Fe_{α} , и неравновесным распределением атомов. В этом существенное отличие мартенсита от пересыщенных растворов, возникающих вследствие изменения растворимости с температурой. Еще одно отличие заключается в том, что он содержит разнообразные дефекты кристаллического строения, плотность которых приближается к плотности дефектов в холоднодеформированных металлах [129].

Процессы распада мартенсита явились предметом многочисленных исследований, которые обобщены в ряде монографий (см., например, [129, 173]). В данном разделе рассмотрены лишь термодинамические аспекты распада мартенсита в двух широко распространенных классах металлических материалов; сплавах Fe—C и мартенситно-стареющих сплавах.

Железоуглеродистый мартенсит распадается при нагреве закаленной стали. Эта обработка обычно называется отпуском. Общая картина процессов, протекающих при отпуске закаленных железоуглеродистых сплавов, хорошо установлена [129]. Распад мартенсита происходит по двухступенчатой схеме в интервалах 100–150 и 300–420 °C, сопровождаясь выделением различных избыточных фаз. На первой стадии происходит выделение так называемого ϵ -карбида; на второй — образование

цементита. Важно отметить, что термодинамический расчет растворимости карбидов в Fe_α [74] показал, что при температурах до 500 К (227 °С) более устойчивой фазой является Fe_2C , а не цементит. Как было отмечено в работе [74], есть основания полагать, что карбид состава Fe_2C имеет две модификации – низкотемпературную (ϵ) с гексагональной решеткой (так называемый карбид Хофера) и высокотемпературную (χ) с моноклинной решеткой (карбид Хэгга). Поэтому следует ожидать, что выделение карбидов при распаде пересыщенных твердых растворов углерода в железе при повышении температуры будет происходить в следующем порядке: $\epsilon \rightarrow Fe_3C$ или $\epsilon \rightarrow \chi \rightarrow Fe_3C$. Примерно до 200 °С выделившийся Fe_2C не будет претерпевать дальнейших изменений, так как при указанных условиях этот карбид является термодинамически более устойчивым. Структурные исследования надежно выявляют наличие только двух карбидов, а именно ϵ -карбида и цементита [129]. Существенно, что результаты части структурных исследований можно рассматривать как подтверждающие термодинамический вывод о том, что приблизительно до 200 °С ϵ -карбид является устойчивой, а не промежуточной фазой. Действительно, изучение низкотемпературного отпуска, проведенное Джеком, Арбузовым и др., показало, что первые выделения цементита наблюдаются начиная с 200–250 °С. При более низких температурах наблюдалось лишь образование ϵ -карбида. Выдержка при 150 °С даже в течение трех месяцев не приводит к образованию цементита. В то же время при 200 °С появление линий цементита на рентгенограммах отмечалось уже через 20 ч. В двойникованном мартенсите структура границ двойников близка к структуре цементита, поэтому такие границы могли бы служить предпочтительными местами для зарождения Fe_3C [174–176]. Следовательно, если бы ϵ -карбид был лишь промежуточной фазой, появление которой обусловлено близостью его структуры к структуре исходного твердого раствора, то во внутренне двойникованном мартенсите он бы не образовывался. Исследования, однако, показали, что ϵ -карбид в таком мартенсите появляется [176].

Отметим, что весьма подробное рассмотрение природы карбидных превращений при отпуске проведено М.П.Усиковым¹.

Исследования последних лет показали, что рассмотренным стадиям отпуска предшествуют еще и другие процессы, протекающие при более низких температурах – в области комнатной и ниже [129, 169]. Эти начальные процессы в углеродистом мартенсите, строго говоря, нельзя отнести к реакциям распада, так как в результате их протекания не происходит выделения избыточных фаз, а наблюдается лишь перераспределение атомов и соответственно некоторое понижение энергии Гиббса твердого раствора. Возможны три реакции перераспределения: упорядочение атомов углерода по междоузлиям различных типов, образование сегрегаций атомов углерода вследствие возникновения ближнего порядка типа

¹ Усиков М.П. Структура и фазовые превращения твердых растворов внедрения на основе альфа-железа: Автореф. докт. дис. М., 1982.

расслоения и сегрегирование атомов углерода на дефектах кристаллического строения мартенсита.

Первая реакция связана с тем, что, как это указывалось ранее, термодинамически устойчивым распределением атомов углерода в мартенсите является их упорядоченное расположение, т.е. расположение в одной из трех систем октаэдрических междуузлий, а именно в междуузлиях по оси c кристаллической решетки мартенсита. Как уже указывалось, каждым температурой и составу отвечает определенная равновесная степень дальнего порядка. Если в свежезакаленном мартенсита вследствие особенностей механизма превращения реализуется распределение атомов углерода, отличное от равновесного, то в нем будут протекать процессы перераспределения, приводящие к увеличению или уменьшению степени порядка и соответственно к изменению степени тетрагональности решетки мартенсита.

Еще более устойчиво неравномерное распределение атомов углерода в предпочтительной системе октаэдрических междуузлий, а именно распределение, характеризуемое ближним порядком типа расслоения [177]. Последнее и является причиной второй реакции перераспределения, о протекании которой можно судить по появлению специфических эффектов диффузного рассеяния электронов и изменению спектров ЯГР [84, 86, 178]. Наконец, третья из указанных реакций обусловлена характерным для металлов с о.ц.к. кристаллической решеткой сильным взаимодействием атомов внедрения с дефектами структуры.

Подробное обсуждение экспериментальных данных и теоретических представлений о явлениях перераспределения атомов углерода в мартенсита проведено в [129]. Повторим, что здесь будут рассмотрены только результаты термодинамических исследований этих явлений.

Термодинамические исследования выполнялись микрокалориметрическим методом Тиана — Кальве [74, 179, 180]. Объектом служил свежезакаленный мартенсит, в котором до начала опытов не произошло никаких изменений. Для получения такого материала железоуглеродистые сплавы легировали никелем, хромом и марганцем с таким расчетом, чтобы образование мартенсита происходило ниже 0°C при быстром охлаждении образцов в жидком азоте, т.е. в условиях, исключающих протекание диффузионных процессов.

Было установлено, что тепловые явления в мартенсита наблюдаются выше — $(50 \div 40)^{\circ}\text{C}$, а при комнатной температуре протекают весьма интенсивно.

В области 20°C реакции в углеродистом мартенсита характеризуются следующими особенностями:

1. Выделение тепла, наблюдаемое в начале процесса, весьма велико (примерно до $70\text{--}50$ мВт/моль мартенсита), но быстро убывает со временем. Основное тепловыделение происходит в течение первых $50\text{--}100$ мин. Скорость выделения тепла и продолжительность процесса возрастает с ростом содержания углерода в стали, но не зависят от природы легирующего элемента.

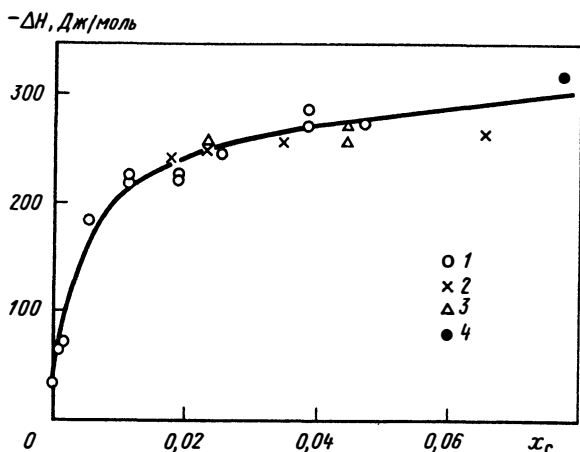


Рис. 70. Зависимость теплового эффекта процессов перераспределения углерода при комнатной температуре от концентрации углерода:

1 — никелевые стали; 2 — хромистые стали; 3 — марганцевые стали; 4 — высокоуглеродистая сталь

2. Зависимость скорости выделения тепла w , которая пропорциональна скорости реакций перераспределения, от времени t описывается эмпирическим уравнением

$$w = w_0 t^{-m}, \quad (449)$$

где w_0 и m — постоянные. Величина показателя степени в различных опытах составляла 0,85—1,0.

3. Эффективная энергия активации процесса перераспределения составляет около $14,5 \pm 6,5$ кДж/моль углерода.

4. Тепловые эффекты процессов перераспределения в мартенсите зависят только от концентрации углерода и не зависят от природы легирующего элемента (рис. 70). В сплаве, не содержащем углерода, тепловой эффект невелик (примерно 37 Дж/моль). Сильный прирост теплового эффекта (до 200—230 Дж/моль) наблюдается при увеличении содержания углерода до 0,2—0,3 %. При дальнейшем увеличении содержания углерода примерно до 1,8 % тепловой эффект меняется незначительно (примерно до 300 Дж/моль).

Сравнение этих результатов с данными о первой стадии отпуска мартенсита показывает, что описанные тепловые явления не могут быть обусловлены реакциями распада. Главными аргументами являются следующие. Реакции карбидообразования зависят от присутствия легирующих элементов. В углеродистой стали период полураспада мартенсита на первой стадии отпуска составляет несколько лет [129], никель уменьшает его до нескольких месяцев [129], а хром увеличивает [181]. Далее, кинетическое уравнение (449) не может быть получено из представлений об образовании избыточных фаз в сплавах и, наконец, тепловые эффекты первой стадии распада значительно превышают величины ΔH , представленные на рис. 70.

Из возможных реакций перераспределения атомов углерода необходимо исключить упорядочение, так как экспериментальные данные [182, 183] свидетельствуют о том, что оно должно завершиться в процессе нагрева образцов до температуры калориметра, т.е. до начала измерений. Наиболее вероятно сегрегирование атомов углерода на дефектах кристаллического строения¹. На возможность такого истолкования указывает прежде всего подобие между кривыми, выражающими зависимость скорости выделения тепла от времени и теплового эффекта от концентрации углерода, и соответствующими кривыми, описывающими изменение амплитудно-зависимого внутреннего трения, которое характеризует количество атомов углерода, сегрегированных на дислокациях. Величины w , относящиеся к начальным стадиям старения, близки к ожидаемым для процессов взаимодействия атомов с дислокациями в мартенсите.

Наконец, величина эффективной энергии активации близка к 7 кДж/моль, которая характеризует энергию активации процессов, обусловленных взаимодействием углерода с дислокациями в Fe_{α} .

Вклад последнего из возможных процессов перераспределения — образования ближнего порядка типа расслоения, по-видимому, незначителен. Этот процесс, судя по характерным для его продуктов эффектам диффузного рассеяния электронов, завершается в основном через 5 мин выдержки при комнатной температуре [184], т.е. фактически в процессе нагрева образцов до температуры измерений.

Однако некоторое его влияние все же возможно, так как окончательное формирование сегрегаций, как это следует из данных об изменении спектров ЯГР [84, 86], занимает длительное время.

Для понимания механизма процессов перехода атомов углерода к дефектам кристаллического строения существенно, что подобные несовершенства создают позиции для атомов внедрения, энергетически более выгодные по сравнению с нормальными междоузлиями, в которые атомы углерода попадают при мартенситном превращении. По этим причинам вероятность размещения атомов углерода в различных междоузлиях решетки мартенсита неодинакова.

Так как исходное распределение атомов углерода определяется их расположением в решетке высокотемпературной фазы и в силу этого отличается от равновесного, то при нагреве могут происходить процессы, благодаря которым устанавливается новое распределение, отличное от унаследованного от аустенита.

Анализ равновесного распределения атомов углерода в растворе с энергетически различными междоузлиями, выполненный методами, подобными использованным в гл. V и VII, привел к выводу о том, что это распределение описывается следующим соотношением [74]:

$$\frac{x'_C (1 - 2x_C + x'_C)}{(\eta - x'_C) (x_C - x'_C)} = K = K_0 \exp [- (\Delta \bar{H}_C^A) / RT], \quad (450)$$

¹ Мозутнов Б.М. Исследование химических реакций, протекающих в пересыщенных твердых растворах на основе α -железа: Автореф. докт. дисс. М., 1975.

где x'_C — мольная доля углерода, сегрегированного на дефектах, которая пропорциональна тепловому эффекту; x_C — общая концентрация углерода; η — величина, характеризующая "емкость" дефектов для атомов углерода. Величина K имеет смысл константы распределения атомов углерода между позициями двух типов, а ΔH_C^A обозначает изменение парциальной энтальпии углерода в результате перехода его атомов из нормальных позиций внедрения в предпочтительные вблизи дефектов. На рис. 71 представлена вытекающая из уравнения (450) зависимость количества перераспределившихся атомов x'_C , которое пропорционально тепловому эффекту, от содержания углерода. Она хорошо согласуется с наблюдаемой (рис. 70), что доказывает правильность интерпретации описанного процесса с помощью представлений о миграции атомов углерода к дефектам. Более того, рассмотренная трактовка тепловых явлений, протекающих в мартенсите вблизи комнатной температуры, позволяют вывести ряд следствий, экспериментальное подтверждение которых может служить доказательством ее справедливости. Прежде всего тепловые эффекты должны зависеть от степени несовершенства кристаллов мартенсита, причем зависимость должна быть различной в низкоуглеродистых и высокоуглеродистых сплавах. Плотность дефектов в мартенсите достаточно высока, чтобы связать в энергетически выгодных позициях внедрения весь углерод в низкоуглеродистых сталях (до 0,2 % C). Поэтому при дополнительном введении дефектов, например посредством деформации, количество атомов углерода, перемещающихся в "дефектные" позиции, не должно измениться. Следовательно, тепловой эффект в этом случае не должен зависеть от степени несовершенства структуры мартенсита. Напротив, в высокоуглеродистых сплавах (выше 0,2 % C) количество "дефектных" позиций недостаточно для поглощения всего растворенного

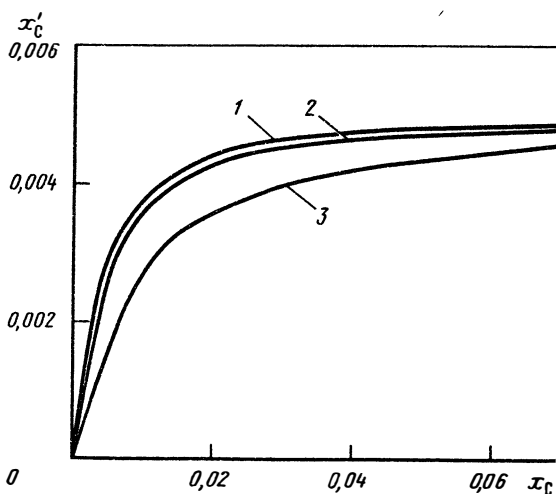


Рис. 71. Зависимость содержания углерода вблизи дефектов от общей его концентрации в растворе ($\eta = 0,01$) при температуре 10000 (1), 1000 (2) и 100 К (3)

углерода. По этой причине дополнительное введение дефектов должно увеличить долю атомов углерода, переходящих в позиции с низкой энергией, и, следовательно, величину теплового эффекта. Проверка этого следствия подтвердила его справедливость [74]. Более того, было показано, что если в мартенсит, в котором уже завершились процессы перехода атомов углерода к дефектам, образовавшимся в ходе мартенситного превращения, ввести "свежие" дефекты, то процессы миграции углерода возобновляются. Это явление, называемое деформационным старением, наблюдается всегда, когда в растворе имеются "свободный" углерод и "свежие" дефекты. Постепенное затухание деформационного старения происходит по мере выведения углерода из раствора в избыточную карбидную фазу [185].

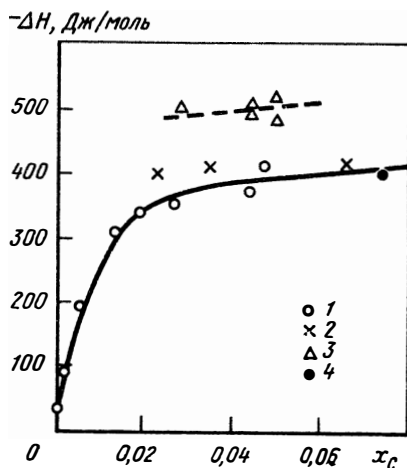
Важным является следующий вывод. Так как величина $\Delta \bar{H}_C^A < 0$ и константа K уменьшаются с ростом температуры, то возрастание температуры должно приводить к уменьшению количества перераспределяющихся атомов углерода и, следовательно, к уменьшению количества выделяющегося тепла. При уменьшении температуры должно происходить обратное.

Результаты экспериментов [74, 179] подтвердили справедливость этого следствия. Кроме того, в экспериментах при температурах ниже комнатной (при -18°C) обнаружилась зависимость теплового эффекта от природы легирующего элемента. Оказалось, что тепловые эффекты в марганцевых сталях приблизительно на 100 Дж/моль превышают соответствующие величины для никелевых, хромистых и нелегированной высокоуглеродистой стали (рис. 72). Это означает, что в марганцевых сталях, кроме рассматриваемого процесса перераспределения углерода по энергетически различным позициям, протекают реакции другого типа. Так как кристаллическая решетка мартенсита указанных сталей характеризуется в исходном состоянии пониженной величиной отношения c/a , которое при нагреве возрастает в интервале $(-196) \div (+20)^\circ\text{C}$ [182, 183], то указанную разность естественно связать с процессами упорядочения атомов углерода.

Оценка изменения парциальной энтальпии углерода в результате процесса перехода его атомов в области вблизи дефектов (ΔH_C^A), выполненная по описанным экспериментальным данным, привел к величине $\Delta H_C^A = -27,5$ кДж/моль углерода.

Рис. 72. Зависимость теплового эффекта процессов перераспределения углерода при -18°C от концентрации углерода:

1 — никелевые стали; 2 — хромистые стали; 3 — марганцевые стали; 4 — высокоуглеродистая сталь



Эта величина сопоставима с изменением энергии при выделении ϵ -карбида из Fe_α , которое, согласно данным работы [74], составляет $-(26 \div 28,4)$ кДж/моль углерода. Отсюда ясно, что процесс перехода к дефектам, предшествующий карбидообразованию, должен оказывать влияние на выделение избыточных фаз. Характер подобного влияния определяется тем, что перераспределение приводит к уменьшению химического потенциала углерода и, следовательно, обеспечивает сохранение его повышенного содержания в растворе при равновесии с карбидом или, что то же самое, затрудняет образование карбидов.

Для оценки изменения парциальной энтальпии, вызванного упорядочением атомов углерода в мартенсите ($\Delta \bar{H}_C^{уп}$), можно использовать тот факт, что при $-18^\circ C$ тепловой эффект в марганцевых сталях приблизительно на 100 Дж превышает тепловыделение в других сталях, причем эту разность можно полностью отнести за счет упорядочения.

Примем точку зрения, согласно которой мартенсит с аномальной степенью тетрагональности представляет собой раствор внедрения, в котором атомы углерода распределены в двух подрешетках октаэдрических междуузлий [129]. Тогда необходимое для расчета количество упорядочивающихся атомов можно легко получить из уравнений, связывающих параметры кристаллической решетки с количеством атомов углерода, находящихся в междуузлиях различных типов [177].

Т а б л и ц а 35. Изменение парциальной энтальпии углерода при упорядочении

C, %	$-\Delta \bar{H}_C^{уп}$, кДж/моль углерода	
	значение, рассчитанное по экспериментальным данным [179]	теоретическое значение [уравнение (451)]
0,59	23,1	11,3
0,97	16,6	19,2
1,00	14,6–20,6	19,8–22,4
1,11	20,8	22,4

Для рассматриваемого случая они приводят к выражению: $(c/a)_{cp} \approx c / [1/2(a+b)] = [1 + u_{11}n + (u_{33} - u_{11})n_C] / [1 + (u_{11} + u_{33})n/2 + (u_{11} - u_{33})n_C/2]$, где a, b, c – параметры кристаллической решетки мартенсита; $u_{11} = -0,24$ и $u_{33} = 1,15$ [169] – компоненты тензора концентрационного расширения решетки мартенсита; n и n_C – отношения общего количества атомов углерода и количества атомов углерода, расположенных в предпочтительной системе междуузлий (вдоль направления $[001]_\alpha$ решетки мартенсита), к числу атомов железа. Необходимые для расчета количества упорядочивающихся атомов (Δn_C) данные об изменении отношения $(c/a)_{cp}$ содержатся в работах [182, 183]. Результаты вычислений в сравнении с теоретическими значениями энергии упорядочения представлены в табл. 35. Теоретические значения согласно [177] составляют

$$\Delta \bar{H}_C^{уп} = - \frac{411,5}{(u_{33} - u_{11})} \left[\left(\frac{c}{a} \right)' + \left(\frac{c}{a} \right)'' - 2 \right] \frac{\text{Дж}}{\text{моль C}}, \quad (451)$$

где $(c/a)'$ и $(c/a)''$ — начальное и конечное значения степени тетрагональности.

Видно, что результаты измерения тепловых эффектов упорядочения хорошо согласуются с представлениями о том, что изменение тетрагональности в мартенсите марганцевых сталей связано с переходом атомов углерода из октаэдрических междоузлий одного типа в октаэдрические междоузлия другого типа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K.* Selected Values of Thermodynamic Properties of Binary Alloys. Metals Park, Ohio, ASM, 1973, 373 p.
2. *Кубашевский О., Олкок С.Б.* Металлургическая термодинамика: Пер. с англ. М.: Металлургия, 1982. 290 с.
3. *Герасимов Я.И., Гейдериш В.А.* Термодинамика растворов. М.: Изд-во МГУ, 1980. 183 с.
4. *Кауфман Л., Бернштейн Х.* Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 326 с.
5. *Kaufman L., Nesor H.* — Z. Metallk., 1973, Bd 64, H. 4, S. 249–257.
6. *Kaufman L., Nesor H.* — Calphad, 1978, v. 2, № 1, p. 55–108; 1978, v. 2, № 2, p. 117–146; 1978, v. 2, № 4, p. 295–319; 325–348.
7. *Mathieu J.-C., Durand F., Bonnier E.* — J. chim. physique, 1965, t. 62, № 11–12, p. 1289–1303.
8. *Hicter P., Mathieu J.-C., Durand F., Bonnier E.* — J. chim. physique, 1967, t. 64, № 2, p. 261–265.
9. *Mathieu J.-C., Chevannes J.-C., Durand F., Bonnier E.* — J. chim. physique, 1967, t. 64, № 2, p. 266–272.
10. *Kaufman L., Nesor H.* — In: Treatise on Solid State Chemistry. New-York—London, Plenum Press, 1975, v. 9, p. 179–232.
11. *Kaufman L., Nesor H.* — Metal Trans., 1974, v. 5, № 7, p. 1617–1629; 1975, v. 6A, № 11, p. 2115–1231.
12. *Мозутнов Б.М., Шварцман Л.А.* — ЖФХ, 1980, т. 54, № 3, с. 568–578.
13. *Chart T.G.* — High Temp. — High Press, 1973, v. 5, № 3, p. 241–252.
14. *Вечер Р.А., Гейдериш В.А., Герасимов Я.И.* — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1965, т. 1, № 10, с. 1722–1731.
15. *Eldridge J., Komarek K.L.* — Trans. Metal. Soc. AIME, 1964, v. 230, № 1, p. 226–233.
16. *Ettenberg M., Komarek K.L., Miller E.* — Trans. Metal. Soc. AIME, 1968, v. 142, № 9, p. 1801–1807.
17. *Сандаков В.М., Есин Ю.О., Гельд П.В.* — ЖФХ, 1972, т. 46, № 6, с. 1567–1577.
18. *Еськов В.М., Самохвал В.В., Вечер А.А.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1974, № 2, с. 199–201.
19. *Иткин В.П., Мозутнов Б.М., Шварцман Л.А.* — ФММ, 1966, т. 21, № 5, с. 732–739.
20. *Самохвал В.В., Полещук П.А., Вечер А.А.* — ЖФХ, 1971, т. 45, № 8, с. 2071–2073.
21. *Самохвал В.В., Вечер А.А.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1971, № 6, с. 164–167.
22. *Самохвал В.В., Вечер А.А.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1971, № 2, с. 75–77.
23. *Hayes F.H., Müller F., Kubaschewski O.* — J. Inst. Metals, 1970, v. 98, № 1, p. 20–22.
24. Термические константы веществ: вып. 1, 1965. 151 с.; вып. 2, 1966, 94 с.; вып. 3, 1968. 221 с.; вып. 4, 1970. 509 с.; вып. 5, 1971. 530 с.; вып. 6, 1972. 369 с.; вып. 7, 1974. 347 с.; вып. 8, 1978. 530 с. Справочник под редакцией Глушко В.П. М.: ВИНТИ.
25. *Deodhar S., Ficalora P.* — Metal Trans., 1975, v. 6A, № 10, p. 1909–1914.
26. *Machlin E.S.* — Acta Metal., 1974, v. 22, № 1, p. 95–121; 1974, v. 22, № 3, p. 367–373; 1974, v. 22, № 11, p. 1433–1443.
27. *Libowitz G.G., Lightstone J.B.* — J. Phys. Chem. Solids, 1967, v. 28, № 7, p. 1145–1154; 1969, v. 30, № 5, p. 1025–1036.
28. *Libowitz G.G.* — J. Solid State Chem., 1969, v. 1, № 1, p. 50–58.
29. *Chang Y.A.* — In: Treatise Mater. Sci. and Technol. New York—London, 1974, v. 4, p. 173–259.
30. *Libowitz G.G.* — Metal Trans., 1971, v. 2, № 1, p. 85–93.
31. *Брюэр Л.* — В кн.: Устойчивость фаз в металлах и сплавах: Пер. с англ. М.: Мир, 1970, с. 72–95; Acta Metal., 1967, v. 15, № 3, p. 553–556.
32. *Brewer L., Wengert R.* — Metal Trans., 1973, v. 4, № 1, p. 82–104.
33. *Hodges C.H., Stott M.J.* — Philos. Mag., 1972, v. 26, № 2, p. 375–392.
34. *Alonso J.A., Girifalco L.A.* — J. Phys. Chem. Solids, 1978, v. 39, № 1, p. 79–87; J. Phys., 1978, v. 8F. № 12. d. 2455–2460.

35. *Miedema A.R., de Boer F.R., de Chatel P.F.* — J. Phys., 1973, v. 3F, № 8, p. 1558—1576.
36. *Miedema A.R.* — J. Less Common Met., 1973, v. 32, № 2, p. 117—136; 1976, v. 46, № 1, p. 67—83.
37. *Miedema A.R., Boom R., de Boer F.R.* — J. Less Common Met., 1975, v. 41, № 2, p. 283—298.
38. *Chejikowski J.R., Phillips J.C.* — Phys. Rev. Lettr., 1977, v. 39, № 26, p. 1687—1691.
39. *Kissell F., Tsuchida T., Wallace W.E.* — J. Chem. Phys., 1966, v. 44, № 12, p. 4651—4652.
40. *Wenger A., Bürri G., Steinemann S.* — Solid State Commune, 1971, v. 9, № 13, p. 1125—1128.
41. *Sarode P., Chetal A.R.* — J. Phys., 1971, v. 6F, № 5, p. L163—L165.
42. *Щербединский Г.В., Петров Г.Б., Ковалев А.И., Саррак В.И., Алексеев В.И.* — ДАН СССР, 1978, т. 243, № 6, с. 1455—1458.
43. *Müller Ch., Wonn H., Blaw W., Ziesche P., Krivitskii V.P.* — Phys. stat. sol. (B), 1979, Bd 95, № 1, S. 215—225.
44. *Петров Г.Б., Ковалев А.И., Алексеев В.И.* — ЖФХ, 1979, т. 53, № 5, с. 1316—1317.
45. *Alonso J.A., Girifalco L.A.* — Phys. Rev., 1979, v. 19B, № 8, p. 3889—3895.
46. *Alonso J.A., Gonzales D.J., Iñiguez M.F.* — Solid State Communs, 1979, v. 31, № 1, p. 9—14.
47. *Palenzona A., Cirafici S.* — Thermochem. Acta, 1978, v. 25, № 2, p. 252—256.
48. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия: Пер. с англ. М.: Мир, 1969, с. 508.
49. *Palenzona A.* — Thermochem. Acta, 1973, v. 5, № 4, p. 473—480.
50. *Palenzona A., Cirafici S.* — Thermochem. Acta, 1973, v. 6, № 5, p. 455—460; 1974, v. 9, № 4, p. 419—425.
51. *Фридель Ж.* — В кн.: Физика металлов. I. Электроны: пер. с англ. М.: Мир, 1972, с. 373—443.
52. *Pettifor D.G.* — Phys. Rev. Lettrs, 1979, v. 42, № 13, p. 846—850; Solid State Communs, 1978, v. 28, № 8, p. 621—623.
53. *Hodges C.H.* — J. Phys., 1979, v. 9F, № 5, p. L89—L94.
54. *Varma C.H.* — Solid State Communs, 1979, v. 31, № 5, p. 295—297.
55. *Bennett L.H., Watson R.E.* — Calphad, 1981, v. 5, № 1, p. 19—23.
56. *Watson R.E., Bennett L.H.* — Phys. Rev. Lett., 1979, v. 43, № 15, p. 1130—1134.
57. *Van der Rest J., Gantier F., Broners F.* — J. Phys., 1975, v. 5, № 12, p. 2283—2293.
58. *Wanson R.E., Bennett L.H.* — Calphad, 1981, v. 5, № 1, p. 25—40.
59. *Williams A.R., Kübler J., Gelatt C.D., Jr.* — Phys. Rev., 1979, v. 19B, № 12, p. 6094—6118.
60. *Williams A.R., Gelatt C.D., Jr., Moruzzi V.L.* — Phys. Rev., Letts, 1980, v. 44, № 6, p. 429—433.
61. *Шварцман Л.А., Петрова Е.Ф.* — ЖФХ, 1979, т. 53, № 7, с. 1633—1646.
62. *Burgman W., Urbain G., Frohberg M.* — Met. Sci. Rev. Met., 1968, t. 65, № 7—8, p. 567—577.
63. *Margot E., Venard B., Barbooth N., Oudae I.* — Comt. rend., 1971, t. 272C, № 1, p. 373—376.
64. *Herrnstein N., Beck F., Fontana M.* — Trans. Metal Soc. AIME, 1968, v. 242, № 6, p. 1049—1056.
65. *Jamin—Changeart C., Talbot—Besnard S.* — Met. Sci. Rev. Met., 1964, t. 61, № 7—8, p. 563—570.
66. *Fiedler H.* — Trans. Metal. Soc. AIME, 1967, v. 239, № 2, p. 260—263.
67. *Сера в электротехнических сталях/Мологиллов Б.В., Петров А.К., Боревский В.М., Цырлин М.Б., Зайдман И.Д.* — М.: Metallургия, 1973. 176 с.
68. *Петрова Е.Ф., Розов А.И., Борисенко В.Г., Петренко А.Г., Кононов А.А., Шварцман Л.А.* — Изв. АН СССР, Металлы, 1976, № 5, с. 137—142.
69. *Wriedt H.A., Hsun Hu.* — Metal. Trans., 1976, v. 7A, № 5, p. 711—718.
70. *Hager F.P., Elliott J.F.* — Trans. Metal. Soc. AIME, 1967, v. 239, № 4, p. 513—520.
71. *Barbooth N., Oudar J.* — Met. Sci. Rev. Met., 1976, t. 173, № 1, p. 75—80.

73. *Kinoshita K., Tsuruoka K.* — *Tetsu to Hagane*, 1977, v. 63, № 1, p. 108–115.
74. *Мозутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А.* Термодинамика железоуглеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1972. 328 с.
75. *Ban-ya S., Elliott J.F., Chipman J.* — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1969, v. 245, № 6, p. 1199–1206; *Metal. Trans.*, 1970, v. 1, № 5, p. 1313–1319.
76. *Chipman J.* — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1967, v. 239, № 1, p. 2–7.
77. *Poirier D.R.* — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1968, v. 242, № 2, p. 685–690.
78. *Aaronson H.I., Dorn H.A., Pound G.M.* — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1966, v. 236, № 4, p. 753–767.
79. *McLellan R.B., Dunn W.W.* — *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, v. 30, № 11, p. 2631–2640.
80. *Dunn W.W., McLellan R.B.* — *Metal. Trans.*, 1970, v. 1, № 5, p. 1263–1265.
81. *McLellan R.B., Garrard T.L., Horowitz S.J., Sprague J.A.* — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1967, v. 239, № 2, p. 528–535.
82. *Wagner C.* — *Acta Metal.*, 1971, v. 19, № 8, p. 843–849.
83. *Томилин И.А.* — *ДАН СССР*, 1965, т. 162, № 2, с. 384–387.
84. *Genin J.-M., Flinn P.* — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1968, v. 242, № 6, p. 1419–1430.
85. *Lisoille M., Gielen P.M.* — *Metal. Trans.*, 1972, v. 3, № 10, p. 2681–2689.
86. *Choo W.K., Kaplow R.* — *Acta Metal.*, 1973, v. 21, № 6, p. 725–727.
87. *Dunn W.W., McLellan R.B.* — *Metal. Trans.*, 1971, v. 2, № 4, p. 1079–1086.
88. *Lobo J.A., Geiger G.H.* — *Metal. Trans.*, 1976, v. 7A, № 9, p. 1347–1357.
89. *Swartz J.C.* — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1969, v. 245, № 5, p. 1083–1092.
90. *Schenck H., Froberg M.G., Kranz W.* — *Arch. Eisenhüttenw.*, 1963, Bd 34, № 11, S. 825–830.
91. *Atkinson D., Bell T., Brough D.* — *J. Iron Steel Inst.*, 1965, v. 203, № 8, p. 836–846.
92. *Bodsworth C., Davidson M., Atkinson D.* — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1968, v. 242, № 6, p. 1135–1138.
93. *Милинская И.Н., Томилин И.А.* — *ДАН СССР*, 1967, т. 174, № 1, с. 135–138.
94. *Mory T., Ichise E.* — *J. Japan Inst. Metals*, 1965, v. 29, № 10, S. 1001–1005.
95. *Atkinson D., Bodsworth C.* — *J. Iron Steel Inst.*, 1970, v. 208, № 6, p. 587–593.
96. *Милинская И.Н., Томилин И.А.* — *ДАН СССР*, 1968, т. 178, № 5, с. 1140–1143; *ЖФХ*, 1969, т. 43, № 9, с. 2355–2356.
97. *Милинская И.Н., Томилин И.А.* — *Изв. АН СССР. Металлы*, 1968, № 5, с. 132–135.
98. *Wada T., Wada H., Elliott J.F., Chipman J.* — *Metal. Trans.*, 1971, v. 2, № 8, p. 2199–2208.
99. *Greenbank J.C.* — *J. Iron Steel Inst.*, 1971, с. 209, № 10, p. 819–825.
100. *Chipman J., Brush E.F.* — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1968, v. 242, № 1, p. 35–38.
101. *Schürmann E., Schmiedt T., Tillmann F.* — *Giessereiforsch.* 1967, Bd 19, № 1, S. 25–29.
102. *Wada T., Wada H., Elliott J.F., Chipman J.* — *Metal. Trans.*, 1972, v. 3, № 6, p. 1657–1662.
103. *Greenbank J.C.* — *J. Iron Steel Inst.*, 1971, v. 209, № 12, p. 986–990.
104. *Uhrenius B.* — *Scand. J. Metal.*, 1973, v. 2, № 2, p. 177–181.
105. *Щербединский Г.В., Шайдунов В.И.* — *ЖФХ*, 1971, т. 45, № 8, с. 62–69.
106. *Williams R., Bodsworth C.* — *J. Iron Steel Inst.*, 1972, v. 210, № 1, p. 106–109.
107. *Криштал М.А., Мокров А.П., Давыдов Ю.И., Корвачев В.Д., Рогова Л.В.* — В кн.: *Диффузия в металлах и сплавах*. Тула: ТПИ, 1968, с. 143–155.
108. *Криштал М.А., Давыдов Ю.И.* — *Изв. вузов. Черная металлургия*, 1965, № 8, с. 133–138; в кн.: *Термодинамика и физическая кинетика структурообразования в стали и чугунах*: Тула: ТПИ, 1967, с. 35–42.
109. *Суровцев А.П., Томилин И.А., Голованенко С.А.* — *Изв. АН СССР. Металлы*, 1975, № 6, с. 52–57.
110. *Петрова Е.Ф., Шварцман Л.А.* — *Проблемы металловедения и физики металлов*: Науч. тр./МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1973, № 2, с. 205–209.
111. *Zurr R.P., Stevenson D.A.* — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1966, v. 136, № 9, p. 1316–1323.
112. *Алексеев В.И., Парнис Э.М.* — *Проблемы металловедения и физики металлов*: Науч. тр./МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1973, № 2, с. 182–190.

113. *Schenk H., Froberg M.G., Reinders F.* — Stahl und Eisen, 1963, Bd 83, № 1, S. 93–97.
114. *Mori T., Shinryo K., Morooka A., Ichise E.* — Mem. Fac. Engng. Kyoto Univ., 1963, v. 25, № 2, p. 164–171.
115. *Mori T., Ichise E.* — J. Japan Inst. Metals, 1964, v. 28, № 1, p. 145–149.
116. *Floridis T.P., Chilcott W.R.* — Trans. Amer. Soc. Metals, 1964, v. 57, № 1, p. 360–361.
117. *Милинская И.Н., Томили И.А.* — ЖФХ, 1973, т. 47, № 9, с. 2244–2246.
118. *Кац Л.Н., Милинская И.Н., Большов Л.А., Стомахин А.Я., Томили И.А.* — Изв. вузов. Черная металлургия, 1972, № 9, с. 61–64.
119. *Милинская И.Н., Томили И.А.* — Изв. АН СССР, сер. физическая, 1970, т. 24, № 2, с. 255–262.
120. *Шаповалов В.И., Трофименко В.В.* — Изв. вузов. Черная металлургия, 1980, № 8, с. 89–91.
121. *Quick N.R., Johnson H.H.* — Acta Metal., 1978, v. 26, № 6, p. 903–907.
122. *Фромм Е., Гебхардт Е.* Газы и углерод в металлах: Пер. с нем. М.: Металлургия, 1980. 711 с.
123. *Schenck H., Lange K.* — Arch. Eisenhüttenw., 1966, Bd 37, № 9, S. 739–748.
124. *Da Silva I.R., McLellan R.B.* — J. Less Common Met., 1976, v. 50, № 1, p. 1–5.
125. *Суровой Ю.Н.* — Теория металлургических процессов: Науч. тр. /ЦНИИЧМ. М.: Металлургия, 1969, вып. 70, с. 17–27.
126. *Маро-Ока А., Савада С., Мори Т.* — В кн.: Взаимодействие газов с металлами. М.: Наука, 1973, с. 159–172.
127. *O'Keefe M., Steward S.A.* — Berichte Bunsenges. phys. Chem., 1972, Bd 76, № 12, S. 1278–1282.
128. *Энтин И.Р., Соменков В.А., Шильштейн С.И.* — ДАН СССР, 1972, т. 206, № 5, с. 1096–1098.
129. *Курдюмов Г.В., Утевский Л.М., Энтин Р.И.* Превращения в железе и стали. М.: Наука, 1977. 238 с.
130. *Bell T., Owen W.S.* — J. Iron Steel Inst., 1967, v. 205, № 4, p. 428–434.
131. *Шпрингер Т.* — В кн.: Водород в металлах. Т. I: Пер. с англ. М.: Мир, 1981, с. 94–125.
132. *Boureau G., Kleppa O.J., Dantzer P.* — J. Chem. Phys., 1976, v. 64, № 12, p. 5247–5254.
133. *Kleppa O.J., Dantzer P., Melnichak M.E.* — J. Chem. Phys., 1974, v. 61, № 10, p. 4048–4058.
134. *Ducastelle F., Caudron R., Costa P.* — J. Phys. Chem. Sol., 1970, v. 31, № 6, p. 1247–1256.
135. Свойства элементов: Справочник под редакцией Самсонова Г.В. М.: Металлургия, 1976. 211 с.
136. *Vockris J.O'M., Beck W., Genshaw M.A., Subramanyan P.K., Williams F.S.* — Acta Metal., 1971, v. 19, № 11, p. 1209–1218.
137. *Жебелев В.П., Соменков В.А., Понятовский Е.Г., Шильштейн С.Ш., Белаш И.Т.* — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1978, т. 14, № 9, с. 1620–1623.
138. *Schwarz W., Zitter H.* — Arch. Eisenhüttenw., 1965, Bd 36, № 5, S. 343–349.
139. *Арчаков Ю.И., Ванина Т.Н.* — ЖПХ, 1977, т. 50, № 6, с. 1209–1212.
140. *Coldwell D.M., McLellan R.B.* — Acta Metal., 1975, v. 23, № 1, p. 57–61.
141. *Stafford S.W., McLellan R.B.* — Acta Metal., 1976, v. 24, № 6, p. 553–558.
142. *Журнова В.В., Мозутнов Б.М., Томили И.А.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1981, № 4, с. 144–146.
143. *Brion B., Mathieu J.-C., Hicter P., Desré P.* — J. chim. physique, 1969, t. 66, № 7–8, p. 1238–1247.
144. *Brion B., Mathieu J.-C., Desré P.* — J. chim. phys., 1970, y. 67, № 10, p. 1745–1751.
145. *Lupis C.H.P., Elliott J.F.* — Acta Metal., 1966, v. 14, № 4, p. 529–538.
146. *Ansara I.* — In: "Metallurgical Chemistry", London, Her Majesty's Stationary Office, 1972, p. 403–430.
147. *Spenser P.J., Hayes F.H., Kubaschewski O.* — Revue chemie minérale, 1972, t. 9, № 1, p. 13–29.
148. *Ansara I.* — Internat. Metal. Reviews, 1979, v. 24, № 1, p. 20–53.

149. *Морачевский А.Г.* — В кн.: Термодинамические свойства металлических сплавов и современные методы их исследования. Киев: Наукова думка, 1976, с. 71–78.
150. *Hillert M.* — *Calphad*, 1980, v. 4, № 1, p. 1–12.
151. *Wood B.J., Nicolls J.* — *Contribs Mineral. and Petrol.*, 1978, v. 66, № 4, p. 389–400.
152. *Pool M.J., Arpshofen I., Predel B., Schultheiß E.* — *Z. Metallk.*, 1979, Bd 70, № 11, S. 726–731.
153. *Spencer P.J., Hayes F.H., Elford L.* — In: *Chemical Metallurg. Iron Steel*, London, 1973, p. 322–326.
154. *Ansara I., Bonnier E., Mathieu J.-C.* — *Z. Metallk.*, 1973, Bd 64, № 4, S. 258–267.
155. *Ajersch F., Hayer E., Barbier J.-N., Ansara I.* — *Z. Metallk.*; 1975, Bd 66, № 10, S. 624–628.
156. *Gambino M., Bros J.P., Ansara I.* — *Rev. Internat. Hautes Temp. Réfract.*, 1975, v. 10, p. 5–9.
157. *Ansara I., Gambino M., Bros J.P.* — *J. Cryst. Growth*, 1976, v. 32, № 1, p. 101–110.
158. *Gaune J.L., Gambino M., Martin-Garin K., Ansara I.* — *Thermochem. Acta*, 1977, v. 18, № 2, p. 217–228.
159. *Nelder J.A., Mead R.* — *Computer J.*, 1965, v. 7, № 4, p. 308–313.
160. *Томили И.А., Шор Ф.И.* — Проблемы металловедения и физики металлов: Науч. тр./МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1972, № 1, с. 99–107.
161. *Kunze J.* — *Neue Hütte*, 1977, Bd 2, № 6, S. 313–319.
162. *Попов В.В., Черемных В.Г., Гольдштейн М.И.* — ФММ, 1977, т. 43, № 4, с. 876–879.
163. *Kikuchi R.* — *Acta Metal.*, 1977, v. 25, № 2, p. 195–219.
164. *Gaye H., Lupis C.H.P.* — *Metal Trans.*, 1975, v. 6A, № 7, p. 1049–1056.
165. *Мозутнов Б.М., Шапошников Н.Г.* — В кн.: Диграмма состояния металлических систем. М.: Наука, 1981, с. 157–161.
166. *Ansara I., Bernard C., Kaufman L., Spencer P.* — *Calphad*, 1978, v. 2, № 1, p. 1–15.
167. *Gale B., Davis J.M.* — *Metal. Sci. J.*, 1971, v. 5, № 1, p. 25–31.
168. *Kubaschewski O., Varin I.* — *Pure and Appl. Chem.*, 1974, v. 38, № 4, p. 469–494.
169. *Kurdjumov C.V., Khachaturyan A.G.* — *Acta Metal.*, 1975, v. 23, № 9, p. 1077–1088.
170. *Bell T., Owen W.S.* — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1967, v. 239, № 12, p. 1940–1949.
171. *Wollants P., De Bonté M., Roos J.P.* — *Z. Metallk.*, 1979, Bd 70, № 2, S. 113–117.
172. *Винников Л.Я., Георгиева И.Я., Майстренко Л.Г., Мозутнов Б.М., Половов В.М.* — Металлофизика, Киев: Наукова думка, 1974, вып. 55, с. 24–27.
173. *Перкас М.Д., Кардонский В.М.* Высокопрочные мартенситно-стареющие стали. М.: Металлургия, 1970. 232 с.
174. *Murphy S., Whiteman J.A.* — *Metal Trans.*, 1970, v. 1, № 4, p. 843–848.
175. *Гриднев В.Н., Петров Ю.П.* — Изв. АН СССР. Металлы, 1968, № 1, с. 138–141.
176. *Barton C.J.* — *Acta Metal.*, 1969, v. 17, № 8, p. 1085–1093.
177. *Kurdjumov G.V., Khachaturyan A.G.* — *Metal. Trans.*, 1972, v. 3, № 5, p. 1069–1076.
178. *Хачатурян А.Г., Онисимова Г.А.* — ФММ, 1968, т. 26, № 6, с. 973–980.
179. *Дубов Ю.С., Мозутнов Б.М., Теслер М.Л.* — ФММ, 1971, т. 31, № 3, с. 584–588.
180. *Дубов Ю.С., Мозутнов Б.М.* — ФММ, 1971, т. 32, № 6, с. 1319–1320.
181. *Арбузов М.П., Бушугев Ю.Е.* — МТМ, 1971, № 1, с. 10–14.
182. *Альшевский Ю.Л.* — ФММ, 1969, т. 27, № 4, с. 717–719.
183. *Лысак Л.И., Кондратьев С.П., Полищук Ю.М.* — ФММ, 1973, т. 36, № 3, с. 546–550.
184. *Курдюмов Г.В., Суязов А.В., Усиков М.П.* — ДАН СССР, 1970, т. 195, № 3, с. 595–597.
185. *Дубов Ю.С., Мозутнов Б.М.* — ФММ, 1972, т. 34, № 6, с. 1219–1223.
186. *Иткин В.П., Мозутнов Б.М., Шеварцман Л.А.* — ДАН СССР, 1965, т. 161, № 5, с. 1073–1076; ФММ, 1966, т. 21, № 5, с. 732–739.
187. *Богачев И.Н., Звизинцев Н.В., Мозутнов Б.М.* — ФММ, 1969, т. 28, № 6, с. 999–1006; 1971, т. 31, № 4, с. 813–823.
188. *Каблуковская М.А., Мозутнов Б.М.* — ФММ, 1973, т. 35, № 4, с. 791–795.
189. *Peters D.T., Supp C.R.* — *Trans. Metal. Soc. AIME*, 1966, v. 236, № 10, p. 1420–1429.
190. *Мозутнов Б.М., Шапошников Н.Г.* — Проблемы металловедения и физики металлов: Науч. тр./МЧМ СССР. М.: Металлургия, 1978, № 5, с. 16–28; Изв. АН СССР, Металлы, 1979, № 6, с. 138–143.

191. Miller G.P., Mitchell W.I. — J. Iron Steel Inst., 1965, v. 203, №9, p. 899—904.
192. Кардонский В.М. — ФММ, 1973, т. 36, № 6, с. 1271—1277.
193. Братиков В.П., Кардонский В.М. — ФММ, 1969, т. 28, № 3, с. 460—465.
194. Еднерал А.Ф., Кардонский В.М., Перкас М.Д. — ФММ, 1967, т. 24, № 4, с. 669—676.
195. Перкас М.Д., Грузин П.Л., Еднерал А.Ф., Мозутнов Б.М., Родионов Ю.Л., Еременко М.А. — МиТОМ, 1972, № 10, с. 2—10.
196. Еднерал А.Ф., Перкас М.Д. — ФММ, 1969, т. 28, № 5, с. 862—871.
197. Еднерал А.Ф., Жуков О.П., Каблуковская М.А., Мозутнов Б.М., Перкас М.Д. — ФММ, 1973, т. 36, № 4, с. 727—735.
198. Грузин П.Л., Родионов Ю.Л., Мкртчян В.С., Ли Ю.А. — ДАН СССР, 1972, т. 204, № 2, с. 328—330.
199. Мозутнов Б.М. — ФММ, 1974, т. 38, № 2, с. 260—266.
200. Грузин П.Л., Родионов Ю.Л., Шаров Ю.Д., Мкртчян В.С., Еднерал А.Ф., Перкас М.Д. — ДАН СССР, 1972, т. 202, № 2, с. 316—319.
201. Spooner S., Rack H.J., Kalish D. — Metal Trans., 1971, v. 2, № 8, p. 2306—2308.
202. Каблуковская М.А., Мозутнов Б.М. — ДАН СССР, 1975, т. 220, № 1, с. 71—73.
203. Marcus H., Schwartz L.H., Fine M. — Trans. ASM, 1966, v. 59, p. 468—477.
204. Еднерал А.Ф., Перкас М.Д. — ФММ, 1972, т. 33, № 2, с. 315—322.
205. Винтайкин Е.З., Звигинцев Н.В., Колонцов В.Ю., Мозутнов Б.М. — ФММ, 1970, № 6, с. 1245—1249.
206. Богачев Н.И., Звигинцев Н.В., Мозутнов Б.М., Папина Н.В. — ФММ, 1972, т. 33, № 3, с. 660—662.
207. Звигинцев Н.В., Мозутнов Б.М. — ФММ, 1978, т. 46, № 4, с. 881—884.
208. Овчинников В.В., Звигинцев Н.В., Литвинов В.С., Осминкин В.А. — ФММ, 1976, т. 42, № 2, с. 310—317.
209. Иткин В.П., Мозутнов Б.М., Шварцман Л.А. — ФММ, 1966, т. 21, № 6, с. 881—886.
210. Моисеев Б.А., Брунзель Ю.М., Шварцман Л.А. — МиТОМ, 1975, № 1, с. 11—16.
211. Кондратьев А.И., Гнучев С.М. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1968, № 3, с. 56—58.
212. Кондратьев А.И. — Изв. АН СССР. Металлы, 1969, № 2, с. 44—49.
213. Кондратьев А.И., Климов С.В. — Изв. вузов. Черная металлургия, 1969, № 2, с. 45—48.
214. Иванов Б.С., Кондратьев А.И., Томилин И.А., Левин Ф.Л., Мелькумов И.Н. — Изв. АН СССР. Металлы, 1972, № 6, с. 108—113.
215. А.с. 353969 (СССР) / Кондратьев А.И., Иванов Б.С., Каблуковский А.Ф., Томилин И.А., Левин Ф.Л., Топилин В.В., Мелькумов И.Н., Лактионов В.С. Оpubл. в Б.И., 1972, № 30, с. 60.
216. Иванов Б.С., Кондратьев А.И., Томилин И.А. — Изв. АН СССР. Металлы, 1973, № 2, с. 173—178.
217. Гоманьков В.И., Пузей И.М., Рукосуев М.Н. — Кристаллография, 1968, т. 13, № 3, с. 543—545.
218. Криштал М.А., Жуков А.А., Соколов Ю.С. — ЖФХ, 1971, т. 45, № 8, с. 2095—2097.
219. Greenbank J.C. — J. Iron Steel Inst., 1972, v. 210, № 1, p. 111—114.
220. Моисеев Б.А., Брунзель Ю.М., Шварцман Л.А. — МиТОМ, 1974, № 1, с. 21—26.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Термодинамические свойства сплавов переходных металлов	5
1. Особенности термодинамических свойств твердых растворов переходных металлов	5
2. Зависимость термодинамических свойств от концентрации.	8
Глава II. Интерметаллические соединения переходных металлов	19
1. Общая характеристика термодинамических свойств	19
2. Термодинамические свойства интерметаллических соединений в области гомогенности	25
Глава III. Современные представления о химической связи в металлических сплавах	41
Глава IV. Растворы серы в железе	56
1. Система Fe—S	56
2. Растворимость FeS в сплавах Fe—Si	60
3. Растворимость сульфидных фаз в сплавах Fe—Si—Mn	60
4. Растворимость сульфида CrS в сплавах Fe—Cr—S	64
5. Растворы селена в сплавах Fe—Si	66
Глава V. Термодинамика растворов углерода и азота в железе.	67
1. Активность углерода в аустените	67
2. Статистические модели раствора углерода в аустените.	71
3. Активность углерода в феррите.	82
4. Растворимость азота в аустените	84
5. Термодинамические свойства азота в аустените тройных сплавов Fe—C—N	86
6. Растворимость азота в Fe _α	87
7. Термодинамические функции аустенита и феррита, содержащих углерод и азот	88
Глава VI. Влияние легирующих элементов на активность углерода и азота в сплавах железа	90
1. Зависимость активности углерода от его концентрации в легированном аустените.	90
2. Зависимость активности углерода от концентрации легирующего элемента в аустените.	94
3. Закономерности влияния легирующих элементов на активность углерода в аустените.	101
4. Активность углерода в аустените, содержащем несколько легирующих элементов	104
5. Влияние легирующих элементов на активность углерода в Fe _α	106
6. Активность азота в легированном аустените	108
7. Закономерности влияния легирующих элементов на термодинамические свойства азота в аустените	113
8. Активность азота в четверных сплавах Fe—Cr—Ni—N	115
9. Влияние кремния на растворимость азота в феррите	116
Глава VII. Статистическая термодинамика растворов углерода и азота в железе	118
1. Основные соотношения	118
2. Сравнение модели с экспериментом	127
Глава VIII. Растворы водорода в железе.	131
1. Растворимость водорода в железе	131
2. Сравнение термодинамических функций неметаллов, растворенных в железе	133
3. Влияние легирующих элементов на растворимость водорода в железе	135
4. Сопоставление влияния легирующих элементов на активность углерода, азота и водорода в железе	142

Г л а в а IX. Расчет равновесий в многокомпонентных металлических системах.	143
1. Основные принципы расчета	143
2. Предсказание термодинамических свойств многокомпонентных растворов методами статистической термодинамики.	150
3. Приближенные методы предсказания термодинамических свойств многокомпонентных растворов	152
4. О надежности предсказания термодинамических свойств многокомпонентных систем по свойствам бинарных растворов	1)
5. Замечания к выполнению термодинамических расчетов	165
6. Результаты, достигаемые термодинамическими расчетами	171
Г л а в а X. Термодинамика фазовых превращений в сплавах на основе железа	175
1. Процессы распада аустенита	175
2. Термодинамика мартенситного превращения	183
3. Процессы распада мартенсита	191
Библиографический список.	200

**Борис Михайлович Могутнов,
Игорь Аркадьевич Томилин,
Лев Александрович Шварцман**

ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА

**Редактор издательства Э.М.Щербинина
Художественный редактор А.Я.Гладышев
Технический редактор Е.К.Астафьева
Корректоры В.С.Колганова, Л.М.Зинченко
Обложка художника В.Б.Гордона**

Подписано в печать 18.09.84

Т – 19216

ИБ № 2186

Формат бумаги 60x90 1/16

Бумага офсетная № 2

Печать офсетная

Усл.печ.л. 13,0 Усл.кр.-отт. 13,25

Уч.-изд.л. 15,14

Тираж 1590 экз.

Заказ 2789

Цена 2 р. 30 к.

Изд. № 0523

**Набрано в издательстве "Металлургия"
на электронном композере ИБМ 82 оператором О.Н.Прохоровой**

**Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14**

**Московская типография № 9 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Москва, Волочаевская ул., д. 40**

ТЕРМОДИНАМИКА СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА



Все способы термической обработки стали основаны на фазовых превращениях и химических реакциях между ее компонентами. При различных видах химико-термической обработки протекает химическое взаимодействие между сталью и газовыми смесями или расплавами.

Для разработки новых методов термообработки стали, для разработки способов управления процессами выделения фаз, например, при регулируемой прокатке, для выбора оптимальных составов контролируемых атмосфер необходимо знать температурно-концентрационные условия протекания фазовых превращений и химических реакций, а также степени их завершенности. Такие данные могут быть найдены только методами химической термодинамики.

В книге обобщены современные достижения термодинамики наиболее распространенного класса сплавов — сталей, дан анализ основных фазовых превращений и наиболее важных реакций с участием углерода, азота, водорода, серы и легирующих элементов. Описаны методы термодинамического расчета применительно к реальным многокомпонентным сплавам.

