

УДК 536.777.001.2

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Б. С. БОКШТЕЙН, М. Б. БРОНФИН, А. А. ЖУХОВИЦКИЙ, Г. С. НИКОЛЬСКИЙ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ  
СИСТЕМЫ Fe — W, БОГАТЫХ ЖЕЛЕЗОМ

(Представлено академиком С. Т. Кишкиным 18 VII 1973)

Исследование взаимодействия между атомами Fe и W в твердых растворах представляет интерес, поскольку добавка вольфрама в сплавы на основе железа существенно повышает прочностные характеристики этих сплавов. Однако термодинамические данные о системе Fe—W, по которым можно было бы судить о характере взаимодействия компонентов, отсутствуют. Знание соответствующих характеристик позволило бы также ответить на вопрос о возможности возникновения ближнего порядка в таких системах.

Таблица 1

№	Молярная доля Fe, $N_1$	Молярная доля W, $N_2$	Содержание W, вес. %	Фазовый состав образца
1	0,994	0,006	1,9	$\gamma$
2	0,989	0,011	3,9	$\alpha + \gamma$
3	0,982	0,018	5,9	$\alpha$

В этой связи была предпринята попытка термодинамического исследования разбавленных твердых растворов системы Fe—W методом Лэнгмюра.

Исследование проводилось на установке для изучения сублимации металлов с открытой поверхности в условиях высокого вакуума ( $10^{-8}$  мм рт. ст.) в температурном

интервале 950—1200°С. Установка подробно описана в работе (1). Химический и фазовый состав сплавов в этом температурном интервале представлен в табл. 1.

Сплавы выплавляли в вакуумной индукционной печи. Затем слитки проковывали и прокатывали на лист 1,5 мм. Из листа вырезали образцы  $20 \times 10 \times 1,2$  мм<sup>3</sup>.

К электролитически отполированному образцу через прокладки из танталовой фольги приваривали точечной сваркой электроды вольфрам-рениевой термопары. Прокладки из танталовой фольги служили для предотвращения диффузии материала образца (Fe) в термопару во время опыта. С помощью специальных зажимов образец за термопарные концы подвешивался к микровесам, торсионным элементом которых являлся материал термопары.

Примененная в установке конструкция вакуумных торсионных микровесов позволяет непосредственно во время опыта, одновременно с регистрацией убыли массы образца, контролировать температуру. Предварительно, перед началом эксперимента, такая термопара-весы градуировалась по стандартной платина-платинородиевой термопаре. Чувствительность торсионных микровесов  $1,6 \cdot 10^{-6}$  г/дел. Точность поддержания заданной температуры не хуже  $\pm 5^\circ\text{C}$ .

Убыль массы образцов изучали при изотермических выдержках в рабочем интервале температур. Вся убыль массы определяется испарением железа, поскольку упругость пара вольфрама в исследуемом интервале температур пренебрежимо мала. Продолжительность выдержек колебалась от 10 до 90 мин. в зависимости от температуры. Скорость испарения  $G$  не зависит от времени при постоянной температуре.

Давление пара  $P$  рассчитывали по уравнению Лэнгмюра. Коэффициент конденсации принимали равным 1, что справедливо для незагрязненной, свободной от окисной пленки поверхности (<sup>1, 2</sup>).

Окончательно расчетная формула имеет вид

$$P=17,14G(T/M)^{1/2}[\text{мм. рт. ст.}]=2,286 \cdot 10^3 G(T/M)^{1/2}[\text{н/м}^2], \quad (1)$$

где  $G$  — скорость испарения, г(см<sup>2</sup>. сек);  $M$  — молекулярный вес железа,  $M=56$  г.

Найденные из эксперимента значения скорости сублимации железа из различных сплавов, а также значения давления пара, рассчитанные по уравнению (1), приведены в табл. 2.

Обработка экспериментальных данных табл. 2 по давлению пара железа методом наименьших квадратов приводит к следующей зависимости давления пара от температуры (рис. 1):

для чистого железа  $\lg P=11,00-21\,380/T$ ,

для сплава № 1  $\lg P=11,30-21\,880/T$ ,

для сплава № 2  $\lg P=11,40-21\,720/T$ ,

для сплава № 3  $\lg P=11,60-22\,320/T$ ;

здесь  $P$  в мм. рт. ст.

Полученное для железа уравнение зависимости давления пара от температуры хорошо согласуется с данными, приведенными в работе (<sup>3</sup>).

Таблица 2

Fe			Сплав № 1			Сплав № 2			Сплав № 3		
$t$	$G \cdot 10^7$	$P \cdot 10^6$	$t$	$G \cdot 10^7$	$P \cdot 10^6$	$t$	$G \cdot 10^7$	$P \cdot 10^6$	$t$	$G \cdot 10^7$	$P \cdot 10^6$
984	0,125	1,02	948	0,031	0,251	974	0,135	1,092	1022	0,257	2,119
1006	0,195	1,60	986	0,101	0,821	1009	0,406	3,331	1042	0,478	3,971
1021	0,427	3,52	989	0,106	0,863	1033	0,539	4,463	1050	0,552	4,599
1023	0,444	3,61	992	0,171	1,39	1043	0,780	6,481	1087	1,75	14,79
1052	0,822	6,85	1012	0,182	1,49	1053	1,06	8,844	1104	2,80	23,80
1066	1,17	9,81	1037	0,485	4,02	1074	2,30	19,34	1150	9,10	78,64
1084	3,10	26,16	1042	0,544	4,52	1080	2,80	23,59	1197	27,10	238,0
1102	3,53	29,99	1050	0,642	5,35	1109	5,90	50,26			
1125	5,18	44,37	1060	0,789	6,60	1134	10,50	90,43			
1172	23,40	203,77	1095	1,90	16,10	1145	14,00	120,8			
1206	37,90	333,94	1096	2,00	16,95	1170	28,50	248,05			
			1109	3,27	27,85						
			1132	6,30	54,10						
			1154	11,00	95,21						
			1174	17,00	148,15						
			1183	23,50	205,45						
			1207	37,50	330,50						
			1214	44,660	394,0						

Примечание. В табл. 2  $t$  — в °C,  $G$  — в г/(см<sup>2</sup>·сек),  $P$  — в мм. рт. ст.

Парциальные теплоты сублимации железа из сплавов постоянны в исследуемом температурном интервале и составляют для чистого железа  $H_s^0=-97\,790$ ; для сплава № 1  $H_s=-100\,120$ ; для сплава № 2  $H_s=-99\,380$  и для сплава № 3  $H_s=-102\,2120$  кал/моль.

Для однофазных сплавов № 1 и № 3 были рассчитаны активности  $a_i=P_i/P_i^{\text{ст}}$  и коэффициенты активности  $\gamma_i=a_i/N_i$  железа в твердых растворах. За стандартное состояние для сплава № 1 принимали чистое  $\gamma$ -железо ( $P_\gamma^0$ ), для сплава № 3 —  $\alpha$ -железо ( $P_\alpha^0$ ). Поскольку в исследуемом интервале температур чистое железо существует в  $\gamma$ -состоянии, значение давления пара  $\alpha$ -Fe получали исходя из того, что  $P_\alpha^0=P_\gamma^0$  при температуре

перехода, а теплота сублимации

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \text{пар}} = \Delta H_{\gamma \rightarrow \text{пар}} + \Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}. \quad (2)$$

Значение  $\Delta H_{\gamma \rightarrow \text{пар}}$  находили из опытов с чистым железом, а

$$\Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma} = \Delta H_{\alpha \rightarrow \gamma}^{1183^\circ} + \int_{1183^\circ}^T \Delta C_p dT. \quad (3)$$

Для разницы теплоемкостей  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe в температурном интервале 1184—1665° К принимали среднее значение (4)

$$\Delta C_p = C_p^\gamma - C_p^\alpha \approx -1 \text{ кал/г-ат.} \quad (4)$$

Отметим, что разница в значениях  $P_\alpha^0$  и  $P_\gamma^0$  в исследуемом интервале температур находится в пределах ошибки опыта.

Избыточные парциальные величины — термодинамический потенциал  $\overline{\Delta S}_{\text{изб}}$ , энтальпия  $\overline{\Delta H}_{\text{изб}}$  и энтропия  $\overline{\Delta S}_{\text{изб}}$  — были рассчитаны по формулам

$$\overline{\Delta H}_{\text{изб}} = \overline{H}_s - H_s^0, \quad (4)$$

$$\overline{\Delta G}_{\text{изб}} = \overline{G} - \overline{G}' = RT \ln \gamma, \quad (5)$$

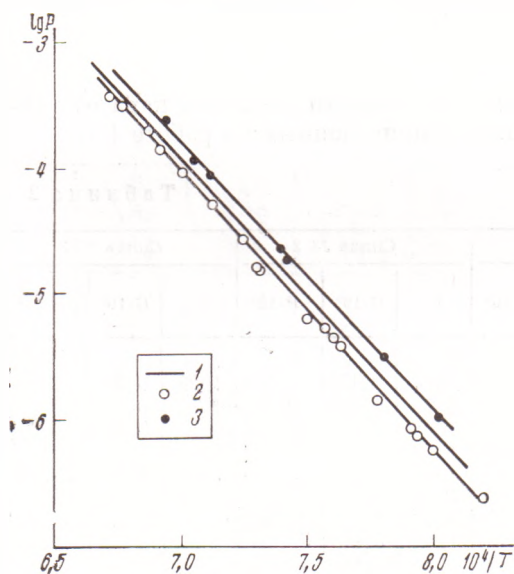
$$\overline{\Delta G}_{\text{изб}} = \overline{\Delta H}_{\text{изб}} - T \overline{\Delta S}_{\text{изб}}; \quad (6)$$

здесь  $\overline{G}$  — значение  $G$  для раствора,  $\overline{G}'$  — для совершенного раствора.

Результаты расчета для пяти температур приведены в табл. 3.

Избыточная молярная энтальпия составляет для сплава № 1  $\overline{\Delta H}_{\text{изб}} = -2330$ ; для сплава № 3  $\overline{\Delta H}_{\text{изб}} = -4330$  кал/моль. Следует отметить, что величина  $\overline{\Delta H}_{\text{изб}}$  велика несмотря на то, что исследовались очень разбавленные растворы вольфрама в железе. Это, по-видимому, можно объяснить только дальнедействием, т. е. влиянием примесного атома  $W$  на атомы железа в нескольких координационных сферах, в его окрестности.

Рис. 1. Температурная зависимость давления пара железа над сплавами: 1 — чистое железо, 2 — сплав № 1, 3 — сплав № 2



Из результатов расчета, приведенных в табл. 3, видно, что  $a_1 < N_1$ , соответственно  $\gamma_1 < 1$ , т. е. имеют место отрицательные отклонения от закона Рауля.

Оценим теплоту смешения в сплавах в приближении парных взаимодействий по уравнению

$$\overline{\Delta H}_{\text{изб}} = p_{12} \Delta, \quad (7)$$

где  $p_{12}$  — число разнородных связей;  $\Delta = \epsilon_{12} - (\epsilon_{11} + \epsilon_{22})/2$  — теплота смешения,  $\epsilon_{12}$ ,  $\epsilon_{11}$  и  $\epsilon_{22}$  — энергия взаимодействия атомов компонентов.

Число разнородных связей зависит от степени порядка, однако в таких разбавленных растворах разница между  $p_{12}^{\text{max}} = N_2 N_A Z$  и  $p_{12}^{\text{min}} = N_1 N_2 N_A Z$  ничтожно мала ( $N_A$  — число Авогадро,  $Z$  — координационное число). Так,

\* При расчете числа разнородных связей для сплава № 1 (г.д.к.-решетка) принимали  $Z=12$ , а для сплава № 3 (о.д.к.-решетка)  $Z=14$ , т. е. учитывали первую и вторую координационные сферы, так как их радиусы отличаются менее, чем на 15%.

даже для более концентрированного сплава № 3 число разнородных связей в одном моле раствора  $p_{12}^{\max} = 1,48 \cdot 10^{23}$ , а  $p_{12}^{\min} = 1,45 \cdot 10^{23}$ .

Теплоты смешения, рассчитанные по формуле (7), равны соответственно  $-0,60 \cdot 10^{-19}$  кал/связь для сплава № 1 и  $-0,30 \cdot 10^{-19}$  кал/связь для сплава № 3. Эти значения по модулю намного превышают среднюю тепловую энергию  $kT$ , которая для  $1000^\circ\text{C}$  составляет  $0,04 \cdot 10^{-19}$  кал/моль.

Отрицательные отклонения от закона Рауля указывают на более сильное взаимодействие разнородных атомов, чем однородных и, следовательно, передают тенденцию к возникновению ближнего порядка. Однако определить степень ближнего порядка из термодинамических данных не представляется возможным, так как в таком разбавленном растворе общее число разнородных связей (как показано выше) практически постоянно при любой степени порядка. Тем не менее можно представить, что существуют области кристалла, где в окрестности атомов железа доля атомов примеси больше  $N_2$ , и существуют области кристалла, свободные от примеси, т. е. возникает локальный ближний порядок.

Информацию о степени такого локального порядка можно получить методом я.г.р. <sup>(5)</sup>.

Таблица 3

t, °C	Сплав № 1				Сплав № 3			
	$\alpha$	$\gamma$	$\overline{\Delta G}_{\text{изб.}}$ ккал/моль	$\overline{\Delta S}_{\text{изб.}}$ кал/ моль·град	$\alpha$	$\gamma$	$\overline{\Delta G}_{\text{изб.}}$ ккал/моль	$\overline{\Delta S}_{\text{изб.}}$ кал/ моль·град
1000	0,74	0,75	-0,74	-1,24	0,64	0,66	-1,05	-2,58
1050	0,78	0,78	-0,65	-1,26	0,69	0,71	-0,90	-2,59
1100	0,79	0,80	-0,61	-1,24	0,74	0,76	-0,75	-2,61
1150	0,83	0,84	-0,5	-1,28	0,78	0,79	-0,66	-2,58
1200	0,83	0,84	-0,52	-1,22	0,81	0,83	-0,54	-2,57

Примечание. Для сплава № 1  $\langle \Delta S \rangle = -1,25$ ; для сплава № 2  $\langle \Delta S \rangle = -2,59$ .

Следует отметить большое значение избыточной парциальной энтропии  $\overline{\Delta S}_{\text{изб.}}$ , которая намного превышает конфигурационную (так, для сплава № 1 значение парциальной конфигурационной энтропии  $\Delta s = -R \ln N_1 = -0,012$  кал/(моль·град), что также говорит о дальнем действии.

Отметим, что парциальное давление пара железа в двухфазном ( $\alpha + \gamma$ ) сплаве № 2 было выше, чем в однофазных сплавах и чистом железе. Нам кажется возможным связать этот эффект с наличием в двухфазном образце развитой поверхности межфазных границ раздела, обладающих избыточной свободной энергией.

Московский институт  
стали и сплавов

Поступило  
28 VI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Б. Бронфин, И. А. Другова, В сборн. Процессы диффузии, дефекты структуры и свойства металлов, 1972, стр. 128. <sup>2</sup> Дж. Ламсден, Термодинамика сплавов, М., 1959. <sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, 1961. <sup>4</sup> Д. Ф. Эллиот, М. Глейзер, В. Рамакришни, Термохимия сталеплавильных процессов, 1969. <sup>5</sup> A. Heilmann, W. Zinn, Zs. Metallkunde, B. 58, 2, 113 (1967).