

Е. Ф. ПЕТРОВА, Л. А. ШВАРЦМАН

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ ХРОМА  
НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ УГЛЕРОДА,  
РАСТВОРЕННОГО В ТВЕРДОМ ЖЕЛЕЗЕ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 26 II 1974)

Хром, молибден и вольфрам широко применяются для легирования стали и сплавов. Влияние этих элементов на свойства стали определяются в значительной степени их химическим взаимодействием с присутствующим в стали углеродом. Большое число исследований в этой области посвящено разработке диаграмм состояний. Значительно меньшее внимание уделялось изучению термодинамических характеристик взаимодействия углерода с легирующими элементами в зависимости от их свойств, концентраций и положения в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева. Имеется попытка обобщения подобных данных для легирующих элементов в горизонтальном ряду системы от титана до никеля (1). В настоящем сообщении приводятся результаты изучения влияния элементов VIa группы на термодинамическую активность углерода в железе. Ранее были получены данные о влиянии на эту величину молибдена (2).

Для понимания природы взаимодействия легирующий элемент — углерод существенно знать, в какой мере меняются парциальная энтальпия  $\Delta \bar{H}_C$  и парциальная энтропия углерода  $\Delta \bar{S}_C$  в зависимости от концентрации каждого легирующего элемента. Для установления такой зависимости целесообразно исследовать разбавленные растворы, в которых коэффициент активности  $f_C$  не зависит от концентрации углерода, а изменяется лишь при введении легирующего элемента Л, что действительно наблюдается в феррите. В этом случае коэффициент активности, обусловленный присутствием легирующего элемента  $f_C^L$ , определяется из уравнения

$$f_C^L = [C]^{Fe} / [C]^L, \quad (1)$$

где  $[C]^{Fe}$  и  $[C]^L$  — концентрации углерода в чистом железе и железе, легированном элементом Л, при равновесии с газовой или какой-либо другой фазой с одной и той же активностью углерода.

Как и в работе (2), величины  $[C]^{Fe}$  и  $[C]^L$ , из которых вычисляли  $f_C^{Fe}$  и  $f_C^L$ , определялись радиометрическим методом с использованием радиоактивного углерода.

В опытах по определению  $f_C^{Cr}$  использовали сплавы железо — хром, содержавшие 0,05; 0,10; 0,17; 0,35; 0,70 и 3,05 масс. % хрома; в опытах по определению  $f_C^W$  железо содержало 0,14; 0,33; 0,52 и 1,28 масс. % вольфрама. Перед опытами все сплавы отжигались в водороде в течение 100 час. при 850–890° С в присутствии металлического циркония для удаления углерода. Опыты со всеми сплавами проводились при 800, 850, 890° С, т. е. в области феррита.

Во всех сплавах при данной концентрации легирующего элемента наблюдалась линейная зависимость между  $[C]^{Fe}$  и  $[C]^L$ , т. е. коэффициенты активности  $f_C^{Cr}$  и  $f_C^W$  были постоянными (для углерода соблюдался закон Генри). Лишь при некоторых относительно высоких концентрациях легирующих элементов наблюдались отклонения от закона Генри, обусловленные выпадением карбидных фаз. Однако эти случаи в данном сообщении с количественной стороны не рассматриваются.

Как в сплавах с хромом, так и в сплавах с вольфрамом хорошо соблюдается известное уравнение

$$\ln f_c^{\text{II}} = K_{\text{Л}} N_{\text{Л}}, \quad (2)$$

где  $K_{\text{Л}}$  — так называемый параметр взаимодействия, а  $N_{\text{Л}}$  — атомная доля легирующего элемента.

Рассмотрим полученные данные для всех трех элементов, учитывая результаты работы (2) для молибдена.

Общим для всех указанных элементов является то, что величины  $K_{\text{Л}}$  имеют отрицательные значения, т. е. что величины  $f_c^{\text{II}}$  меньше единицы.

Иными словами, присутствие хрома, молибдена и вольфрама усиливает связь углерода в твердом растворе (тем сильнее, чем выше концентрация легирующего элемента). Экспериментально найденные величины  $K_{\text{Л}}$  при различной температуре опыта представлены в табл. 1.

Таблица 1

Элемент	80° С	850° С	893° С	9.0° С
Cr	—39	—35	—27	—
Mo	—64	—64	—	—64
W	—131	—131	—131	—

Видно, что величины  $K_{\text{Л}}$  по мере увеличения атомного номера легирующего элемента становятся более отрицательными. Эта зависимость имеет характер близкий к линейному. При одних и тех же атомных концентрациях более тяжелые элементы существенно сильнее уменьшают активность углерода в феррите. Важно отметить, что значение  $K_{\text{Cr}}$  для самого легкого элемента подгруппы — Cr по абсолютной величине заметно уменьшается с увеличением температуры. Согласно уравнению (2),  $K_{\text{Л}}$  однозначно связана с  $f_c^{\text{II}}$ .

Температурная зависимость  $f_c^{\text{II}}$ , в данном случае  $f_c^{\text{Cr}}$ , описывается уравнением

$$\left(\frac{\partial \ln f_c^{\text{Cr}}}{\partial T}\right)_{\text{с. cr}} = -\Delta \bar{H}_{\text{с}}^{\text{Cr}} / RT^2, \quad (3)$$

где  $\Delta \bar{H}_{\text{с}}^{\text{Cr}}$  — изменение парциальной энтальпии углерода по сравнению с нелегированным ферритом, обусловленное присутствием хрома. Иными словами, эта величина соответствует теплоте переноса 1 г-ат. углерода из разбавленного раствора в чистом феррите в феррит с данным содержанием хрома. Из уравнения (3) и из приведенных опытных результатов следует, что при указанном переносе углерода выделяется тепло (приблизительно 9000 кал/г-ат).

Таким образом, влияние хрома на активность углерода в феррите в существенной мере определяется энтальпийной частью свободной энергии. Между тем, как видно из табл. 1, для более тяжелых элементов подгруппы — молибдена и вольфрама характерно отсутствие температурной зависимости величин  $K_{\text{Mo}}$  и  $K_{\text{W}}$ . Из этого можно было бы сделать вывод, что теплоты переноса углерода из чистого феррита в феррит, легированный молибденом или вольфрамом, равны нулю. Однако такой вывод, вероятно, нельзя считать однозначным. Это обусловлено двумя обстоятельствами, связанными с особенностями экспериментальных определений величин  $f_c^{\text{Mo}}$  и  $f_c^{\text{W}}$ . Во-первых, очевидно, что значения  $\Delta \bar{H}_{\text{с}}^{\text{Mo}}$  и  $\Delta \bar{H}_{\text{с}}^{\text{W}}$  являются функциями концентраций молибдена и вольфрама. При относительно малых атомных концентрациях этих элементов значения парциальных молярных энтальпий также должны быть невелики. Вследствие этого для их определения по температурной зависимости  $f_c^{\text{Mo}}$  и  $f_c^{\text{W}}$  необходима весьма высокая точность измерений последних величин. Во-вторых, по необходимости температурный диапазон измерений составлял всего 90° (ниже 800° С время достижения равновесия чрезмерно велико), что, в свою очередь, уменьшает точность определения  $\Delta \bar{H}_{\text{с}}^{\text{Mo}}$  и  $\Delta \bar{H}_{\text{с}}^{\text{W}}$ .

С другой стороны, следует принять во внимание, что величины  $K_{\text{Mo}}$  и  $K_{\text{W}}$ , отражающие влияние атомных концентраций легирующих элементов, намного больше, чем  $K_{\text{Cr}}$ . Между тем теплоты образования карбидов молибдена и вольфрама меньше или такого же порядка, что и у хрома. Эти

соображения позволяют все же предположить, что влияние молибдена и вольфрама, заключающееся в сильном понижении термодинамической активности углерода в феррите, в заметной степени связано с увеличением парциальной энтропии углерода по сравнению с нелегированным ферритом. Как отмечалось в (2), такое увеличение, возможно, связано с возрастанием колебательной составляющей энтропии. В свою очередь, это может вызываться тем, что атомы большего размера (молибден или вольфрам) сильно искажают кристаллическую решетку феррита и наряду с локальным уменьшением междоузлий создают междоузлия большего объема, в которые углерод попадет преимущественно и в которых частота колебания атомов углерода понижается, а энтропия увеличивается (как вблизи дефектов).

Литературные данные (3) и экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, позволяют провести качественное сопоставление влияния элементов подгруппы хрома на активность углерода в феррите и аустените.

Влияние хрома на активность углерода в аустените несколько слабее, чем в феррите, а температурная зависимость  $f_c^{Cr}$  заметно выше в аустените, т. е. теплота растворения углерода в хромистом аустените выше, чем в феррите с такой же концентрацией хрома.

Более тяжелые элементы — молибден и вольфрам также слабее влияют на активность углерода в аустените, чем в феррите. Так, из данных (2) для аустенита  $K_{Mo} = -17,7$ , а по данным настоящей работы для феррита  $K_{Mo} = -64$ . Единичные опыты, проведенные со сплавами, содержащими 0,46 и 0,87 масс. % вольфрама в области существования аустенита (950° С), показали, что  $K_w \approx -50$ , в то время как для феррита эта величина составляет  $-131$ . Подобная разница во влиянии молибдена и вольфрама, с одной стороны, и хрома, — с другой, в аустените и в феррите, вероятно, связана с особенностями кристаллического строения этих модификаций железа, в частности с характером деформации междоузлий при внедрении атомов большого размера.

Рассматривая в целом влияние элементов подгруппы хрома на активность углерода, растворенного в твердом железе, можно отметить, что оно монотонно и сильно увеличивается с ростом атомного номера элемента. Вместе с тем возможно, что характер влияния хрома (особенно в феррите) на величину  $f_c$  существенно отличается от влияния молибдена и вольфрама.

Полученные результаты также показывают, что влияние легирующих элементов на активность углерода в железе усиливается при возрастании их металлических свойств. Это находится в согласии с данными о влиянии элементов ряда титан — никель и свидетельствует в пользу предположений о том, что при взаимодействии углерод — металл электронная плотность увеличивается вблизи атома углерода. Отметим, что полученные нами в работе (4) по единичным измерениям величины  $K_{Cr}$  и  $K_w$  в  $\alpha$ -Fe оказались неточными и не принимались здесь во внимание при рассмотрении закономерностей влияния элементов подгруппы хрома на активность углерода в железе.

Авторы работы выражают благодарность И. А. Томилину за участие в обсуждении результатов и Э. А. Гайдашу за проведение экспериментов.

Институт металловедения и физики металлов  
им. И. П. Бардина  
Центрального научно-исследовательского  
института черной металлургии  
Москва

Поступило  
11 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. А. Томилин, Л. А. Шварцман, ЖФХ, т. 42, № 3 (1968). <sup>2</sup> Е. Ф. Петрова, Л. А. Шварцман, ДАН, т. 205, № 6 (1972). <sup>3</sup> Б. М. Могутнов и др., Термодинамика железо-углеродистых сплавов, М., 1972. <sup>4</sup> Е. Ф. Петрова, Л. А. Шварцман, Сборн. Проблемы металловедения и физики металлов, в. 2, 1973, стр. 205.