

Н. С. ФАСТОВ и Б. Н. ФИНКЕЛЬШТЕИН

К ТЕРМОДИНАМИКЕ ПРОСТЫХ КАРБИДОВ В СТАЛИ

(Представлено академиком И. П. Бардиным 7 II 1953)

Одним из важнейших способов изменения свойств стали является ее легирование различными элементами. Однако многие легирующие добавки образуют с углеродом стали карбиды, трудно растворимые в аустените. Влияние какой-либо легирующей добавки на свойства стали существенно зависит от того, находится ли она в основном твердом растворе или в нерастворимом карбиде. Таким образом, вопрос о распределении легирующих добавок между основным твердым раствором и карбидной фазой представляет первостепенный интерес для теории и практики термической обработки. Отсюда также видно, насколько важна возможность теоретического определения количества и состава карбидной фазы в зависимости от состава стали и от ее термической обработки.

Будем предполагать, что в стали в результате изотермической выдержки устанавливается состояние термодинамического равновесия, и ограничимся рассмотрением температурной области существования γ -железа. Рассмотрим тройную систему железо — углерод — М, где М — легирующая добавка, например ванадий или титан. Ограничиваясь случаем карбида состава МС, мы в дальнейшем для определенности будем рассматривать карбид ванадия VC. Однако все рассуждения применимы и к другим карбидам того же типа.

В такой системе после изотермической выдержки в равновесии друг с другом будут находиться две фазы: 1) аустенит, легированный ванадием, и 2) карбид ванадия. Заметим, что закалка не изменяет состава фаз.

Первая фаза — аустенит, легированный ванадием, — представляет твердый раствор углерода и ванадия в γ -железе; атомы углерода входят в решетку путем внедрения, атомы ванадия — путем замещения. Вторая фаза — карбид ванадия, в котором часть атомов ванадия замещена атомами железа.

Термодинамический потенциал первой фазы Φ_1 можно представить известным выражением для разбавленного раствора (1):

$$\Phi_1 = n'_{\text{Fe}} \mu_{\text{Fe}}^* + n'_C kT \ln \frac{n'_C}{en_{\text{Fe}}} + n'_V kT \ln \frac{n'_V}{en_{\text{Fe}}} + n'_C \psi'_C + n'_V \psi'_V, \quad (1)$$

где n'_{Fe} , n'_C , n'_V — число атомов Fe, C и V в первой фазе; μ_{Fe}^* — химический потенциал чистого железа; k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; ψ'_C и ψ'_V — функции температуры, не зависящие от концентраций.

Вторую фазу — карбид ванадия, в котором путем замещения растворено железо, — можно рассматривать как раствор замещения

„комплексов“ FeC, т. е. пар атомов железа и углерода, в карбиде ванадия VC. Такой твердый раствор можно получить путем замены в решетке карбида ванадия VC некоторого числа атомов ванадия и равного ему числа атомов углерода таким же числом атомов железа и равным ему числом атомов углерода.

Карбид ванадия VC относится к типу фаз внедрения, когда, вообще говоря, атомы углерода занимают не все доступные им положения в кристаллической решетке. Часть этих положений может остаться незамещенной. Мы будем предполагать, что незанятые положения для атомов углерода отсутствуют. Повидимому, это имеет место в том случае, когда общее число атомов углерода в стали больше числа атомов ванадия. Однако мы будем считать, что все „вакансии“ заняты атомами углерода, независимо от соотношения между числом атомов углерода и ванадия в стали.

При таком предположении термодинамический потенциал карбидной фазы Φ_2 будет функцией только числа введенных ранее „комплексов“ FeC и температуры:

$$\Phi_2 = n''_{VC} \mu_{VC}^* + n''_{FeC} kT \ln \frac{n''_{FeC}}{e n''_{VC}} + n''_{FeC} \psi''_{FeC} \quad (2)$$

где n''_{VC} и n''_{FeC} — число „комплексов“ VC и, соответственно, FeC; μ_{VC}^* — химический потенциал чистого карбида ванадия; ψ''_{FeC} — функция, не зависящая от концентраций.

Условие минимума термодинамического потенциала всей системы по отношению к образованию „комплексов“ VC и FeC приводит к уравнениям:

$$\mu_{Fe}^* - kTc'_V - kTc'_C + kT \ln c'_C + \psi'_C = kT \ln c''_{FeC} + \psi''_{FeC} \quad (3)$$

$$kT \ln c'_V + \psi'_V + kT \ln c'_C + \psi'_C = \mu_{VC}^* - kTc''_{FeC} \quad (4)$$

Учитывая, что сумма всех концентраций в каждой фазе равна единице:

$$c'_{Fe} + c'_V + c'_C = 1,$$

$$c''_{FeC} + c''_{VC} = 1,$$

уравнения (3) и (4) в той же степени приближения можно переписать в следующем виде:

$$\mu_{Fe}^* + kT \ln (1 - c'_V - c'_C) + kT \ln c'_C + \psi'_C = kT \ln c''_{Fe} + \psi''_{FeC} \quad (3')$$

$$kT \ln c'_V + \psi'_V + kT \ln c'_C + \psi'_C = \mu_{VC}^* + kT \ln (1 - c''_{FeC}); \quad (4')$$

или, в более общепринятом виде:

$$\frac{c'_V c'_C}{1 - c''_{Fe}} = f_1(T) = e^{(\mu_{VC}^* - \psi'_V - \psi'_C) / kT}; \quad (5)$$

$$\frac{c'_C (1 - c'_C - c'_V)}{c''_{Fe}} = f_2(T) = e^{(\psi''_{FeC} - \psi'_C - \mu_{Fe}^*) / kT}, \quad (6)$$

где учтено, что $c''_{Fe} = c''_{FeC}$.

Уравнения (5) и (6), связывающие концентрации отдельных составляющих в первой и второй фазах, могут быть получены также и другим путем, без привлечения понятия „комплексов“ FeC.

Вторую, карбидную фазу можно рассматривать как раствор железа в ванадии. Влияние атомов углерода, поскольку последние образуют правильную решетку, в которой все места решетки заняты, можно

учет введением некоторого „эффективного“ внешнего поля. Тогда химические потенциалы железа и ванадия во второй фазе примут вид:

$$\mu_V'' = \tilde{\mu}_V'' + u_V = \mu_V^* + kT \ln(1 - c_{Fe}'') + u_V; \quad (7)$$

$$\mu_{Fe}'' = \tilde{\mu}_{Fe}'' + u_{Fe} = kT \ln c_{Fe}'' + \psi_{Fe}^* + u_{Fe}, \quad (8)$$

где $\tilde{\mu}_V''$ и $\tilde{\mu}_{Fe}''$ — химические потенциалы ванадия и железа в отсутствие „эффективного“ поля; u_V и u_{Fe} — потенциальная энергия атомов V и Fe в этом поле. Очевидно, что u_V и u_{Fe} являются постоянными величинами, не зависящими от координат.

Из (7) и (8) легко получаем (5) и (6).

Обозначим число атомов железа во всей системе через A , число атомов углерода через B , число атомов ванадия через D , число всех атомов в первой фазе через α , число всех атомов во второй фазе через 2β .

Последние величины связаны уравнениями материального баланса:

$$\alpha(1 - c'_C - c'_V) + \beta c''_{Fe} = A; \quad (9)$$

$$\alpha c'_C + \beta = B; \quad (10)$$

$$\alpha c'_V + \beta(1 - c''_{Fe}) = D, \quad (11)$$

где $\alpha = A + B + D - 2\beta$.

Из пяти уравнений (5), (6) и (7) — (11) можно определить состав и количество фаз. Из этих уравнений находим уравнение, определяющее количество карбидной фазы β :

$$\frac{1}{B - \beta} = \frac{D}{(A + B + D - 2\beta)^2 f_1 + \beta(B - \beta)} + \frac{A}{(A + B + D - 2\beta)^2 f_2 + \beta(B - \beta)}. \quad (12)$$

Полагая в (12) $\beta = 0$, найдем с той же степенью приближения концентрацию ванадия c_V , которая может находиться в твердом растворе без образования карбидной фазы, т. е. зависимость растворимости ванадия в аустените от содержания углерода в стали:

$$\bar{c}_V = \frac{f_1 f_2 - f_1 c_C}{f_2 c_C}, \quad (13)$$

где c_C — концентрация углерода в стали.

Эта теоретическая зависимость качественно согласуется с экспериментальными данными, приведенными в (2).

Обратимся к приближенному решению уравнения (12). В нулевом приближении, пренебрегая растворимостью железа в карбиде, т. е. полагая $f_2 = \infty$, получим

$$\beta_0 = \frac{B + D - \sqrt{(B - D)^2 + 4A^2 f_1}}{2}. \quad (14)$$

В следующем приближении

$$\beta = \frac{B + D - \sqrt{(B - D)^2 + 4A^2 f_1}}{2} + \frac{D(B - D + \sqrt{(B - D)^2 + 4A^2 f_1})^3}{4A f_2 \sqrt{(B - D)^2 + 4A^2 f_1}}. \quad (15)$$

Предложенный здесь метод может быть распространен и на случай дефектной решетки, а также может быть применен к более сложным карбидам.

Институт металловедения и физики металлов
ЦНИИЧМ

Поступило
7 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, 1951, стр. 283.
² А. П. Гуляев, Металловедение, 1951, стр. 316.