

3. Нехендзи Ю.А. – В кн.: Литейные свойства металлов и сплавов: Труды XI совещания по теории литейных процессов. – М.: Наука, 1967. С. 23.
4. Журавлев В.А., Китаев Е.М. Теплофизика формирования непрерывного слитка. – М.: Металлургия, 1974. – 216 с.
5. Голод В.М., Емельянов К.М. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Наука и образование. 2011. № 2. С. 206 – 211.

© 2014 г. З.К. Кабаков, А.И. Павздерин,  
Г.С. Козлов, Д.И. Габеля  
Поступила 13 февраля 2013 г.

УДК 621.746

**И.Ф. Селянин, В.Б. Деев, А.И. Куценко,  
А.А. Куценко, О.Г. Приходько**

Сибирский государственный индустриальный университет

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТР АКТИВНОСТИ. СВЯЗЬ С ПАРАМЕТРАМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА СВЯЗУЮЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ\*

**Аннотация.** Рассмотрена корреляция термодинамических свойств (активности) жидких растворов с физическими свойствами (термоЭДС) твердых растворов системы Fe–X–C.

**Ключевые слова:** активность, металлические растворы, термодинамический параметр.

**I.F. Selyanin, V.B. Deev, A.I. Kutsenko,  
A.A. Kutsenko, O.G. Prikhodko**

Siberian State Industrial University

## THERMODYNAMIC PARAMETER OF ACTIVITY. RELATION TO THE PARAMETERS OF THE ENERGY SPECTRUM OF BONDING ELECTRONS IN METALLIC SOLUTIONS

**Abstract.** The article considers the correlation of thermodynamic properties (activity) of liquid solutions to physical properties (Seebeck) of solid solutions of Fe–X–C system.

**Keywords:** activity, metallic solutions, thermodynamic parameter.

E-MAIL: deev.vb@mail.ru

Параметр «термодинамическая активность» ввел Дж.Н. Льюис более 100 лет назад. Химический потенциал  $\mu_i$   $i$ -го компонента в реальном растворе с тех пор записывается следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (1)$$

где  $\mu_i^0$  и  $a_i$  – химический потенциал в стандартном состоянии и термодинамическая активность  $i$ -компонента;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Выражение (1) было написано по аналогии с уравнениями для химического потенциала идеальных растворов:

– для разбавленных растворов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i; \quad (2)$$

– для совершенных растворов

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i, \quad (3)$$

где  $\mu_i^0$  – постоянная, зависящая от температуры, имеющая смысл химического потенциала при концентрации, равной единице при условии, что раствор сохраняет свойства разбавленного;  $C_i$  – концентрация, выраженная в любых единицах;  $N_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента.

Хотя введение параметра активности было формальным, оно оказалось полезным для дальнейшего развития теории растворов.

Используя активности, можно получить соотношения, описывающие поведение реальных растворов,

\* Работа выполняется в соответствии с реализацией Минобрнаукой федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России». Соглашение № 14.132.21.1661.

которые практичны и удобны для решения реальных задач. По этой причине понятие активности плодотворно и широко используют исследователи в металлургии, металловедении и других технологических направлениях. Кроме того, применение активности позволяет накопить и обобщить экспериментальные данные, которые необходимы для развития и создания единой физической природы металлических растворов (жидких и твердых). Использование активности дает оценку отклонений в поведении растворов от идеальности, что указывает на характер межчастичного взаимодействия в реальных системах.

Квазихимическая трактовка отклонений реального раствора от идеальности состоит в следующем. При отрицательных отклонениях в растворе должны возникать упорядоченные фазы, когда энергия ( $\varepsilon_{A-B}$ ) связи между разноименными атомами  $A$  и  $B$  будет подчиняться соотношению

$$\varepsilon_{A-B} > \frac{1}{2} [\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}], \quad (4)$$

где  $\varepsilon_{A-B}$ ,  $\varepsilon_{B-B}$  – энергия связи между одноименными атомами, т.е. растворы образуются с выделением тепла.

Положительные отклонения описываются таким же выражением, но с противоположным знаком:

$$\varepsilon_{A-B} < \frac{1}{2} [\varepsilon_{A-A} + \varepsilon_{B-B}], \quad (5)$$

при этом раствор образуется с поглощением тепла при высоких температурах, когда энтропийный член в выражении свободной энергии достигает больших отрицательных значений. С понижением температуры при кристаллизации компонент, вызывающий положительные отклонения от закона Рауля, будет стремиться с большой вероятностью выделиться в самостоятельную фазу.

В работе И.Ф. Селянина<sup>1</sup>, а также в исследованиях [1, 2] показано, что в чугунах вероятность выделения углерода в самостоятельную фазу при кристаллизации определяется взаимным расположением уровней Ферми легированного железоуглеродистого раствора и графита. На рис. 1 представлена схема уровней Ферми ( $\varepsilon_f$ ) двух фаз, находящихся в контакте при кристаллизации.

Если легирующий элемент  $X$  повышает уровень Ферми раствора  $Fe-C$ , т.е. уменьшает разность  $\Delta\varepsilon_{f12}$ , то элемент обладает графитизирующей способностью. И наоборот, компонент, понижающий уровень Ферми раствора, увеличивающий разность  $\Delta\varepsilon_{f12}$ , будет отбеливать чугун. При кристаллизации будет образовываться упорядоченная фаза  $Fe_3C$ . На рис. 2, 3 показано изме-

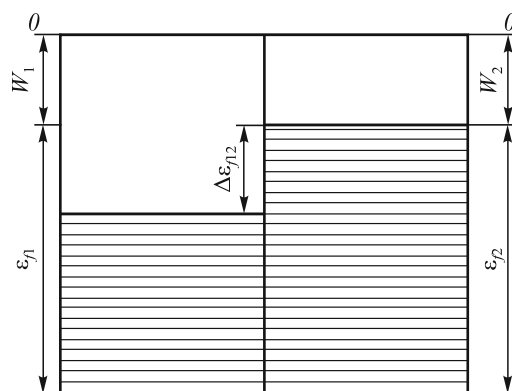


Рис. 1. Схема расположения энергетических уровней электронов контактирующих фаз: индекс 1 относится к расплаву (сплаву)  $Fe-X-C$ ; индекс 2 – к кристаллу зародыша графита;  $W$  – работа выхода электрона

нение абсолютной термоЭДС систем  $Fe-X-C$  серых чугунов и глубина отбела чугуна при его легировании.

Абсолютная термоЭДС  $\alpha$  в сплавах переходных металлов связана с величиной  $\varepsilon_f$  зависимостью [3]

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k^2}{3|e|} T \left[ \frac{3}{2\varepsilon_f} - \left( \pm \frac{1}{2\Delta\varepsilon} \right) \right], \quad (6)$$

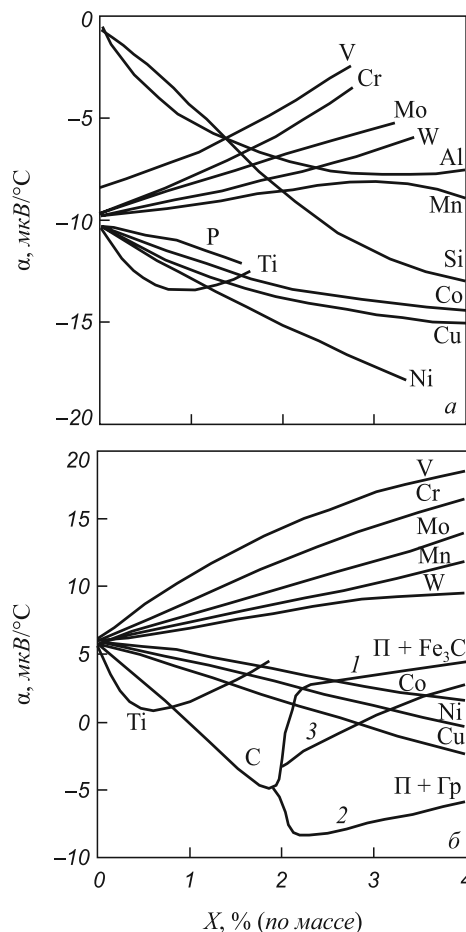


Рис. 2. Абсолютная термоЭДС сплавов железа (а), серых легированных чугунов (б) при средней температуре 45 °C

<sup>1</sup> Селянин И.Ф. Термоэлектрические и термоманнитные свойства синтетических чугунов в зависимости от концентрации графитизирующего и отбеливающего элемента. Дис. канд. тех. наук. – Новокузнецк, 1968. – 16 с.

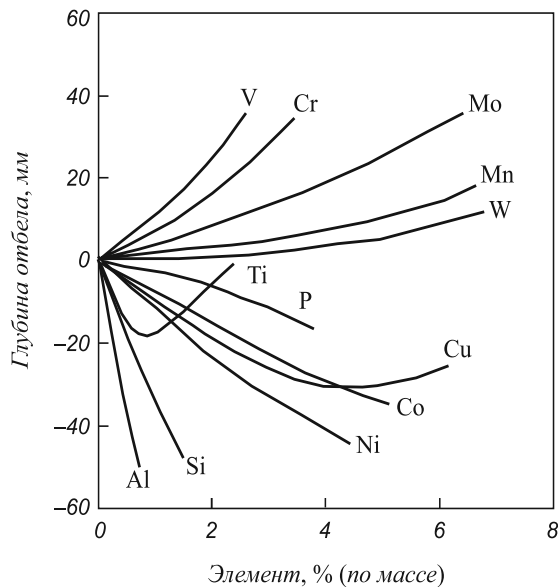


Рис. 3. Влияние содержания элементов на глубину отбела серого чугуна

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $e$  – заряд электрона;  $\Delta\epsilon$  – расстояние уровня Ферми от нижнего или верхнего края зоны  $d$  (рис. 4).

Второй член  $\left(\pm \frac{1}{2\Delta\epsilon}\right)$  в квадратных скобках в формуле (6) имеет положительный знак если зона  $d$  заполнена ниже середины и отрицательный – если зона  $d$  заполнена выше середины.

С ростом уровня Ферми расстояние  $\Delta\epsilon$  от верхнего края зоны  $d$  уменьшается, знак слагаемого  $\left(\frac{1}{2\Delta\epsilon}\right)$  становится отрицательным и величина  $\alpha$  увеличивается к отрицательным значениям. Если уровень Ферми уменьшается, расстояние  $\Delta\epsilon$  по шкале энергии от нижнего края зоны  $d$  сокращается. Знак члена  $\left(\frac{1}{2\Delta\epsilon}\right)$  в выраже-

нии (6) становится положительным, и абсолютная термоЭДС растет в положительную сторону.

Металлургические растворы сплавов железа относятся к классу многокомпонентных. Атомы других металлов, образуя твердые или жидкие растворы с железом, отдают свои валентные электроны в общий коллектив свободных электронов решетки. Влияние на уровень Ферми сплавов железа других переходных металлов сводится к следующему [4]:

- в результате сплавления одного металла переходной группы с другим форма  $d$ -полосы не претерпевает существенных изменений;

- образование твердых растворов сопровождается полным обобществлением всех внешних ( $s + d$ )-электронов со стороны атомов обоих компонентов, а следовательно, лишь изменением электронной концентрации в обобществленной полосе;

- переход от одного элемента к соседнему в сторону увеличения атомного номера сопровождается увеличением числа электронов на единицу,  $d$ -полоса постепенно заполняется, растет и граница Ферми;

- переход от одного типа кристаллической структуры к другому не вносит существенных изменений в главные черты зонной структуры энергетической ( $s - d$ )-полосы.

Эти выводы о структуре ( $s - d$ )-зон сплавов переходных элементов сделаны на основе анализа измерений парамагнитной восприимчивости в широком интервале температур, рентгеновских спектров испускания и поглощения, точек перехода в сверхпроводящее состояние. Они подтверждаются проведенными исследованиями термоЭДС сплавов железа с переходными металлами (рис. 2). Элементы, стоящие слева от столбца железа в периодической таблице увеличивают термоЭДС сплава, уровень Ферми которого уменьшается, и наоборот, элементы, имеющие больше ( $s + d$ )-электронов чем железо, повышают уровень Ферми и уменьша-

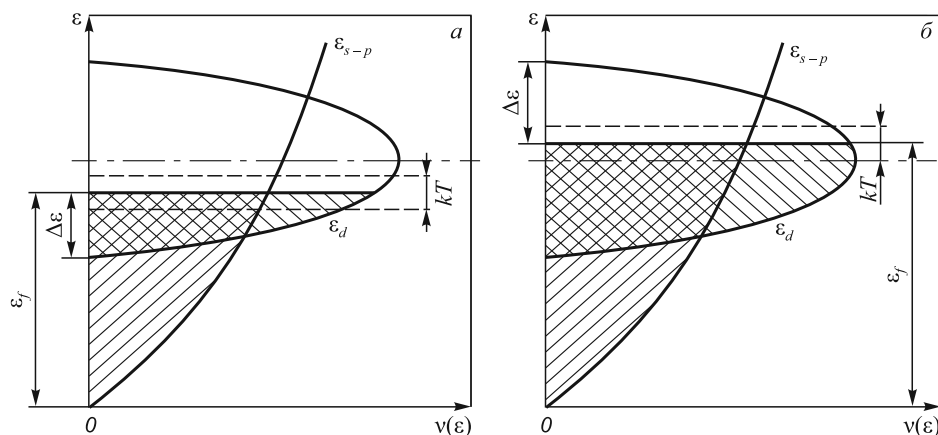


Рис. 4. Структура энергетических полос переходных металлов и сплавов:

$a$  – зона  $d$  заполнена ниже середины;  $b$  – зона  $d$  заполнена выше середины;  $kT$  – энергия тепловых электронов интервала  $kT$ ;

$$\epsilon_{s-p} = \frac{\hbar^2 k_{s-p}^2}{2m_{s-p}^*} \text{ и } \epsilon_d = \frac{\hbar^2 k_d^2}{2m_d^*} - \text{энергия электронов в } s-p \text{ и } d\text{-зонах; } \hbar - \text{постоянная Планка;}$$

$\hbar$  – волновой вектор;  $m^*$  – эффективная масса электрона в зонах

ют термоЭДС сплава в соответствии с выражением (6). Алюминий и кремний, имеющие только внешние  $s-p$ -электроны, при концентрациях до 4–6 % (по массе) отдают свои валентные электроны только в общую  $s-p$ -зону сплава, уровень Ферми которого повышает, термоЭДС понижается (рис. 2, б).

Углерод, отдавая внешние  $s-p$ -электроны в обобществленную  $s-p$ -полосу железа, уменьшает термоЭДС (рис. 2, а), увеличивая уровень Ферми сплава в области концентраций до 2 % углерода. При концентрации углерода выше 2 % (область чугунов) значения термоЭДС расщепляются. В закаленных образцах, при кристаллизации образуется упорядоченная фаза  $Fe_3C$  (цементита) на основе решетки  $\gamma$ -раствора (аустенита). ТермоЭДС резко возрастает в положительную сторону (рис. 2, б, кривая 1), как и в сплавах  $Fe-Al(Si)-C$  (рис. 5). В медленно охлажденных сплавах 0,98–1,05 % Si чугун кристаллизовался с образованием свободного углерода в виде пластинчатого графита, термоЭДС серого чугуна уменьшается, растет к отрицательным значениям (рис. 2, б, кривая 2).

Факт повышения термоЭДС при образовании упорядоченных фаз в сплавах отмечается всеми исследователями [5, 6]. В сплавах  $Cu-Zn$  (до 22 % (ат.) Zn), которые имеют ближний порядок в расположении разноименных атомов значение термоЭДС  $\alpha = 36$  мкВ/°С; после холодного наклепа (90 %), когда разрушается ближний порядок, величина  $\alpha$  падает до 0,08 мкВ/°С.

Аналогично по этой же причине частичного разрушения и искажения связей в упорядоченной фазе время отжига белых чугунов на ковкий, после холодной пластической деформации, когда разрушается порядок в фазе  $Fe_3C$ , сокращается в 5–10 раз [7].

Уровень Ферми сплава после разрушения упорядоченного расположения атомов повышается, зарождение графита на контактной поверхности аустенита энергетически облегчается за счет уменьшения контактной разности потенциалов соприкасающихся фаз.

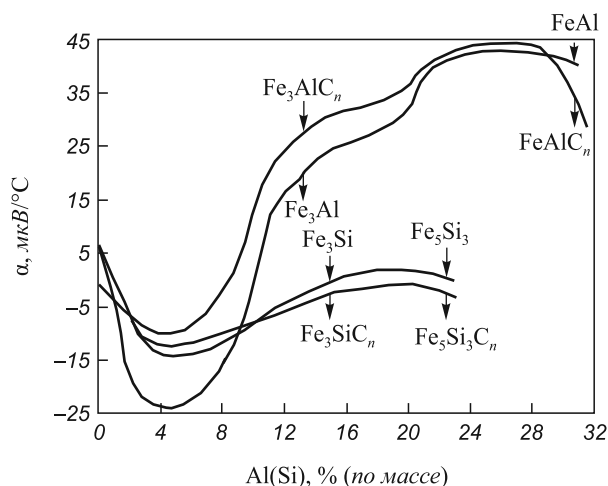


Рис. 5. Абсолютная термоЭДС сплавов  $Fe-Al(Si)$  и  $Fe-Al(Si)-C$  при температуре 45 °С

На рис. 2, б (кривая 3) показано изменение термоЭДС деформированных четырех образцов белого чугуна.

Сравнение рис. 2 с рис. 6, на котором представлена зависимость коэффициента активности ( $f_C$ ) углерода в растворе  $Fe-X-C$  от содержания легирующего элемента ( $X$ ), показывает очевидную корреляцию хода кривых.

Расчет величины  $f_C$ , представленный на рис. 6, выполнен по общепринятой методике [8]. Коэффициент активности углерода в двойном расплаве  $Fe-C$  определяется из соотношения:  $\lg f_C = \varepsilon_C^C [\% C]$ , где  $\varepsilon_C^C$  – параметр взаимодействия углерода первого порядка;  $[\% C]$  – % углерода по массе. Для тройной системы  $Fe-X-C$ :  $\lg f_C = \varepsilon_C^C [\% C] + \varepsilon_C^X [\% X]$ , где  $\varepsilon_C^X$  – параметр взаимодействия первого порядка углерода с легирующим элементом;  $[\% X]$  – % легирующего элемента по массе. Ниже приведены значения величин  $\varepsilon_C^C$  и  $\varepsilon_C^X$  при температуре 1600 °С [8]:

$\varepsilon_C^C$	$\varepsilon_C^{Al}$	$\varepsilon_C^{Si}$	$\varepsilon_C^{Cu}$	$\varepsilon_C^{Ni}$	$\varepsilon_C^{Co}$
0,140	0,043	0,080	0,024	0,012	0,008
$\varepsilon_C^O$	$\varepsilon_C^V$	$\varepsilon_C^{Nb}$	$\varepsilon_C^{Cr}$	$\varepsilon_C^{Mn}$	$\varepsilon_C^W$
–0,340	–0,077	–0,060	–0,024	–0,012	–0,006

На рис. 6, 7, 8 представлено изменение абсолютной термоЭДС сплавов  $Fe-Al(Si)-C$  при температуре 45 °С и  $Fe-Al(Si)$  при высоких температурах в широком диапазоне концентраций (см. сноску 1).

Данные опыта показали, что термоЭДС сплавов с углеродом и без имеют аналогичный вид. Отличие заключается в сглаживании кривой термоЭДС при растворении в сплаве  $Fe-Al(Si)$  углерода. Особенно это заметно при концентрациях 4–6 % Al в сплавах с алюминием. Так, в двойных сплавах величина  $\alpha \approx 25$  мкВ/°С, в тройных –  $\alpha \approx 13$  мкВ/°С в пределах

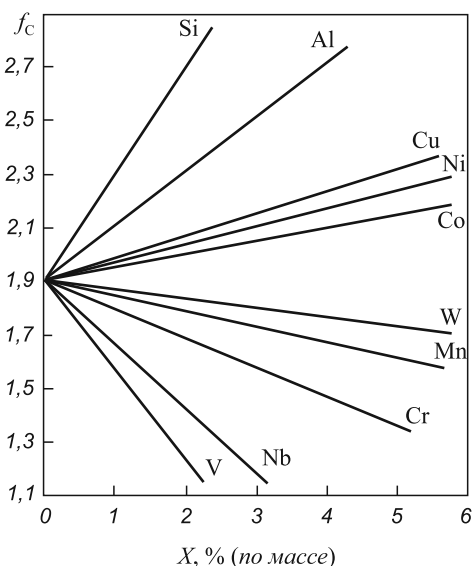


Рис. 6. Влияние содержания легирующих элементов на коэффициент активности углерода в жидком железе при температуре 1600 °С,  $[C] = 2,0 \%$

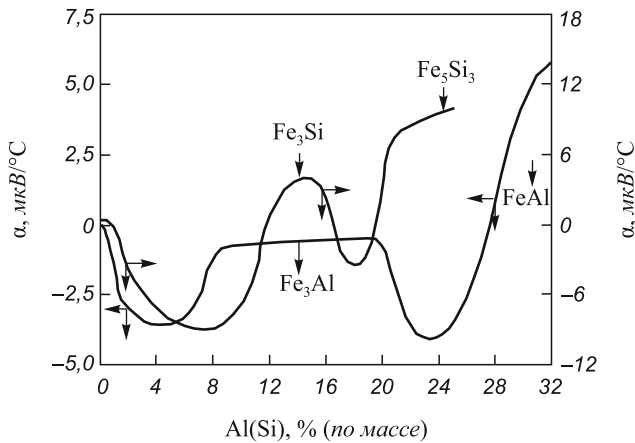


Рис. 7. Абсолютные термоЭДС сплавов Fe–Si и Fe–Al при температурах 900 и 1270 °C

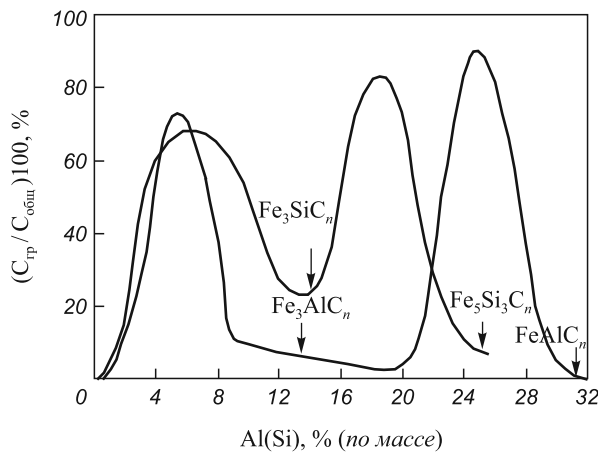


Рис. 8. Влияние кремния и алюминия на графитизацию чугунов [9 и сноски 1]:

$C_{\text{общ}}$  и  $C_{\text{тр}}$  – процентное содержание углерода общее в сплаве и в свободном состоянии в виде графитовых включений

названных концентраций. Для сплавов с кремнием изменения термоЭДС выражены менее интенсивно при насыщении растворов углеродом. Выше 6 % Al во всех сплавах наблюдается рост термоЭДС в положительную сторону, что связано с постепенным усилением неметаллического (ионно-ковалентного) характера связи между атомами Fe и Al(Si) с образованием сверхструктур FeSi, FeAl, Fe<sub>3</sub>Si, Fe<sub>3</sub>Al и Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Углерод, образуя фазы внедрения в этих структурах, мало изменяет их термоэлектрические свойства. Рост термоЭДС к положительным значениям всегда наблюдается при возникновении в сплавах дальнего порядка в расположении разноименных атомов [5, 6]. Появление локализованных состояний на уровне Ферми приводит к возрастанию плотности состояний на уровне Ферми и особенно к резкому возрастанию производной  $\left. \frac{dv(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon_f}$  (рис. 9).

В работе [9] показано, что для случая резкого повышения производной  $\left. \frac{dv(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon_f}$  на уровне Ферми абсолютную термоЭДС можно представить в виде формулы

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k^2}{3|e|} T \left[ \frac{7}{2} - \frac{\epsilon}{v(\epsilon)} \frac{dv(\epsilon)}{d\epsilon} \right]_{\epsilon=\epsilon_f} \quad (7)$$

При больших значениях  $\left. \frac{dv(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon_f}$  второй член пре-  
валирует над первым и величина  $\alpha$  приобретает положи-  
тельные значения. При высоких температурах локали-  
зованные связи между атомами вдали от стехиометри-  
ческого состава сверхструктур Fe<sub>3</sub>Al(Si), FeAl, Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>  
частично разрушаются, электроны вновь заполняют  
свободные состояния в параболической  $s-p$ -зоне, уро-  
вень Ферми растет от значения  $\epsilon_f$  до  $\epsilon_{f1}$  (рис. 9). Произ-  
водная плотности состояний понижается до значений,  
характерных для модели свободных электронов. Абсо-  
лютная термоЭДС при частичном разрушении дальне-  
го порядка в сплавах понижается (рис. 7). Повышение  
уровня Ферми при разрушении локализованных свя-  
зей приводит к выпадению свободного углерода в виде  
графитовых включений при кристаллизации сплавов  
Fe – Al(Si) – C в области концентраций, далеких от сте-  
хиометрического состава сверхструктур (рис. 8). При  
кристаллизации в области вышеназванных концент-  
раций локализованные связи разрушаются за счет теп-  
ловых колебаний атомов. Такие связи возникают только  
при последующем понижении температуры сплавов.

Следует отметить, что в настоящей работе проводит-  
ся корреляция термодинамических свойств (активности)  
жидких растворов с физическими свойствами (термо-  
ЭДС) твердых растворов системы Fe–X–C. Такая бли-  
зость свойств жидких и твердых металлических систем  
подчеркивается многими исследователями [10]. Исходя  
из этого считается, что закономерности концентрацион-  
ного изменения активности углерода в твердом растворе  
могут быть использованы для объяснения более сложно-  
го вопроса о поведении углерода в жидких расплавах.

**Выводы.** Активность компонента в растворе связана  
с его влиянием на уровень Ферми сплава. С повышени-  
ем величины  $\epsilon_f$  при растворении X компонента в сплаве  
наблюдаются положительные отклонения, если компо-  
нент понижает уровень Ферми расплава, то реализуют-

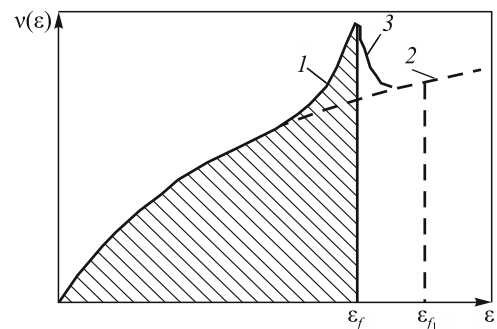


Рис. 9. Схема зависимости плотности электронных состояний от энергии при образовании локализованных состояний на уровне Ферми (1) и в модели свободных электронов (2); (3) – не заполненные локализованные состояния



ся отрицательные отклонения от поведения идеальных растворов. Следует отметить, что в настоящей работе рассмотрено влияние термодинамических факторов на поведение углерода в растворах Fe–X–C. Интенсивность графитизации в чугунах, морфология графитовых включений также будет определяться кинетикой процесса и изменением контактной разности потенциалов между зародышем и расплавом при адсорбции на поверхности включения поверхностно-активных элементов и соединений [11].

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Селянин И.Ф., Деев В.Б., Куценко А.И. и др. // Литейщик России. 2012. № 10. С. 23 – 26.
2. Храпов А.Я., Селянин И.Ф. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1968. № 2. С. 132, 133.
3. Коломеев Н.В., Ведерников М.В. // ФТТ. 1961. Т. 3. № 9. С. 2735 – 2737.

4. Немнонов С.А. // ФММ. 1967. Т. 24. С. 1016 – 1021.
5. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Липецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
6. Термoeлектродвижущая сила металлов / В. Блат, П. Шредер, К. Фойлз и др. – М.: Металлургия, 1980. – 248 с.
7. Гиршович Н.Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. – Л.: Машиностроение, 1966. – 562 с.
8. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
9. Лухвич А.А. Влияние дефектов на электрические свойства металлов. – Минск: Наука и техника, 1976. – 100 с.
10. Физико-химические основы металлургических процессов / А.А. Жуховицкий, Д.К. Белашенко, Б.С. Бокштейн и др. – М.: Металлургия, 1973. – 392 с.
11. Селянин И.Ф., Куценко А.И., Деев В.Б. и др. // Литейщик России. 2012. № 10. С. 27 – 30.

© 2014 г. И.Ф. Селянин, В.Б. Деев,  
А.И. Куценко, А.А. Куценко, О.Г. Приходько  
Поступила 3 июня 2013 г.

УДК 669:519.6:536.722

**В.О. Дроздов, А.Н. Черепанов**

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН (г. Новосибирск)

## О ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ ПЛАКИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА ТУГОПЛАВКОЙ НАНОДИСПЕРСНОЙ ЧАСТИЦЕ

**Аннотация.** Методом термодинамического анализа исследовано влияние тонкого металлического слоя, плакирующего дисперсную сферическую частицу, на температуру плавления этого слоя. Показано, что температура плавления такого слоя может значительно превышать температуру плавления плакирующего вещества, если поверхностное натяжение расплава – тугоплавкая частица больше поверхностного натяжения плакирующий слой – частица. Это может быть использовано для повышения устойчивости экзогенных нано- и ультрадисперсных частиц, применяемых для модифицирования высокотемпературных сплавов.

**Ключевые слова:** нано- и ультрадисперсные частицы, плакирующий слой, модифицирование, температура плавления.

**V.O. Drozdov, A.N. Cherepanov**

Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS

## ABOUT THE MELTING TEMPERATURE OF COATING LAYER ON THE REFRACTORY NANOPARTICLE

**Abstract.** Influence of the thin metal layer coating a disperse spherical particle on the melting temperature of this layer is investigated by the method of thermodynamic analysis. It is shown that the melting temperature of such layer considerably exceeds the melting temperature of the coating substance, if the surface tension of the melt – refractory particle is larger than that of the coating layer – particle. This can be applied to increase stability of the exogenous nano- and ultradisperse particles used for modification of high-temperature alloys.

**Keywords:** nano- and ultradisperse particles, coating layer, modification, melting temperature.

E-MAIL: anchor@itam.nsc.ru

В последнее время большое внимание уделяется вопросам экзогенного модифицирования сплавов наноразмерными порошковыми материалами. Экзогенное наномодифицирование (НМ) подразумевает введение в расплав специально подготовленных порошков, состоящих из тугоплавких частиц, размер которых мень-

ше 100 нм. Обладая высокой смачиваемостью, такие частицы гомогенно распределяются в объеме жидкого металла и становятся центрами кристаллизации при охлаждении расплава. В результате этого происходит измельчение структурных составляющих сплава, что, в свою очередь, сказывается на свойствах затвердевшего