

УДК 669.15-154.001.5; 669.26

МЕТАЛЛОВЕДЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МЕТАЛЛУРГИИ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ ХРОМА ЧАСТЬ II. ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИКИ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ХРОМА

*Белянчиков Л.Н., д.т.н., профессор кафедры металлургии стали
и ферросплавов (fermet.misis@mail.ru)*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. В связи с отсутствием экспериментальных данных о термодинамике поведения элементов в расплавах на базе хрома проведена их оценка путем пересчета с данных для сплавов на основе железа. Рассчитаны и приведены в таблицах сведения о теплоте растворения элементов в жидком хrome, коэффициентах активности этих элементов, их молярных параметрах взаимодействия и о ΔG_i° реакций раскисления, нитридо-, карбидо-, сульфидо- и боридообразования в хромовых расплавах. Приведены рекомендации по рациональному выбору упрочняющих фаз в хромовых сплавах.

Ключевые слова: хром, сплавы хрома, термодинамические расчеты, параметры взаимодействия, упрочняющие фазы.

Для термодинамических расчетов в жидких металлических расплавах по сравнению с реакциями между чистыми веществами необходимо дополнительно знать теплоту смешения элементов с основой сплава, коэффициенты активности элементов в расплаве и параметры их взаимодействий. Трудности работы с жидким хромом и само состояние экспериментальных работ в этой области не позволяют надеяться на получение необходимого массива данных для хромовых сплавов в обозримом будущем. В связи с этим определенный интерес представляет возможность оценки необходимых данных методом их пересчета с соответствующих данных в железе. Автором настоящей работы разработан метод, на основе которого дана оценка термодинамики процессов в расплавах Ni, Co, Ti, Nb и Mn [1].

В соответствии с данным методом (на основе теории квазирегулярных растворов), если в жидком железе при 1873 К для трех элементов i, j и Me известны молярные параметры взаимодействия $\varepsilon_{i(\text{в Fe})}^{i,1873}$, $\varepsilon_{j(\text{в Fe})}^{j,1873}$, $\varepsilon_{i(\text{в Fe})}^{Me,1873}$, $\varepsilon_{j(\text{в Fe})}^{Me,1873}$ и $\varepsilon_{Me(\text{в Fe})}^{Me,1873}$, то в расплавах на основе элемента Me при $T = 1873$ К

$$\begin{aligned} \varepsilon_{i(\text{в Me})}^{j,1873} &= \varepsilon_{i(\text{в Fe})}^{j,1873} + \varepsilon_{Me(\text{в Fe})}^{Me,1873} - \varepsilon_{i(\text{в Fe})}^{Me,1873} - \varepsilon_{j(\text{в Fe})}^{Me,1873}; \\ \varepsilon_{i(\text{в Me})}^{i,1873} &= \varepsilon_{i(\text{в Fe})}^{i,1873} + \varepsilon_{Me(\text{в Fe})}^{Me,1873} - 2\varepsilon_{i(\text{в Fe})}^{Me,1873}. \end{aligned}$$

Температура 1873 К удобна, так как она обычно является реперной для сталеплавильных процессов.

В связи с этим значения $\varepsilon_{i(\text{в Me})}^{j,1873}$ и $\varepsilon_{i(\text{в Me})}^{i,1873}$ при 1873 К также удобно сделать реперными при последующем пересчете на другие температуры и ввести понятие реперных молярных параметров взаимодействия $E_{i(\text{в Me})}^j = \varepsilon_{i(\text{в Me})}^{j,1873}$ и $E_{i(\text{в Me})}^i = \varepsilon_{i(\text{в Me})}^{i,1873}$, не зависящих от температуры.

Для пересчета на другую температуру примем, что молярные параметры взаимодействия линейно уменьшаются с ростом температуры и становятся равными нулю при критической температуре основы сплава, при которой пар основы не может быть сжижен ни при каком давлении ($T_{\text{кр}}$). Для хрома $T_{\text{кр}} = 24/7T_{\text{пл}}$, для железа $T_{\text{кр}} = 4T_{\text{пл}}$ [2]. Обозначим для удобства величину $T_{\text{кр}}$ через τ и для пересчета значений ε_i^j и ε_i^i с 1873 К на другие температуры введем пересчетный коэффициент K_T^{Me} :

$$K_T^{Me} = \frac{1873}{T} \frac{\left(1 - \frac{T}{\tau_{Me}}\right)}{\left(1 - \frac{1873}{\tau_{Fe}}\right)};$$

$$\varepsilon_{i(\text{в Me})}^{i,T} = E_{i(\text{в Me})}^i K_T^{Me} \quad \text{и} \quad \varepsilon_{i(\text{в Me})}^{j,T} = E_{i(\text{в Me})}^j K_T^{Me}.$$

Считая для Fe $T_{\text{пл}} = 1809$ К и $\tau_{\text{Fe}} = 4T_{\text{пл}} = 7236$ К, а для Cr $T_{\text{пл}} = 2133$ К и $\tau_{\text{Cr}} = 24/7T_{\text{пл}} = 7313$ К, получаем для Cr:

$$K_T^{\text{Cr}} = 2527,14/T - 0,345568.$$

По теории квазирегулярных растворов теплота растворения элемента i в элементе Me ($\Delta H_{i(\text{в Me})}^\infty$) связана с молярным параметром $\varepsilon_{i(\text{в Me})}^{i,T}$ соотношением

$$\Delta H_{i(\text{в Me})}^\infty = -\frac{\varepsilon_{i(\text{в Me})}^{i,T} RT}{2 \left(1 - \frac{T}{\tau_{Me}}\right)}.$$

С учетом выражения для коэффициента K_T^{Cr} получаем

$$\Delta H_{i(\text{в Me})}^\infty = -1263,57 RE_{i(\text{в Me})}^i = -10\,505,32 E_{i(\text{в Me})}^i, \text{ Дж/моль.}$$

Тогда для 1-го % раствора элемента i в Cr избыточная энергия Гиббса составит

$$\Delta G_{i(\text{в Cr})}^{\infty} = \Delta H_{i(\text{в Cr})}^{\infty} \left(1 - \frac{T}{\tau_{\text{Cr}}}\right) + RT \ln \left(\frac{M_{\text{Cr}}}{100 M_i}\right),$$

где $M_{\text{Cr}} = 52$ и M_i – атомные массы элементов.

Коэффициент активности элемента i в бесконечно разбавленном растворе по отношению к чистому элементу по теории регулярных растворов можно оценить по формуле

$$\ln \gamma_{i(\text{в Cr})}^{\infty, T} = \frac{-\varepsilon_{i(\text{в Cr})}^{i, T}}{2} = -\frac{K_T^{\text{Cr}} E_{i(\text{в Cr})}^i}{2}.$$

В многокомпонентных реальных расплавах

$$\ln \gamma_{i(\text{в Cr})}^T = \ln \gamma_{i(\text{в Cr})}^{\infty, T} + \sum_{j=2}^n E_{i(\text{в Cr})}^{j, T} x_j + \sum_{j=2}^n \rho_{i(\text{в Cr})}^{j, T} x_j^2 + \sum_{j=2, k=2}^n \rho_{i(\text{в Cr})}^{j, k, T} x_j x_k,$$

где ρ_i^j – параметр второго порядка; $\rho_i^{j, k}$ – перекрестный параметр; x_j, x_k – мольные доли элементов в расплаве.

Для параметра ρ_i^j по теории регулярных растворов

$$\rho_{i(\text{в Cr})}^{j, T} = \ln \gamma_{i(\text{в Cr})}^{\infty, T} = \frac{-\varepsilon_{i(\text{в Cr})}^{i, T}}{2} = -\frac{K_T^{\text{Cr}} E_{i(\text{в Cr})}^i}{2}.$$

По квазихимической теории

$$\rho_i^j = -\frac{\varepsilon_i^j}{2} + \frac{3(\varepsilon_i^j)^2}{z},$$

где z – координационное число в расплаве.

Данные о z в жидком хrome отсутствуют. Допуская, что в расплаве Cr сохраняется ближний порядок решетки ОЦК твердого хрома, можно принять для расплавов $z = 8$.

Для параметра ρ_i^j по квазихимической теории

$$\rho_i^j = \frac{(\varepsilon_i^j)^2}{2z} + \frac{\varepsilon_i^j \varepsilon_j^j}{z} - \frac{\varepsilon_j^j}{2}; \quad \rho_i^{j, k} = \frac{\varepsilon_j^i \varepsilon_k^j + \varepsilon_k^j \varepsilon_i^k + \varepsilon_i^k \varepsilon_j^i}{2} - \varepsilon_k^j.$$

Для пересчета на массовые параметры взаимодействия первого порядка ($e_i^j, e_j^j, e_j^i, e_i^i$) и второго порядка ($r_i^j, r_j^j, r_j^i, r_i^i$) и перекрестных существуют формулы Сигворта и Эллиотта [3]. Применительно к Cr:

$$e_i^j = \frac{M_{\text{Cr}}}{230,3 M_j} \left(\varepsilon_i^j - 1 + \frac{M_j}{M_{\text{Cr}}} \right); \quad e_j^i = \frac{M_{\text{Cr}}}{230,3 M_i} \left(\varepsilon_j^i - 1 + \frac{M_i}{M_{\text{Cr}}} \right);$$

$$r_i^j = \left\{ M_{\text{Cr}}^2 / 230,3 \left[\rho_i^j - \left(1 - \left(M_j / M_{\text{Cr}} \right) \right)^2 / 2 \right] - e_i^j M_j (M_{\text{Cr}} - M_j) \right\} / 100 M_j^2;$$

$$r_i^{j, k} = \left\{ M_{\text{Cr}}^2 / 230,3 \left[\rho_i^{j, k} - \left(\left(1 - \frac{M_j}{M_{\text{Cr}}} \right) \left(1 - \frac{M_i}{M_{\text{Cr}}} \right) / 2 \right) \right] - e_i^j M_j (M_{\text{Cr}} - M_k) / 2 - e_j^k M_k (M_{\text{Cr}} - M_j) / 2 \right\} / 100 M_j M_k.$$

Таким образом, исходными опорными величинами для определения термодинамических характеристик металлических расплавов являются значения молярных параметров взаимодействия ε_i^j и $\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i$.

В данной работе исходные значения ε_i^j и ε_i^j в железе при 1873 К взяты из работы [4]. Для некоторых важных элементов соответствующие данные отсутствовали и их требовалось оценить. Для такой оценки пользовались установленной в работе [5] зависимостью между ΔH образования соединений из элементов и суммой атомных объемов этих элементов V_0 :

$$\Delta H = K V_0,$$

где K – функция модулей всестороннего сжатия и сдвига соединения, а также дефекта объема ΔV при его образовании. Теплота смешения в расплаве по природе своей аналогична теплоте образования соединений. Поэтому, считая в первом приближении, что для элементов-аналогов в одной и той же подгруппе периодической системы элементов (ПСЭ) коэффициент K примерно постоянен, можно принять, что в расплаве на основе элемента Me для элемента i $\Delta H_{i(\text{в Me})}^{\infty} \sim (V_{Me} + V_i)$. Здесь V_{Me} и V_i – либо атомные, либо мольные объемы элементов. Учитывая связь между $\Delta H_{i(\text{в Me})}^{\infty}$ и параметром $\varepsilon_{i(\text{в Me})}^i$, можно для элементов-аналогов в первом приближении принять, что для них $\varepsilon_i^j = a + b V_i$, а $\varepsilon_i^j = \varepsilon_j^i = a + b V_i + c V_j$. Естественно, что для значений V удобнее пользоваться мольными величинами. Анализ данных, взятых из работы [4] показывает, что для металлов всех групп и подгрупп ПСЭ это правило хорошо соблюдается. Оно нарушается в подгруппе IVB и VB при переходе от неметаллов и полуметаллов к металлам (от C, Si и Ge к Sn и Pb и от P и As к Sb и Bi). При таком переходе меняются значения величин a, b и c .

В работе [5] также показано, что для каждой подгруппы элементов имеет место линейная зависимость между атомным (мольным) объемом элемента и логарифмом его порядкового номера в ПСЭ (Z_i): $V_i = A + B \lg Z_i$. Отсюда появляется «правило термодинамической логарифмики» – примерно линейная зависимость теплот образования, смешения и молярных параметров взаимодействия для элементов-аналогов от $\lg Z_i$. Правилу логарифмики хорошо подчиняются легкие элементы, но для тяжелых оно дает отклонения в зависимости V_i от $\lg Z_i$, а, следовательно, и в оценках термодинамических величин. Поэтому при оценочных расчетах предпочтительнее пользоваться линейной зависимостью ε_i^j и

ε_i^j от мольных объемов элементов-аналогов, что и было сделано в данной работе.

Расчетные значения реперных параметров ε_i^i и ε_i^j для элементов в условно жидком хrome при 1873 К приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены значения $\Delta G_{i(\text{в Cr})}^\infty$, $\gamma_{i(\text{в Cr})}^\infty$ и $e_{i(\text{в Cr})}^\infty$, а также данные о давлении насыщенного пара элементов P_i^0 . Это позволяет оценивать вероятность испарительного рафинирования хрома от летучих вредных элементов по значению коэффициента Оллетте α_i^∞ :

$$\alpha_i^\infty = \gamma_i^\infty \frac{P_i^0}{P_{\text{Cr}}^0} \left(\frac{M_{\text{Cr}}}{M_i} \right)^{1/2}.$$

Для рафинирования хрома от примеси требуется иметь $\alpha_i^\infty > 1$. При $\alpha_i^\infty < 1$ сплав будет обогащаться примесью, а при $\alpha_i^\infty = 1$ состав сплава не будет меняться.

Из данных табл. 2 видно, что испарительное рафинирование хрома возможно от всех щелочноземельных металлов (ЩЗМ), Zn, Cd, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Al и Mn. Из ЩЗМ наименьшую склонность к удалению из хрома проявляет Be. В табл. 3 приведены данные о реакциях оксидообразования в хrome. Видно, что раскислять жидкий хром могут все ЩЗМ, часть редкоземельных металлов (Sc, Y, La), Al, Ti, Zr, Hf и водород. Самыми сильными раскислителями являются Be, Ca, Y и Hf. Соответственно их оксиды являются наиболее термодинамически устойчивыми в контакте с хромом, что позволяет плавить хром в тиглях из BeO. Углерод может раскислять хром только в вакууме.

Данные о термодинамике карбидообразования в стандартных состояниях реагентов (табл. 4) показывают, что самым стабильным карбидом в хромовой матрице должен быть HfC, имеющий минимальное значение ΔG_T^0 и достаточно малый коэффициент диффузии Hf. Его оценивали как коэффициент самодиффузии по данным работы [6], где дана зависимость коэффициентов самодиффузии металлов (D_i) от гомологической температуры $\theta = T/T_{\text{пл}}$. По D_i гафний как лимитирующий элемент уступает Nb, Ta, Mo и W, но HfC предпочтительнее их карбидов по показателю ΔG_T^0 . Немногим ему уступает по ΔG_T^0 и D_i карбид ZrC.

Термодинамическая прочность боридов в стандартном состоянии видна из табл. 5. Видно, что сам хром образует достаточно прочные бориды и только бориды HfB₂ и ZrB₂ близки по прочности к CrB₂.

О сульфидо- и нитридообразовании в жидком хrome можно судить по данным табл. 6. Видно, что десульфурация хрома возможна только при введении в него Sr, Ba и паров Ca. Кальций при этом обладает наибольшей десульфураторной способностью. Нитридообразование в жидком хrome возможно при введении в него B, Al, V, Nb и Ta.

Полученные термодинамические данные позволяют дать оценку способам получения дисперсно-упрочненных сплавов хрома, применяемых в России и за рубежом.

Первоначально при разработке жаропрочных сплавов типа ВХ1-17 (0,02 – 0,5 % В; 0,3 – 2,5 % V; 0,2 – 0,8 % Y) в качестве упрочняющей фазы использовали бориды хрома, что противоречило элементарным требованиям к таким фазам с точки зрения их склонности к укрупнению частиц. Естественно, что укрупнение частиц и рекристаллизация металла начинались уже при 1573 К при выдержке 50 ч. При 1673 – 1773 К эти процессы еще более ускорялись [7] и был сделан вывод о необходимости использования других более термостабильных фаз.

В США были предложены сплавы с 0,05 % Y и 0,5 % TaC; NbC; TaB₂; NbB₂. Карбиды Nb и Ta оказались устойчивыми лишь до 1423 К, выше этой температуры они трансформировались в легко укрупняющиеся карбиды хрома. Бориды Nb и Ta были устойчивы до 1643 К. Между 1643 и 1743 К присутствовали сложные бориды Nb и Ta с Cr, а выше 1743 К – только бориды хрома, легко укрупнявшиеся.

В России [8] была проанализирована возможность использования карбидов Ti, Zr, Hf и боридов Zr и Hf. Анализ тройных диаграмм состояния Cr–Me–C и Cr–Me–B показал наличие в углу Cr эвтектик типа Cr–MeC и Cr–MeB₉.

Наиболее тугоплавкими оказались эвтектики HfC ($t_{\text{пл}} = 2083 \pm 20$ К) и ZrC (2058 ± 20 К), самыми легкоплавкими – боридные эвтектики HfB₉ (1883 ± 10 К) и ZrB₉ (1823 ± 10 К). Интересно, что в бинарных диаграммах состояния систем Hf–B и Zr–B [9] такие бориды отсутствуют. Кроме того, в работе [8] отмечается крайне низкая растворимость [0,1 – 0,3 % (по массе)] эвтектических боридов в хrome при температуре эвтектики. У эвтектического карбида HfC она также невелика [0,5 % (по массе)], а у карбида ZrC составляет 1,3 % (по массе).

При традиционном получении материала, когда металл получается по схеме «плавление–затвердевание–термообработка», растворимость частиц при температуре эвтектики играет важную роль. Частицы эвтектических карбидов и боридов как правило крупны, хотя и могут быть измельчены в условиях быстрого охлаждения при распылении металла и получении гранул. Но наиболее дисперсные частицы выделяются из твердого раствора при охлаждении металла из-за уменьшения предела растворимости. Поэтому в работе [8] для экспериментальных исследований были выбраны сплавы с упрочнением ZrC, распыляемые в гранулы 315 ± 50 мкм, компактируемые в капсулах двойной экструзией. Для сравнения использовали металл вакуумно-дугового переплава (слиток диаметром 140 мм). Гранульный металл показал лучшие характеристики, стабильные после отжига вплоть до 1400 °С. Одним из объяснений преимущества гранульного металла может быть то, что быстрое охлаждение понижает температуру плавления эвтектик и расширяет область предельной растворимости.

Таблица 1

Реперные молярные параметры взаимодействия элементов E_i^j и E_i^i в условно жидком хроме при $T = 1873$ К

j	i																			
	Al	C	Co	Cu	Fe	Ga	Ge	Hf	Mn	Mo	Nb	Ni	Si	Ta	Ti	V	W	Zr	N	O
Al	4,4	13,4	-2,75	-5,31	-0,8	4,42	2,63	-6,13	-3,8	1,82	-1,6	-2,97	4,58	-0,33	-3,79	-1,44	2,71	-5,95	-7,9	-251
As	6,4	17,83	0,3	-3,60	1,02	6,39	5,61	-25,9	-1,43	1,74	-6,94	0,88	7,82	-5,85	-15,4	-4,83	3,68	-25,1	15,3	13,5
B	3,67	13,15	-0,31	-0,75	-0,11	3,61	5,14	-8,52	-1,39	0,39	-3,36	0,654	6,59	-3,17	-5,67	-2,55	1,35	-8,29	4,79	-4,41
Ba	-15,18	-19,29	-30,4	-73,5	-6,4	-15,17	-26,9	-1,63	-9,11	8,02	5,41	-27,2	-25,5	12,07	4,17	2,84	13,3	-1,17	-245	-41 400
Be	0,84	8,73	2,90	-0,42	0,05	0,83	3,24	9,46	2,91	4,10	8,41	2,87	4,24	10,16	4,75	2,87	14,44	9,09	25,8	-5300
Bi	-0,60	18,99	-2,28	-21,3	0,57	-0,73	5,38	-35,6	-3,1	1,59	-7,07	-3,56	4,3	-3,55	-19,6	-5,13	6,33	-34,3	13,2	-8,0
C	13,4	18,5	6,46	7,77	4,31	13,4	12,4	-52,8	1,82	0,48	-17,59	7,95	13,48	-17,72	-21,25	-6,18	-0,39	-50,3	19,37	-2,41
Ca	-9,97	-10,88	-18,4	-51,6	-4,26	-9,94	-17,0	1,94	-5,34	6,76	6,38	-17,5	-15,9	11,46	4,36	2,85	13,64	2,13	-161	-29 800
Ce	-9,05	-58,8	-11,6	-29,3	-2,2	-8,85	-15,4	7,46	-2,03	4,24	8,77	-16,03	-14,73	11,37	2,07	0,54	5,29	7,0	-511	-819
Co	-2,75	6,46	1,08	-1,51	0,3	-2,81	-2,59	-10,2	-1,05	-0,36	-4,44	1,7	-1,93	-5,11	-6,96	-3,18	0,68	-9,94	6,42	10,84
Cu	-5,31	7,77	-1,51	-5,71	-0,14	-5,41	-4,20	-12,29	-2,11	0,56	-4,22	-1,19	-2,04	-3,4	-7,79	-3,26	1,70	-11,9	10,8	3,91
Fe	-0,8	4,31	0,3	-0,14	0	-0,82	-2,57	-4,16	-0,65	0	-2,23	0,97	-1,33	-2,63	-3,03	-1,66	0,59	-4,07	8,73	9,0
Ga	4,42	13,4	-2,81	-5,41	-0,82	4,36	2,57	-6,08	-3,86	1,85	-1,56	-3,05	4,53	-0,26	-3,75	-1,41	2,73	-4,93	-8,19	-25
Ge	2,63	12,4	-2,59	-4,20	-2,57	2,57	11,1	-5,39	-2,84	-0,61	-2,86	-3,05	9,09	-0,71	-3,90	-4,12	1,25	-5,50	13,94	-8,23
H	1,67	9,47	0,82	-1,59	0,40	1,64	1,21	-8,66	-0,66	8,93	-3,58	1,22	2,70	-3,92	-6,28	-2,73	2,79	-8,47	12,2	4,76
Hf	-6,13	-52,8	-10,2	-12,29	-4,16	-6,08	-5,39	1,525	-3,33	2,65	4,01	-13,34	-13,96	7,74	5,12	2,14	2,73	1,21	-222	-482
La	-13,6	-49,4	-14,8	-49,7	-4,7	-13,5	-44,6	3,17	-3,75	5,02	3,77	-19,93	-45,5	7,07	2,67	1,75	5,4	3,13	-449	-445
Mg	-3,64	0,97	-5,79	-21,2	-1,78	-3,71	-5,07	6,39	-0,46	5,32	7,79	-7,01	-3,98	10,7	4,59	2,86	14,1	6,25	-44	-15 600
Mn	-3,8	1,82	-1,05	-2,11	-0,65	-3,86	-2,84	-3,33	-1,824	1,55	0,57	-0,90	-2,0	-2,86	-0,63	-1,35	1,77	-3,12	5,05	-2,73
Mo	1,82	0,48	-0,36	0,56	0	1,85	-0,61	2,65	1,55	0	1,22	-0,09	-0,41	1,20	1,88	0,92	1,20	2,59	4,27	10,65
N	-7,9	11,5	6,42	10,8	8,73	-8,19	13,94	-222	5,05	4,27	-22,3	13,04	13,5	-28,5	-115	-14,66	6,1	-214	19,8	11,88
Nb	-1,6	-17,59	-4,44	-4,22	-2,23	-1,56	-2,86	4,01	0,57	1,22	1,02	-6,14	-5,52	2,44	2,57	0,82	0,98	3,9	-22,3	-28,0
Ni	-2,97	7,95	1,7	-1,19	0,97	-3,05	-3,05	-13,4	-0,90	-0,09	-6,14	2,39	-1,06	-6,07	-8,77	-3,5	1,22	-13,0	13,04	11,57
O	-251	-2,41	10,84	3,91	9,0	-257	-8,23	-482	-2,73	10,65	-28,0	11,57	-6,31	-56,5	-90,6	-36,6	14,6	-451	11,88	5,75
P	7,88	16,22	4,46	-0,10	4,18	7,90	12,1	-16,5	-0,07	1,3	-7,15	4,77	12,85	-0,05	-8,65	-3,37	-5,23	-15,9	18,5	16,0
Pb	-3,41	8,13	-4,02	-28,8	-2,24	-3,51	-1,30	-32,4	-1,22	-108	-7,87	-6,34	0,65	-4,47	-18,7	-6,50	0	-31,3	6,72	-23,1
Ra	-30,8	-42,9	-51,6	-138	-11,6	-27,9	-51,7	-10,8	-19,3	11,3	2,92	-52,0	-50,1	13,65	3,71	2,82	12,3	-9,67	-468	-71300
S	6,44	15,0	2,97	0,056	2,24	6,37	7,14	-22,7	-3,04	2,6	-5,80	3,35	8,56	-3,55	-18,8	-3,56	5,86	-22,4	13,0	-19,3
Sb	1,56	18,63	-2,08	-15,8	0,52	1,47	2,47	-32,6	-2,58	1,73	-7,03	-2,19	5,39	-4,26	-18,3	-5,04	5,51	-31,5	13,85	-1,32
Si	4,58	13,48	-1,93	-2,04	-1,33	4,53	9,09	-13,96	-2,0	-0,41	-5,52	-1,06	9,886	-4,86	-9,36	-4,49	0,86	-13,6	13,5	-6,31
Sn	-0,94	11,72	-7,07	-13,9	-2,09	-1,01	0,61	-22,7	-6,04	0,21	-7,22	-7,77	2,62	-4,32	-14,02	-6,15	1,8	-22,0	8,21	-5,9
Sr	-12,7	-14,6	-23,1	-62,9	-5,21	-12,7	-21,7	0,28	-7,16	7,35	5,93	-22,0	-20,4	11,74	4,28	2,84	13,5	0,60	-197	-35 200
Ta	-0,33	-17,72	-5,11	-3,4	-2,63	-0,26	-0,71	5,34	-2,86	1,20	2,44	-6,07	-4,86	1,07	3,54	1,26	0,71	5,20	-28,5	-56,5
Ti	-3,79	-21,25	-6,96	-7,79	-3,03	-3,75	-3,90	5,12	-0,63	1,88	2,57	-8,77	-9,36	3,54	1,08	1,31	4,16	4,8	-115	-90,6
V	-1,44	-6,18	-3,18	-3,26	-1,66	-1,41	-4,12	2,14	-1,35	0,92	0,82	-3,5	-4,49	1,26	1,31	0,28	0,89	2,07	-14,7	-36,6
W	2,71	-0,89	0,68	1,70	0,59	2,74	1,25	2,78	1,77	1,20	0,98	1,22	0,86	0,71	4,16	0,89	-0,87	2,89	6,1	14,6
Zr	-5,95	-50,3	-9,94	-11,9	-4,07	-4,93	-5,50	1,21	-3,12	2,59	3,90	-13,0	-13,6	5,20	4,8	2,07	2,89	1,49	-214	-451

Термодинамические данные о жидких разбавленных 1 %- ных растворах на основе хрома
(стандартное состояние для элементов, кроме С, Р, S, H, N и O – чистая жидкость)

<i>i</i>	ΔG_i^∞ , Дж/Моль	e_i^j	$\lg \gamma_i^\infty$	$\lg P_i^\circ$, Па	<i>T</i> = 2183 К		
					γ_i^∞	P_i° , Па	α_i
Be	51 370 – 30,74 <i>T</i>	-310/ <i>T</i> + 0,02163	2676/ <i>T</i> – 0,3660	-16 180/ <i>T</i> + 10,738	7,24	2,12·10 ³	13,9
Mg	59 250 – 40,07 <i>T</i>	-132/ <i>T</i> + 0,01316	3094/ <i>T</i> – 0,42313	-7120/ <i>T</i> + 10,154	9,31	7,81·10 ⁶	4·10 ⁴
Ca	72 695 – 46,06 <i>T</i>	-99/ <i>T</i> + 0,01218	3797/ <i>T</i> – 0,51915	-8000/ <i>T</i> + 9,571	16,6	8,06·10 ⁵	5,73·10 ³
Sr	74 900 – 52,87 <i>T</i>	-46/ <i>T</i> + 0,00811	3912/ <i>T</i> – 0,5349	-7350/ <i>T</i> + 9,453	18,1	1,22·10 ⁶	6,4·10 ³
Ba	79 840 – 57,28 <i>T</i>	-32/ <i>T</i> + 0,00702	4170/ <i>T</i> – 0,57016	-7800/ <i>T</i> + 9,107	21,9	3,42·10 ⁵	1,73·10 ³
Ra	83 305 – 61,90 <i>T</i>	-20/ <i>T</i> + 0,00608	4351/ <i>T</i> – 0,59492	-7149/ <i>T</i> + 9,038	25,0	5,8·10 ⁵	2,61·10 ³
Sc	-20 470 – 34,28 <i>T</i>	25/ <i>T</i> – 0,00406	-1069/ <i>T</i> + 0,1462	-16 490/ <i>T</i> + 10,252	0,453	5,0·10 ²	9,2·10 ⁻²
Y	-26 780 – 39,08 <i>T</i>	16/ <i>T</i> – 0,00043	-1400/ <i>T</i> + 0,1913	-19 200/ <i>T</i> + 10,379	0,355	38,3	3,91·10 ⁻³
La	-30 350 – 42,31 <i>T</i>	12/ <i>T</i> + 0,00109	-1585/ <i>T</i> + 0,2167	-21 016/ <i>T</i> + 10,696	0,31	11,7	8,4·10 ⁻⁴
Ce	-27 420 – 50,28 <i>T</i>	11/ <i>T</i> + 0,00127	-1432/ <i>T</i> + 0,1958	-19 630/ <i>T</i> + 10,308	0,347	20,7	1,65·10 ⁻³
Ti	-11 345 – 36,05 <i>T</i>	13/ <i>T</i> – 0,00213	-593/ <i>T</i> + 0,3810	-19 000/ <i>T</i> + 10,605	0,645	79,7	2,0·10 ⁻²
Zr	-15 650 – 40,82 <i>T</i>	9/ <i>T</i> + 0,00059	-817/ <i>T</i> + 0,1117	-26 100/ <i>T</i> + 11,625	0,546	0,467	7,2·10 ⁻⁵
Hf	-16 020 – 46,35 <i>T</i>	5/ <i>T</i> + 0,00241	-837/ <i>T</i> + 0,1144	-29 820/ <i>T</i> + 11,126	0,538	2,92·10 ⁻²	3,2·10 ⁻⁷
V	-2940 – 37,71 <i>T</i>	3/ <i>T</i> – 0,00052	-153/ <i>T</i> + 0,0210	-23 875/ <i>T</i> + 6,482	0,893	3,51·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁸
Nb	-10 730 – 41,65 <i>T</i>	6/ <i>T</i> + 0,00105	-560/ <i>T</i> + 0,0766	-35 700/ <i>T</i> + 12,127	0,661	5,93·10 ⁻⁵	1,1·10 ⁻⁸
Ta	-11 240 – 47,12 <i>T</i>	3/ <i>T</i> + 0,00263	-587/ <i>T</i> + 0,0803	-39 350/ <i>T</i> + 11,98	0,648	9,0·10 ⁻⁷	1,2·10 ⁻¹⁰
Cr	0	0	0	-16 700/ <i>T</i> + 11,075	1,0	2,66·10 ³	1,0
Mo	-43,38	0	0	-28 100/ <i>T</i> + 10,545	1,0	4,71·10 ⁻³	1,3·10 ⁻⁶
W	9140 – 50,04 <i>T</i>	3/ <i>T</i> + 0,00384	477/ <i>T</i> – 0,0653	-38 600/ <i>T</i> + 11,255	1,42	3,74·10 ⁻⁷	1,06·10 ⁻¹⁰
Mn	19 160 – 41,36 <i>T</i>	-19/ <i>T</i> + 0,00282	1000/ <i>T</i> – 0,1368	-12 079/ <i>T</i> + 9,955	2,10	2,64·10 ⁴	20,3
Tc	18 740 – 46,20 <i>T</i>	-10/ <i>T</i> + 0,00347	979/ <i>T</i> – 0,1338	-30 176/ <i>T</i> + 10,839	2,06	1,04·10 ⁻³	5,84·10 ⁻⁷
Re	19 280 – 51,53 <i>T</i>	-6/ <i>T</i> + 0,00390	1007/ <i>T</i> – 0,1377	-37 186/ <i>T</i> + 11,242	2,11	1,61·10 ⁻⁶	6,75·10 ⁻¹⁰
Fe	-38,88 <i>T</i>	0	0	-18 480/ <i>T</i> + 10,652	1,0	1,54·10 ²	5,56·10 ⁻²
Ru	-43,81 <i>T</i>	0	0	-30 920/ <i>T</i> + 12,044	1,0	7,59·10 ⁻³	2,05·10 ⁻⁶
Os	-79,07 <i>T</i>	0	0	-32 800/ <i>T</i> + 11,226	1,0	1,59·10 ⁻⁴	3,1·10 ⁻³
Co	-11 346 – 37,78 <i>T</i>	10/ <i>T</i> – 0,0009	-592/ <i>T</i> + 0,0810	-16 100/ <i>T</i> + 9,696	0,645	2,09·10 ²	4,76·10 ⁻²
Rh	-14 246 – 42,01 <i>T</i>	7,5/ <i>T</i> + 0,0011	-744/ <i>T</i> + 0,1017	-25 800/ <i>T</i> + 11,50	0,577	0,48	7,4·10 ⁻⁵
Ir	-14 366 – 47,19 <i>T</i>	4/ <i>T</i> + 0,0026	-750/ <i>T</i> + 0,1026	-31 990/ <i>T</i> + 11,866	0,574	1,63·10 ⁻³	1,83·10 ⁻⁷
Ni	-25 109 – 35,36 <i>T</i>	23/ <i>T</i> – 0,6969	-1311/ <i>T</i> + 0,1793	-19 100/ <i>T</i> + 11,367	0,379	4,15·10 ²	5,56·10 ⁻²
Pd	-34 266 – 39,55 <i>T</i>	17,5/ <i>T</i> – 0,0002	-1789/ <i>T</i> + 0,2447	-18 890/ <i>T</i> + 11,918	0,266	1,84·10 ³	0,129
Pt	-34 705 – 44,53 <i>T</i>	9,7/ <i>T</i> + 0,0019	-1812/ <i>T</i> + 0,2478	-26 260/ <i>T</i> + 11,406	0,262	0,238	1,21·10 ⁻⁵
Cu	59 986 – 48,16 <i>T</i>	-51/ <i>T</i> + 2,1953	3132/ <i>T</i> – 0,4283	-15 920/ <i>T</i> + 10,625	10,15	2,15·10 ³	7,42
Ag	87 180 – 56,28 <i>T</i>	-44/ <i>T</i> + 0,0083	4552/ <i>T</i> – 0,6225	-13 120/ <i>T</i> + 10,391	29,02	2,4·10 ⁴	1,82·10 ²
Au	85 670 – 61,07 <i>T</i>	-24/ <i>T</i> + 0,0064	4474/ <i>T</i> – 0,6117	-17 880/ <i>T</i> + 10,714	27,4	3,34·10 ²	1,77
Zn	93 095 – 52,92 <i>T</i>	-77/ <i>T</i> + 0,0115	4861/ <i>T</i> – 0,6648	-6163/ <i>T</i> + 10,233	36,5	2,57·10 ⁷	3,14·10 ⁵
Cd	138 360 + 63,62 <i>T</i>	-96/ <i>T</i> + 0,0155	7225/ <i>T</i> – 0,9880	-5200/ <i>T</i> + 10,008	210	4,23·10 ⁷	2,27·10 ⁶
B	-65 340 – 16,29 <i>T</i>	394/ <i>T</i> – 0,0746	-3412/ <i>T</i> + 0,4666	-28 160/ <i>T</i> + 11,710	0,08	6,46·10 ⁻²	4,26·10 ⁻⁶
Al	-46 220 – 26,52 <i>T</i>	93/ <i>T</i> – 2,0013	-2414/ <i>T</i> + 0,3300	-13 310/ <i>T</i> + 10,715	0,168	4,15·10 ⁴	9,68
Ga	-45 800 – 34,46 <i>T</i>	36/ <i>T</i> – 1,1659	-2390/ <i>T</i> + 0,327	-13 426/ <i>T</i> + 10,327	0,171	1,5·10 ⁴	0,83
C _{гп}	-59 180 – 33,89 <i>T</i>	880/ <i>T</i> – 0,1348	-10150/ <i>T</i> + 1,3880	-37 280/ <i>T</i> + 13,07	5,48·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	2,06·10 ⁻¹¹
Si	-103 860 + 18,94 <i>T</i>	201/ <i>T</i> – 0,0313	-5423/ <i>T</i> + 0,7416	-8660/ <i>T</i> + 8,385	0,018	2,62·10 ⁴	0,24

Таблица 2 (продолжение)

<i>i</i>	ΔG_i° , Дж/Моль	e_i^j	$\lg \gamma_i^\circ$	$\lg P_i^\circ$, Па	<i>T</i> = 2183 К		
					γ_i°	P_i° , Па	α_i
Ge	-116 610 - 24,78 <i>T</i>	87/ <i>T</i> - 0,0107	-6089/ <i>T</i> + 0,8327	-17 817/ <i>T</i> + 10,748	0,011	3,86·10 ²	1,35·10 ⁻³
Sn	51 450 - 52,18 <i>T</i>	-23,5/ <i>T</i> + 0,0057	2687/ <i>T</i> - 0,3674	-14 800/ <i>T</i> + 10,826	7,3	1,11·10 ⁴	20,2
Pb	197 030 - 76,72 <i>T</i>	-52/ <i>T</i> + 0,0103	10 290/ <i>T</i> - 1,407	-9190/ <i>T</i> + 9,57	2,03·10 ³	2,3·10 ⁵	8,8·10 ⁴
1/2N ₂	-141 540 + 8,03 <i>T</i>	549/ <i>T</i> - 0,0869	-	-	-	-	-
1/2P ₂	-153 590 + 12,99 <i>T</i>	269/ <i>T</i> - 0,0397	-	-	-	-	-
1/4As ₄	198 130 - 68,42 <i>T</i>	-143/ <i>T</i> + 0,0210	-	-	-	-	-
Sb	167 666 - 68,29 <i>T</i>	-75/ <i>T</i> + 0,0127	8755/ <i>T</i> - 1,1972	-10 180/ <i>T</i> + 10,949	650	1,93·10 ⁶	3,08·10 ⁵
Bi	185 340 - 75,2 <i>T</i>	-48/ <i>T</i> + 0,0098	9678/ <i>T</i> - 1,3234	-10 450/ <i>T</i> + 11,001	1290	1,64·10 ⁶	3,96·10 ⁵
1/2O ₂	-287 880 + 30,38 <i>T</i>	100/ <i>T</i> - 0,0234	-	-	-	-	-
1/2S ₂	-153 877 - 21,03 <i>T</i>	-89/ <i>T</i> + 0,0094	-	-	-	-	-
1/2H ₂	109 310 - 8,23 <i>T</i>	158/ <i>T</i> - 0,243	-	-	-	-	-

Таблица 3

Термодинамика оксидообразования для стандартного состояния реагентов в жидком хrome (1 %-ный раствор для исходных веществ, чистое вещество для продуктов реакции, *p* = 1 атм) в расчете на 1 г-атом кислорода

Реакция	ΔG_T° , Дж/г-атом	ΔG_{2183}° , Дж/г-атом	<i>T</i> _{пл} , К	
			<i>i</i>	оксид
[Be] + [O] = BeO _(т)	-279 750 + 42,88 <i>T</i>	-186 143	1560	2803
Mg _(т) + [O] = MgO _(т)	-441 120 + 173,62 <i>T</i>	-62 108	923	3073
Ca _(т) + [O] = CaO _(т)	-502 120 + 163,62 <i>T</i>	-144 938	1123	2873
Sr _(т) + [O] = SrO _(т)	-465 740 + 173,83 <i>T</i>	-86 269	1043	2773
[Ba] + [O] = BaO _(т)	-346 960 + 127,90 <i>T</i>	-67 754	983	2198
3/2[Sc] + [O] = 1/3 Sc ₂ O _{3(т)}	-281 555 + 80,49 <i>T</i>	-105 845	1814	2762
2/3[Y] + [O] = 1/3 Y ₂ O _{3(т)}	-334 667 + 93,01 <i>T</i>	-131 626	1793	2693
2/3[La] + [O] = 1/3 La ₂ O _{3(т)}	-286 553 + 90,49 <i>T</i>	-89 013	1193	2593
1/2[Ce] + [O] = 1/2 CeO _{2(т)}	-212 910 + 101,76 <i>T</i>	9232	1073	2873
2/3[Ti] + [O] = 1/3 Ti ₂ O _{3(т)}	-210 757 + 82,11 <i>T</i>	-31 511	1933	2403
1/2[Ti] + [O] = 1/2 TiO _{2(т)}	-183 848 + 80,49 <i>T</i>	-8138	1933	2193
1/2[Zr] + [O] = 1/2 ZrO _{2(т)}	-254 845 + 82,76 <i>T</i>	-74 180	2130	2973
1/2[Hf] + [O] = 1/2 HfO _{2(т)}	-272 990 + 70,59 <i>T</i>	-118 963	2448	3063
2/3[V] + [O] = 1/3 V ₂ O _{3(т)}	-119 587 + 78,91 <i>T</i>	52 666	2083	>2273
2/5[Nb] + [O] = 1/5 Nb ₂ O _{5(ж)}	-67 348 + 58,19 <i>T</i>	59 680	2741	1763
2/5[Ta] + [O] = 1/5 Ta ₂ O _{5(ж)}	-84 075 + 55,45 <i>T</i>	36 863	3273	2143
[Mn] + [O] = MnO _(ж)	-139 680 + 100,98 <i>T</i>	80 760	1517	2058
1/3[Re] + [O] = 1/3 ReO _{3(ж)}	82 780 + 27,53 <i>T</i>	142 973	3453	433
2/3[B] + [O] = 1/2 Be ₂ O _{3(ж)}	-82 721 + 44,78 <i>T</i>	15 034	2323	723
2/3[Al] + [O] = 1/2 Al ₂ O _{3(т)}	-241 640 + 95,30 <i>T</i>	-33 600	933	2303
2/3[Ga] + [O] = 1/2 Ga ₂ O ₃	-28 421 + 153,52 <i>T</i>	102 523	302,8	1998
[C] + [O] = CO _(т)	226 060 - 80,26 <i>T</i>	50 852	4020	-
1/2[Si] + [O] = 1/2 SiO _{2(ж)}	-129 420 + 75,32 <i>T</i>	36 095	1685	1883
1/2[Ge] + [O] = 1/2 GeO _{2(ж)}	81 998 + 56,01 <i>T</i>	204 268	1213	1389
2[H] + [O] = H ₂ O _(т)	-181 810 + 43,73 <i>T</i>	-86 347	-	-

Термодинамика карбидообразования в 1 %- ных растворах элементов в жидком хrome и коэффициенты диффузии элементов в твердом хrome при 1473 К

Реакция в жидком хrome	ΔG_T° , Дж/моль	ΔG_{2183}° , Дж/моль	$T_{пл}$, К		D_i^{1473} , м ² /с
			<i>i</i>	карбид	
[Sc] + 2[C] = ScC _{2(т)}	40 060 + 88,90T	234 130	1814	2773	2,3·10 ⁻¹⁵
[Y] + 2[C] = YC _{2(т)}	22 692 + 91,05T	221 454	1793	1806	2,95·10 ⁻¹⁵
[La] + 2[C] = LaC _{2(т)}	63 536 + 92,58T	265 638	1193	2943	1,9·10 ⁻⁹
[Ce] + 2[C] = CeC _{2(т)}	49 322 + 95,95T	258 780	1077	2961	1,4·10 ⁻⁷
[Ti] + [C] = TiC _(т)	-158 435 + 103,86T	68 290	1933	3523	4,7·10 ⁻¹⁶
[Zr] + [C] = ZrC _(т)	-144 918 + 93,37T	58 909	2130	4008	4,8·10 ⁻¹⁷
[Hf] + [C] = HfC _(т)	-197 216 + 107,99T	38 520	2448	4168	1,8·10 ⁻¹⁸
[V] + [C] = VC _(т)	-154 480 + 105,42T	75 650	2083	3123	8·10 ⁻¹⁷
[Nb] + [C] = NbC _(т)	-99 050 + 86,91T	90 674	2741	3773	3,3·10 ⁻¹⁹
[Ta] + [C] = TaC _(т)	-100 140 + 87,05T	89 890	3273	3673	3,2·10 ⁻²²
2[Ta] + [C] = Ta ₂ C _(т)	-97 100 + 103,58T	129 015	3273	4073	3,2·10 ⁻²²
3/2Cr _(ж) + [C] = 1/2Cr ₃ C _{2(т)}	-13 940 + 51,18T	96 760	2133	2163	4,7·10 ⁻¹⁷
3/2Cr _(ж) + [C] = 1/2Cr ₃ C _{2(ж)}	53 980 + 19,78T	97 160 (2163К)	2133	2163	4,7·10 ⁻¹⁷
2[Mo] + [C] = Mo ₂ C _(т)	61 780 + 31,14T	129 760	2883	2618	1,4·10 ⁻¹⁹
2[W] + [C] = W ₂ C _(т)	-63 490 + 110,12T	176 900	3680	3008	1,0·10 ⁻²⁴

Таблица 5

Термодинамика боридообразования в 1 %- ных растворах элементов в жидком хrome в расчете на 1 г-атом бора и 1 моль CrB₂

Реакция	ΔG° , Дж/г-атом	ΔG_{2183}° , Дж/г-атом	Реакция	ΔG_T° , Дж/моль	ΔG_{2183}° , Дж/моль
1/6[Y] + [B] = 1/6YB _{6(т)}	28 005 + 33,95T	102 107	1/3YB _{6(т)} + Cr _(ж) = 1/3[Y] + CrB _{2(т)}	-149 742 - 8,22T	-167 686
1/2[Ti] + [B] = 1/2TiB _{2(т)}	-107 199 + 54,11T	10 923	TiB _{2(т)} + Cr _(ж) = [Ti] + CrB _{2(т)}	120 666 - 48,54T	14 703
1/2[Zr] + [B] = 1/2ZrB _{2(т)}	-94 796 + 53,90T	22 863	ZrB _{2(т)} + Cr _(ж) = [Zr] + CrB _{2(т)}	95 860 - 48,12T	-9186
1/2[Hf] + [B] = 1/2HfB _{2(т)}	-101 781 + 53,83T	15 730	HfB _{2(т)} + Cr _(ж) = [Hf] + CrB _{2(т)}	109 830 - 47,98T	5090
1/2[V] + [B] = 1/2VB _{2(т)}	-94 743 + 53,75T	22 593	VB _{2(т)} + Cr _(ж) = [V] + CrB _{2(т)}	95 754 - 47,82T	-8637
1/2[Nb] + [B] = 1/2NbB _{2(т)}	-88 394 + 53,9T	29 270	NbB _{2(т)} + Cr _(ж) = [Nb] + CrB _{2(т)}	83 056 - 48,12T	-21 990
1/2[Ta] + [B] = 1/2TaB _{2(т)}	-95 464 + 50,67T	15 149	TaB _{2(т)} + Cr _(ж) = [Ta] + CrB _{2(т)}	97 196 - 41,66T	6252
1/2Cr _ж + [B] = 1/2CrB _{2(т)}	-46 866 + 29,84T	18 275	-	-	-
2[Mo] + [B] = Mo ₂ B _(т)	-118 879 + 131,76T	168 753	2Mo ₂ B _(т) + Cr _(ж) = 4[Mo] + CrB _{2(т)}	144 026 - 203,84T	-300 957
[Mo] + [B] = MoB _(т)	-52 728 + 78,8T	118 638	2MoB _(т) + Cr _(ж) = 2[Mo] + CrB _{2(т)}	11 724 - 97,92T	-202 035
1/2[Mo] + [B] = 1/2MoB _{2(т)}	-18 815 + 52,32T	95 400	MoB _{2(т)} + Cr _(ж) = [Mo] + CrB _{2(т)}	-56 102 - 44,96T	-154 250
2[W] + [B] = W ₂ B _(т)	-145 951 + 145,17T	170 955	2W ₂ B _(т) + Cr _(ж) = 4[W] + CrB _{2(т)}	198 170 - 230,66T	-305 360
[W] + [B] = WB _(т)	-72 335 + 85,51T	114 333	2WB _(т) + Cr _(ж) = 2[W] + CrB _{2(т)}	50 938 - 111,34T	-192 117

Выбранное в работе [8] решение следует признать абсолютно правильным, но радикальные пути решения проблем получения дисперсноупрочненных сплавов хрома нужно искать в области экзогенного

упрочнения. Необходимы работы в области введения в хромовую матрицу частиц высоко стабильных соединений, в частности оксидов типа HfO₂, ZrO₂, ThO₂ путем введения их в матрицу при высокоэнергетич-

Термодинамика сульфидо- и нитридообразования в 1%-ных растворах элементов в жидком хроме*

Реакция	ΔG_T° , Дж/моль	ΔG_{2183}° , Дж/моль	Реакция	ΔG_T° , Дж/моль	ΔG_{2183}° , Дж/моль
$[Be] + [S] = BeS_{(r)}$	$-146\,185 + 139,27T$	157 841	$3[Be] + 2[N] = Be_3N_{2(r)}$	$-475\,030 + 304,28T$	189 213
$Mg_{(r)} + [S] = MgS_{(r)}$	$-381\,123 + 208,03T$	73 006	$3Ca_{(r)} + 2[N] = Ca_3N_{2(ж)}$	$-705\,320 + 506,06T$	399 409
$Ca_{(r)} + [S] = CaS_{(r)}$	$-538\,023 + 111,03T$	-295 645	$[Ti] + [N] = TiN_{(r)}$	$-200\,415 + 140,77T$	106 886
$[Sr] + [S] = SrS_{(r)}$	$-382\,406 + 127,13T$	-104 881	$[Zr] + [N] = ZrN_{(r)}$	$-223\,150 + 148,31T$	100 610
$[Ba] + [S] = BaS_{(r)}$	$-452\,963 + 188,31T$	-41 882	$[Hf] + [N] = HfN_{(r)}$	$-234\,280 + 155,68T$	105 460
$2[La] + 3[S] = La_2S_{3(r)}$	$-873\,967 + 488,93T$	193 367	$[V] + [N] = VN_{(r)}$	$-338\,600 + 139,17T$	-34 792
$[La] + 2[S] = LaS_{2(r)}$	$-409\,243 + 299,18T$	243 867	$2[V] + [N] = V_2N_{(r)}$	$-467\,600 + 202,80T$	-26 459
$2[Ce] + 3[S] = Ce_2S_{3(r)}$	$-946\,809 + 522,63T$	194 093	$[Nb] + [N] = NbN_{(r)}$	$-387\,730 + 137,28T$	-88 048
$[Ce] + 2[S] = CeS_{2(r)}$	$-444\,195 + 315,78T$	245 152	$2[Nb] + [N] = Nb_2N_{(r)}$	$-446\,060 + 203,78T$	-1208
-	-	-	$[Ta] + [N] = TaN_{(r)}$	$-403\,030 + 148,05T$	-79 837
-	-	-	$2[Ta] + [N] = Ta_2N_{(r)}$	$-372\,220 + 168,49T$	-4406
-	-	-	$[B] + [N] = BN_{(r)}$	$-347\,920 + 120,89T$	-84 017
-	-	-	$[Al] + [N] = AlN_{(r)}$	$-422\,510 + 149,90T$	-95 278

* Нитриды Mg, Sr, Ba, Mo, W и Ga при $T = 2183$ К не существуют (диссоциированы). Нитрид Ca_3N_2 кипит при 1834 К.

ном помоле гранул хромового сплава с порошками оксидов. Возможно также использование порошков некоторых карбидов и боридов.

В целом из анализа приведенного материала можно сделать вывод о том, что несмотря на то, что в настоящее время ни в России, ни за рубежом сплавы на основе хрома пока еще не нашли широкого применения, их следует иметь ввиду как перспективный материал будущего при изготовлении жаропрочных окалиностойких деталей и узлов газовых турбин и ракет.

Таким образом, анализ термодинамики металлургических процессов, происходящих в сплавах на основе хрома, позволяет делать выводы и давать рекомендации о путях получения этих сплавов с повышенным уровнем служебных свойств для будущих поколений газотурбинной и ракетной техники.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Белянчиков Л.Н. Универсальная методика пересчета значений параметров взаимодействия элементов с одной основы сплава на другую на базе теории квазирегулярных растворов. Часть I. Теоретические основы и адекватность модели пересчета // Электрометаллургия. 2009. № 1. С. 23 – 29.

2. Белянчиков Л.Н. Теория зарядовой зависимости ионных остовов в металлах и ее практическое применение // Электрометаллургия. 2001. № 8. С. 22 – 34.

3. Sigworth, G.K., Elliott, J.F. The Thermodynamics of Dilute Iron Solutions, Materials Science. 1974. Vol. 8. No. 1. P. 298 – 310.

4. Балковой Ю.В., Алеев Р.А., Баканов В.К. Параметры взаимодействия первого порядка в расплавах на основе железа: Обзор. информ. – М.: Ин-т «Черметинформация», 1987. – 42 с.

5. Белянчиков Л.Н. Природа и механизм изменения энтальпии при химических реакциях синтеза // Электрометаллургия. 2011. № 11. С. 22 – 28.

6. Васильева Е.В., Прокошкин Д.А. Принцип жаропрочного легирования // Металловедение и термическая обработка металлов. 1967. № 8. С. 2 – 7.

7. Получение малолегированных хромовых сплавов методом металлургии гранул. – В кн.: Металлургия гранул / Г.В. Кирсанов, В.И. Ходкин, А.Г. Фридман и др. – М.: ВИЛС, 1983. Вып. 1. С. 142 – 148.

8. Разработка и особенности гранулируемых сплавов на основе хрома. – В кн.: Металлургия гранул / О.Н. Самгина, Г.В. Кирсанов, А.Г. Фридман и др. – М.: ВИЛС, 1993. Вып. 6. С. 355 – 358.

9. Диаграммы состояния двойных металлургических систем: Справочник. В 3-х томах / Под общ. ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, Т.1. 1996. – 992 с., Т. 2. 1997. – 1024 с.

© 2014 г. Белянчиков Л.Н.
Поступила 21 марта 2014 г.

**METALO-PHYSICAL AND PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF THE METALLURGY
OF THE CHROMIUM SUPERALLOYS
PART II. ESTIMATION OF METALLURGICAL PROCESSES THERMODYNAMICS
IN CHROMIUM-BASE MELTS**

Belyanchikov L.N., Dr. Sci. (Eng.), Professor
(fermet.misis@mail.ru)

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS)
(4, Leninskii pr., Moscow, 119049, Russia)

Abstract. The experimental data about the thermodynamics of elements behavior in the chromium-base alloys are absent, so it has been offered to estimate those ones by transferring from iron-base alloys. The heats of dissolution of elements, the activity coefficients of elements, the molar interaction parameters of elements, the free energy change (ΔG_r°) for reactions of deoxidation, nitride-, carbide-, sulphide- and borideforming in chromium-base melts have been calculated and are presented in tables. The recommendations about the rational select of the strengthening phases in chromium-base alloys are given.

Keywords: chromium, chromium-base alloys, strengthening phases, interaction parameters, thermodynamics calculations.

REFERENCES

1. Belyanchikov L.N. Universal method of recalculating the values of the interaction parameters of elements from one alloy base to another on the basis of the theory of quasi-regular solutions. Part I. Theoretical basis and adequacy of the recalculation model. *Elektrometallurgiya*. 2009, no. 1, pp. 23–29. (In Russ.).
2. Belyanchikov L.N. Theory of charge dependence of ion cores in metals and its practical application. *Elektrometallurgiya*. 2001, no. 8, pp. 22–34. (In Russ.).
3. Sigworth, G.K., Elliott, J.F. The Thermodynamics of Dilute Iron Solutions, *Materials Science*, Vol. 8, no. 1, 1974, pp. 298–310.
4. Balkovoi Yu.V., Aleev R.A., Bakanov V.K. *Parametry vzaimodeistviya pervogo poryadka v rasplavakh na osnove zheleza: Obzor. inform [Interaction parameters of the first order in iron-based melts: Review]*. Moscow: In-t “Chermetinformatsiya”. 1987. 42 p. (In Russ.).
5. Belyanchikov L.N. Nature and mechanism of enthalpy changes in reactions of chemical synthesis. *Elektrometallurgiya*. 2011, no. 11, pp. 22–28. (In Russ.).
6. Vasil’eva E.V., Prokoshkin D.A. The principle of heat-resistant alloying. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. 1967, no. 8, pp. 2–7. (In Russ.).
7. Kirsanov G.V., Khodkin V.I., Fridman A.G. etc. *Poluchenie malolegirovannykh khromovykh splavov metodom metallurgii granul [Production of low-alloyed chromium alloys with the method of metallurgy of granules]*. In: *Metallurgiya granul [Metallurgy of granules]*. Moscow: VILS, 1983, Issue 1, pp. 142–148. (In Russ.).
8. Samgina O.N., Kirsanov G.V., Fridman A.G. etc. *Razrabotka i osobennosti granuliruemykh splavov na osnove khroma [Design and features of granulated chromium-based alloys]*. In: *Metallurgiya granul [Metallurgy of granules]*. Moscow: VILS, 1993, Issue 6, pp. 355–358. (In Russ.).
9. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallurgicheskikh sistem: Spravochnik [Diagrams of binary metallurgical systems: Handbook]*. Vols. 1–3. Lyakishev N.P. ed. Moscow: Mashinostroenie. Vol. 1. 1996. 992 p., Vol. 2. 1997. 1024 p. (In Russ.).

Received March 21, 2014

УДК 621.746.588

**ОСОБЕННОСТИ ПОДВОДА РАСПЛАВА
В КРИСТАЛЛИЗАТОРЫ СОРТОВЫХ ЗАГОТОВОК**

Гущин В.Н., д.т.н., профессор кафедры теплофизики, автоматизации и экологии печей (guschinvn@ramler.ru)

Ульянов В.А., д.т.н., профессор кафедры теплофизики, автоматизации и экологии печей

Балан С.А., старший преподаватель кафедры теплофизики, автоматизации и экологии печей

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева

(603022, Россия, Н.Новгород, ул. Минина, 24)

Аннотация. Приведены результаты исследования по влиянию способа подвода расплава с помощью безнапорных разливающих стаканов со смещенными выходными каналами на равномерность распределения скоростей потоков расплава, условий теплоотдачи, равномерность нарастания твердой корки и качественные показатели литого металла. Разработанную конструкцию стаканов овального сечения рекомендуется использовать для разливки сортовых заготовок прямоугольного сечения. Практические испытания показали, что равномерное распределение потоков расплава в кристаллизаторе сортовых заготовок возможно за счет использования разработанной конструкции стаканов овального сечения при отношении суммарной площади выходных каналов к поперечной площади металлопровода 1,7 – 2,0.

Ключевые слова: кристаллизатор, разливающий стакан, потоки расплава, фронт затвердевания, сортовые заготовки, качество металла.

Повышение производительности машин непрерывного литья заготовок (МНЛЗ) и требований к качеству металла приводят к необходимости разработки рациональных способов его подвода в кристаллизаторы, где отводится порядка 25 % всей теплоты и происходит формирование структуры затвердевающих заготовок.

нальных способов его подвода в кристаллизаторы, где отводится порядка 25 % всей теплоты и происходит формирование структуры затвердевающих заготовок.