



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-4-52-55>
УДК 621.745.35

Поступила 09.10.2023
Received 09.10.2023

О ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СПЛАВОВ

Е. И. МАРУКОВИЧ, В. Ю. СТЕЦЕНКО, Ассоциация литейщиков и металлургов Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

А. В. СТЕЦЕНКО, МОУВО «Белорусско-Российский университет», г. Могилев, Беларусь, пр. Мира, 43

Показано, что в открытых порах кристаллических решеток железа, марганца, титана, кобальта не могут находиться атомы водорода, кислорода, азота и углерода. В твердых растворах сплавов атомы водорода и кислорода присутствуют в адсорбированном состоянии. Атомы азота в основном входят в нитриды металлов. Атомы углерода находятся в элементарных нанокристаллах графита. В твердых растворах сплавов, состоящих из металлов, их атомы входят в состав нанокристаллов. Из них в основном состоят металлические сплавы. Образование твердых растворов сплавов является наноструктурным процессом.

Ключевые слова. Твердые растворы, сплавы, адсорбция, атомы, нанокристаллы, металлические расплавы, кристаллизация.
Для цитирования. Марукович, Е.И. О твердых растворах сплавов / Е.И. Марукович, В.Ю. Стеценко, А.В. Стеценко // Литье и металлургия. 2023. № 4. С. 52–55. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-4-52-55>.

ABOUT SOLID SOLUTIONS OF ALLOYS

E. I. MARUKOVICH, V. Yu. STETSENKO, Association of Foundrymen and Metallurgists of Belarus, Minsk, Belarus, 24, Ya. Kolas str. E-mail: stetsenko.52@bk.ru

A. V. STETSENKO, Belarusian-Russian University, Mogilev, Belarus, 43, Mira ave.

It is shown that the open pores of the crystal lattices of iron, manganese, titanium, cobalt cannot contain hydrogen, oxygen, nitrogen and carbon atoms. In solid solutions of alloys, hydrogen and oxygen atoms are present in the adsorbed state. Nitrogen atoms are mainly included in metal nitrides. Carbon atoms are found in elementary graphite nanocrystals. In solid solutions of alloys consisting of metals, their atoms are part of nanocrystals. They mainly consist of metal alloys. The formation of solid solutions of alloys is a nanostructural process.

Keywords. Solid solutions, alloys, adsorption, atoms, nanocrystals, metal melts, crystallization.

For citation. Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V. About solid solutions of alloys. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 4, pp. 52–55. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-4-52-55>.

Твердые растворы сплавов принято делить на твердые растворы внедрения (ТРВ) и твердые растворы замещения (ТРЗ) [1–5]. ТРВ образуются при сплавлении металлов, таких, как железо, марганец, титан, кобальт и других с водородом, кислородом, азотом, углеродом. Их атомы имеют относительно небольшие диаметры: 0,092 нм; 0,132; 0,124; 0,154 нм соответственно [6].

Принято считать, что атомы водорода, кислорода, азота и углерода в ТРВ занимают поры в кристаллических решетках металлов-растворителей. Максимальные диаметры сфер ($d_{\text{п}}$), вписанных в открытые поры ГЦК, ОЦК, ГПУ кристаллических решеток, в зависимости от диаметров их атомов ($d_{\text{а}}$) составляют соответственно $0,156 d_{\text{а}}$; $0,29 d_{\text{а}}$; $0,225 d_{\text{а}}$ [5, 7]. Значения $d_{\text{п}}$ для железа, марганца, титана и кобальта приведены в таблице.

Из таблицы следует, что атомы водорода, кислорода, азота и углерода не могут находиться в порах кристаллических решеток железа, марганца, титана, кобальта. Понять процессы растворения водорода, кислорода, азота и углерода в металлах можно с позиции наноструктурной теории металлических расплавов с учетом того, что кристаллизация металлов и сплавов является наноструктурным процессом [8–11].

При плавлении металлов происходит следующая реакция:

$$M_{\text{МК}} = M_{\text{ЭН}} + M_{\text{а}}, \quad (1)$$

где $M_{\text{МК}}$, $M_{\text{ЭН}}$, $M_{\text{а}}$ – микрокристаллы, элементарные нанокристаллы, свободные атомы металла. Концентрация последних в среднем составляет 4 ат.%. В жидкие металлы водород, кислород и азот поступают из воздуха, в котором содержатся пары (молекулы) воды. Они взаимодействуют с $M_{\text{ЭН}}$ по реакции:

Типы и d_{Π} кристаллических решеток металлов [6]

Металл	d_a , нм	Тип кристаллической решетки	d_{Π} , нм
Железо	0,255	ОЦК	0,074
		ГЦК	0,040
Марганец	0,260	ОЦК	0,075
		ГЦК	0,041
Титан	0,290	ГЦК	0,045
		ГПУ	0,065
Кобальт	0,250	ГЦК	0,039
		ГПУ	0,056

$$M_{\text{Эн}} + (\text{H}_2\text{O})_{\text{М}} = (M_{\text{м}}\text{O}_n)_{\text{Эн}} + \text{H}_{\text{а}}, \quad (2)$$

где $(\text{H}_2\text{O})_{\text{М}}$ – молекулы воды; $(M_{\text{м}}\text{O}_n)_{\text{Эн}}$ – элементарные нанокристаллы оксида металла; $\text{H}_{\text{а}}$ – атомы водорода.

Кроме того, происходит следующая реакция:



где $(M_{\text{м}}\text{O}_n)_{\text{М}}$ – молекулы оксида железа.

После (2) и (3) происходит следующая реакция:

$$(M_{\text{м}}\text{O}_n)_{\text{Эн}} + (M_{\text{м}}\text{O}_n)_{\text{М}} = (M_{\text{м}}\text{O}_n)_{\text{МК}}, \quad (4)$$

где $(M_{\text{м}}\text{O}_n)_{\text{МК}}$ – микрокристаллы оксида металла.

Атомарный водород, диффундируя в жидкие металлы, не образует с ними гидридов [12]. Но он может адсорбироваться на элементарных нанокристаллах металлов. Выделяемые стандартные теплоты адсорбции атомов водорода на металлах имеют следующие значения: 143 кДж/моль – на железе; 151 – на марганце; 163 – на титане; 101 кДж/моль – на кобальте. Атомарный водород может находиться в жидких металлах в адсорбированном и свободном состояниях. При кристаллизации в результате десорбции часть адсорбированного водорода переходит в свободное состояние. Такие атомы образуют молекулы, которые соединяются в пузырьки. В твердом растворе остается относительно небольшая концентрация адсорбированного водорода, которая уменьшается с понижением температуры сплава [13, 15].

При взаимодействии жидких металлов с молекулами атмосферного кислорода последние могут диссоциировать на атомы. Для этого необходимо затратить стандартную молярную теплоту, равную 500 кДж/моль, или 250 кДж/моль на атомарный кислород [14]. При его адсорбции на металлах выделяются следующие стандартные теплоты: 570 кДж/моль – на железе; 629 – на марганце; 989 – на титане; 419 кДж/моль – на кобальте. Поэтому атомы кислорода адсорбируются на нанокристаллах металлов. При этом $M_{\text{Эн}}$ не будут взаимодействовать с адсорбированным кислородом с образованием оксидов типов МО и МО_2 , так как стандартные теплоты их образования меньше стандартных теплот адсорбции атомов кислорода [16]. При кристаллизации в результате десорбции основная часть адсорбированного кислорода переходит в свободное (молекулярное) состояние и образует оксиды. В твердом растворе остается малая концентрация адсорбированного кислорода, которая заметно уменьшается с понижением температуры сплава [13].

При взаимодействии жидких металлов с молекулами атмосферного азота последние могут диссоциировать на атомы. Для этого необходимо затратить стандартную молярную теплоту, равную 947 кДж/моль, или 473,5 кДж/моль на атомарный азот [14]. При его адсорбции на металлах выделяются следующие стандартные теплоты: 230 кДж/моль – на железе; 465 – на марганце; 197 – на кобальте; 541 кДж/моль – на титане [13]. Поэтому атомы азота будут адсорбироваться на нанокристаллах титана. То же относится и к цирконию и ниобию, на которых стандартные теплоты адсорбции кислорода больше 473,5 кДж/моль [13]. При кристаллизации в результате десорбции основная часть адсорбированного азота переходит в свободное состояние и образует нитриды. В твердом растворе остается малая концентрация адсорбированного азота, которая заметно уменьшается с понижением температуры сплава [13].

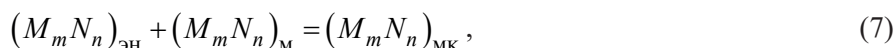
В жидкие переходные металлы, кроме титана, циркония и ниобия, азот из атмосферы в атомарном виде не может попасть. Между молекулами азота и $M_{\text{Эн}}$ происходит следующая реакция:



где $(N_2)_M$ – молекулы азота; $(M_m N_n)_{ЭН}$ – элементарные нанокристаллы нитрида металла. Также идет следующая реакция:



где $(M_m N_n)_M$ – молекулы нитрида металла. При кристаллизации жидкого железа, в котором растворены $(M_m N_n)_{ЭН}$ и $(M_m N_n)_M$, между ними происходит следующая реакция:



где $(M_m N_n)_{МК}$ – микрокристаллы нитрида металла.

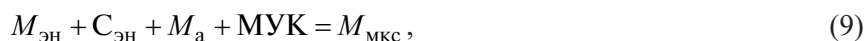
Нанокристаллы и молекулы нитрида металла могут встраиваться в формирующиеся микрокристаллы металла.

При растворении графита в жидком металле происходит реакция [7]:



где $C_{МК}$, $C_{ЭН}$, C_a – микрокристаллы, элементарные нанокристаллы и свободные атомы графита (углерода).

C_a могут взаимодействовать с M_a с образованием металлоуглеродных комплексов (МУК). Тогда процесс кристаллизации сплава будет происходить по следующей реакции:



где $M_{МК}$ – микрокристаллы сплава. Из (9) следует, что атомы углерода входят в микрокристаллы твердого раствора сплава в виде $C_{ЭН}$ и МУК.

Принято считать, что ТРЗ с неограниченной растворимостью, состоящие из компонентов (металлов) A и B , должны удовлетворять следующим условиям: металлы – иметь однотипные кристаллические решетки; различие в диаметрах их атомов – не превышать 15%; A и B – быть близко расположенными в периодической таблице элементов Менделеева [1–5]. Этим условиям удовлетворяют системы Fe – Cr, Fe – Co, Fe – Ni, Fe – Mn, но только Fe – Cr образует неограниченно растворимые сплавы. Понять процессы образования твердых растворов, состоящих из A и B без интерметаллидов, можно с позиции наноструктурной теории металлических расплавов, учитывая, что их кристаллизация является наноструктурным процессом [8–11].

При плавлении металла A происходит следующая реакция:



где $A_{МК}$, $A_{ЭН}$, A_a – микрокристаллы, элементарные нанокристаллы и свободные атомы металла A .

При плавлении металла B происходит следующая реакция:



где $B_{МК}$, $B_{ЭН}$, B_a – микрокристаллы, элементарные нанокристаллы и свободные атомы металла B .

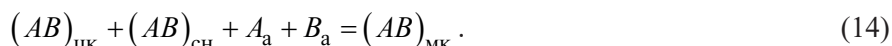
При кристаллизации сплава AB сначала происходит образование структурообразующих нанокристаллов $(AB)_{СН}$ по реакции:



Далее формируются центры кристаллизации $(AB)_{ЦК}$ по следующей реакции:



Заканчивается процесс кристаллизации образованием микрокристаллов $(AB)_{МК}$ по следующей реакции:



$(AB)_{МК}$ являются дендритными образованиями, состоящими из нанокристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лившиц, Б. Г. Металлография: учеб. для вузов / Б. Г. Лившиц. – М.: Металлургия, 1990. – 236 с.
2. Лахтин, Ю. М. Материаловедение: учеб. для вузов / Ю. М. Лахтин, В. П. Леонтьева. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
3. Материаловедение / И. И. Новиков [и др.]. – Т. 1. – М.: Изд. Дом. МИСиС, 2009. – 496 с.
4. Мальцева, Л. А. Материаловедение: учеб. пособие / Л. А. Мальцева, М. А. Гervасьев. – Екатеринбург: УрФУ, 2012. – 344 с.
5. Солнцев, Ю. П. Материаловедение: учеб. для вузов / Ю. П. Солнцев, Е. И. Пряхин. – СПб.: Химиздат, 2017. – 784 с.

6. Свойства элементов: справочник; под ред. М. Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.
7. **Марукович, Е. И.** О распределении углерода в аустените Fe-C сплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Литье и металлургия. – 2022. – № 2. – С. 23–25.
8. **Марукович, Е. И.** Наноструктурная теория металлических расплавов / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2020. – № 3. – С. 7–9.
9. **Марукович, Е. И.** Кристаллизация металлов – наноструктурный процесс / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2021. – № 4. – С. 28–30.
10. **Марукович, Е. И.** Кристаллизация железоуглеродистых сплавов – наноструктурный процесс / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2022. – № 2. – С. 20–22.
11. **Марукович, Е. И.** Кристаллизация силуминов – наноструктурный процесс / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко, А. В. Стеценко // Металлургия машиностроения. – 2022. – № 3. – С. 20–21.
12. **Антонова, М. М.** Свойства гидридов металлов: справочник / М. М. Антонова. – Киев: Наукова думка, 1975. – 128 с.
13. Константы взаимодействия металлов с газами: справочник; под ред. Б. А. Колачева, Ю. В. Левинского. – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.
14. Свойства элементов: справочник; под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
15. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: справочник; под ред. О. А. Банных, М. Е. Дрица. – М.: Металлургия, 1986. – 440 с.
16. Физико-химические свойства окислов: справочник; под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.

REFERENCES

1. **Livshic B. G.** *Metallografiya* [Metallography]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1990, 236 p.
2. **Lahtin Yu. M., Leont'eva V. P.** *Materialovedenie* [Materials science]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1990, 528 p.
3. **Novikov I. I., Zolotarevskij V. S., Portnoj V. K.** *Metallovedenie* [Metallurgy]. Moscow, Izd. Dom. MISiS Publ., 2009, vol. 1, 496 p.
4. **Mal'ceva L. A., Gervas'ev M. A.** *Materialovedenie* [Materials Science]. Ekaterinburg, UrFU Publ., 2012, 344 p.
5. **Solncev Yu. P., Pryahin E. I.** *Materialovedenie* [Materials science]. St. Petersburg, Himizdat Publ., 2017, 784 p.
6. *Svojstva elementov* [Item Properties]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985, 672 p.
7. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** O raspredelenii ugleroda v austenite Fe-C splavov [On carbon distribution in Fe-C alloy austenite]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2022, no. 2, pp. 23–25.
8. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu.** Nanostrukturnaya teoriya metallicheskih rasplavov [Nanostructured metal melt theory]. *Lit'e i metallurgiya = Foundry production and metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 7–9.
9. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** Kristallizaciya metallov – nanostrukturnyj process [Metal crystallization – nanostructural process]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of Machinery Building*, 2021, no. 4, pp. 28–30.
10. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** Kristallizaciya zhelezo-uglerodistykh splavov – nanostrukturnyj process [Crystallization of iron-carbon alloys – nanostructured process]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of Machinery Building*, 2022, no. 2, pp. 20–22.
11. **Marukovich E. I., Stetsenko V. Yu., Stetsenko A. V.** Kristallizaciya siluminov – nanostrukturnyj process [Crystallization of silumins is a nanostructural process]. *Metallurgiya mashinostroeniya = Metallurgy of Machinery Building*, 2022, no. 3, pp. 20–21.
12. **Antonova M. M.** *Svojstva gidridov metallov* [Properties of metal hydrides]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1975, 128 p.
13. *Konstanty vzaimodejstviya metallov s gazami* [Metal-Gas Interaction Constants]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, 368 p.
14. *Svojstva elementov. Ch. 1. Fizicheskie svojstva* [Properties of elements. Part 1. Physical Properties]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1976, 600 p.
15. *Digrammy sostoyaniya dvoynyh i mnogokomponentnyh sistem na osnove zheleza* [Status diagrams of dual and multi-component iron-based systems]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1986, 440 p.
16. *Fiziko-himicheskie svojstva okislov: spravochnik* [Physicochemical properties of oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1978, 472 p.