

Summary

V. P. Turbar, D. M. Garkalenko, L. V. Tabolayeva, T. S. Litvinova,
N. A. Ovchinnikov, V. M. Onopchenko, V.S. Seryenko, V. V. Burkhovetsky
Influence of the modification by the calcium on quality of the
wheel steels

Technology of modification of the wheel steels by the tube wire with powder mixture of the iron-calcium inside instead of the powder of the silicon-calcium alloy powder is tested. The tube wire with iron-calcium used during the vacuum treatment process saving the specific expence of calcium. It was investigated the calcium use, macro- and micro-structure of metal, and mechanical properties of the rail way wheels. Technology modification of the steels with using of the tube wire powder mixture of iron-calcium is applied in manufacturing of all the wheel steel grades

Анотація

В. П. Турбар, Д. М. Гаркаленко, Л. В. Таболаєва, Т. С. Литвинова,
М. О. Овчинников, В. М. Онопченко, В. С. Сергієнко, В. В. Бурховецький
Вплив модифікування кальцієм на якість колісної сталі

Випробувано технологію модифікування колісної сталі порошковим дротом із залізокальцієвим наповнювачем замість силікокальцію. Порошковий дріт вводили до сталерозливного ковша на вакууматорі при незмінній питомій втраті кальцію на тону сталі. Досліджено ступінь засвоєння кальцію, макро- та мікроструктуру металу, механічні властивості коліс. Отримано позитивні результати по якості металу. Технологію модифікування порошковим дротом із залізокальцієвим наповнювачем впроваджено в виробництво на всьому сортаменті колісних сталей

Ключевые слова

Модифицирование, колесная сталь, порошковая проволока,
силикокальций, вакууматор, макро- и микроструктура металла,
железокальциевый наполнитель

УДК 669.017:546.171.1

М. А. Шумилов (ПГТУ)

Влияние электронного строения переходных металлов на их склонность к образованию нитридов

Нитриды переходных металлов содержатся во многих сталях. Они оказывают существенное влияние на их механические свойства. Уже только по этой причине желательно всесторонне исследовать свойства нитридов. Опубликовано много работ, посвященных исследованию свойств нитридов [1, 2, 3, 4]. Представляет

Установлена корреляционная взаимосвязь свободной энергии Гиббса (ΔG) и энтальпии (ΔH) образования моонитридов переходных металлов III-VI групп с величинами разностей электроотрицательностей (ΔI) атомов азота и атомов металлов, а также с температурными коэффициентами электронной теплоемкости (γ), магнитными восприимчивостями (χ) и металлическими радиусами (r) атомов металлов. I , γ , χ , r отражают электронное строение атомов металлов. Теснота корреляционных рассмотренных связей повышалась, если для исследования брали моонитриды металлов только IV и V групп

Таблица 1

Характеристики металлов (Me) и их монокридов (MeN)

N п/п	Металл	Группа	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	I_{Me} , усл.ед.	$\Delta I = I_N^* - I_{Me}$, усл.ед.	$\gamma \cdot 10^3$ Дж/моль·К	$\alpha \cdot 10^6$	r , Å
1	Ti	IV	-336,8	-308,2	1,54	1,5	3,5	180,9	1,47
2	Zr	IV	-365,4	-337,0	1,33	1,71	2,9	105,5	1,6
3	Hf	IV	-369,4	-340,0	1,3	1,74	2,3	57,8	1,58
4	V	V	-175,8	-157,8	1,63	1,41	9,2	358,0	1,34
5	Nb	V	-237,8	-209,3	1,60	1,44	7,7	237,4	1,46
6	Ta	V	-251,2	-222,7	1,5	1,54	6,3	174,6	1,46
7	Cr	VI	-118,0	-85,8	1,66	1,38	1,45	-	1,27
8	Sc	III	-346,1	-	1,36	1,68	11,2	238,6	1,62
9	Y	III	-299,6	-	1,22	1,82	10,5	102,6	1,8
10	La	III	-299,6	-	1,1	1,94	10,5	61,9	1,87

* Примечание: $I_N = 3,04$ усл. ед.

интерес дальнейшее исследование в них природы межатомных связей. В нитридах переходных металлов они одновременно имеют металлическую, ковалентную и ионную доли связей [5]. Доля ковалентной связи в нитридах зависит от уровня перекрытия d - и p - электронных облаков соседних ионов в кристаллической решетке. Поэтому можно предположить, что она будет зависима от плотности электронов на поверхности Ферми металлов. Ионная доля межатомной связи в нитридах обусловлена разностью электроотрицательностей I соседних ионов металла и азота в кристаллической решетке.

Известно [2, 5], что величины изменения свободной энергии (ΔG) и теплоты образования нитридов (ΔH) согласуются с силами межатомных связей в них. Сообразуясь с отмеченным выше, в настоящей работе провели исследование корреляционной взаимосвязи ΔG и ΔH , с одной стороны, и ΔI , γ , α , r , с другой стороны. Известно [6, 7], что температурный коэффициент электронной теплоемкости (γ) и магнитная восприимчивость (α) пропорциональны плотности электронов на поверхности Ферми кристаллов металлов. Электроотрицательность атома равна сумме энергии его ионизации и сродства электрона к нему. Радиус атома также определяется его электронным строением. Следовательно, I , γ , α , r отражают электронное строение атомов и кристаллов металлов. Если будет установлена значимая корреляционная связь между ΔG , ΔH образования нитридов с I , γ , α и r , то это будет свидетельствовать о том, что

ΔG и ΔH монокридов находятся в закономерной зависимости от электронного строения атомов и кристаллов металлов.

При составлении массивов для обчетов взяли переходные металлы III-VI групп таблицы Менделеева. При этом предполагалось, что чем ближе расположены металлы в таблице Менделеева, тем ближе характер электронного строения их атомов и тем выше будут характеристики рассматриваемых взаимосвязей. В качестве исходных данных для расчетов тесноты парных взаимосвязей указанных выше величин воспользовались литературными сведениями (табл. 1): γ , α [6, 7], I [8], ΔG и ΔH [2, 4]; ΔG и ΔH взяты для температуры 298 К. ΔI в табл. 1 является разностью электроотрицательностей атомов азота и металла.

Расчеты выполнены на компьютере по программе Microsoft Excel. Адекватность полученных уравнений (табл. 2) оценивали по критерию Фишера с доверительной вероятностью 0,95. Все уравнения (табл. 2) являются адекватными. Для каждого уравнения рассчитано значение R^2 , величина которого характеризует тесноту связи между исследуемыми характеристиками (табл. 2). R^2 является коэффициентом детерминации. Для всех рассчитанных уравнений (табл. 2) значение R^2 оказалось достаточно большим. Это подтверждает высокую тесноту парных связей, представленных в табл. 2. Все уравнения рассчитаны только для монокридов (MeN).

Добавление в массивы, составленные из характеристических монокридов металлов IV и V групп (строки 1-6, табл. 1), нитридов III и VI групп только в двух случаях (строки 7 и 10, табл.2) показало достаточно высокие значения R^2 . Следовательно, теснота связи между рассматриваемыми характеристиками получилась относительно высокой, если металлы были взяты из соседних IV и V групп.

Таблица 2

Уравнения взаимосвязей ΔH_{298} , ΔG_{298} образования монокридов с ΔI , γ , α и r

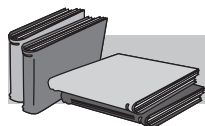
Для Me строк по табл. 1	$\gamma - \alpha$	Уравнения взаимосвязей	R^2
1-6	$\Delta H - \Delta I$	$y = 1584,1x^2 - 5502,2x + 4411,9$	0,778
1-6	$\Delta G - \Delta I$	$y = 1356,3x^2 - 4764,1x + 3845,3$	0,774
1-6	$\Delta H - \gamma$	$y = 48987x^2 + 27290x - 436,2$	0,985
1-6	$\Delta G - \gamma$	$y = -505721x^2 + 32445x - 417,39$	0,987
1-6	$\Delta H - \alpha$	$y = -2 \cdot 10^8 x^2 + 782061x - 425,44$	0,874
1-6	$\Delta G - \alpha$	$y = -4 \cdot 10^8 x^2 + 835148x - 399,25$	0,832
1-10	$\Delta H - \Delta I$	$y = 1804,1x^2 - 6222,8x + 5004,7$	0,836
1-6	$\Delta H - r$	$y = 467,6x^2 - 2149x + 1867,1$	0,841
1-6	$\Delta G - r$	$y = 136,85x^2 - 1136,1x + 1121,9$	0,826
1-10	$\Delta H - r$	$y = 1627,2x^2 - 5422,1x + 4160,3$	0,881

Вывод

Таким образом, установлена тесная корреляционная взаимосвязь ΔG и ΔH образования мононитридов переходных металлов III-VI групп с величинами I , γ , α , r , характеризующими электронное строение атомов и кристаллов переходных металлов и атомов азота. Теснота корреляционной связи

оказывалась более высокой, если для исследования брали мононитриды металлов только IV и V групп.

Полученная тесная корреляционная связь ΔG и ΔH с ΔI свидетельствует о наличии в мононитридах металлов IV и V групп значительной доли ионной связи между ионами, а с γ и α – доли ковалентной связи.



ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 398 с.
2. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – М.: Мир, 1974. – 294 с.
3. Гольдштейн М. И., Грачев С. В., Векслер Ю. Г. Специальные стали. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.
4. Гольшмитц Х. Дж. Сплавы внедрения. Т. I и II. – М.: Мир, 1971. – 424 и 464 с.
5. Уманский Я. С., Скаков Ю. А. Физика металлов. – М.: Атомиздат, 1978. – 352 с.
6. Дехтяр И. Я., Немешкаленко В. В. Электронная структура и электронные свойства переходных металлов и их сплавов. – Киев: Наук. думка, 1971. – 340 с.
7. Лившиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
8. Куликов И. С. Изотопы и свойства элементов: Справочник. – М.: Металлургия, 1990. – 120 с.

Summary

M. A. Shumilov

Influence of electronic structure of transition metals in their propensity to the formation of nitrides

A correlation relationship of Gibbs free energy (ΔG) and enthalpy (ΔH) formation of mononitrides transition metals of III-VI groups with the values of electronegativity difference (ΔI) nitrogen atoms and metal atoms, as well as the temperature coefficient of electronic specific heat (γ), magnetic susceptibility (α) and the metallic radii (r) of atoms of metals. I , γ , α , r reflects the electronic structure of atoms of metals. Tightness of the correlation discussed improving ties, if the study took mononitrides of metals only from groups IV and V

Анотація

М. А. Шумілов

Вплив електронної будови перехідних металів на їх схильність до утворення нітрідів

Встановлено кореляційний взаємозв'язок вільної енергії Гібса (ΔG) та ентальпії (ΔH) утворення мононітрідів перехідних металів III-IV груп із величинами відмінностей електронегативностей (ΔI) атомів азоту та атомів металів, а також із температурними коефіцієнтами електронної теплоємності (γ), магнітними сприйнятливостями (α) та металевими радіусами (r) атомів металів. I , γ , α , r відображають електронну будову атомів металів. Щільність кореляційних розглянутих зв'язків підвищувалась, якщо для досліджень брали мононітриди металів тільки IV та V груп

Ключевые слова

Нитриды, межатомные связи, d - и p -электронные облака, электроотрицательность, магнитная восприимчивость, поверхность Ферми, корреляционная связь, электронная теплоемкость