

УДК 669.15-194.2

МЕЖДУНАРОДНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ЦЕНТРА НООСФЕРНОЙ ЗАЩИТЫ
ХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ

Академик ЦНЗ *Кутолин С.А.*
Член-корр. ЦНЗ *Писиченко Г.М.*
Инженер *Капран А.С.*

**Компьютерные модели
конструкционных свойств сталей**



Chem. Lab. NCD
Новосибирск 1997

УДК 669.15-194.2

Кутолин С.А., Писиченко Г.М., Капран А.С. Компьютерные модели конструкционных свойств сталей. / Под редакцией академика **ЦНЗ Кутолина С.А.** Новосибирск: Изд-во Chem. Lab. NCD. 49 С.

ISBN-7615-0149-Y

В работе представлены новые теоретические и экспериментальные результаты в области исследования методом компьютерного моделирования свойств конструкционных сталей. Построены модели растворимости в железе элементов на основе их квазиатомного электронного строения и теоретически предсказаны параметры растворимости. На основании построенных моделей рассчитываются такие механические свойства сталей как предел прочности, предел текучести, твердость, относительное удлинение, относительное сужение, ударная вязкость. Ранее опубликованная интегрированная вычислительная среда УСМО (см. монографию: С.А. Кутолин, В.И. Котюков, Г.М. Писиченко "Кибернетические модели в материаловедении" Новосибирск: Chem. Lab. NCD, 1996. 232 С.) является прекрасным пособием для проведения необходимых расчетов на персональной ЭВМ с использованием результатов настоящей монографии для прогностических анализов в области конструирования свойств сталей с заранее заданными свойствами перед проведением дорогостоящих натурных экспериментов.

Работа предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся вопросами материаловедения, модифицированием материалов и сплавов.

Табл. 21 Ил. 2 Библиогр. 11 назв.

К $\frac{2004830000}{185(012) - 96}$ 30 - 97

ISBN 5-7615-0149-Y

© Кутолин С.А., Писиченко Г.М., Капран А.С., 1997

АААААІ ÈА

Современный научно-технический прогресс характеризуется непрерывным возрастанием технико-экономических показателей машин, приборов и сооружений. Это обуславливает непрерывный рост требований к уровню и разнообразию рабочих свойств материалов. Условия массового производства требуют определенного уровня технологических свойств, обеспечивающих экономичность изготовления и надежности в эксплуатации изделий.

Все возрастающие требования промышленности ориентируются на разработки новых сплавов, обладающих повышенными и эксплуатационными характеристиками. В настоящее время их количество достигла 10000. Существующая система разработки сплавов методом проб и ошибок перестала удовлетворять современным требованиям. Она поглощает все больше времени и средств и дает все более скромные конечные результаты. В 90-х годах была предложена система разработки сплавов с оптимальными свойствами получившая название «синтеза сплавов». Основными инструментами системы являются: физико-химический анализ, периодическая система элементов, построение математических моделей сплавов как функции их свойств на основе планируемых экспериментов. Одним из решающих этапов синтеза является систематическое сопоставление диаграмм состояния сплавов с их свойствами. Для выполнения этой операции необходимы полные сведения о метасистеме диаграмм состояния для каждой основы сплава. Подавляющая масса технических сплавов располагается в пределах начальных участков диаграммы с различными легирующими добавками. Поэтому фактически необходимы только начальные участки метасистемы диаграммы состояния.

Существующие методы систематизации сплавов, к сожалению, не позволяют перейти к количественному анализу таких систем, что существенно снижает возможности и полезность использования данного метода.

Свойства сплавов, особенно многокомпонентных систем, определяются не только составом компонентов, но и технологическими условиями их получения. Учет технологических условий при синтезе сплавов вызывает огромные трудности у исследователей. Далеко не всегда удается перейти к количественному описанию их влияния на свойства сплавов. Без решения этого вопроса трудно ожидать существенного продвижения вперед в вопросе синтеза сплавов с заранее заданными свойствами.

Метасистемы начальных участков сплавов фактически свидетельствуют лишь о достижении не равновесных, а квазиравновесных состояний и в этом смысле тождественно не описываются известным правилом фаз. Подобного рода состояния, например, в сложных силикатных системах потребовали построения особой теории субликвидусных состояний для которых правило фаз Гиббса есть частный случай [1]. Использование начальных участков метасистем для синтеза сплавов оригинальным образом рассматривалось Б.В. Гуляевым [2] для построения в том числе и сплавов с наперед заданными технологическими свойствами: трещино-устойчивостью (τ), пористостью (δ), жидкотекучестью (λ), технологичностью (γ). Настоящая работа ставит своей целью показать, что электронное строение квазиатомов легирующих, примесных элементов в сталях и качественно и количественно определяет по существу растворимость этих элементов в твердой, жидкой фазе железа, а также позволяет дать классификацию элементов в сплавах железа по их электронному строению: ферритизаторы (класс А), аустенизаторы (класс Б), перлитизаторы (класс В) и т.п., и дает строгое физико-химическое обоснование технологическим параметрам сталей (τ , δ , λ , γ). С этой целью использован метод компьютерного моделирования свойств материалов как функции электронного строения их квазиатомов (модель КваМВ), который успешно применялся для построения моделей карбидных фаз [3], пленочных материалов [4] и физико-химических свойств цветного стекла [5] и служит основой вообще кибернетических моделей в материаловедении (см. Кутюков С.А., Котюков В.И., Писиченко Г.М. «Кибернетические модели в материаловедении», Новосибирск:

Chem. Lab.NCD, 1996. С. 232). Универсальность возможностей метода фактически базируется как на основаниях периодического закона в современной формулировке: «свойства элементов и образуемых ими простых и сложных соединений находятся в периодической зависимости от порядкового номера элемента (заряда ядра), или что тоже самое периодического заполнения электронами уровней и подуровней их атомов», так и на принципах «устойчивости симметрии», сформулированных следующим образом [см. Сб. «Электронное строение и свойства тугоплавких соединений и металлов», Киев: ИПМ АН УССР, 1991, с. 21):

1. во-первых: «...явления и процессы протекают в физико-химических процессах устойчиво, если механизм лимитирующего процесса есть флюктуация»;

2. во-вторых: «симметрия физико-химической системы поддерживается механизмом флюктуации ее частей по закону распределения Пуассона-Смолуховского, в противном случае симметрия нарушается за счет необратимого протекания процессов диффузии, взаимной миграции, тунелирования, канализирования и т.п. процессов динамики».

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить признательность за многие годы совместного активного сотрудничества докторам технических наук: **О.Н. Магницкому**, **Е.И. Пряхину**. Следует отметить особый вклад кандидата химических наук **Ю.А. Фролова**, в свое время защитившего диссертацию под руководством одного из авторов настоящей монографии и внесшего существенный вклад в формирование банка данных и начальных представлений описания компьютерными моделями свойств конструкционных сталей.

1. Εφαρμογή των βασικών αρχών (Εαλ Α) επί της δομής του ΑΑΕΕΘΑ ΑΑΓ ΕΒ πατέρας πύλας.

Одним из ответственных элементов построения современной теории физического материаловедения является выбор основополагающих принципов, увязывающих физические, физико-химические и механические свойства со строением и структурой твердого тела.

Создавшаяся в настоящее время проблемная ситуация с одной стороны утверждает, что макроскопические свойства материалов не зависят от атомной структуры и электронного строения вещества, а, с другой, в соответствии с положениями, лежащими в основе периодического закона Д.И. Менделеева утверждается как раз обратное.

Разумеется следует понимать, что создавшаяся парадоксальная ситуация не есть простая “точка зрения” тех или иных авторов, а отражает по-разному осмысливаемый возможно один и тот же экспериментальный материал, в результате чего вырабатываемые в этих случаях формы абстракции приводят к постановке и различных аспектов экспериментальной проверки.

Под квазиатомной моделью вещества понимается такое конденсированное состояние (жидкое или твердое), которое составлено из квазиатомов, т.е. по существу квазичастиц, представляющих такую суперпозицию частиц, что распределение квазичастиц по импульсам совпадает с распределением в идеальном газе. Таким образом, квазиатом представляет собой атом, окруженный облаком других атомов. В этом смысле конфигурационная модель вещества (КМВ), развитая Г.В. Самсоновым применительно к пониманию квазиатома, представляет собой устойчивую конфигурацию электронов, возникшую в суперпозиции s , p , d , f — электронов. Такая модель уже по существу содержит приближение слабой и сильной кулоновской внутриатомной корреляции, понимает твердое тело как суперпозицию атомной и зонной модели вещества. Эта модель в квантовомеханическом понимании вво-

дит при решении уравнения Шредингера для такой конфигурационной системы гамильтониан Хаббарда, удовлетворяющий интерполяционной теории, в которой проявляются в качестве конечных результатов одноэлектронно-зонная и атомная модель вещества.

В отличие от квантовомеханического подхода метод приближения случайных фаз для квазичастиц классифицирует состояние электронного газа по плотности, рассматривая систему основных, коллективизированных и локализованных состояний (**КЛО**) как совокупность состояний, где плотность электронов n определяется как функция безразмерного параметра r_s , измеренного в боровских радиусах d_0

$$\frac{1}{n} \text{ (см}^3\text{/электрон)} = \frac{4}{3} \pi (r_s \cdot d_0)^3 \quad (1)$$

Статистическая модель (**КЛО**) **М.И. Корсунского** с учетом поляронных p -состояний, т. е. состояний, в которых принимают участие состояния типа валентный электрон-фонон, т.е. электрон — колебательные состояния конденсированной системы, позволили вычислить энергию основного состояния квазиатомов и модели **КЛОП**:

$$E_0 = \frac{2,21}{r_s^2} N_k^{5/3} - \frac{0,916}{r_s} N_k^{4/3} + 0,62 N_k^{4/3} \ln r_s + \frac{1,79}{r_s} (z - N_k)^{4/3} + \frac{2,66}{r_s^{3/2}} (z - N_k)^{3/2} + (z - N_k) \left[\frac{a^2}{r_s^2} + \frac{b^2}{r_s^{5/2}} \right], \quad (2)$$

где z — общее число электронов, равное заряду атома; N_k — число локализованных электронов; $(z - N_k)$ — число локализованных электронов.

Тогда, по крайней мере, основные значения E_0 соответствуют самой интересной, промежуточной области реальных металлов ($r_s = 1,8 + 5,6$). **И**, соответственно, металлоподобным фазам и легированным сталям. При этом коэффициенты a , b принимают значения в **КЛО** соответственно 1,79 и 2,66, а модели **КЛОП** принимаются равными трем.

Укажем, что развитие модели **КЛОП** как статистического приближения квазиатомной модели вещества имеет свое

продолжение в рамках стандартных состояний (КЛОПС) и упругих смещений в твердом теле (КЛОПУС), развитых в последнее время.

Роль главного героя в теоретико-полевом подходе к описанию квазичастиц для построения количественной теории электронных оболочек сложных молекул, когда существует взаимодействие между электронами в задаче многих тел, играет функция Грина G , про которую говорят, что она есть функция распространения или амплитуда вероятности, описывающая поведение квазичастиц во времени и пространстве. При этом одночастичная функция Грина непосредственно выдает времена жизни и энергии квазичастиц, а двухчастичная функция G_2 , представляя собой амплитуду вероятности, позволяет найти одну частицу в пространственно-временной точке r_3, t_3 , другую — в точке r_4, t_4 , если их выпустили в точки r_1, t_1 и r_2, t_2 , а также позволяет найти значения энергии и времена жизни коллективных возбуждений, магнитную проницаемость, электрическое сопротивление и целый сонм других неравновесных характеристик. Существует два эквивалентных способа вычисления функций Грина. Один заключается в решении бесконечной иерархии нелинейных дифференциальных уравнений, а другой — расположении функций Грина в бесконечный ряд теории возмущений или в приближении суммы этого ряда. Однако, оба эти метода требуют априорного знания или налагаемых на систему дифференциальных уравнений граничных условий для их решения или знания систематического метода частичного или выборочного суммирования, опирающегося на технику диаграмм Фейнмана, составляемых для энергии ω и квазиимпульса k квазичастиц функции Грина $G(\omega, k)$. Имеются прекрасные руководства, которые раскрывают как наглядное, так и строгое содержание и теоретические возможности техники функции Грина и диаграмм Фейнмана для описания свойств в квазичастиц. Однако, поскольку этот подход базируется большей частью на интуитивном представлении о состоянии квазиатомной среды и не требует построения компьютерной модели, априори полагая, что величина Δ между $Y_{\text{эксперимент}}$ — $Y_{\text{расчет}}$ равна тождественно

нулю, что, вообще говоря, противоречит эксперименту, то рассмотрению этого общетеоретического мощного метода здесь не будет уделяться внимания. Однако, можно указать, что расчет этим методом энергии основного состояния электронного газа в приближении Хартри и Хартри-Фока как функции r_s приводит к тем же первым трем составляющим, что и в уравнении (1), если полагать $N_k = 1$.

Амплитуда вероятности, или двухчастичная функция Грина $G(\mathbf{k}, \omega)$, которая описывается:

$$G(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, \omega) + i\tau_{\mathbf{k}}^{-1}}, \quad (3)$$

где $G(\mathbf{k}, \omega)$ рассматривается как функция, обратная разности энергий ω и $-\omega_{\text{пол}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - i\tau_{\mathbf{k}}^{-1}$ с действительной и малой мнимой частью — $i\tau_{\mathbf{k}}^{-1}$, которая характеризует время жизни квазичастицы с импульсом k , при этом $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ — описывает “обобщенное поле” или “эффективный потенциал”, который действует на частицу с импульсом k вследствие взаимодействия ее со всеми остальными частицами системы.

Не останавливаясь на методике вычисления $G(\mathbf{k}, \omega)$ по уравнению (3) и методологии вычисления суммы $\Sigma(\mathbf{k}, \omega)$ таких вычислений в квантовомеханической системе взаимодействия квазичастиц в области поверхности Ферми укажем, что для электронов в металлоподобных фазах и сплавах разрыв непрерывности вблизи $|k| = k_F$ существует с точностью до 10^{-4} эВ(!), а скачок функции распределения по импульсам существует и в системе с взаимодействием, однако при этом величина скачка меньше 1, а этот важный теоретический вывод позволяет, используя представления одноэлектронного приближения, строить карты распределения энергии E валентных электронов для квазиатомов конденсированной системы в форме зависимостей $E(k)$ как для металлов, их сплавов, так и карбидов (рис. 1 а-в), используя в качестве приближения обычный потенциал Томаса-Ферми, но заменяя его в практических расчетах такими значениями эффективных потенциалов, которые бы для глуболежащих уровней карты

распределения электронных полос были равны или близки их потенциалам ионизации, а для уровней и подуровней электронных полос описывались бы псевдокулоновским потенциалом типа потенциала Слейтера:

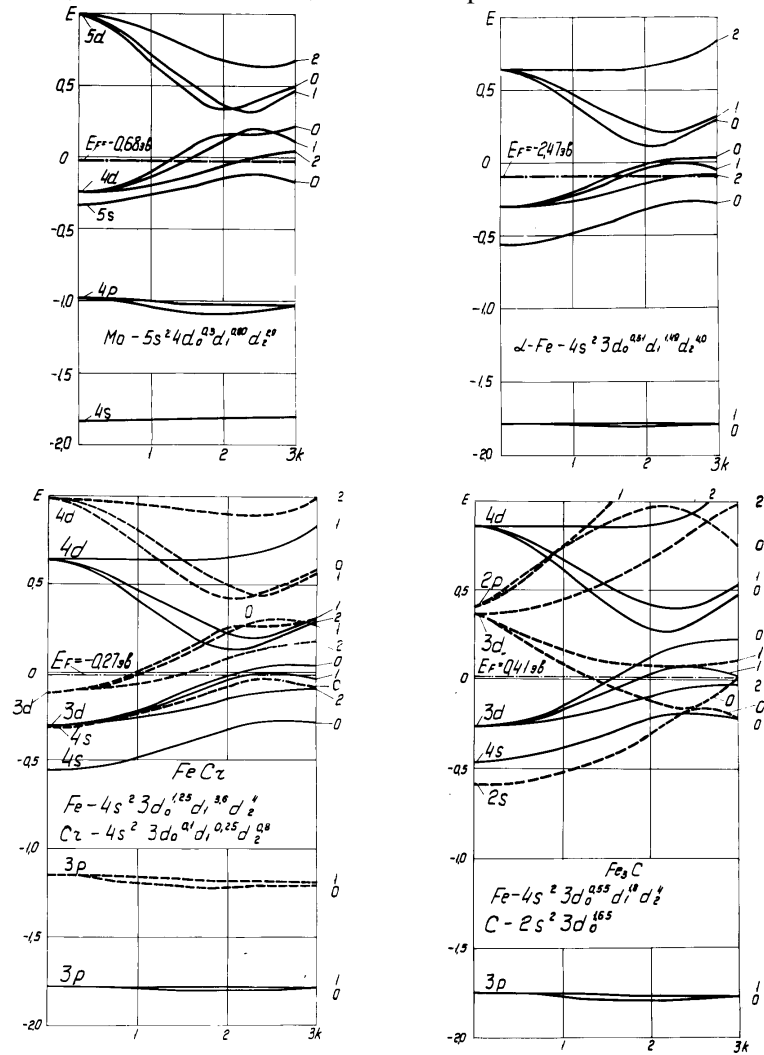


Рис. 1 а-в. Карты распределения энергии (E) валентных электронов в а.е.м. (1 а.е.м. = 27,2 эВ) в зависимости от квазиимпульса K для металла (Mo , Fe) (а),

сплава состава $FeCr$ (б) и карбида железа состава Fe_3C (в).
Сплошные линии металлов Mo , Fe ; пунктирные — хрома, углерода;
магнитные числа подуровней 0, 1, 2 проставлены с правой стороны.

Таблица 2

Энергия Ферми (E_f), число электронов в полосе, ширина полосы и плотность $n(E)$ состояний в сплавах железа (Fe) с sp -элементами (\mathcal{E}) /6/

Состав	Число электронов				Ширина spd -полосы, эВ	$n(E)$, эВ ⁻¹			E_f
	Fe	d	s	$p(d)$		Fe	\mathcal{E}	Σ	
$FeAl$	2	7	2	0	19,3	0,53	0,13	0,57	-2,18
Fe_3C	2	6,35	2	1,65	16,3	0,65	0,22	0,73	0,41
Fe_3Si	2	6,20	2	1,80	17,1	0,67	0,22	0,70	-0,28
$FeSi$	2	6,40	2	1,60	16,32	0,58	0,22	0,74	-1,36
$FeSi_2$	2	6,06	2	1,94	17,68	0,64	0,22	0,68	-2,58
Fe_3Sn	2	6,4	2	1,6	17,4	0,69	0,21	0,69	-1,9
$FeSn$	2	6,4	2	1,6	15,0	0,81	0,24	0,80	-1,6
Fe_4N	2	3,57	2	5,43	18,77	0,56	0,40	0,69	0,27
Fe_3P	2	7,5	2	1,5	15,23	0,67	0,23	0,85	-1,09
Fe_2P	2	10	1	0	17,95	0,72	0,15	0,72	2,7
FeP	2	7,1	2	1,9	17,68	0,67	0,22	0,74	-1,36
FeP_2	2	7,2	2	1,8	16,05	0,69	0,24	0,81	-1,22
$FeAs$	2	3,12	2	5,88	20,4	0,47	0,39	0,64	-3,4
$FeSb$	2	3,80	2	5,20	16,3	0,61	0,44	0,80	-2,12
Fe_2O_3	2	4,13	2	5,87	19,0	0,55	0,41	0,74	-3,26
FeS	2	3,35	2	6,65	20,94	0,52	0,42	0,67	-3,13
$FeSe$	2	4	2	6,0	20,67	0,60	0,39	0,68	-2,18
$FeTe_2$	2	4,19	2	5,81	16,32	0,67	0,48	0,86	-1,77

$$V_{эфф}(r) \cong \frac{e^2}{r} e^{-\lambda r},$$

где λ , см⁻¹, — экранизированный потенциал.

Однако, для изоэнергетических состояний пар электронов, вырожденных по спину, т.е. варьонов, для расчета волновой функции многоэлектронных атомов постоянные экранирования λ , возможные для соответствующих оболочек и подоболочек атомов элементов, могут быть вычислены из теории флуктуаций и таким образом, не только состояния близкие к поверхности Ферми в квазиатомной конденсированной среде, но и сами энергетические состояния в упрощенной модели (рис. 1 а-в) могут быть уточнены в рамках квантово-флуктуационной модели строения тугоплавких соединений в том числе и такие состояния, которые относятся к структуре и энергетике центров деф-

ектообразования. Термодинамические свойства и распределение электронных полос в карбидах d -переходных металлов удачно интерпретируются в рамках модели КвМВ.

Рис. 1 и табл. 1–2 позволяют сделать некоторые общие замечания относительно электронного строения карбидов (d -металлов и сплавов железа с sp -элементами в зависимости от их положения в периодической системе элементов. Прежде всего следует отметить, что в большинстве случаев действительное число электронов на подуровнях атомов конденсированной среды оказывается дробным, а положение занятых и свободных уровней отличается не только от положения уровней и числа электронов на них для атомов в свободном состоянии, но и для однородных атомов, находящихся в конденсированном состоянии. Все валентные электроны металлов находятся в s - и d -полосах, а p -электроны атомов углерода переходят в d -полосу. Однако, несмотря на формальное название d -полосы, большая часть электронов в ней находятся в p -состояниях, так как с увеличением значений квазиимпульса (d_0 - и d_1 - ветви стремятся занять низкоэнергетическую часть d -полосы атомов углерода.

Для большинства карбидов характерно заполнение электронами d -полосы атомов металла за счет перехода валентных электронов от атомов углерода. Таким образом последние являются донорами, а d -полоса атомов металла обладает акцепторными свойствами. Исключением являются атомы титана и ванадия, которые в отличие от всех других d -металлов инжектируют большую часть s - и d -валентных электронов в d -полосу атомов углерода. Просматривается также определенная закономерность в изменении акцепторных свойств и в зависимости от атомного номера и каждом ряду периодической системы. Так, например, если атомы титана и ванадия являются донорами электронов, то следующие за ними цирконий и ниобий уже захватывают из d -полосы атомов углерода 0,54 и 1,72 электрона соответственно. Еще большими акцепторными свойствами обладают гафний и тантал. Такая же закономерность наблюдается и для металлов других групп, переход валентных электронов от атомов металла к атомам углерода следует рассматривать как увеличение электронной плотности в окрестно-

стях либо атомов металла, либо атомов углерода карбида. Общая ширина spd -полосы карбидов уменьшается с увеличением атомного номера в каждом ряду, соответственно увеличивается плотность состояний — $n(E)/\Delta E$ — в окрестностях атомов металла и уменьшается вблизи атомов углерода. Под плотностью состояний $(E)/\Delta E$ понимается число электронов, приходящихся на один электрон-вольт ширины валентной полосы, а ширина последней отсчитана от дна полосы до уровня Ферми может служить мерой энергии Ферми карбидов.

Следует ожидать, что энергия связи $Me-Me$ и $C-C$, и $Me-C$ в карбидах также определяется плотностью состояний, рассчитанных отдельно для атомов металла и атомов углерода. Как правило, плотность состояний для атомов металла в ряду повышается с увеличением атомного номера. Соответственно и энергия связи между металлическими атомами в карбидах должна расти. Для sp -элементов углерода, кремния и олова установлена обратная зависимость, т.е. увеличение плотности состояний сопровождается уменьшением энергии межатомной связи. Объясняется это тем, что у d -металлов наибольшая плотность состояний приходится на верхний край полосы, а у sp -элементов, а том числе и для углерода, наибольшая плотность s и $d(p)$ состояний находится на дне энергетической зоны. Поэтому у карбидов IV и V групп по мере увеличения атомного номера следует ожидать увеличение энергии связи как между атомами металла, так и между атомами углерода и уменьшение энергии связи между разнородными атомами.

Энергия атомизации карбидов определяется по уравнению:

$$\Omega = \Delta H_{MeC(298)} - \Delta H_{Me(298)} - \Delta H_{C(298)}$$

где $\Delta H_{MeC(298)}$ — теплота образования карбидов из элементов; $\Delta H_{Me(298)}$ — теплота сублимации металла; $\Delta H_{C(298)}$ — теплота сублимации графита.

Энергия связи $Me-Me$ — как составную часть энергии атомизации можно определить по плотности состояний, приходящейся в карбидах на s и d -полосы металла. При этом предполагается прямая зависимость величины энергии связи $Me-Me$ от плотности состояний. Например, энергия

межатомной связи в металлическом титане равна 112 ккал/г-атом, а рассчитанная плотность состояний для него составляет 0,46 эл/эВ. В монокарбиде титана плотность состояний, приходящаяся на атом титана, составляет 0,24 эл/эВ и, соответственно, энергия связи $Ti-Ti$ в карбиде будет равна 59 ккал/г-атом. Подобным путем рассчитана энергия связи $C-C$, однако в последнем случае принималась обратная зависимость энергии связи от плотности состояний, приходящейся в карбиде на $sd(p)$ -полосу углерода. Соответственно энергия связи $Me-C$ представляет собой разницу между энергией атомизации и суммой энергий связей $Me-Me$ и $C-C$.

В табл. 3–4 приведена рассчитанные по настоящей методике величины энергии связи $Me-Me$, $C-C$ и $Me-C$, $Fe-Э$, $Э-Э$, $Fe-Fe$, удовлетворительно согласующиеся с известными экспериментальными данными о свойствах карбидов и соединений железа с sp -элементами. Видно, что карбиды Co_2C , Co_3C и Ni_3C имеет отрицательные значения энергии связи $Me-C$. Это свидетельствует о невозможности образования карбидов кобальта и никеля в стандартных условиях. Нестабильным соединением являются и карбид железа, у которого энергия связи $Fe-C$ хотя и имеет положительное значение, однако по величине она значительно отличается от энергии связи $Me-C$, рассчитанной для других карбидов. Учитывая сравнительно высокие значения энергии связи $Me-C$ для карбидов титана и ванадия, следует предположить существование у них ковалентной связи между разнородными атомами, что подтверждается экспериментально высокими значениями электросопротивления и твердости и пониженными значениями модуля нормальной упругости по сравнению с этими характеристиками для карбидов гафния, титана и других металлов.

Развитый подход к построению квазиатомной модели вещества (КваМВ) позволяет не только количественно оценить энергию химического взаимодействия между атомами в карбидных фазах, но и рассчитать степень ионности (i), ковалентности (q) и металличности (η), где

$$i + q + \eta = 1$$

$$\text{где } i = \frac{E_{\text{св}}(\text{Me}-\text{C})}{\Omega}; \quad q = \frac{E_{\text{св}}(\text{C}-\text{C})}{\Omega}; \quad \eta = \frac{E_{\text{св}}(\text{Me}-\text{Me})}{\Omega}.$$

Таблица 3

Энергия связи ($E_{\text{св}}$) $\text{Me}-\text{Me}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{Me}-\text{C}$
в карбидах d -переходных металлов

Карбид	$E_{\text{св}}$ $\text{Me}-\text{Me}$, ккал/моль	$E_{\text{св}}$ $\text{C}-\text{C}$, ккал/моль	Ω карбида; ккал/моль	$E_{\text{св}}$ $\text{Me}-\text{C}$, ккал/моль	η
TiC	59	75	328	194	0,18
ZrC	178	122	364	64	0,49
HfC	207	180	400	13	0,52
VC	91	85	336	160	0,27
NbC	171	145	394	78	0,43
TaC	154	200	395	39	0,39
V_2C	62	77	340	201	0,18
Nb_2C	224	115	363	24	0,62
Ta_2C	195	190	400	15	0,49
MoC	175	150	380	56	0,46
WC	112	200	382	70	0,29
Cr_7C_3	99	170	283	14	0,35
Mo_2C	234	145	427	48	0,55
W_2C	136	180	381	65	0,36
Mn_3C	64	150	233	19	0,28
Fe_3C	101	160	263,7	2,7	0,38
RuC	137	145	325	43	0,42
OsC	78	210	350	69	0,22
Co_2C	136	180	267	-49	0,51
Co_3C	138	180	262	-56	0,53
Ni_3C	173	170	263	-80	0,66

Таблица 4

Энергия связи ($E_{\text{св}}$) $\text{Э}-\text{Э}$, $\text{Fe}-\text{Fe}$, $\text{Fe}-\text{Э}$
в соединениях железа с sp -элементами

	Ω энергия атомизации; ккал/моль	Энергия связи в ккал/моль			η
		$\text{Fe}-\text{Fe}$	$\text{Э}-\text{Э}$	$\text{Fe}-\text{Э}$	
FeAl	180	83	38	59	0,21
Fe_3C	263,7	101	160	2,7	0,61
Fe_3Si	215	105	76	44	0,35
FeSi	227	91	75	61	0,33
FeSi_2	227	100	76	51	0,34

Fe_2Sn	182	107	38	37	0,21
$FeSn$	192	127	45	20	0,23
Fe_4N	216	88	110	18	0,51
Fe_3P	218,2	105	51	63	0,23

Продолжение табл. 4

	Ω энергия атомизации; ккал/моль	Энергия связи в ккал/моль			η
		Fe-Fe	Э-Э	Fe-Э	
Fe_2P	218,5	113	33	73	0,15
FeP	209	105	49	55	0,23
FeP_2	222	108	53	61	0,24
$FeSb$	180	73	72	35	0,40
$FeAs$	190	95	61	34	0,32
Fe_2O_3	189	86	—	—	—
FeS	163	93	40	30	0,26
$FeSe$	189	93	53	53	0,28
$FeTe_2$	155	104	38	13	0,25

Исследование природы химического взаимодействия рентгеноэмиссионными методами в сплавах и сопоставление этих результатов с расчетами, производимыми по картам распределения энергии валентных электронов в приближении КвМв, позволило в натурном эксперименте убедиться в необходимости и достаточности моделируемых представлений конденсированной среды в приближении квазиатомного строения карбидов и сплавов [6, 7].

Полученные результаты позволяли надеяться на плодотворность использования данной модели при описании макроскопических физико-химических свойств, например, сплавов металлов и получение в компьютерном эксперименте решающих правил, позволяющих предсказывать искомое свойство $C_{расч}$ как функцию строения электронных полос подрешетки металла.

Представление химической среды, в которой взаимодействие между электронами валентной полосы рассматривается как взаимодействие коллективизированных, локализованных и поляронных состояний электронов, позволило представить элементы в виде упрощенных зонных структур (карт распределения), а карты распределения электронных полос (рис.1) представляют собой зависимости энергии E валентных электронов от величины квазиимпульса $E(k)$ при значениях главного ($n =$

1,2,3...), орбитального ($l = 0,1,2,\dots, n - 1$) и магнитного $m = 0,1,2,3$) квантовых чисел (рис.1). Благодаря m -расщеплению p -полоса разделяется на p_0, p_1, p_{-1} ; d -полоса на $d_0, d_1, d_2, d_{-1}, d_{-2}$ -подполосы. В силу симметрии рассматриваются только положительные значения l .

Кривые $E(k)$ (рис.1) рассчитаны вплоть до значения

$$k_{\max} = 4\left(\frac{3}{4}\right)^{2/3} = 2,418 \quad (6)$$

в интервале значений энергий от $E_{\min} = 1,0$ а.е. $E_{\max} = 20$ а.е. (1 а.е. = 27,23 эВ)

Полученные зависимости энергии валентных электронов от величины квазиимпульса $E(k)$ [3–5] раскладывали в ряд по полиномам Чебышева и ограничивались квадратичным членом. Для этого энергия основного состояния электронов для дальнейших расчетов на ЭВМ задавалась рядом

$$E(k) = b_1 P_0(k) + b_2 P_1(k) + b_3 P_2(k) \quad (7)$$

где $P_0(k), P_1(k), P_2(k)$ — полином Чебышева, отражающие инвариантное, линейное и квадратичное изменение $s, p_0, p_1, d_0, d_1, d_2$ — валентных полос элемента;

$$\begin{aligned} P_0(k) &= 1 \\ P_1(k) &= (k - 7) \\ P_2(k) &= (k^2 - 14k + 35) \end{aligned} \quad (8)$$

b_1, b_2, b_3 — коэффициенты при соответствующих полиномах Чебышева.

Таким образом, каждая кривая изменения энергии валентной полосы от величины квазиимпульса представлялась тремя коэффициентами X_1, X_2, X_3 , отображающими инвариантное, линейное и квадратичное ее изменение. Распределение валентных электронов переходных металлов, имеющих s, d_0, d_1, d_2 -валентные полосы, представлялось двенадцатью коэффициентами Чебышева X_1 – X_{12} соответствующими четырем триадам коэффициентов b_1, b_2, b_3 . Для описания полосной структуры p -элементов, имеющих s, p_0, p_1 -валентные полосы, требовалось девять коэффициентов (X_{10}, X_{11} и X_{12} — коэффициенты принимались равными нулю).

Коэффициенты рассчитывались исходя из значений функций $E(k)$, взятых в 13 различных точках в интервале изменения квазиимпульса $0 < k < k_{\max}$. Все расчеты производились на ЭВМ.

Использование коэффициентов Чебышева позволяет по уравнению (7) вычислить энергию валентной полосы электронов для соответствующих элементов, применение метода компьютерного моделирования, с использованием коэффициентов Чебышева и значения энергии Ферми (табл. 5), дает возможность установить связь между физико-химическими свойствами сплавов и электронным строением легирующих элементов в форме линейных (9) или дискриминантных зависимостей по классам А, Б, В, Г, позволяющих количественно вычислять свойства (С): температуру превращения элемента в сплаве метасистем начальных участков, предельную растворимость элемента (ат. %) в твердой (α), жидкой (β) фазе.

$$C_{\text{теор}} = \sum \alpha_j X_j + B \quad (9)$$

$C_{\text{теор}}$ — теоретически рассчитываемое свойство; X_j — коэффициенты Чебышева легирующего компонента сплава; B — постоянный член.

Таблица 5

Численные значения коэффициентов Чебышева и энергии Ферми легирующих элементов 2–5

Элемент	Уровень Ферми; E_F , эВ	Значения коэффициентов Чебышева			Уровень валентности полос
		b_1	b_2	b_3	
C	4,35	-0,343	0,065	-0,016	s
		0,140	-0,029	0,008	p_0
		0,254	-0,047	0,011	p_1
Mn	-10,60	-0,311	0,058	-0,014	s
		-0,044	0,010	-0,003	d_0
		-0,031	0,008	-0,003	d_1
		-0,082	0,016	-0,004	d_2
Si	1,63	-0,293	0,054	-0,013	s
		0,000	-0,002	0,001	p_0
		0,086	-0,015	0,003	p_1
P	-6,80	-0,629	0,114	-0,026	s
		-0,323	0,055	-0,011	p_0
		-0,234	0,041	-0,009	p_1

<i>S</i>	-1,10	-0,395 -0,079	0,071 0,011	-0,016 -0,001	<i>s</i> <i>p</i> ₀
<i>Cr</i>	0,68	-0,249 0,036 0,031 -0,048	0,047 -0,001 -0,001 -0,011	-0,011 -0,001 -0,001 -0,004	<i>s</i> <i>d</i> ₀ <i>d</i> ₁ <i>d</i> ₂

Продолжение табл. 5

Элемент	Уровень Ферми; <i>E_F</i> , эВ	Значения коэффициентов Чебышева			Уровень валентности полос
		<i>b</i> ₁	<i>b</i> ₂	<i>b</i> ₃	
<i>V</i>	2,04	-0,134 0,103 0,109 0,028	0,025 -0,014 -0,014 -0,001	-0,006 0,001 0,001 -0,001	<i>s</i> <i>d</i> ₀ <i>d</i> ₁ <i>d</i> ₂
<i>Ti</i>	2,58	-0,091 0,129 0,165 0,091	-0,018 -0,019 -0,025 -0,013	-0,005 0,002 0,003 0,001	<i>s</i> <i>d</i> ₀ <i>d</i> ₁ <i>d</i> ₂
<i>Nb</i>	-0,54	0,162 0,043 0,029 -0,063	0,030 -0,003 0,000 0,014	-0,007 -0,001 -0,001 -0,004	<i>s</i> <i>d</i> ₀ <i>d</i> ₁ <i>d</i> ₂
<i>Mo</i>	-0,68	-0,216 0,008 -0,021 -0,116	-0,040 0,003 0,008 0,023	-0,009 -0,002 -0,003 -0,006	<i>s</i> <i>d</i> ₀ <i>d</i> ₁ <i>d</i> ₂
<i>Ni</i>	-9,25	-0,587 -0,346 -0,423 -0,456	0,106 0,065 0,076 0,082	-0,024 -0,016 -0,017 -0,018	<i>s</i> <i>d</i> ₀ <i>d</i> ₁ <i>d</i> ₂
<i>Fe</i>	-2,47	-0,408 -0,018 -0,143 -0,197	0,075 0,024 0,028 0,037	-0,018 -0,007 0,007 -0,009	<i>s</i> <i>d</i> ₀ <i>d</i> ₁ <i>d</i> ₂
<i>Fe</i>	-2,45	-0,404 -0,119 -0,140 -0,192	0,074 0,024 0,027 0,036	-0,018 -0,007 0,007 -0,009	<i>s</i> <i>d</i> ₀ <i>d</i> ₁ <i>d</i> ₂
<i>Fe</i>	-2,45	-0,399 -0,121 -0,127 -0,186	0,072 0,024 0,026 0,035	-0,017 -0,006 -0,006 -0,007	<i>s</i> <i>d</i> ₀ <i>d</i> ₁ <i>d</i> ₂

В табл. 6 приведены результаты компьютерного моделирования (C) сплавов на основе железа: α , β , T_n как функции необходимого и достаточного числа коэффициентов Чебышева X_j . При этом как показывает анализ высокие значения коэффициентов корреляции свидетельствуют о функциональной зависимости между искомым свойством и электронным строением легирующих квазиатомов компонентов в пределах класса легирующих элементов: A — ферритизаторов; B — аустенизаторов; B — перлитизаторов и т.д.

Таблица 6

Влияние электронного строения квазиатомов на растворимость элементов в железе

Класс элементов по [2]	Уравнение связи	Коэффициент корреляции модели
A	$T_n = (1258,9 + 813,3 X_4 - 33979,3 X_9 - 27809,1 X_{12} + 57,0 X_9)$	0,99
	$\alpha = (79,53 + 1684,98 X_3 - 148,11 X_4 + 2518,77 X_8 + 548,02 X_{10})$	0,98
	$\beta = (43,14 - 1122,74 X_{11} - 5,875 X_{13})$	0,97
B	$T_n = (1458,1 + 22034,46 X_9 - 24330,39 X_{12} + 27809 X_{12} + 1,517 X_{13})$	0,99
	$\alpha = (20,75 + 194,02 X_{12} + 0,981 X_{13})$	0,87
	$\beta = (25,06 + 358,14 X_{12} + 0,982 X_{13})$	0,87
B	$T_n = (1362,9 + 83989,8 X_6 - 81468,9 X_9)$	0,68
	$\alpha = (17,64 + 1740,93 X_3 - 7500,69 X_6 + 7724,24 X_9 - 2,877 X_{13})$	0,94
	$\beta = (9,90 - 7756,56 X_6 + 9608,57 X_9 - 84,69 X_{10})$	0,85
Γ	$T_n = (1291,2 + 1494,59 X_4 - 36532,59 X_{12})$	0,92
	$\alpha = (-2,05 - 3571,50 X_6 - 652,56 X_8)$	0,97
	$\beta = (14,48 + 57,35 X_{10} - 2,79 X_{13})$	0,99

Таблица 7

Экспериментальные [2] и расчетные значения параметров растворимости элементов в железе

Класс	Элемент	Температура превращения; T_n , $^{\circ}C$		Предельная растворимость в жидкой фазе; α , % ат		Предельная растворимость в твердой фазе; β , % ат	
		эсп.	расч.	эсп.	расч.	эсп.	расч.
	Al	1232	1241	53,0	52,1	59,0	47,1
	Si	1250	1250	20,0	19,8	25,0	33,6

	<i>V</i>	1468	1453	33,0	34,2	33,0	32,3
A	<i>Cr</i>	1507	1472	23,0	26,8	23,0	26,8
	<i>Zn</i>	708	778	43,0	42,5	90,0	92,7
	<i>Mo</i>	1445	1495	24,0	19,8	24,0	21,3
	<i>W</i>	1540	1532	14,0	14,7	12,0	12,2
	<i>Mn</i>	1473	1473	9,6	9,6	13,0	13,2
	<i>Co</i>	1499	1502	16,5	13,2	19,5	15,3
	<i>Ni</i>	1512	1507	3,8	8,2	5,2	9,5

Продолжение табл. 7

Класс	Элемент	Температура превращения; T_p , °C		Предельная растворимость в жидкой фазе; α , % ат		Предельная растворимость в твердой фазе; β , % ат	
		эксп.	расч.	эксп.	расч.	эксп.	расч.
B	<i>Os</i>	1543	1539	2,7	4,4	1,6	4,7
	<i>Zn</i>	1538	1541	2,8	2,8	2,0	2,8
	<i>Pt</i>	1519	1520	2,3	0	3,6	0
	<i>C</i>	1498	1500	0,5	0,1	2,3	2,4
	<i>Cu</i>	1478	1478	6,7	6,0	10,3	10,4
B	<i>Ru</i>	1536	1521	5,0	4,9	6,5	6,6
	<i>Rh</i>	1515	1526	2,9	3,3	4,2	4,3
	<i>Pd</i>	1478	1478	3,3	4,0	6,5	6,1
	<i>B</i>	1381	1530	0,01	0*	7,2	0*
	<i>Mg</i>	1515	1362	0,2	1,2	1,7	9,9
	<i>P</i>	1048	1172	4,3	4,9	17,0	8,7
	<i>S</i>	1365	1279	0,3	0,4	20,0	17,7
	<i>Ti</i>	1289	1286	9,8	9,7	16,0	15,5
	<i>Gd</i>	1037	1026	35,0	32,6	50,0	40,9
	<i>Ge</i>	1220	1105	16,0	13,9	24,0	29,5
	<i>As</i>	840	1103	9,4	11,8	24,0	27,6
Г	<i>Se</i>	1520	1180	0,1	0*	6,0	14,3
	<i>Y</i>	1350	1281	1,0	16,6	8,2	17,0
	<i>Zr</i>	1306	1362	7,5	6,4	8,8	9,9
	<i>Nb</i>	1372	1360	2,8	6,8	10,6	13,4
	<i>In</i>	1470	1363	0,9	3,5	3,4	9,9
	<i>Sn</i>	1128	1194	8,3	11,9	30,3	25,4
	<i>Sb</i>	1002	1195	17,0	10,7	33,0	25,4
	<i>Hf</i>	1350	1419	2,0	2,6	7,9	6,5
	<i>Ta</i>	1440	1409	2,8	1,3	7,9	9,0

Из уравнений табл. 6 и табл. 7 следует важный вывод: свойства легирующих элементов данного класса описываются строго функциональным вкладом значений коэффициентов Чебышева

данного квазиатома легирующего элемента, т.е. спецификой электронного строения.

2. ãñèðèì èí áíõí Ùé áí äèèç àèáàðàì ì Ù
 ì äòáñèðòàì Ù æàèèçà èàè Óóí éèèè ÿèèððí í í áí ðòðíáí èÿ èáàçèàðí ì á
 èáèèððóòèè, ì ðèì áñí Ùó
 ÿèì áí óíà

Классификация диаграммы метасистемы железа, данная [2] и подразделяющая элементы на четыре класса: А, Б, В, Г до сих пор не имела своего обоснования с позиции электронного строения элементов, входящих в классы А–Г. Предыдущий раздел настоящей работы позволил найти правила, позволяющие количественно связать свойства легирующих, примесных элементов с их квазиатомными электронным строением (табл.6, 7). Причем и температура превращения, и предельная растворимость элемента в твердой, жидкой фазе железа есть фактически функция электронного строения квазиатома элемента. Этот важный вывод позволял надеяться дать классификацию классам: А, Б, В, Г как функции Φ_p , которая разделяет, «дискриминирует» классы А, Б, В, Г по общему набору признаков, характерных для каждого класса. Дискриминирующая функция Φ_p строилась на ЭВМ по программе «DIDROB», использующей распознавание образов и разработанной В.И. Котюковым [8]. Используемая методика ранее была успешно применена для прогнозирования типа кристаллической структуры [9], реакций кристаллизации (дистектика, перитектика) бинарных систем [10] как функции электронного строения компонентов.

В результате построения вектора дискриминации Φ_p на ЭВМ и уточнения центра разделения областей дискриминации удалось найти следующие правила для предсказания принадлежности элементов к классам А, Б, В, Г. **Класс ферритизаторов — А.** Если коэффициенты Чебышева: X_1, X_{12}, X_{13} для элемента принимают одно из следующих значений в порядке их иерархической последовательности:

$$\begin{aligned} X_1 &\leq -0,134 \\ X_{12} &\geq -0,006 \\ -0,68 &\leq X_{13} < 4,35 \end{aligned} \quad (10)$$

то элемент принадлежит к классу А — ферритизаторов. Использование значений коэффициентов Чебышева для элементов,

приводимых, например, и приложениях работ [4, 5] позволяет отнести к элементам класса А: ванадий, хром, алюминий, кремний, молибден, ниобий и магний, а данные работы [2] к этому классу относят: ванадий, хром, алюминий, кремний, молибден, цинк, вольфрам. Предсказательная сила правила (10) составляет 71,4%.

Класс аустенизаторов — Б. Для класса Б параметры X_1 , X_{12} , X_{13} дискриминирующие функцию Φ_p по иерархическому принципу на «свой–чужой», составляют правило вида:

$$\begin{aligned} X_1 &\leq -0,311 \\ X_{12} &\leq -0,004 \\ X_{13} &\leq -5,17 \end{aligned} \quad (11)$$

К этому классу по данному правилу относятся элементы: марганец, кобальт, никель, платина, осмий, иридий, т.е. все элементы классификации работы [2]. Однако по данным правила (11) элементы: гафний, тантал, вольфрам, кадмий, медь должны также принадлежать классу Б. Противоречие может быть снято только тщательными результатами дополнительного эксперимента.

Класс перлитизаторов — В. Правило отнесения элемента к данному классу имеет такой иерархический вид:

$$\begin{aligned} X_1 &\leq -0,358 \\ X_{12} &\leq -0,011 \\ X_{13} &\geq -3,80 \end{aligned} \quad (11)$$

Элементы рутений, родий, палладий, перлитный углерод (значения которого для $X_1 = (-0,37) + (-0,42)$) относятся к этому классу. Противоречие с работой [2] выражается только двумя элементами (медь, золото), что составляет 66,66% совпадений по данным правила (12) и работой [2]. Элементы, не принадлежащие по полученным правилам (10) – (12) к классам А–В относятся к классу Г, что составляет 84% совпадений.

Полученные правила (10) – (12), во-первых, свидетельствуют об общности классификации элементов только по ограниченному числу различных значений одних и тех же коэффициентов Чебышева: X_1 — инвариантному изменению положения s-подуровня элемента; X_{12} — квадратичному изменению $d(p)$ -подуровня элемента: его величине энергии Ферми — X_{13} . Следует отметить, что к классу В — принадлежит лишь перлитный углерод, для которого $X_1 = (-0,37) + (-0,42)$ для

углерод, для которого $X_1 = (-0,37) + (-0,42)$ для соединений различного состава, а не квазиатом свободного углерода, для которого $X_1 = -0,343$.

Во-вторых, правила (10) – (12) фактически подтверждают из фундаментальных соображений об электронном строении квазиатомов элементов возможность классификации элементов, предлагаемый в работе [2] и указывают на пути ее уточнения в смысле передислокации отдельных элементов из класса в класс (гафний, тантал, вольфрам и т.д.), а, возможно, и одновременное появление одного и того же элемента в обоих классах (вольфрам — классы А, Б; медь — классы Б, В и т.д.). В-третьих полученный результат можно рассматривать как следствие проявления периодического закона, где электронное строение атомов изменяется периодически, что и проявляется в картах распределения энергии электронных полос квазиатомов элементов и, естественно, в принятой форме фиксации таких состояний в виде коэффициентов Чебышева (7), (8).

3. ΕΑΑΕΘΡΠ Ò ΕΑ ΥΕΑι Αί ÒÛ, τΘΕτ αÑÈ Á ÑÒÀèè È òÈÇèÈΤ -ΘÈÌ È×ΑÑÈΑΒ Ì Τ ΑèÈÛ òàÕΓΤ ÈΤ Άè×áÑèÈÕ ÑΑΤ èπÒÀ ÑÒÀÈÈ

В [2] путем анализа диаграмм метасистем в том числе и железо–элемент было обнаружено, что такие технологические свойства синтезируемых сплавов как трещиностойкость (τ), пористость (δ), жидкотекучесть (λ), эффективность термической обработки (γ) можно в относительных единицах в ряду легирующих или примесных элементов в сплаве выразить в виде относительных безразмерных величин (рис.2) в форме системы уравнений:

$$\tau = \frac{ob}{oa}, \delta = \frac{ob}{oa \cdot bc}, \lambda = \frac{ob}{oa \cdot bd}, \gamma = \frac{ab}{cd} \quad (13)$$

и тем самым относительное значение эвтектики (превращения) заданного легирующего, примесного элемента в сплаве и область состава соответствующей части диаграммы (рис. 2) явля-

ются необходимыми и достаточными параметрами для оценки технологических свойств сплавов τ , δ , λ , γ ; в относительных единицах. Однако можно из физико-химических соображений показать, что какие-то значения τ_0 , δ_0 , λ_0 , γ_0 — технологических свойств сплавов будут являться инвариантами (постоянными величинами) для данного класса легирующих, примесных элементов, например, для сплавов железа в пределах классов: А — ферритизаторов, Б — аустенизаторов, В — перлитизаторов и т.д., или, соответственно, p , d -элементов сплава.

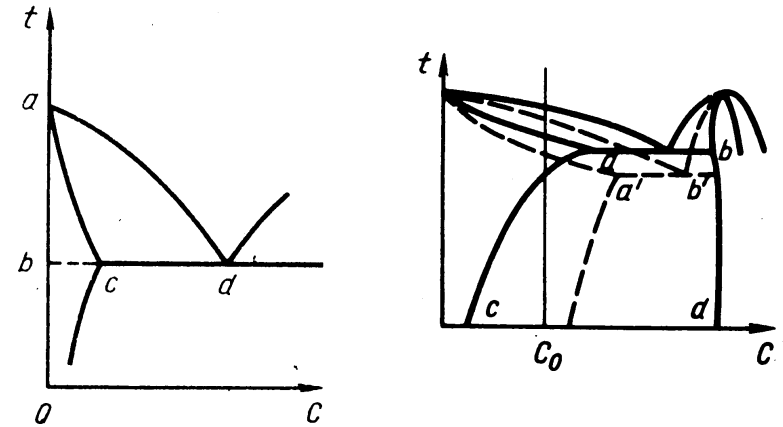


Рис. 2. Определение величин технологических свойств сплавов из вида участка метасистемы сплава: а) τ , δ , λ ; б) γ

Действительно, этого следует ожидать в силу полученной системы критериев (10) – (12), в рамках которых получена приемлемая классификация сплавов железа по общности электронного строения легирующих, примесных элементов сплавов. Тогда между парными величинами: $\tau_0 - \tau$, $\delta_0 - \delta$, $\lambda_0 - \lambda$, $\gamma_0 - \gamma$ должны существовать зависимости через какую-то функцию распределения в форме оператора: f_τ , f_δ , f_λ , f_γ так, чтобы имело место по крайней мере соотношение:

$$\begin{aligned} \tau_0 &= \tau f_\tau, \\ \delta_0 &= \delta f_\delta. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\gamma_0 &= \gamma f_\gamma, \\ \lambda_0 &= \lambda f_\lambda.\end{aligned}\tag{14}$$

Зная инвариантное значение соответствующих технологических параметров сплавов, т.е. τ_0 , δ_0 , λ_0 , γ_0 , и их оценки для различных элементов классов А, Б, В, Г из начальных участков метасистем (13) можно определить вид операторов f_τ , f_δ , f_λ , f_γ , т.е. функций распределения элемента, примеси в сплаве.

Если принять во внимание, что в сплавах железа речь идет о распределении легирующего, примесного элемента в твердой, жидкой фазе, которая есть $\omega = \alpha/\beta$ (табл. 7), то функции f_τ , f_δ , f_γ обязаны содержать в своем описании величины ω . Для характеристики же литейных свойств сплавов $\lambda_0 - \lambda$ функция f_λ , видимо, может быть описана мерой, характеризующей изменение химического взаимодействия для элемента, примеси связи $\Theta - \Theta$ относительно энергии атомизации состава сплава, т.е. величиной η (5), расчет которой дан для d , p -элементов, взаимодействующих между собой в карбидных фазах сплавов железа (табл. 3, 4).

Каков же аналитический вид функций f_τ , f_δ , f_γ , f_λ , аргументами которых являются параметры.

Как показано [3] функция распределения легирующего, примесного элемента в карбидных фазах, литейных сталях есть в первом приближении функция распределения Пуассона, а во втором Гаусса. Ограничиваясь Пуассоновским, т.е. броуновским распределением примеси, легирующего элемента в сплавах железа, воспользуемся доказанным утверждением А.М. Ягломом [11] о том, что броуновское движение в фазовом пространстве обратимо и для этого «надо лишь, чтобы... распределение вероятностей совпадало по форме с каноническим распределением Гиббса». Поэтому можно записать для (14), например, (15) и (16) с использованием параметров ω , η :

$$\begin{aligned}\tau_0 &= \tau \exp(-\omega), \\ \delta_0 &= \delta \exp(-\omega), \\ \gamma_0 &= \gamma \exp(-\omega), \\ \lambda_0 &= \lambda \exp(-\eta).\end{aligned}\tag{15}$$

$$\begin{aligned}\tau &= \tau_0 \exp \omega, \\ \delta &= \delta_0 \exp \omega,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_0 \exp \omega, \\ \lambda &= \lambda_0 \exp \eta.\end{aligned}\quad (16)$$

Расчеты по уравнениям (15) из данных приводимых [2] относительно τ , δ , γ , λ , ω и при использовании величин η (табл. 3, 4) позволили рекомендовать следующие значения технологических параметров τ_0 , δ_0 , γ_0 для классов легирующих, примесных элементов сплавов с железом:

Класс:	А	Б	В	Г	
Параметр					
τ_0	0,352	0,454	0,496	0,581	
δ_0	2,26	1,18	62,2	130	(17)
γ_0	—	—	—	0,579	

а для d и p -элементов, соответственно, $\lambda_0 = 1,27$ и $\lambda_0 = 11,2$.

В табл. 8 приведены расчетные значения τ , δ , γ , λ для некоторых элементов, которые вполне удовлетворительно совпадают с величинами, рекомендуемыми в [2] для сплавов железа. Тем самым в отличие от [2] дана классификация технологических параметров: трещиностойкости (τ), пористости (δ), жидкотекучести (λ) и эффективности термической обработки (γ) на основании физико-химических представлений о растворимости элементов в твердой, жидкой фазе ($\omega = \alpha/\beta$) и доли изменения металличности связей легирующих, примесных элементов Э – Э в растворах железа и карбидных фазах (η).

Таблица 8

Сопоставление относительных значений технологических параметров для сплавов железа: трещиностойкости (τ), пористости (σ), жидкотекучести (λ) и эффективности термической обработки (γ), рекомендуемых по данным работы [2] и расчетным путем по соотношениям: (16), (17)*

Элемент	C	Si	Cu	Mn	Co	Mo	Cr	V
τ	0,78	0,84	0,95	0,97	0,99	0,95	0,98	0,87
σ	100	—	12	15	2,1	3,5	1,6	—
λ	17,6	9,9	6	0,23	1,7	3,2	1,3	2
τ	0,61	0,78	0,87	0,95	1,0	0,96	0,96	0,96
σ	76	5,0	13,8	15,0	16,8	6,1	6,1	6,1
λ	20,6	15,6	—	1,7	2,2	2,2	1,8	1,7

* При легировании сталей, например, титаном, цирконием, ниобием расчетные значения $\gamma = 0,579 \exp(\alpha/\beta)$ равны (см. табл. 7) соответственно: 1,1; 1,4; 0,8, а для этих же элементов [2] рекомендует значения в точности равные 1.

Следует иметь в виду, что даже такие значения сходимостей между экспериментом и расчетом как приводимые в табл. 7, 8 обычно считаются вполне приемлемыми, так как для обсуждаемой задачи «достаточно обеспечить определение величин хотя бы в пределах одного порядка» [2, стр. 38].

4. Ἡ ἱκανοποίησις ἐστὶν ἡ ἐπιθυμητὴ ἰσότης ἐν ταῖς ἀλλοιῶσι τῶν ἐν εἴσει ὁμοῖοις ἰσομετρίαις ἀπὸ ἐξουκρίσεως ἐπιπέδου τῆς ἐπιπέδου ἰσομετρίαις

Экспериментальные результаты исследования влияния технологических условий литья на свойства сталей. Для получения объективной информации относительно влияния технологических условий литья на уровень механических свойств стали, исследование проводили по нескольким направлениям. В процессе подготовки образцов варьировались несколько параметров: марка стали, способ литья, расположение образца в отливке при термической обработке по режимам, рекомендуемым ТУ, толщина стенки отливки, температуры нагрева для нормализации и закалки образцов, полученных горячим деформированием из слитка.

В качестве реальных значений механических свойств сталей использовались средние арифметические значения по результатам 3-х измерений, полученных при испытании 3-х разрывных и 3-х ударных образцов.

Исследования проводились на образцах стали марки 25Х2Г2ФЛ и марки 23ХГС2МФЛ.

Анализ полученных результатов показал, что для обеих марок стали расположение образца в отливке при термической обработке не влияет на уровень механических свойств. Это говорит об однородности структуры образцов по всем направлениям.

В табл. 9, 10 приведены результаты экспериментальных исследований механических свойств сталей марки 25Х2Г2ФЛ и 23ХГС2МФЛ, полученных при различных способах литья: в кокиль (К); по выплавляемым моделям (ВМ), в песчано-глинистую влажную (ПГВ) и песчано-глинистую сухую (ПГС) форму.

Построение компьютерных моделей для расчета свойств стали марки 23ХГС2МФЛ. Построение компьютерных моделей проводили с помощью статистического регрессионного анализа. Для получения объективной информации и детального изучения влияния технологических условий на механические свойства стали анализ экспериментальных результатов проводили, последовательно увеличивая число варьируемых параметров.

На первом этапе для каждого способа литья исследовалось влияние температурных режимов нормализации и закалки на уровень механических свойств при одинаковой толщине стенки отливки. Анализировалось изменение прочностных свойств предела прочности σ_b , предела текучести $\sigma_{0,2}$, твердости *HRC*, а также пластических свойств: относительного удлинения δ , относительного сужения ψ , ударной вязкости *KCV*.

На основе полученных экспериментальных результатов (см. табл. 9, 10) были построены регрессионные уравнения, отражающие изменение соответствующих свойств.

В табл. 11, 12 приведены полученные уравнения. Относительная погрешность практически не превышала 15%. Только в одном случае, при способе литья по выплавляемым моделям, относительная погрешность расчета приближалась к 33%. В некоторых случаях не удалось построить регрессионные уравнения. Это объясняется малой величиной экспериментальной выборки и достаточно высокой погрешностью измерения данной характеристики.

Характер зависимостей изменения механических свойств от температуры процесса нормализации T_n и закалки T_z , независимо от толщины стенки отливки сохранялся (см. табл. 11 и табл. 12). В большинстве случаев увеличение T_z повышало пластические свойства (относительное удлинение, сужение, ударную вязкость). Повышалось значение твердости и предела прочности образцов. Не совсем ясен остается ответ на вопрос относительно влияния на предел текучести, тем более что величина $\sigma_{0,2}$ обычно изменяется симбатно величине σ_b . Для более точного ответа на этот вопрос требуется больший объем выборки, который отсутствовал.

Таблица 11

Зависимость механических свойств стали марки 23ХГС2МФЛ от температуры режимов нормализации и закалки (толщина стенки отливки $a = 10$ мм)

Способ литья*	Уравнение связи между параметрами	Ед. изм.	Среднее арифм. значение величин	Относительная ошибка, %
ВМ	$\sigma_{0,2} = 255,7 - 0,029T_H - 0,09T_3$	кг/мм ²	138	1,5
	$\sigma_B = 166,0 = \text{const}$	кг/мм ²	166	2,0
	$\delta = -2,1 + 0,008T_3$	%	6	33,9
	$\psi = 24,17 = \text{const}$	%	24	12,9
	$KCV = 469 = \text{const}$	кДж/м ²	469	6,0
	$HRC = 48,36 = \text{const}$	ед.	48	1,2
ПГС	$\sigma_{0,2} = 132,6 = \text{const}$	кг/мм ²	133	2,7
	$\sigma_B = 124 - 0,0039T_H + 0,046T_3$	кг/мм ²	167	0,25
	$\delta = -49,1 + 0,034T_H + 0,022T_3$	%	7	13,7
	$\psi = 26 = \text{const}$	%	26	20,9
	$KCV = -858 - 0,268T_H + 1,63T_3$	кДж/м ²	512	6,0
	$HRC = 22,5 - 0,0038T_H + 0,029T_3$	ед.	48	1,1
ПГВ	$\sigma_{0,2} = 235,7 - 0,026T_H - 0,071T_3$	кг/мм ²	138	0,8
	$\sigma_B = 152,5 + 0,016T_3$	кг/мм ²	168	0,6
	$\delta = -12,85 - 0,0065T_H + 0,026T_3$	%	6	11,6
	$\psi = 20,3 - 0,03T_H + 0,029T_3$	%	18	9,4
	$KCV = -2158 + 1,38T_H + 1,23T_3$	кДж/м ²	465	15,6
	$HRC = 33,9 + 0,002T_H + 0,012T_3$	ед.	48	4,3

* Способы литья: ВМ — по выплавляемым моделям; ПГВ — в песчано-глинистую влажную форму; ПГС — в песчано-глинистую сухую форму

Таблица 11

Зависимость механических свойств стали марки 23ХГС2МФЛ от температуры режимов нормализации и заковки (толщина стенки отливки $a = 30$ мм)

Способ литья*	Уравнение связи между параметрами	Ед. изм.	Среднее арифм. значение величин	Относительная ошибка, %
ПГС	$\sigma_{0,2} = 175,3 - 0,043 T_H$	кг/мм ²	133	1,8
	$\sigma_B = 137,2 - 0,028 T_H + 0,053 T_3$	кг/мм ²	163	1,8
	$\delta = -14,4 + 0,029 T_H + 0,021 T_3$	%	10	4,0
	$\psi = 40,38 = \text{const}$	%	40	4,4
	$KCV = -80,75 + 0,127 T_H + 0,527 T_3$	кДж/м ²	576	3,1
	$HRC = 47,44 = \text{const}$	ед.	47	3,3

Табл. 12

Способ литья*	Уравнение связи между параметрами	Ед. изм.	Среднее арифм. значение величин	Относительная ошибка, %
ПГВ	$\sigma_{0,2} = 128 - 0,029 T_H + 0,03 T_3$	кг/мм ²	130	1,6
	$\sigma_B = 117,3 - 0,009 T_H + 0,053 T_3$	кг/мм ²	162	0,2
	$\delta = -13,1 + 0,009 T_H + 0,014 T_3$	%	9	10,0
	$\psi = -60,8 + 0,078 T_H + 0,021 T_3$	%	38	7,2
	$KCV = 576,6 = \text{const}$	кДж/м ²	577	7,8
	$HRC = 42,4 + 0,05 T_3$	ед.	47	65,0

* Способы литья: ВМ — по выплавляемым моделям; ПГВ — в песчано-глинистую влажную форму; ПГС — в песчано-глинистую сухую форму

Увеличение температуры T_H процесса нормализации в основном отрицательно сказывалось на прочностных свойствах стали. Независимо от толщины стенки отливки ($a = 10-30$ мм) при повышении T_H уменьшались значения предела текучести $\sigma_{0,2}$ и предела прочности σ_B .

Более сложная картина наблюдалась при исследовании пластических свойств стали. При различной толщине стенки отливки ($a = 10-30$ мм) и различных способах литья характер зависимости очень сильно изменялся. Сделать однозначный вывод по всем исследуемым вариантам крайне затруднительно. Для получения более полной картины число варьируемых параметров в эксперименте было увеличено. Зависимости механических свойств от толщины стенки отливки a и температуры T_H и T_3 для различных способов литья приведены в табл. 13.

Таблица 13

Влияние толщины стенки отливки на механические свойства
стали марки 23ХГС2МФЛ

Способ литья*	Уравнение связи между параметрами	Ед. изм.	Среднее арифм. значение величин	Относительная ошибка, %
ВМ	$\sigma_{0,2} = 254,7 - 0,3a - 0,03T_H - 0,09T_3$	кг/мм ²	135	4,8
	$\sigma_B = 165,2 = \text{const}$	кг/мм ²	165	1,8
	$\delta = 1,34 + 0,16a + 0,003T_3$	%	8	6,2
	$\psi = -2,8 + 0,73a + 0,02T_H$	%	34	9,3
	$KCV = 525,7 + 7,8a - 0,13T_H$	кДж/м ²	547	5,1
	$HRC = 43,3 - 0,05a + 0,006T_3$	ед.	48	1,7

Продолжение табл. 13

Способ литья*	Уравнение связи между параметрами	Ед. изм.	Среднее арифм. значение величин	Относительная ошибка, %
ПГС	$\sigma_{0,2} = 132,5 = \text{const}$	кг/мм ²	133	2,4
	$\sigma_B = 134,5 - 0,18a - 0,016T_H + 0,05T_3$	кг/мм ²	165	1,1
	$\delta = -34,6 + 0,15a + 0,018T_H + 0,021T_3$	%	9	11,7
	$\psi = -0,92 + 0,73a + 0,02T_H$	%	31	15,1
	$KCV = -602 + 3,2a + 1,08T_H$	кДж/м ²	495	7,5
	$HRC = 23,2 - 0,03a + 0,025T_3$	ед.	48	2,4
ПГВ	$\sigma_{0,2} = 170,6 - 0,4a - 0,03T_H$	кг/мм ²	134	2,4
	$\sigma_B = 145,6 - 0,32a - 0,009T_H + 0,04T_3$	кг/мм ²	165	0,8
	$\delta = -14,7 + 0,14a + 0,02T_3$	%	8	10,6
	$\psi = -18,1 + 1,0a + 0,03T_3$	%	28	13,1
	$KCV = -881 + 5,6a + 0,64T_H + 0,64T_3$	кДж/м ²	521	15,6
	$HRC = 40,3 - 0,06a + 0,009T_3$	ед.	48	5,1

* Способы литья: ВМ — по выплавляемым моделям; ПГВ — в песчано-глинистую влажную форму; ПГС — в песчано-глинистую сухую форму

Характер зависимости свойств стали марки 23ХГС2МФЛ от температурных режимов процессов нормализации и закалки описан выше. Использование расширенной выборки с привлечением результатов для различной толщины стенки отливки позволило получить более полный набор уравнений.

Результаты компьютерного моделирования показывают, что толщина стенки отливки оказывает существенное влияние на свойства стали марки 23ХГС2МФЛ. Для всех способов литья характер влияния практически неизменен. Увеличение толщины стенки приводит к повышению пластических свойств (отно-

сительного удлинения, сужения, ударной вязкости) и к уменьшению прочностных свойств (предел прочности, предел текучести, твердость). Результат — достаточно интересный и далеко не очевидный.

Полученные закономерности можно объяснить следующим образом. Уменьшение толщины стенки отливки должно приводить к более быстрому темпу охлаждения V_T образца, т.е. к увеличению эффекта закаливания образца. Это должно приводить к увеличению прочностных и уменьшению пластических свойств. При увеличении толщины стенки отливки темп охлаждения V_T отливки становится более равномерным, в результате чего повышаются пластические свойства и уменьшаются прочностные.

Наиболее сложным оказался вопрос оценки влияния способа литья на механические свойства стали. Для количественной оценки наблюдающихся экспериментальных результатов необходимо было ввести формальные критерии, которые количественно описывали различные способы литья. В качестве такого критерия можно ввести темп охлаждения V_T отливки стали, выраженный в относительных единицах. При способе литья в выплавляемые модели (ВМ), темп охлаждения образца имеет самое низкое значение. Темп охлаждения образца при способе литья в песчано-глинистую сухую форму выше, чем в выплавляемых моделях, максимального значения темп охлаждения образца достигает при литье в металлический кокиль.

Методом самосогласованного поиска были получены регрессионные уравнения для расчета свойств стали при распределении темпов охлаждения образца по способам литья указанным в табл. 14. В табл. 15 приведены обобщенные уравнения для расчета механических свойств стали марки 23ХГС2МФЛ.

Таблица 14

Соотношение темпов охлаждения образца при различных способах литья

Способ литья	В выплавляемые модели	В песчано-глинистую сухую форму	В песчано-глинистую влажную форму	В кокиль
Обозначение	ВМ	ПГС	ПГВ	К
Темп охлаждения, отн. ед.	10	25	30	70

Таблица 15

Влияние технологических условий литья на механические свойства стали марки 23ХГС2МФЛ

Уравнения связи	Ед. изм.	Относит. ошибка, %
$\sigma_{0,2} = 191,0 - 0,24a - 0,024T_H - 0,03T_3$	кг/мм ²	3,0
$\sigma_B = 151,1 - 0,187a - 0,01T_H + 0,03T_3$	кг/мм ²	1,5
$\alpha = -16,4 + 0,15a + 0,006T_H + 0,015T_3$	%	12,4
$\psi = -7,4 - 0,15 + 0,84a + 0,024T_H$	%	13,7
$KCV = -126,8 + 5,53a + 0,55T_3$	кДж/м ²	10,9
$HRC = 35,6 - 0,05a + 0,013T_3$	ед.	1,8

Анализ полученных уравнений (табл. 15) показывает, что величина темпа охлаждения вошла только в уравнение для расчета относительного сужения. При увеличении темпа охлаждения за счет изменения способа литья и изменения толщины стенки отливки пластичность стали уменьшается. Тот факт, что величина темпа охлаждения не вошла в другие уравнения можно объяснить недостаточной экспериментальной выборкой и разнородностью результатов. Это подтверждается результатами расчета механических свойств по каждому способу в отдельности (см. табл. 11 и 12). Более существенное влияние величины темпа охлаждения V_T на механические свойства было отмечено при изучении стали марки 25Х2Г2ФЛ.

Проведенные исследования позволили количественно охарактеризовать влияние технологических условий на свойства стали. Полученные уравнения (табл. 13, 15) позволяют рассчитывать и прогнозировать свойства стали в рамках заданных технологических условий. В табл. 16 приведены экспериментальные и расчетные значения исследуемых величин, полученные по уравнениям табл. 15.

Построение компьютерных моделей для расчета свойств стали марки 25Х2Г2ФЛ. Изучение зависимости свойств стали от технологических условий получения проводили по схеме аналогично схеме исследования стали марки 23ХГС2МФЛ. На первом этапе для каждого способа литья исследовалось влияние температур или режимов нормализации и закалки на уровень механических свойств при одинаковой толщине стенки отливки. Экспериментальные результаты приведены в табл. 10. Регре-

сионные уравнения, описывающие зависимость механических свойств стали от температуры нагрева процессов нормализации T_n и закали T_z , приведены в табл. 17 и табл. 18.

Результаты компьютерного моделирования показывают, что в большинстве случаев, независимо от толщины стенки отливки, повышение температуры нагрева процесса закали T_z благоприятно сказывалось на прочностных и пластических свойствах стали. Полученные результаты согласуются с данными по стали марки 23ХГС2МФЛ.

Таблица 17

Зависимость механических свойств стали марки 23ХГС2МФЛ от температуры режимов нормализации и закалки (толщина стенки отливки $a = 10$ мм)

Способ литья*	Уравнение связи между параметрами	Ед. изм.	Среднее арифм. значение величин	Относительная ошибка, %
ВМ	$\sigma_{0,2} = 272,8 - 0,165 T_H - 0,022 T_3$ $\sigma_B = 271,9 - 0,093 T_H - 0,06 T_3$ $\delta = 12,42 = \text{const}$ $\psi = 197,2 - 0,15 T_H - 0,025 T_3$ $KCV = -33,70 - 0,88 T_H + 3,22 T_3$ $HRC = 70,3 - 0,035 T_H + 0,0007 T_3$	кг/мм ² кг/мм ² % % кДж/м ² ед.		
ПГС	$\sigma_{0,2} = -49,7 + 0,0075 T_H + 0,142 T_3$ $\sigma_B = 128,0 = \text{const}$ $\delta = 13,4 = \text{const}$ $\psi = 32,0 = \text{const}$ $KCV = -5936 + 2,34 T_H + 4,34 T_3$ $HRC = 20,2 - 0,0013 T_H + 0,021 T_3$	кг/мм ² кг/мм ² % % кДж/м ² ед.		
ПГВ	$\sigma_{0,2} = 93,9 = \text{const}$ $\sigma_B = 120,9 = \text{const}$ $\delta = -137,8 + 0,03 T_H + 0,12 T_3$ $\psi = -440 + 0,195 T_H + 0,285 T_3$ $KCV = -6256 + 2,95 T_H + 4,25 T_3$ $HRC = 38,52 = \text{const}$	кг/мм ² кг/мм ² % % кДж/м ² ед.		

* Способы литья: ВМ — по выплавляемым моделям; ПГВ — в песчано-глинистую влажную форму; ПГС — в песчано-глинистую сухую форму

Таблица 18

Зависимость механических свойств стали марки 23ХГС2МФЛ от температуры режимов нормализации и закалки (толщина стенки отливки $a = 30$ мм)

Способ литья*	Уравнение связи между параметрами	Ед. изм.	Среднее арифм. значение величин	Относительная ошибка, %
ВМ	$\sigma_{0,2} = 88,48 = \text{const}$ $\sigma_B = 120,16 = \text{const}$ $\delta = -65,4 + 0,04 T_H + 0,044 T_3$ $\psi = -157,3 + 0,20 T_3$ $KCV = -4288 + 1,27 T_H + 3,82 T_3$ $HRC = 36,34 = \text{const}$	кг/мм ² кг/мм ² % % кДж/м ² ед.	88 120 16 41 659 36	6,4 2,4 2,4 34,7 20,5 3,5

Способ литья*	Уравнение связи между параметрами	Ед. изм.	Среднее арифм. значение величин	Относительная ошибка, %
ПГС	$\sigma_{0,2} = 107,8 - 0,1 T_H + 0,085 T_3$	кг/мм ²	90	6,2
	$\sigma_B = 211,35 - 0,082 T_H - 0,009 T_3$	кг/мм ²	123	3,0
	$\delta = -3,13 + 0,015 T_H + 0,0065 T_3$	%	17	8,9
	$\psi = -32,5 - 0,035 T_H + 0,12 T_3$	%	47	9,9
	$KCV = -3501 + 0,25 T_H + 4,05 T_3$	кДж/м ²	623	5,9
	$HRC = 54,6 - 0,021 T_H + 0,003 T_3$	ед.	37	2,2
ПГВ	$\sigma_{0,2} = -49,7 + 0,0075 T_H + 0,142 T_3$	кг/мм ²	96	7,3
	$\sigma_B = 128,1 = \text{const}$	кг/мм ²	128	3,4
	$\delta = 11,49 = \text{const}$	%	11	38,7
	$\psi = 32,0 = \text{const}$	%	32	48,6
	$KCV = -3464 + 1,52 T_H + 2,78 T_3$	кДж/м ²	723	7,3
	$HRC = 37,62 = \text{const}$	ед.	38	3,1

* Способы литья: ВМ — по выплавляемым моделям; ПГВ — в песчано-глинистую влажную форму; ПГС — в песчано-глинистую сухую форму

Противоречивыми оказались результаты по свойствам стали 25Х2Г2ФЛ при способе литья по выплавляемым моделям. Кроме того, не удалось получить корреляционных зависимостей для некоторых свойств стали полученной при других способах литья. Данный вопрос требует более детальной проработки и больший объем выборки. Увеличение температуры нагрева T_H процесса нормализации в большинстве случаев отрицательно сказывалось на прочностных свойствах стали. В некоторых случаях повышались пластические свойства, хотя однозначный ответ на этот вопрос дать трудно. При построении зависимостей от толщины стенки отливки однозначный ответ удалось получить только для пластических свойств стали. Характер влияния аналогичен тому, которой наблюдался у стали марки 23ХГС2МФЛ. Полученные уравнения приведены в табл. 19.

Характер данных зависимостей можно объяснить влиянием толщины стенки отливки на темп охлаждения образца. При увеличении толщины a темп охлаждения падает, что способствует улучшению пластических свойств. Уровень прочностных свойств должен снижаться. Из табл. 19 видно, что твердость при увеличении a уменьшается.

Влияние толщины стенки отливки на механические свойства
стали марки 25Х2Г2ФЛ

Способ литья*	Уравнение связи между параметрами	Ед. изм.	Среднее арифм. значение величин	Относительная ошибка, %
ПГВ	$\sigma_{0,2} = 45,6 - 0,04T_n + 0,09T_3$	кг/мм ²	94	7,4
	$\sigma_b = 142,8 - 0,06T_n + 0,04T_3$	кг/мм ²	124	5,4
	$\delta = -33 + 0,18a + 0,04T_3$	%	13	38,8
	$\psi = -180,7 + 0,4a + 0,21T_3$	%	34	42,0
	$KCV = -4864 - 2,6a + 2,2T_n + 3,6T_3$	кДж/м ²	689	16,1
	$HRC = 38,9 - 0,04a$	ед.	38	3,6

* Способы литья: ПГВ — в песчано-глинистую влажную форму;

Влияние способа литья (с учетом толщины стенок отливки и температурных режимов процессов нормализации и закалки) на механические свойства стали 25Х2Г2ФЛ оценивали также, как и для стали 23ХГС2МФЛ, по темпу охлаждения V_T отливок. Полученные уравнения приведены в табл. 20. При переходе от способа литья в выплавляемых моделях к литью в кокиль, темп охлаждения V_T увеличивается. Это приводит к увеличению прочностных свойств и уменьшению пластических. Уменьшение толщины стенки отливки также способствует более быстрому охлаждению, а следовательно, повышению прочностных и уменьшению пластических свойств. Поэтому величина a входит в уравнения (см. табл. 20) для расчета прочностных свойств со знаком (-), а для расчета пластических — со знаком (+).

Таблица 20

Влияние технологических условий литья на механические свойства
стали марки 25Х2Г2ФЛ

Уравнение связи между параметрами	Ед. изм.	Относительная ошибка, %
$\sigma_{0,2} = 71,2 + 0,42V_T - 0,3a - 0,55T_n + 0,074T_3$	кг/мм ²	10,9
$\sigma_b = 175,5 + 0,44V_T - 0,3a - 0,06T_3$	кг/мм ²	9,0
$HRC = 43,5 + 0,08V_T - 0,5a - 0,007T_n$	ед.	27,0
$\alpha = -33,0 - 0,16V_T + 0,16a + 0,02T_n + 0,03T_3$	%	37,5
$\psi = -126 + 0,39a + 0,156T_3$	%	18,1
$KCV = -4575 + 3,0V_T - 2,7a + 1,6T_n + 3,8T_3$	кДж/м ²	3,6

Относительная погрешность полученных уравнений, за исключением величины относительного сужения стали, не

превышает 25%, что является вполне приемлемой точностью, учитывая сложность постановки задачи и небольшой объем выборки экспериментальных измерений. Полученные результаты позволяют количественно оценить влияние технологических условий на прочностные и пластические свойства стали. Это дает возможность целенаправленно выбирать оптимальные технологические условия получения стали с заданными параметрами. Полученные уравнения позволяют прогнозировать свойства стали для неисследованных комбинаций технологических режимов. В табл. 21 приведены экспериментальные и расчетные (по уравнениям табл. 20) значения свойств стали 25X2Г2ФЛ.

Заключение

В результате проделанной работы получены модели, позволяющие с позиции электронного строения теории Квантовой механики разделить элементы на классы по растворимости в железе. Получен иерархический дискриминантный вектор разделения элементов на классы. Согласно оценкам, разделение элементов зависит от положения энергии уровня Ферми (X_{13}) и перераспределение электронов между s , d , d_0 и d_2 -валентными состояниями электронов (коэффициенты X_1 , X_5 и X_{12}). Погрешность построенной модели не ниже 20% отн. Методом компьютерного моделирования получены уравнения, позволяющие рассчитывать и прогнозировать параметры растворимости элементов в железе. Предельные растворимости элементов в железе в жидкой (α) и твердой фазе (β) в каждом классе по разному зависит от распределения валентных электронов.

Полученные уравнения позволяют рассчитывать и прогнозировать численные значения предельных растворимостей элементов в железе и технологических свойств сплавов: τ , δ , λ , γ с относительной погрешностью в пределах 25%. Это вполне приемлемая точность, учитывая сложность постановки задачи.

Методом компьютерного моделирования получены математические модели, позволяющие количественно охарактеризовать влияние технологических условий на механические свойства

сталей 23ХГС2МФЛ и 25Х2Г2ФЛ. Проведенные расчеты показывают, что повышение температуры нагрева процесса закалки в большинстве случаев благоприятно сказывается на механических и пластических свойствах сталей. Повышение температуры нагрева процесса нормализации функциональным образом влияет на пластические свойства сталей марки 23ХГС2МФЛ и 25Х2Г2ФЛ. Увеличение толщины стенки отливки повышает пластические и понижает прочностные свойства сталей. Это происходит из-за того, что при увеличении толщины стенки отливки скорость охлаждения образца уменьшается.

Влияние способа литья на механические свойства стали характеризуется темпом охлаждения V_T образца. При переходе от способа литья по выплавляемым моделям к литью в песчаноглинистую сухую, влажную форму, литью в кокиль темп охлаждения образца возрастает. Это приводит к уменьшению пластических свойств и повышению прочностных свойств сталей. Полученные уравнения позволяют количественно оценить влияние технологических условий на механические свойства сталей 23ХГС2МФЛ и 25Х2Г2ФЛ. Они позволяют целенаправленно выбирать технологические условия для получения заданных свойств сталей, погрешность результатов расчета не превышает 25% отн.

Полученные результаты по использованию квазиатомной модели вещества (КваМВ) по существу подтверждают, что технологические свойства сплавов, трещиностойкость (τ), пористость (δ), жидкотекучесть (λ), эффективность термической обработки (γ), оптимизация режимов литья сталей функционально зависимы от физико-химической природы взаимодействия легирующих, примесных элементов в твердой, жидкой фазе при их термической активации, а характер изменения этих свойств определяется функцией распределения Гиббса.

Ні єñîê єñîî üçî ààî í üó єñîî ÷ í èêîà

1. Кутолин С.А., Кутолин В.А. Структурно-теплофизическая теория вязкости магматических расплавов. Прапринт №15. Новосибирск: ИГ СО АН СССР, 1988. 31 С.

2. Гуляев Б.Б. Синтез сплавов. М.: Металлургия, 1984. 158 С.

3. **Кутолин С.А., Козик В.В., Мулер П.Б., Шахгусейнов Т.Ф., Третьякова Г.С., Фролов Ю.А.** Карбидные фазы и литейные стали. Моделирование, статистическая достоверность, механизмы флюктуации дефектов и физико-химические свойства. / Томск: ТГУ, 1986. 60 С. Деп в Черметинформации 20.02.87, № Зл/3939.
4. **Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И.** Пленочное материаловедение редкоземельных соединений. М: Металлургия, 1981. 178 С.
5. **Кутолин С.А., Нейч А.И.** Физическая химия цветного стекла. М.: Стройиздат, 1988. 284 С.
6. **Вашуков И.А., Кутолин С.А.** Распределение электронных полос в соединениях железа с *sp*-элементами // Изв. Вузов. Сер. Черная металлургия. 1979. Т. 1, С. 104–107.
7. **Дутчак Я.И., Кутолин С.А., Вашуков И.А.** и др. Исследование природо-химических взаимодействий в сплавах // Металлофизика. 1975. Вып. 75. С. 114–120.
8. **Котюков В.И.** Методы построения многофакторных кусочно-линейных моделей объектов управления: Автореф. на соиск. уч. степени д-ра техн. наук. Томск, ТПИ, 1987. 38 С.
9. **Кутолин С.А., Котюков В.И.** Прогнозирование на ЭВМ типа кристаллической структуры бинарных тугоплавких соединений на основании состава и электронного строения их компонентов // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, №10. С. 2446–2450.
10. **Кутолин С.А., Котюков В.И.** Прогнозирование на ЭВМ типа реакции кристаллизации бинарных соединений на основании электронного строения компонентов // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53, №5. С. 1083–1087.
11. **Колмогоров А.Н.** Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Наука, 1986. С. 498–502.

нї аабааї еа

ВВЕДЕНИЕ	3
1. КВАЗИАТОМНАЯ МОДЕЛЬ ВЕЩЕСТВА (КВАМВ) И ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ СПЛАВОВ	5
2. ДИСКРИМИНАНТНЫЙ АНАЛИЗ ДИАГРАММЫ МЕТАСИСТЕМЫ ЖЕЛЕЗА КАК ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КВАЗИАТОМОВ ЛЕГИРУЮЩИХ, ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	24
3. ЛЕГИРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ПРИМЕСИ В СТАЛИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛИ.....	26

4. ПОСТРОЕНИЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХ- НОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ЛИТЬЯ СТАЛЕЙ	30
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	42
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	44

Компьютерные модели конструкционных свойств сталей
Научное издание

Составители **Кутолин** Сергей Алексеевич,
Писиченко Григорий Митрофанович,
Капран Андрей Станиславович.

ИБ №156

Гарнитура **NT Times**. Формат 60x84 1/16
3,1 печ. л., 10,5 уч.-изд. л. Заказ 700. Тираж 1000 экз.
Цена договорная.

Издательство Chem. Lab. NCD
630111, Новосибирск–111, а/я–325. **ИБ №11879**.