

## **Химический состав и строение коррозионно-стойких поверхностных твердых растворов на основе железа**

**А. Ш. Чавчанидзе, Н. Ю. Тимофеева, О. А. Нефедов,  
А. Ю. Базаркин, А. В. Крементуло**

---

Обоснован выбор химического состава и строения коррозионно-стойких поверхностных твердых растворов (ПТР) на основе железа высокой термохимической стабильности. Проведены квантово-механические расчеты концентрационной зависимости потенциальной энергии электронов в твердых растворах замещения и анализ радиального распределения примесных атомов и диаграмм состояния двойных сплавов на основе железа. Установлена перспективность применения поверхностных твердых растворов Fe – 31 ат.% V и Fe – 21 ат.% Cr, обладающих высокой коррозионной стойкостью и термохимической стабильностью, для решения задач по защите пищевого оборудования от коррозии.

**Ключевые слова:** поверхностные твердые растворы, сплавы на основе железа, коррозионная стойкость, термохимическая стабильность.

---

The choice of chemical composition and structure of corrosion resistant iron-based surface solid solutions of high thermo-chemical stability has been substantiated. Quantum-mechanical calculations of concentration dependence of electron potential energy in substitution solid solutions has been carried out. The radial distribution of impurity atoms and binary diagrams of iron-based alloys have been analyzed. The application perspectiveness of surface solid solutions (Fe-31at.%V and Fe-21 at.% Cr) having high corrosion resistance and thermo-chemical stability has been established.

**Key words:** surface solid solutions, corrosion resistance, thermo-chemical stability, iron-based alloys.

---

### **Введение**

Для повышения коррозионной стойкости материалов можно использовать ПТР [1]. Преимущества ПТР, представляющих твердые растворы переменного химического состава, сформированные в диффузионной зоне поверхностных слоев с плавно уменьшающейся концентрацией легирующих элементов от поверхности к основе, заключаются в их термохимической стабильности в условиях воздействия коррозионно-активных сред и термомеханоциклирования [2]. Формирование ПТР Fe – Ni – Cr на стали позволяет повысить коррозионную стойкость в водных растворах кислот в условиях термоциклирования [3]. К недостаткам предыдущих исследований относится то, что в них значительное внимание уделялось вопросам технологии формирования ПТР и оценки уровня их коррозионной стойкости, в то

время как проблема выбора химического состава ПТР и их рационального строения для углеродистых сталей является важной и до конца не решенной.

Цель настоящих исследований — обоснование химического состава и строения коррозионно-стойких ПТР на основе железа.

### **Обоснование выбора химического состава коррозионно-стойких ПТР на основе железа**

При образовании твердого раствора происходит изменение уровня Ферми из-за перехода валентных электронов примеси в зону проводимости металлорастворителя. Одновременно с этим вокруг примесного атома происходит изменение электронной плотности, экранирующей избыточный заряд иона примеси, а также возникают локальные искажения кристаллической решетки. Экранировка электронами

проводимости примесного потенциала приводит к осцилляциям электронной зарядовой плотности и экранирующего потенциала  $\Phi(r)$  [4]:

$$\Phi(r) = -\frac{\alpha_{\text{э}}}{2\pi} \cdot \frac{\cos(2K_F r + \varphi)}{r^3} - \frac{\alpha_{\text{э}}}{\pi K_F} \cdot \frac{\sin(2K_F r + \varphi)}{r^4}, \quad (1)$$

где  $\alpha_{\text{э}}$  и  $\varphi$  — амплитуда и фаза осцилляций,  $K_F$  — волновой вектор электронов проводимости на поверхности Ферми.

Изменение потенциала  $\Phi(r)$ , связанное с потенциалом межатомного взаимодействия, обуславливает радиальное изменение потенциальной энергии  $\Delta E_{\text{пот}}(r)$  электронов проводимости [4]:

$$\Delta E_{\text{пот}}(r) = e\Phi(r) = \frac{\alpha_{\text{э}} |e| \cos(2K_F r + \varphi)}{2\pi r^3} + \frac{\alpha_{\text{э}} |e| \sin(2K_F r + \varphi)}{\pi K_F r^4}, \quad (2)$$

где  $e$  — заряд электрона, равный  $-1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл.

Для изучения влияния концентрации примеси на изменение энергии химической связи необходимо рассчитать концентрационное изменение потенциальной энергии  $\Delta E_{\text{пот}}(C)$ , представляя концентрационную зависимость экранирующего потенциала  $\Phi(C)$  в виде [4]:

$$\Phi(C) = -\frac{\alpha_{\text{э}}}{2\pi} \cdot \frac{\cos\left[2K_F \left(\frac{50\Omega}{C}\right)^{1/3} + \varphi\right]}{\frac{50\Omega}{C}} - \frac{\alpha_{\text{э}}}{\pi K_F} \cdot \frac{\sin\left[2K_F \left(\frac{50\Omega}{C}\right)^{1/3} + \varphi\right]}{\left(\frac{50\Omega}{C}\right)^{4/3}}, \quad (3)$$

где  $C$  — концентрация примеси выраженная в ат. %;  $\Omega$  — объем элементарной кристаллической ячейки, взаимосвязанные по следующему выражению:

$$C = \frac{50\Omega}{r^3}. \quad (4)$$

Установлено, что изменение энергии связи  $\Delta E_{\text{св}}(C)$  в зависимости от концентрации примесных атомов в большей степени соответствует изменению потенциальной энергии  $\Delta E_{\text{пот}}(C)$  и носит осциллирующий характер [4]. В том случае, когда энергия

связи превышает энергию гидратации, процесс коррозии термодинамически затрудняется. Коррозионная стойкость твердого раствора будет увеличиваться при таких концентрациях примесей замещения, когда происходит повышение потенциальной энергии электронов проводимости и энергии химической связи. При этих условиях будет недостаточно энергии для преодоления потенциального барьера на границе раздела “металлический сплав – жидкий электролит” при переходе иона металла в раствор.

Следовательно, анализ концентрационной зависимости изменения потенциальной энергии электронов проводимости  $\Delta E_{\text{пот}} = f(C)$  в соответствии с формулой  $\Delta E_{\text{пот}}(C) = e\Phi(C)$ , позволит обосновать выбор химического состава коррозионно-стойких твердых растворов по положительным и максимальным значениям  $\Delta E_{\text{пот}}(C)$ .

На рис. 1 приведены результаты расчетов изменения потенциальной энергии электронов проводимости  $\Delta E_{\text{пот}}(C)$  в зависимости от концентрации и вида примесных атомов замещения в твердых растворах на основе железа.

По сравнению с предыдущими исследованиями [5] амплитуда  $\alpha$  и фаза  $\varphi$  осцилляций электронной плотности были рассчитаны по результатам вычисления фазовых сдвигов  $\eta_0$ ,  $\eta_1$  и  $\eta_2$  рассеяния  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронов на примесных атомах с учетом локальной деформации кристаллической решетки вокруг них [6], используя следующие формулы:

$$\alpha = \left[ \left( \sum_{l=0}^2 (-1)^l (2l+1) \sin \eta_l^F \cos \eta_l^F \right)^2 + \left( \sum_{l=0}^2 (-1)^l (2l+1) \sin^2 \eta_l^F \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (6)$$

$$\varphi = \arctg \frac{\sum_{l=0}^2 (-1)^l (2l+1) \sin \eta_l^F \cos \eta_l^F}{\sum_{l=0}^2 (-1)^l (2l+1) \sin^2 \eta_l^F}. \quad (7)$$

В табл. 1 приведены рассчитанные значения амплитуды  $\alpha_{\text{э}}$  и фазы  $\varphi$  осцилляций электронной плотности вокруг примесных атомов в твердых растворах замещения на основе железа, учитывая, что  $\alpha_{\text{э}} = \alpha / K_F^2$ .

В результате анализа зависимости изменения потенциальной энергии  $\Delta E_{\text{пот}}(C)$  электронов проводимости от концентрации примесных атомов в твердых растворах с деформированной кристал-

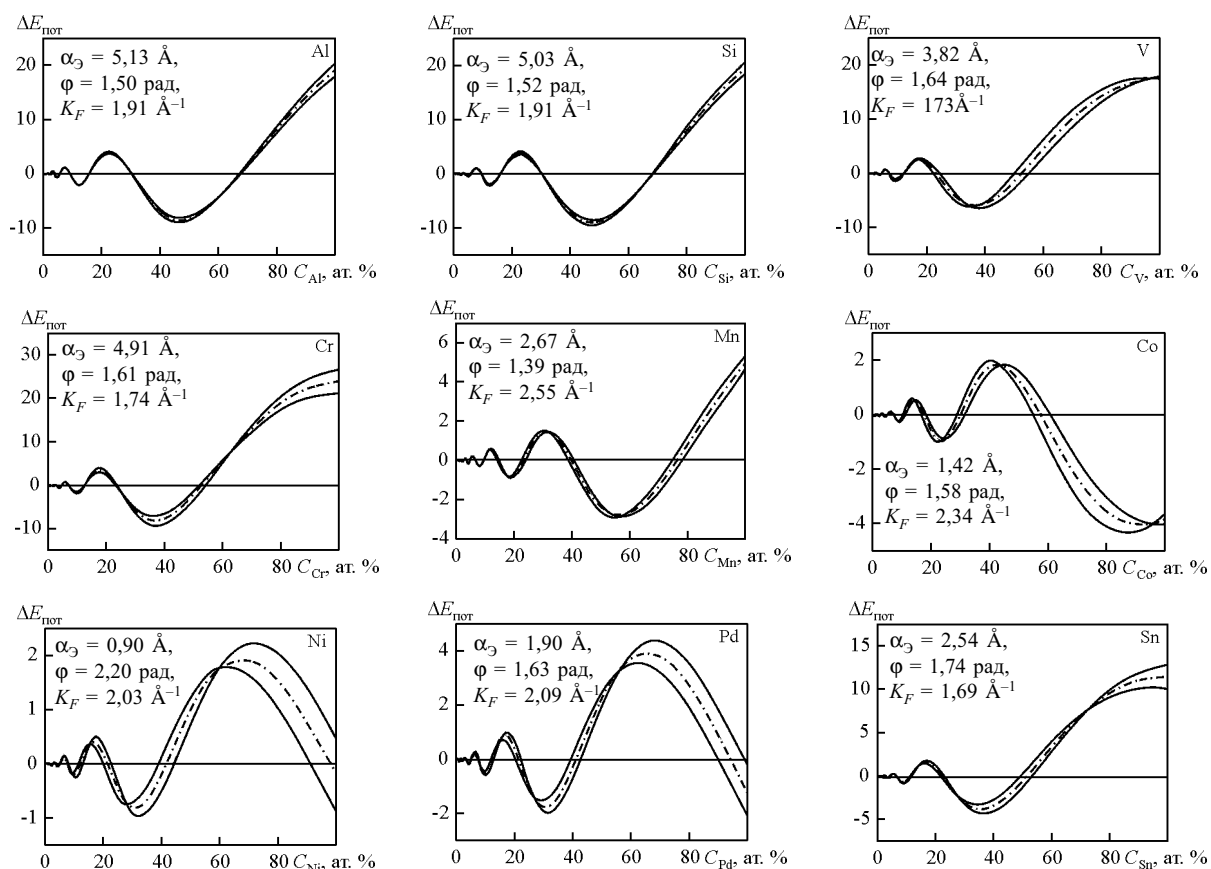


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии  $E_{\text{пот}}(10^{-3}|z|/\text{Å})$  электронов проводимости от концентрации примесей (ат.%) в твёрдых растворах на основе железа.

Таблица 1

Параметры осцилляции электронной плотности вокруг примесных атомов в твердых растворах на основе железа с учетом локальной деформации кристаллической решетки

Параметры осцилляций	Примесный атом								
	Al	Si	V	Cr	Mn	Co	Ni	Pd	Sn
Амплитуда $\alpha_3$	5,13	5,03	3,82	4,91	2,67	1,42	0,90	1,90	2,54
Фаза $\varphi$	1,50	1,52	1,64	1,61	1,39	1,58	2,20	1,63	1,74

Таблица 2

Интервалы концентраций примесных атомов в твердых растворах на основе железа, соответствующие положительным и наибольшим значениям изменения потенциальной энергии  $\Delta E_{\text{пот}}(C)$

Примесный атом	Интервалы концентраций примесных атомов, соответствующих положительным и наибольшим значениям $\Delta E_{\text{пот}}(C)$
Al	15 – 30
Si	16 – 31
V	12 – 23
Cr	13 – 24
Mn	23 – 40
Co	30 – 58
Ni	12 – 21
Pd	12 – 21
Sn	12 – 22

лической решеткой на основе железа (рис. 1), были установлены интервалы концентраций примесей, соответствующие положительным и наибольшим значениям изменения потенциальной энергии  $\Delta E_{\text{пот}}(C)$  (табл. 2).

Таким образом, установленные интервалы изменения концентраций примесных атомов замещения в железе, при которых должна повышаться коррозионная стойкость твердых растворов, можно использовать для обоснования выбора химического состава коррозионно-стойких ПТР.

Наряду с выбором химического состава ПТР важна проблема обоснования выбора их строения.

### Обоснования выбора строения коррозионно-стойких ПТР на основе железа

На коррозионную стойкость ПТР оказывает значительное влияние не только химический состав, но и строение. Поэтому необходимо провести анализ влияния структуры твердых растворов на термохимическую стабильность ПТР при воздействии агрессивной коррозионно-активной среды и термомеханоциклирования. На рис. 2 представлено схематическое изображение двух основных видов коррозионно-стойких ПТР.

Первый вид строения ПТР представляет собой зону с постоянной концентрацией примесей и структурой твердого раствора (рис. 2а). На фазовой границе раздела “твердый раствор с постоянной концентрацией примесей замещения – основа” возможно образование термических и механических напряжений, вызывающих отслаивание поверхностных слоев со структурой твердых растворов по-

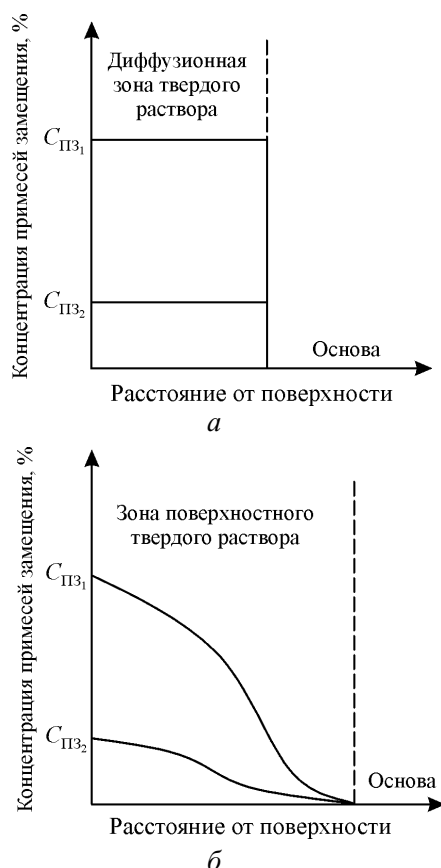


Рис. 2. Основные виды строения коррозионно-стойких ПТР: а – твердые растворы с постоянной концентрацией  $C_{ПЗ1}$  и  $C_{ПЗ2}$  примесей замещения (ПЗ); б – твердые растворы с переменной концентрацией  $C_{ПЗ1}$  и  $C_{ПЗ2}$  ПЗ в зависимости от расстояния.

стоянной концентрации при воздействии агрессивной коррозионно-активной среды и термомеханоциклирования. Второй вид строения ПТР характеризуется тем, что концентрация примесных атомов плавно изменяется, уменьшаясь от поверхности к сердцевине в зависимости от расстояния (рис. 2б). Данное строение характеризует наибольшая термохимическая стабильность и, соответственно, более высокая коррозионная стойкость в условиях термомеханоциклирования. Для обоснования выбора строения ПТР на основе железа можно использовать диаграммы состояния двойных сплавов [7]. Среди рассмотренных диаграмм состояния наиболее подходят диаграммы 2-го рода со структурой твердых растворов, а именно: Fe – V, Fe – Cr, Fe – Co, Fe – Ni и Fe – Pd, особенно при неограниченной растворимости компонентов. Важно обращать внимание на фазовые превращения в твердом состоянии, приводящие к образованию фаз, не имеющих структуру однородных твердых растворов, в области концентраций, меньших тех, которые указаны в табл. 2. В этом случае формируются неоднородные фазы в зоне ПТР, обладающие ярко выраженной границей раздела с металлом-основой.

Следовательно, указанным выше требованиям по строению коррозионно-стойких ПТР отвечают в большей мере ПТР Fe – V, Fe – Cr, особенно твердые растворы Fe – 31 ат.% V и Fe – 21 ат.% Cr, имеющие постоянную температуру плавления и обладающие максимальной высокой термохимической стабильностью.

### Выводы

1. Обоснование выбора химического состава коррозионно-стойких поверхностных твердых растворов на основе железа высокой термохимической стабильности проведено в результате квантово-механических расчетов изменения потенциальной энергии электронов в твердых растворах замещения на основе железа в зависимости от концентрации примесных атомов.

2. Обоснование выбора строения коррозионно-стойких поверхностных твердых растворов на основе железа высокой термохимической стабильности проведено в результате анализа характера распределения примесных атомов замещения в зависимости от расстояния и изучения диаграмм состояния двойных сплавов на основе железа с неограниченной растворимостью компонентов.

3. Высокая коррозионная стойкость и высокая термохимическая стабильность поверхностных твердых растворов Fe – 31 ат.% V и Fe – 21 ат.% Cr обусловлены как обоснованным выбором хими-

ческого состава ПТР на основе железа: ванадий и хром обеспечивают положительные и наибольшие значения потенциальной энергии, так и обоснованным выбором строения ПТР на основе железа: твердый раствор с постоянной концентрацией примесных атомов на поверхности, имеющий постоянную температуру плавления, с плавным уменьшением концентрации от поверхности к основе без образования неоднородных фаз.

### **Литература**

1. Чавчанидзе А.Ш. Коррозионно-стойкие поверхностные твердые растворы. М.: Издательский комплекс МГУПП, 2002, 100 с.
2. Чавчанидзе А.Ш. Принципиально новая технология защиты от коррозии деталей, контактирующих с пищевыми средами. Практика противокоррозионной защиты, 2002, № 1, с. 10 – 13.
3. Чавчанидзе А.Ш., Лавринович С.Б., Тимофеева Н.Ю., Стеканова Л.В., Нефедов О.А., Крементуло А.В. Способ получения диффузионных покрытий на стали. Патент на изобретение Российской Федерации №2223350, 10.02.2004 Бюл. №4.
4. Чавчанидзе А.Ш. Электронная структура и физико-химические свойства твердых растворов на основе железа. М.: Издательский комплекс МГУПП, 2003, 152 с.
5. Чавчанидзе А.Ш., Крементуло А.В. Влияние электронного строения на коррозионную стойкость твердых растворов на основе железа в агрессивных средах. Изв. вуз. Черная металлургия, 2000, № 1, с. 34 – 38.
6. Чавчанидзе А.Ш., Иванов Я.В. Электронная структура и локальная деформация в твердых растворах замещения на основе железа. Известия ВУЗов. Черная металлургия, 2006, № 9, с. 45 – 52.
7. Kubaschewski O. Iron – Binary Phase Diagrams. Berlin: Springer-Verlag, 1982, 185 p.

***Чавчанидзе Александр Шотович** — Московский государственный университет пищевых производств, доктор физико-математических наук, профессор. Специалист в области теоретической физики, физики металлов, материаловедения, коррозии и защиты металлов. E-mail: tchavtch@yandex.ru.*

***Тимофеева Надежда Юрьевна** — Московский государственный университет пищевых производств, кандидат технических наук, доцент. Специалист в области материаловедения, коррозии и защиты металлов, метрологии, взаимозаменяемости и технических измерений.*

***Нефедов Олег Александрович** — Московский государственный университет пищевых производств, аспирант. Специализируется в области материаловедения, коррозии и защиты металлов.*

***Базаркин Андрей Юрьевич** — ВНИИ консервной и овощесушильной промышленности, аспирант. Специализируется в области материаловедения, коррозии и защиты металлов. E-mail: bazarkin8622@yandex.ru.*

***Крементуло Антон Валентинович** — Московский государственный университет пищевых производств, заведующий лабораторией. Специалист в области коррозии и защиты металлов, технологии конструкционных материалов. E-mail: krementulo1970@mail.ru.*