

УДК 62-91

В. І. Савуляк, О. В. Поступайло, О. В. Шаповалова*Вінницький національний технічний університет, Вінниця, Україна***ТЕРМОДИНАМІКА УТВОРЕННЯ СПОЛУК ПІД ЧАС ЛЕГУВАННЯ РОЗПЛАВУ СИСТЕМИ Fe-Cr-Ni-Si-C-O МАНГАНОМ**

У статті запропоновано алгоритм визначення пріоритетності перебігу процесів утворення сполук у ванні рідкого металу системи Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O. Встановлено, що манган суттєво впливає на кількість та склад кінцевих продуктів в системі.

Ключові слова: термодинамічний потенціал, надійність, довговічність, моделювання.

Рис. 2. Форм. 1. Літ. 7.

В. И. Савуляк, О. В. Поступайло, О. В. Шаповалова**ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ РАСПЛАВА СИСТЕМЫ Fe-Cr-Ni-Si-C-O МАНГАНОМ**

В статье предложен алгоритм определения приоритетности прохождения процессов образования соединений в ванне жидкого металла системы Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O. Установлено, что марганец существенно влияет на количество и состав конечных продуктов в системе.

Ключевые слова: термодинамический потенциал, надежность, долговечность, моделирование.

V. I. Savulyak, O. V. Postupailo, O. V. Shapovalova**THERMODYNAMIC FORMATION OF COMPOUNDS UPON ALLOYING MELTS SYSTEM Fe-Cr-Ni-Si-C-O By MAGNESIUM**

The article suggests algorithm for determining priority of processes formation of compounds in a bath of liquid metal system Fe-Cr-Ni-Si-Mn-CO. Established that manganese has a significantly affects on the number and composition of the final product in the system.

Keywords: thermodynamic potential, reliability, durability, simulation.

Вирішення проблеми підвищення надійності, довговічності та зносостійкості деталей машин, конструкцій та інструменту уже довгий час продовжує залишатись одним із найважливіших завдань у галузі машинобудування та матеріалобробки. Адже саме підвищення працездатності машин та обладнання дозволить скоротити витрати металу, підвищити продуктивність праці, знизити простій обладнання, викликаний необхідністю ремонту, а, отже, буде сприяти збереженню трудових та матеріальних ресурсів. Цій проблемі присвячено сотні наукових робіт, але прогрес у сучасній техніці, необхідність експлуатації в екстремальних умовах, при підвищених швидкостях, тисках та навантаженнях, потребують нових досліджень та розробок, які дозволять створити нові матеріали, синтезувати зносостійкі покриття з якісно новими властивостями та експлуатаційними характеристиками та якісно змінити з'єднання різноманітних конструкцій, деталей, тощо.

Найбільш поширеними конструкційними матеріалами продовжують залишатись залізвуглецеві сплави, оскільки їх використання забезпечує значний ресурс роботи при досить помірних економічних затратах. Та в умовах інтенсивного зношування, де за значну більшість експлуатаційних характеристик несе відповідальність поверхневий шар, виникає потреба у використанні композиційних, дисперсно зміцнених матеріалів високотвердими сполуками.

Для досягнення необхідних властивостей, металеві сплави легують, синтезують зносостійкі матеріали та покриття, піддають хіміко-термічній обробці, використовують при зварюванні та наплавленні леговані електроди та дроти, тобто всі ці технологічні прийоми спрямовані на внесення у сплав комплексу певних хімічних елементів [1], а сплави практично завжди є багатокомпонентними системами. При цьому службове призначення деталі та її робочих поверхонь вимагають створення визначеного комплексу фаз та структури. За принципом Шарпі тверді включення повинні бути оточені пластичною зв'язкою, а взаємодія між ними повинна мати певні властивості, які забезпечать адаптивність матеріалу до умов експлуатації. Тобто рівень стабільності (метастабільності, нестабільності) фаз такого композиту повинен забезпечити цю адаптивність, а пріоритетність реакцій утворення сполук у твердому стані має бути прогнозованою. Для визначення складу таких багатокомпонентних сплавів потрібна розрахункова модель, що могла б забезпечити достатньо достовірний прогноз пріоритетності перебігу необхідних реакцій. Відсутність такої моделі призводить до зайвих матеріальних та трудових

затрат та не дозволяє з упевненістю прогнозувати структуроутворення у реальних сплавах за певних умов, а, отже, неможливо забезпечити ті чи інші необхідні механічні та експлуатаційні характеристики сплаву, покриття чи зварного шва.

Це пов'язано з тим, що врахувати усі фактори, які мають вплив на ванну рідкого металу у процесі зварювання чи наплавлення, вкрай важко. Адже окрім високої температури дуги та самого розплаву необхідно врахувати термодинамічні фактори, а також кінетику процесів, тобто швидкість і механізм хімічних реакцій.

Першим звернув увагу на багатокомпонентні системи з точки зору термодинаміки П. Жандрель [2], який розпочав свої дослідження з системи Fe – C – O, а продовжив на складніших системах. Ним розпочато дослідження впливу розчиненого кисню на розчинність та термодинамічну активність вуглецю в фазах чавунів і сталей, у своїх дослідженнях він стверджував, що під час виплавлення сталі вуглець слугує сильним розкислювачем металу [3]. Реакцію розкислення $[C] + [O] = CO$ описують рівнянням $a_c + a_o = const$, де вказані константи (a – активність вуглецю та кисню відповідно) дуже залежать від тиску.

В подальшому у працях А. О. Жукова та В. І. Савуляка [4,5] було описано вплив вуглецю та кисню через коефіцієнти активності твердих розчинів та зроблено висновки, що кисень зменшує коефіцієнт активності вуглецю, тобто підвищує його розчинність.

Виявити основні хімічні реакції, встановити вірогідність передбачуваного масообміну та його спрямованість можна за допомогою термодинамічного аналізу. Основним параметром, що визначає рівновагу у системі і здатність хімічної реакції до її розвитку, за прийнятих умов проведення процесу, є величина зміни термодинамічного (ізобарно-ізотермічного) потенціалу ΔGT^0 (потенціал Гіббса) [6]. З огляду на елементи, присутні у ванні рідкого металу системи Fe-Cr-Ni-Si-C-O (сталі типу 45HX) при зварюванні чи наплавленні, досліджено температурну залежність зміни енергії Гіббса від взаємодії цієї системи зі значною кількістю легувального елементу (Mn). Манган, як легувальний елемент (тобто більше 0,8%), додається до сталей для підвищення ударної в'язкості та пластичності.

Розрахунок потенціалу Гіббса проводили методом абсолютних ентропій за формулою:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - 2,302\Delta a T \lg T - \frac{1}{2}\Delta b T^2 - \frac{1}{6}\Delta c T^3 - \frac{1}{2}\Delta d T^{-1} + I_1 T - I_2, \quad (1)$$

де ΔH_{298}^0 — ентальпія утворення сполуки за стандартних умов, кДж/моль;

T — температура, К;

Δa , Δb , Δc , Δd — коефіцієнти у рівнянні температурної залежності зміни теплоємності системи;

I_1 , I_2 — константи інтегрування.

Значення коефіцієнтів та величин, що входять у рівняння, наведені за даними [7]. Розглядався температурний інтервал від 500 до 1600 °С, в якому досліджувалась зміна вільної енергії Гіббса. В подальшому дослідженні розглянуті процеси, які відбуваються в новоутвореній системі Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O, розплавленій електричною дугою. Внаслідок дії дуги в розплаві значно прискорюється масоперенесення компонентів системи та збільшується ймовірність наближення елементів на необхідну відстань, що дозволяє утворити відповідні сполуки. Тобто, у цьому випадку кінетичні фактори у відношенні до швидкості протікання тих чи інших реакцій стають другорядними. На перший план виходять процеси масопереносу та термодинамічні стимули утворення сполук.

Розглянемо пріоритетність утворення хімічних сполук у окресленій вище системі за умови другорядності кінетичних факторів.

За формулою 1 розрахунку ізобарно-ізотермічних потенціалів, було побудовано графіки їх залежності від температури (на рисунку 1 наведено приклад побудови графіку зміни потенціалу можливих реакцій системи метал-оксиген).

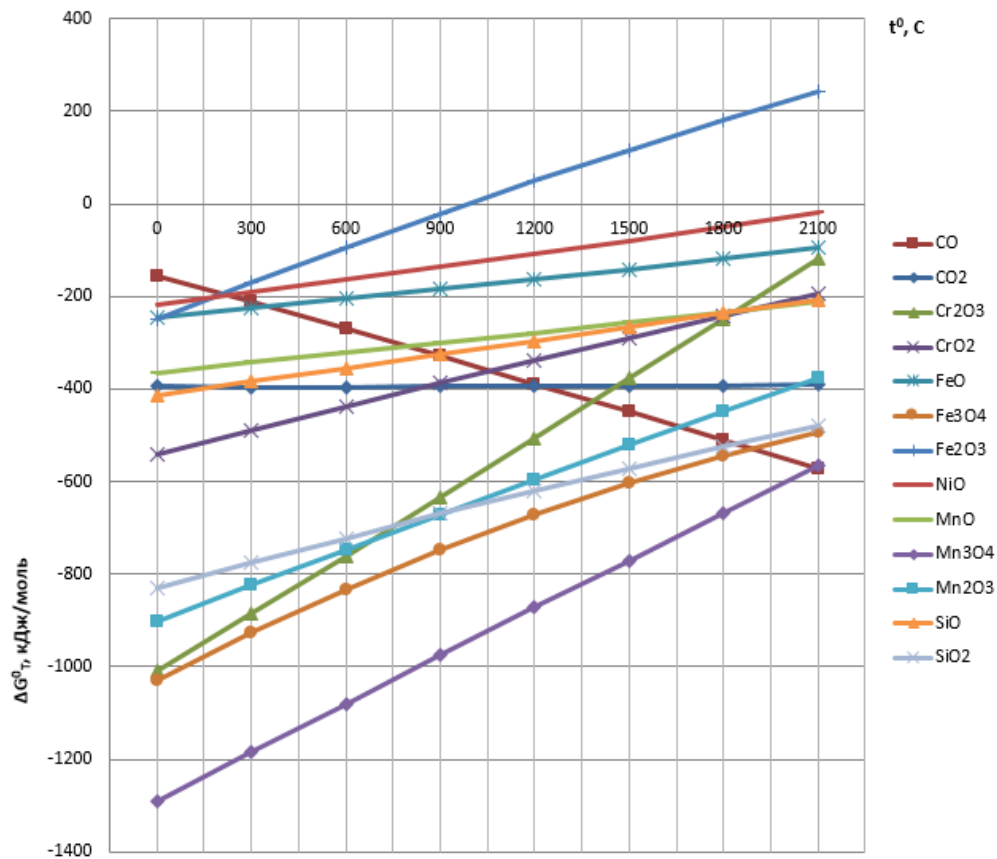


Рис. 1. Зміна потенціалу Гіббса для реакцій системи метал-оксиген [авторська розробка]

Для зручності побудовані графіки розділені за системами (метал-оксиген, метал-вуглець, карбід-оксиген, оксиди-метал та інші). Наступним кроком було визначення пріоритетності реакцій утворення простих карбідів та простих оксидів (тобто тих, які утворились у результаті взаємодії простих речовин). Для цього використовували підхід, за яким пріоритетними вважають реакції, які під час проходження зменшують внутрішню енергію Гіббса на найбільшу величину у заданому інтервалі температур. Після цього побудовано графіки зміни потенціалу Гіббса для реакцій, складовими яких є новоутворені прості сполуки.

Аналіз графіків зміни потенціалу Гіббса у температурному інтервалі, що вивчається, дає змогу виокремити найбільш імовірні реакції компонентів системи. Крім того, потрібно враховувати послідовність утворення складних хімічних сполук, тобто утворенню складної сполуки повинно передувати утворення більш простої.

Пріоритетні реакції, визначені на етапі аналізу графіків зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу, автори пропонують розглядати на моделі перебігу хімічних реакцій у розплаві, яка представлена у вигляді схеми (рисунок 2). Дана модель дає змогу визначити послідовність та імовірність перебігу хімічних реакцій і, як наслідок, існування сполук у системі Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O після кристалізації.

На схемі (рис.2) зображено послідовність перебігу хімічних реакцій (зліва направо), тобто реакції праворуч можливі лише за умови утворення первинних сполук чи наявності простих речовин (в лівій частині схеми). Лініями показано взаємодію сполук та результат їх реакцій, причому напрями реакцій можуть відбуватися за схемами, показаними на рисунку 2 а.

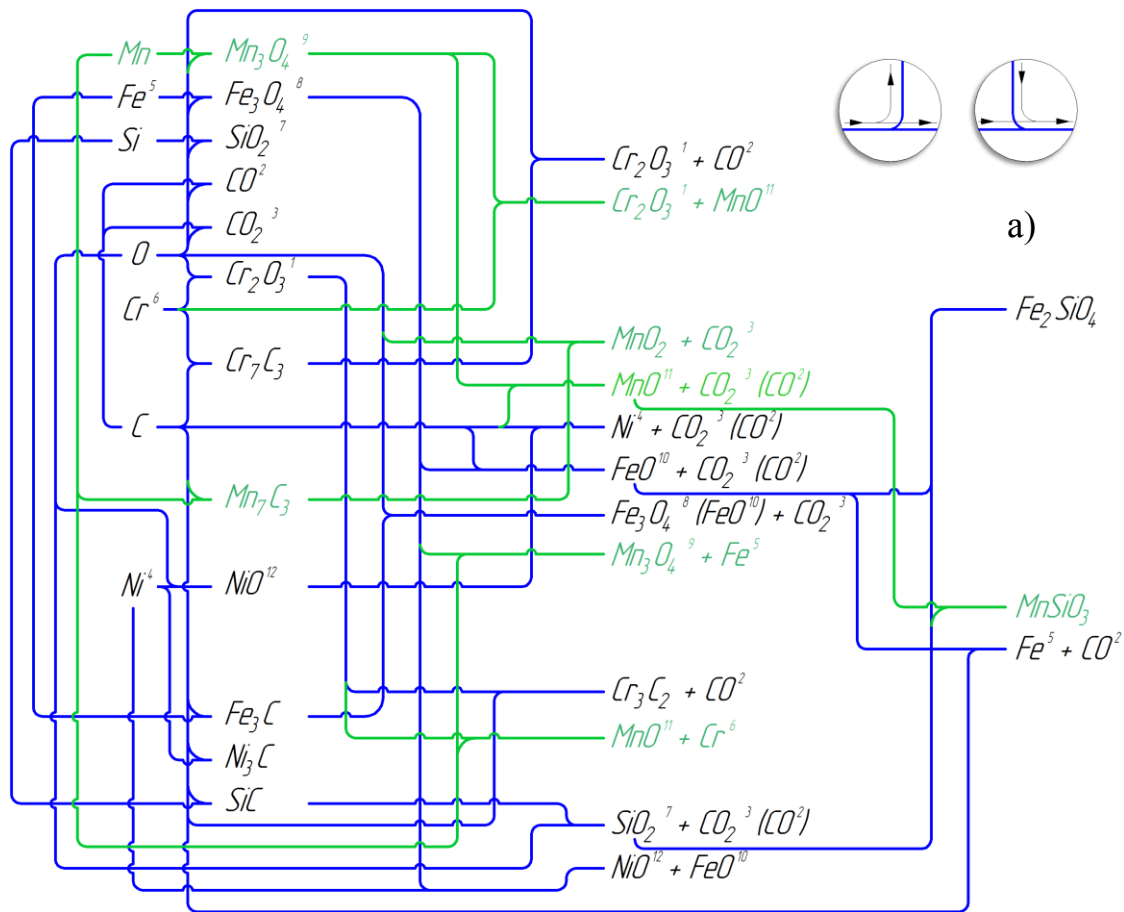


Рис. 2. Модель перебігу та утворення сполук у системі Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O в умовах існування рідкої ванни металу [авторська розробка]

Крім того, чим вище на схемі знаходяться компоненти, тим більша імовірність їх взаємодії (модель не має жодної сполуки, яка б мала однакову імовірність проходження реакції). Деякі реакції, показані правої частини моделі можуть утворювати прості оксиди, прості карбіди чи прості речовини, які слугуватимуть вхідними елементами нових перетворень, але щоб не перевантажувати схему, такі взаємозамінні речовини позначаються цифрами степеня (для прикладу карбід хрому $[Cr_7C_3]$ при взаємодії з вуглецем $[C]$ утворюватиме оксид хрому $[Cr_2O_3]$, який також утворюється у результаті попередніх реакцій).

Вплив мангану на новоутворену систему у ванні розплаву Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O, з точки зору взаємодії компонентів, виділено на рисунку 2. Як можна спостерігати, наявність вільного мангану сприяє утворенню нових сполук і, як наслідок, змінює співвідношення кінцевих продуктів. Найбільш імовірна реакція в цій системі – це окислення мангану ($3Mn + 2O_2 = Mn_3O_4$) і з дещо меншою імовірністю відбувається утворення карбіду ($7Mn + 3C = Mn_7C_3$). При взаємодії оксиду мангану (Mn_3O_4) з вільним хромом відбудеться реакція $3/2Mn_3O_4 + Cr = 1/2Cr_2O_3 + 3MnO$, а при взаємодії з вуглецем найбільш імовірною реакцією буде $2Mn_3O_4 + C = 6MnO + CO_2$ та $Mn_3O_4 + C = 3MnO + CO$. При наявності вільного мангану Cr_2O_3 відновиться з утворенням MnO . Оксид заліза Fe_3O_4 на рівні з вуглецем міг би реагувати з манганом з утворенням чистого заліза та Mn_3O_4 , але імовірність цього процесу є низькою у зв'язку з тим, що манган уже вступив у взаємодію з іншими компонентами. Оксид хрому при взаємодії з манганом буде відновлюватись $1/3Cr_2O_3 + Mn = MnO + 2/3Cr$. Оксид-кремнію (SiO_2) вступатиме в реакцію з оксидами мангану ($MnO + SiO_2 = MnSiO_3$) з урахуванням концентраційного бар'єру. При взаємодії карбіду мангану (Mn_7C_3) з киснем відбуваються реакції $1/3Mn_7C_3 + 10/3O_2 = 7/3MnO_2 + CO_2$ та $1/3Mn_7C_3 + 13/6O_2 = 7/3MnO + CO_2$. Оксиди, які не відновилися, будуть виштовхнуті назовні рідкої ванни за рахунок своєї густини.

Аналогічно до розглянутих реакцій взаємодії мангану зі сполуками, використовуючи створену модель, можна описати пріоритетні реакції системи Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O. Крім того,

використовуючи викладений вище принцип побудови моделі перебігу реакцій системи, можливо створити модель будь-якої системи взаємодії компонентів рідкої ванни металу.

Висновки:

1. Запропонований алгоритм визначення пріоритетності перебігу процесів утворення сполук у ванні рідкого металу системи Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O.
2. Встановлено, що манган має позитивний вплив на кількість та склад кінцевих продуктів в системі Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O. Ланцюжок послідовних реакцій за участі мангану дозволяє забезпечити підвищену кількість карбідів хрому в сплаві.
3. Створена модель дає змогу прогнозувати та керувати перебігом хімічних реакцій в системі Fe-Cr-Ni-Si-Mn-C-O.

1. Меськин В.С. Основы легирования стали / С.В. Меськин – СПб: СПбГИТМО (ТУ). – 2002. – 236 с.
2. Gendrel P. Memoires scietifiques de Revue Metallurgie. / P. Gendrel // V. 60—1963, №4. — P. 293–315; №5. — P. 377–396; №6. — P.458–475.
3. Gendrel P. Etude de la solubilite du carbone dans Paustenite par diffractometrie de rayons X. / P. Gendrel, Ch. Crussard, L. Jacdue //Comptes Rendus de l'Academic des sciences (Paris). Séance du 8 janvier. — 1962. — V. 254, №2. — P. 276–278.
4. Савуляк В.І. Побудова та аналіз моделей металевих сплавів / В.І. Савуляк А.А. Жуков, Г.О. Чорна // Вінниця: Універсум. — 1999. — 200 с.
5. Савуляк В.И. Роль кислорода в формировании свойств поверхностных слоев Fe – С сплавов, подвергаемых трению и изнашиванию. / В.И. Савуляк // Проблемы трибологии. — Хмельницкий. — 2000. — №3. — С.27–29.
6. Голубец В.М. Износостойкие покрытия из эвтектики на основе Fe–Mn–C–В / В.М. Голубец, В.И. Пашечко, // Киев: Наук. думка, 1989 – 160с.
7. Верятин У.Д. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Б.Д. Рогозкин, И.В. Коробов // Москва: Атомиздат – 1965 – 461с.

Стаття прийнята до друку 25.03.2015.