

МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО СТАНУ СПЛАВІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ КООРДИНАТ СКРЕЙНЕМАКЕРСА

Ю.Ю. ЖИГУЦЬ, Ю.Ю. СКИБА,
Я.П. ЛЕГЕТА

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Університетська 14,
кафедра технології машинобудування, т. 8-(03122)-4-30-92, e-
mail: yuzhiguts@univ.uzhgorod.ua

Метод Хіллєрта для розрахунку активності компонентів вздовж конод у двохфазних областях і ізотермічних перерізах трьохфазних діаграм розповсюджено на області, які не контактують з відповідними бінарними діаграмами. Це стало можливим завдяки використанню видозміненого рівняння Хіллєрта, в якому зміна логарифма активності є функція тільки нахилу конод для відповідних нод. У якості прикладу показано як такі розрахунки можна зробити використовуючи ізотермічні перерізи діаграми стану $Fe-C-X$, де X – карбидоутворюючий елемент і в якому присутні декілька конодних трикутників

Сучасні уявлення у області графітизації сплавів заліза базуються на феноменологічному підході, який не прив'язаний до конкретних фізичних моделей і, відповідно, є найбільш стабільним [1,2].

У ідеальних розчинах хімічний потенціал може визначатись за формулою (при $p=const$):

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln N_i \quad (1)$$

де μ_i^0 – хімічний потенціал компоненту “ i ” у стандартному стані; R – універсальна газова стала; T – температура; N_i – мольна концентрація компоненту. Для неідеальних систем рівняння (1) перетворюється на нерівність (2):

$$\mu_i \neq \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln N_i \quad (2)$$

Н.Льюїс запропонував замінити значення N_i фіктивною величиною a_i , тобто термодинамічною активністю (надалі активність), а нерівність (2) перетворити у рівняння:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i \quad (3)$$

Це дало можливість створити метод активностей. Цей метод набув нового розвитку після появи рівняння Хіллєрта, яке пов'язує термодинамічну активність компоненту з тангенсом кута нахилу коноди. Ця

конода з'єднує ноди, тобто фігуративні точки фаз на концентраційному симплексі сплаву. При цьому симплекс будується у ортогональних координатах, а осі концентрацій подаються у мольних частках N_i .

У роботі [3] вказується, що для ізотермічних розрізів у координатах Скрейнемакерса рівняння Хіллєрта набуває вигляду:

$$\ln a_c - \ln a_c^0 = -n \quad (4)$$

де $n = \tan \alpha$, а α – кут нахилу коноди.

Координати Скрейнемакерса дозволяють значно спростити рівняння, використавши меншу кількість припущень при заміні N_C на v_C (відповідно для систем $Fe-C-Si$ або $Fe-C-Cr$ – v_{Fe} , v_{Si} і v_{Cr}).

При цьому:

$$\gamma = \frac{N_C}{N_{Fe}}; \gamma_{Si} = \frac{N_{Si}}{N_{Fe}}; \gamma_{Cr} = \frac{N_{Cr}}{N_{Fe}}$$

Аналіз конодних трикутників показує – при відомому нахилі конодного трикутника ледебуритного перетворення всі три коноди стикаються у вершинах трикутника, що однозначно встановлює положення точок термодинамічної активності сплавів.

Робота [4] доводить, що у трьохкомпонентних системах $Fe-C-Si$ для евтектичного розпаду аустеніту подібні вирази кута θ можна отримати для будь-яких сплавів.

Термодинамічна активність a_c пов'язана з a_c^0 рівнянням типу формули Хіллера [1]:
 $a_c = a_c^0 \exp(-tg\theta)$, (5)

а значення $(-tg\theta)$ від'ємне для варіанту, що показаний на рис.1,а і додатне для варіанту на рис.1,б. Така поведінка функції a_c у першому варіанті повністю відповідає поясненню, що карбідоутворюючий елемент "i" посилюючи хімічний зв'язок метал-вуглець знижує a_c . Для другого варіанту (коли елемент j практично не розчиняється у цементиті потрібно врахувати змінність складу цементитної фази, де навіть незначні зміни вмісту вуглецю суттєво впливають на активність a_c .

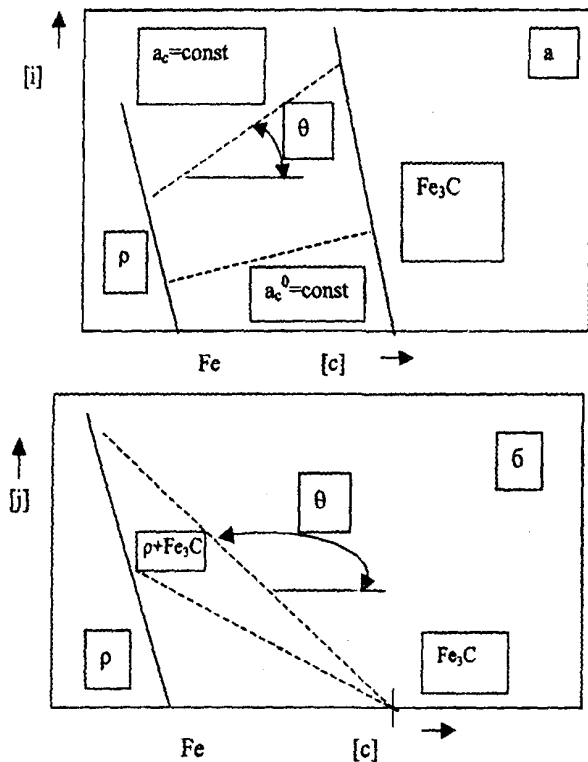


Рис.1. Коноди у координатах Скрейнемакєрса [3]: а) для розчину ρ +цементит у системі $Fe-C$ і при коефіцієнті розподілу елементів $k_i > 1,0$ (ρ - фази заліза α, γ і розплав L); б) при $k_j < 1,0$.

Розглянемо дві системи $Fe-C-Si$ і $Fe-C-S$. Кремній знижує температуру ледебуритного перетворення у цементитній системі, але підвищує її у системі $Fe-Si$ -графіт.

Зменшення величини $|a_c^0|$ не перевищує зростання $|\exp(-tg\theta)|$, і у цілому значення a_c у формулі (7) росте. Це узгоджується з відомим і доведеним на практиці положенням, що кремній є графітизатором [2].

У системі $Fe-C-S$ $a_c > a_c^0$, але зменшення величини $|a_c^0|$ більше по модулю зростання $|\exp(-tg\theta)|$, що приводить у цілому до зниження a_c при легуванні сіркою, тобто сірка у рідкому чавуні є антиграфітизатором.

При високих температурах цементит Fe_3C перетворюється у бертолід Fe_3C_{1-x} (де x досягає десятих часток проценту по масі [5]), який змінює свої характеристики під впливом сірки. Кремній підвищує концентрацію вуглецю у цементиті змінного складу. З підвищенням концентрації вуглецю різко росте його термодинамічна активність, що пов'язано з високою щільністю ліній ізоактивності (рис.2).

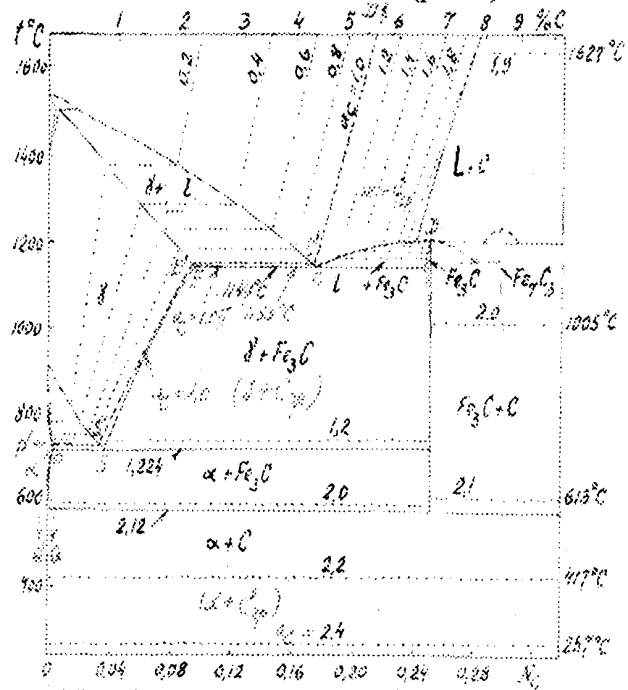


Рис.2. Діаграма стану розплав+цементит з нанесеною шкалою a_c^0 при вибраному стандартному стані вуглецю – графіт ($a_c^{sp} \equiv 1,0$).

Вліво від точки з $a_c = 0,825 \cdot 1,134 = 0,935$ стабільною є система $Fe-Si$ -графіт, а вправо $Fe-Si$ -цементит, таким чином відбілюючий вплив сірки має як кінетичну, так і термодинамічну природу.

При використанні класичного методу Хіллера [1,2] і його модифікацій [3,5-7], як вже згадувалося вище, найважливішою початковою величиною у розрахунках активностей a_i вздовж коноди двохфазної області заданого ізотермічного розрізу трьохкомпонентної діаграми стану (кут h системи $h-i-j$) служить активність a_i^0 вздовж однойменної коноди подвійної системи $h-i$. Але це передбачає, що розглянута двохфазна область розташована впритул до діаграми $h-i$. А якщо ні, як показано на рис.3?

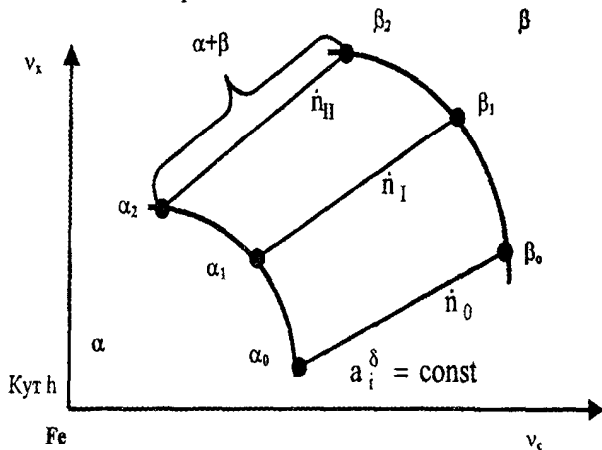


Рис.3. Схема до розрахунку активності a_i вздовж конод $\alpha+\beta$ у двохфазній області ізотермічного розрізу діаграми стану трьохкомпонентної системи $h-i-j$ (кут h), де j - додатковий легуючий елемент, що впливає на активність компонента i . Випадок, коли область $\alpha+\beta$ не суміжна до подвійної системи $h-i$ (ортогональні координати Скрейнемакера $v_i=X_i/X_h$ і $v_j=X_j/X_h$ - з однаковою ціною поділки шкал; тут X - вміст компонента у мольних частках)

У цьому випадку необхідно знати активність a_i^0 вздовж хоча б одної коноди трьохкомпонентної двохфазної області $\alpha+\beta$ (див. рис.3) і тоді ця конода приймається за базову, хоча вона і нахилена до осі $h-i$ ($v_j=0$) і остання віддалена від області $\alpha+\beta$.

Ізотермічний розріз на рис.3 виконано у координатах Скрейнемакера тому, що це дозволяє використовувати у розрахунках дуже просте і точне рівняння Хіллера-Жукова, в якому відсутні координати нод або фігуративних точок сплавів:

$$a_i = a_i^0 \exp(-\dot{n}) \quad (6)$$

де a_i^0 - активність компоненту вздовж базової ("нульової") коноди при $X_j=0$ (бінарна система $h-i$, коли область $\alpha+\beta$ суміжна за цією конодою до бінарної діаграми $h-i$); \dot{n} - тангенс кута нахилу коноди двохфазної рівноваги у досліджуваній системі $h-i-j$.

Це дозволяє у свою чергу для випадку показаному на рис.3 вести розрахунок a_i вздовж коноди $\alpha_1\beta_1$ за рівнянням:

$$\ln a_i^I = \ln a_i^{\delta} - \dot{n}_I + \dot{n}_0 \quad (7)$$

де \dot{n}_I та \dot{n}_0 - тангенси кутів нахилу конод $\alpha_1\beta_1$ і $\alpha_0\beta_0$ відповідно; a_i^{δ} - відома величина a_i вздовж базової коноди $\alpha_0\beta_0$.

Аналогічним чином для коноди $\alpha_{II}\beta_{II}$ розрахунок ведеться за рівнянням:

$$\ln a_i^{II} = \ln a_i^{\delta} - \dot{n}_{II} + \dot{n}_0 \quad (8)$$

де \dot{n}_I - нахил коноди $\alpha_{II}\beta_{II}$

Легко впевнитися у тому, що оригінальне рівняння Хіллера [1-7], в яке входять координати нод (не говорячи вже про значні апроксимації, що потрібні були при його виведенні), не пристосовано для таких розрахунків тому, що при переході від коноди $\alpha_0\beta_0$ до коноди $\alpha_1\beta_1$, а після до коноди $\alpha_{II}\beta_{II}$ ці координати суттєво змінюються.

На рис.4 у якості схематичного прикладу показано використання розробленого методу стосовно ізотермічного розрізу (у області надкритичних температур) системи типу $Fe-C-X$ (де X - марганець, хром або їх анало-ги).

У двохфазній області $\gamma+C_{zp}$ (аустеніт+графіт) активність вуглецю більша 1,0. У конодному трикутнику $\gamma+M_3C+C_{zp}$ (аустеніт+легований цементит + графіт) активність вуглецю стала за визначенням $a_C=1,0$. Вище даного трикутника $a_C<1$ і тоді ці сплави не здатні графітуватись.

Конода $\gamma+M_3C$ вказаного трикутника служить базовою конодою $\alpha_0\beta_0$ (рис.4). вздовж неї $a_C=1,0$. Використання розрахунків за рівняннями типу (7) і (8) у області $\gamma+M_3C$ (тут активність монотонно падає до значення $a_C<1,0$) аж до коноди $\gamma+M_3C$ наступного конодного трикутника $\gamma+M_3C+$

$+M_7C_3$ (активність a_C знижується тому, що \dot{n} а відповідно і $\dot{n}-\dot{n}_0$ прогресивно ростуть

У вказаному трикутнику активність вуглецю незмінна, що дозволяє використовувати рівняння (7) і (8) для розрахунків у чотирикутнику $\gamma+M_7C_3$, де активність a_C продовжує знижуватися із збільшенням ступені легованості сплавів.

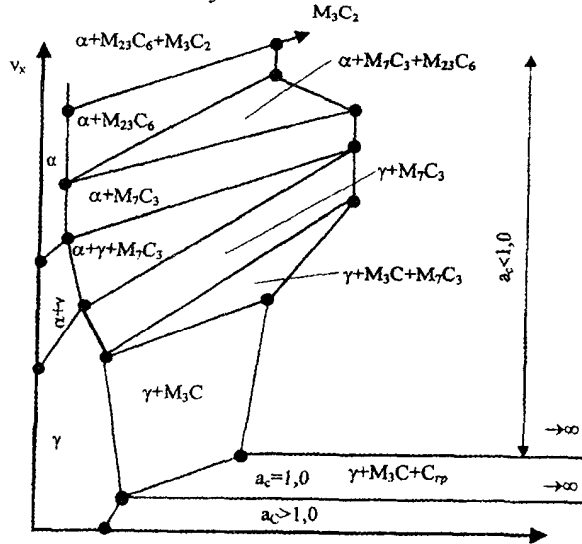


Рис. 4. Схема ізотермічного розрізу діаграми стану сплавів $Fe-C-X$, в яких утворюється графіт при $a_C > 1,0$ (при умові, що графіт вибрано у якості стандартного стану вуглецю) і карбідні фази M_3C (цементит), M_7C_3 , $M_{23}C_6$ та M_3C_2 .

Трикутник $\alpha+\gamma+M_7C_3$, у внутрішній частині якого активність вуглецю незмінна, дозволяє перенести значення a_C з нижньої правої коноди трикутника на верхню коноду і продовжити розрахунки за рівняннями типу (7) і (8) у чотирикутнику $\alpha+M_7C_3$. Продовжуючи вищевказану побудову для областей, що лежать вище трикутника $\alpha+M_{23}C_6+M_7C_3$, чотирикутника $\alpha+M_{23}C_6$ і трикутника $\alpha+M_{23}C_6+M_3C_2$, можна довести розрахунки до області високохромованих сплавів, хоча і з дуже великою ступінню апроксимації (тому що метод Хіллєрта, в принципі, досконало розроблено тільки для розбавлених систем).

Запропонований методологічний підхід придатний і для розрахунку в області систем $Fe-C-X$, де X - сильний карбідоутворюючий елемент типу W, Mo, V і Ti , які синтезують солеподібні карбіди типу MC і M_2C . У цьому випадку розрахунки показують, що активність вуглецю у них складає дуже малу частку одиниці, що свідчить про дуже високу міцність зв'язків метал-вуглець. Величина a_C у цьому випадку може служити мірою екзо-термічності СВС-процесу, синтезуючого тверді сплави і карбідосталі, які містять вказані карбіди (чим нижча a_C , тим вища теплота реакції). У тему даної роботи не входило встановлення відповідних кількісних залежностей тому, що сучасна наука ще не має відповідного набору вихідних розрахункових даних за ланцюжком активність компонентів \rightarrow їх хімічні потенціали \rightarrow парціальні вільні енергії компонентів \rightarrow вільна енергія системи.

Висновки. 1. Метод Хіллєрта [1] поширений і на коноди двохфазних областей трикутних симплексів трьохкомпонентних діаграм стану $M-C$, коли ці області віддалені від тих сторін вказаних трикутників, які в двохкомпонентному симплексі описують зростання вмісту досліджуваного нами компоненту при розрахунках його активності.

2. Оригінальний метод Хіллєрта виявився непридатним для вирішення цієї задачі, у відмінності від видозміненого методу [7], який використовує ортогональну систему координат Скрейнемакерса.

3. Причина цього полягає у тому, що видозмінений метод не вимагає визначення і використання у розрахунках координат відповідних нод.

- Hillert M. On isoactivity lines//Acta metallurgica. 1955. №1, p.34-37.
- Hillert M. Recent research of cast iron. Detroit: Gordon and Breach. 1968. p.101.

- Жуков А.А. Использование уравнения Хиллєрта для расчетного построения линий диаграмм состояния//В кн.: Теоретические и

экспериментальные методы исследования диаграмм состояния металлических систем. М.: Наука, 1969. С.78-83.

4. Малиночка Я.Н., Ковальчук Г.З. Сульфиды в сталях и чугунах. М.: Металлургия, 1988. 129с.

5. Жуков А.А. Геометрическая термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия. 1971, (1-е изд.), 272 с.; 1979 (2-е изд.), 232 с.

6. Жуков А.А. Использование координат Скрейнемакера в геометрической термодинамике//В кн.: Химическая термодинамика и термохимия. М.: Наука, 1979, С. 208-212.

7. Zhukov A.A., Ramani A.S., Zhiguts Yu.Yu. Modifications of Hillert equation and their application in phase diagram computation//Металлофизика и новейшие технологии, 1996, т. 18, №7. С. 70-80.А.Б..

METHODICS OF ACCOUNTANCE OF THERMODINAMICAL CASES ALLOYS WITH THE USE OF SCREYNEMAKERS COORDINATIOUS

**JU.JU. ZHYGUTS, JU.JU. SKYBA,
JA.P. LEGETA**

Uzhgorod National University, 88000, Uzhgorod, st. Universytetska 14, katedra "Technology mashinbuilding", tel. 8-(03122)-4-30-92, e-mail:yuzhiguts@univ.uzhgorod.ua.

The Hillert method of computing activities of components along tie-lines in two-phase regions in ternary phase diagrams' isothermal sections has been enlarged to such regions, which do not contact the corresponding binary diagrams. This became possible by using the modified Hillert equation in which the change of the activity of a given element is a function of the slope of the corresponding tie-line only. As an example it has been shown how such computations could be performed using an isothermal section of a Fe-C-X phase diagram Where X is a carbideforming element and which contains several tie-line triangles.