МЕТОД ОБЧИСЛЕННЯ ХАРАКТЕРУ ФАЗОВИХ ДІАГРАМ СТАНУ СПЛАВІВ

Ю.Ю. Жигуц, Ю.Ю. Скиба, Я.П. Легета

Ужгородський національний університет, вул. Підгірна, 46, Ужгород, 88000
e-mail: yuzhiguts@univ.uzhgorod.ua

Метод Хіллерта 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 Хіллерта, 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 – карбідоутворюючий елемент і в якому присутні декілька конодних трикутників.

ВСТУП. Сучасні уявлення у області графітизації сплавів заліза базуються на феноменологічному підході [1,2].

Н.Льюіс запропонував рівняння:

$$\mu_i=\mu_i^0+R\cdot T\cdot \ln a_i \qquad (1)$$

Це дало можливість створити метод активностей. Цей метод набув нового розвитку після появи рівняння Хіллерта, яке пов'язує термодинамічну активність компоненту з тангенсом кута нахилу конод. 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 розтинів у координатах Скрейнемакерса рівняння Хіллерта набуває вигляду:

$$\ln a_c-\ln a_c^{\circ}=-n \qquad (2)$$

де $n=tg\alpha$, а α - кут нахилу конод.

Координати Скрейнемакерса дозволяють значно спростити рівняння, використавши меншу кількість припущень при заміні N_c на ν_c (відповідно для систем Fe-C-Si або Fe-C-Cr - ν_{Fe}, ν_{si} і ν_{cr}).

При цьому $\nu_c \equiv \frac{Nc}{N_{Fe}}$;

$\nu_{si} \equiv \frac{Nsi}{N_{Fe}}$; $\nu_{cr} \equiv \frac{Ncr}{N_{Fe}}$.

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

ЗАГАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ. Робота [4] доводить, що у трьохкомпонентних системах Fe-C-і для евтектичного розпаду аустеніту подібні вирази можливо отримати для любих сплавів.

Ізотермічний розріз виконаний у координатах Скрейнемакерса дозволяє використовувати у розрахунках дуже просте і точне

рівняння Хіллерта-Жукова, в якому відсутні координати нод або фігуративних точок сплавів.

ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ. Рівняння у формі (4) і (5)

$$a_X^{(Y)} = a_X^0 \exp\left(-n(1-x)-y\right), \quad (4)$$

$$d\cdot\ln a_z + \frac{x_x'}{x_z'}\cdot d\cdot\ln a_x + \frac{x_y'}{x_z'}\cdot d\cdot\ln a_y = 0. \quad (5)$$

можуть використовуватися для обчислення певних точок, ліній або поверхонь діаграм, як було показано у роботах [3,5-7]. Нижче пропонується розглянути два простих випадки.

ВИПАДОК 1. Припустимо, що в ізотермічному перерізі фазової діаграми Z-X-Y (Z – є основним компонентом), нам відоме $\varepsilon_x^{(y)}$ в α і β фазовій областях, та a_x^0 в середині α+β області для подвійної системи Z-X. Припустимо також, що границя (α+β)/β добре відома і що (α+β)/β потрібно обчислити.

Це дуже загальний випадок, коли β фаза рідка, (α+β)/β – границя у вигляді лінії "ліквідус", а α/(α+β) – границя "солідус". Остання – складна, визначена експериментально в результаті термічного аналізу лінія тому, що мікросегрегації і мала величина коефіцієнта дифузії у твердому стані запобігають точній оцінці температурної і концентраційної рівноваги під час кристалізації фази. Ці дані дають нам місце розташування ліній ізоактивності 1, 2, 3 та 4 у двох однофазних областях (рис. 1) [7].

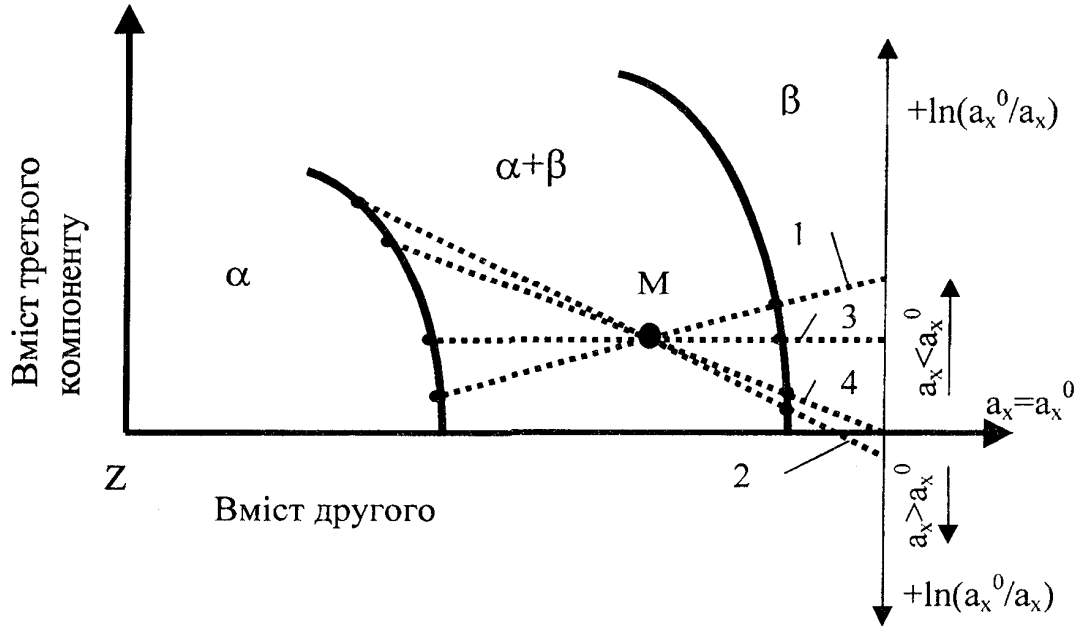

Рис. 1. Варіанти похилих конод α+β при ізотермічному розрізі Z-X-Y підсистем при двофазній рівновазі: 1 – $\ln(a_x^0/a_x)>0$ і $a_x<a_x^0$; 2 – $\ln(a_x^0/a_x)<0$ і $a_x>a_x^0$; 3 – $\ln(a_x^0/a_x)=X_Y$ (>0) і $a_x<a_x^0$ (орторівновага співпадає з метарівновагою); 4 – $\ln(a_x^0/a_x)=0$ і $a_x=a_x^0$ (орторівновага співпадає з пararівновагою; n<0; ń=0)

Таким чином ми отримаємо ноди на перетині границь (α+β)/β з відповідними значеннями $a_x^{(y)}$. Використовуючи (4) або (5), ми отримаємо значення n або ń (і Θ або Θ′) для нахилених конод в двофазній (α+β) області. Точки, що нас цікавлять між конодою і відповідними лініями ізоактивності, у певній області дають нам місце границі α/(α+β) (показаної на рис. 2 двома стрілками).

ВИПАДОК 2. Припустимо, що переріз евтектичної області подвійної системи Z-X діаграми показано на рис. 3.

Значення $\varepsilon_x^{(Y)}$ наближених параметрів у однофазній області L (рідка фаза) дають конкретні значення a_x^0 (відповідно 0, 1, 2 та 3 для лівої сторони двофазної області і 0, 1′, 2′ та 3′ для правої сторони двофазної області). Підвищення температури зменшує a_x^0, але збільшує $(a_x^0)'$.При температурі T_0 значення a_x^0 і $(a_x^0)'$ співпадають. Значення $a_x^{(Y)}$ співпадають зліва і справа від певної точки евтектики тільки при зміні температури (її збільшенні або зменшенні). Обчислення з використанням рівняння (4) або (5) дають значення $a_x^{(0)}$ і $(a_x^0)'$, які після множення на exp(-n) або exp(-ń) дозволяють отримати $a_x^{(Y)}$ для потрійної евтектики сплаву, і це означає, що при певній температурі (T_1, T_2 і T_3) коноди з лівої сторони і з правої сторони перетинаються у точках, де встановлені евтектичні значення (I, II і III на верхній частині рис. 4).

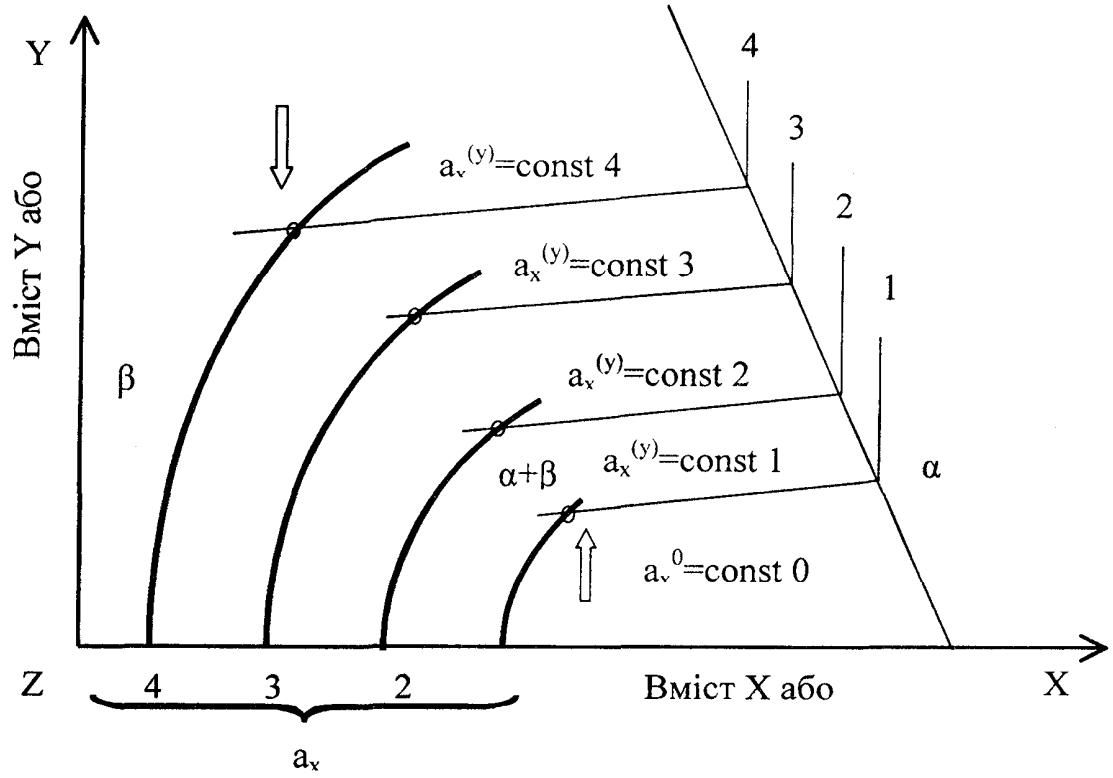

Рис. 2. Положення границі між однофазними і двохфазними областями в ізотермічних розрізах потрійних діаграм: const.1<const.2<const.3<const.4

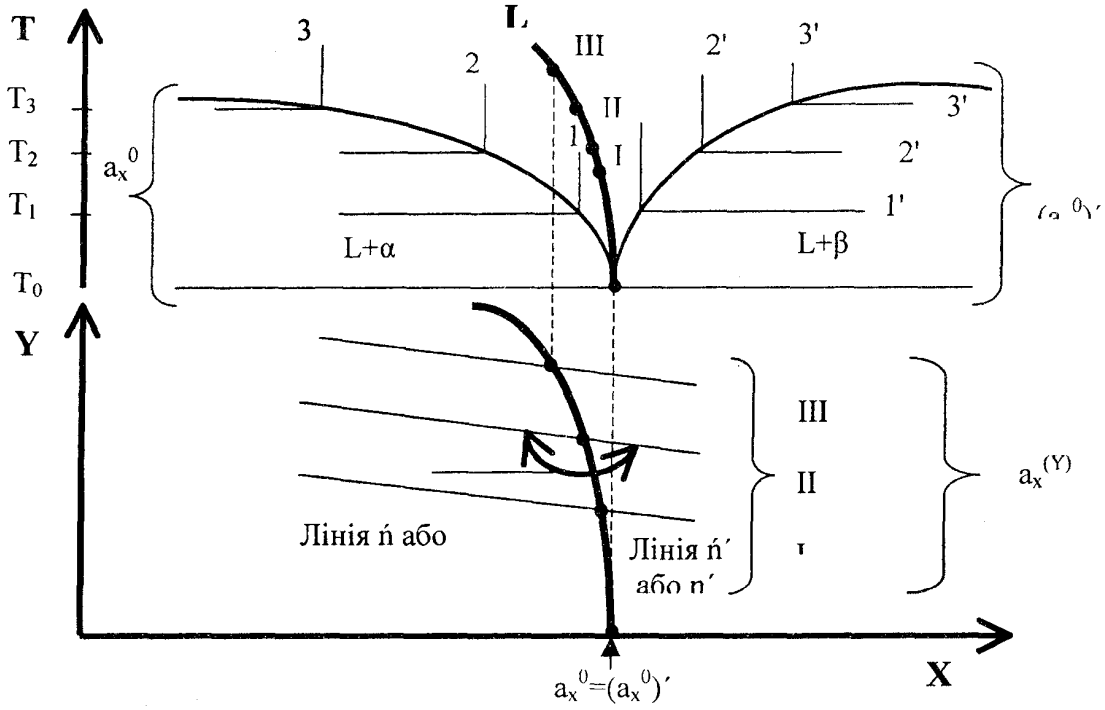

Рис. 3. Схематична діаграма, що ілюструє побудову евтектичної частини у трьохфазній області діаграми Z-X-Y-T за даними ліній ізоактивності у подвійній системі Z-X-T і даними схилу ń та ń′ на сторонах трикутника

Стандартний стан вибирають для компонента "i" у всіх фазах подвійної або потрійної системи так, щоб для кожної сторони евтектичного трикутника a_i=const. Для кожної температури значення $a_i=f(a_i^0$, n або ń) буде різним, тому що з лівої сторони ми маємо одне значення a_i^0, n або ń, а з правої сторони – інше. У даному окремому випадку елемент Y підвищує евтектичну температуру. Це знаходиться у повній відповідності з фактом, що кут φ більше 180° [5,7].

ПРИКЛАДИ РОЗРАХУНКІВ. Кремній та сірка – найважливіші компоненти, які входять у сплав Fe-C сплавів, особливо це стосується чавунів. Обидва компоненти трохи розчиняються у цементиті, обидва знижують температуру ледебуритного перетворення у рідких залізовуглецевих сплавах, але в інших аспектах вплив їх на утворення структур і властивостей чавунів [4] суттєво відрізняється.

Кремній збільшує a_c практично у всіх фазах Fe-C-S сплавів. В тому числі і у цементиті (за виключенням, мабуть, фази Марлеса і сілікоферита). Сірка підвищує a_c у ненасичених рідких вуглецевих сталях. Її вплив на a_c у ледебуриті під час кристалізації сталей невідомий. У роботах [5-7] було проведено обчислення. Це показано на рис. 4, де було використано три види координат: X, υ та % за мас. Cl_1 є евтектичною областю ледебуритного перетворення; l_1f – відповідає

рідкому L_1+цементитна лінія, її величина схилу і використовувалась у обчисленнях. Встановлення точок перетину двох ліній було зроблено на основі опублікованих даних [4] (включаючи питання однорідності і гомогенності цементиту $Fe_3C_{1-\varepsilon}$ при високих температурах).

Якщо вибрати графіт в якості стандартного стану вуглецю $a_c^{цем}=1,05$ у сплаві ледебуриту при 1148 °С. У обчисленнях використано координати Скрейнемакерса і формула (5), які дали $a_c^{цем}=0,92$ у точці 1_1 і $a_c^{цем}=1,0$ у точці 1_2 на рис. 4. Це дозволило прослідкувати на рис. 4 евтектичну область $C'1_2$, показану на основі експериментальних даних прямими пунктирними лініями. Біля точки 1_2 $a_c^{цем}<a_c^{гр}$ і підсистема Fe-Fe_3C-S стає стабільною.

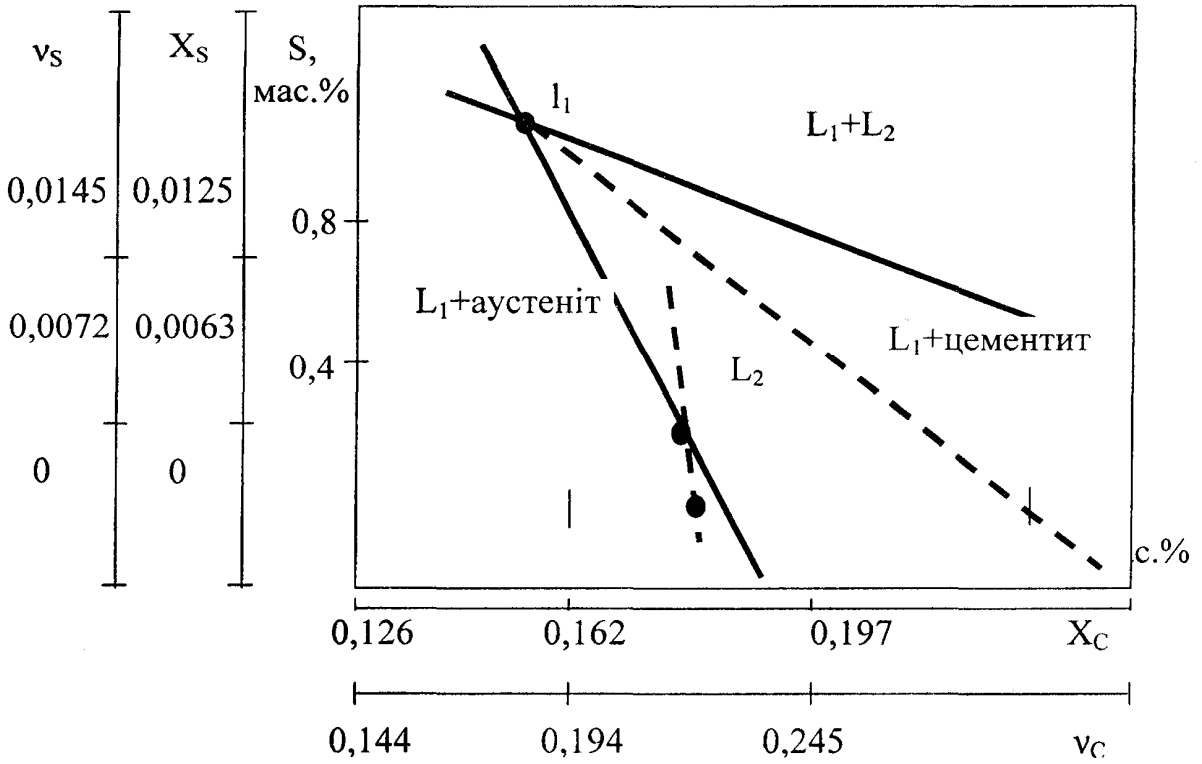

Рис. 4. Евтектичні області $C1_1$ в ледебуритному перетворенні і $C'1_2$ при аустенітно-графітовому розпаді розплаву L_1 в Fe-C-S системі. Тут 1_1f це $L_1+Fe_3C_{1-\varepsilon}$ конода, яка зв'язує останню з рідкою фазою (високовуглецевий + низькосірчаний і низьковуглецевий + високосірчаний)

Цей результат несподіваний, і не повинен розглядатися як остаточний у зв'язку з тим, що:

– 1_2 це точка перетину двох евтектичних областей (стабільною та метастабільною систем), які встановлені майже геометрично паралельно одна одній; незначне відхилення їх напрямків і схилів можуть призвести до дуже великих змін у висновках (це свідчить про

те, що застосування більш точної формули має дуже важливе значення);

– припущення, що $a_c^{гр}$=const=1,0 вздовж $C'1_2$ евтектичної області може бути невірним у зв'язку з можливістю деякої розчинності сірки у графіті, коли іони сірки можуть утворити "місточки" такого ж типу, що і у вулканізованій групі (особливо, коли графіт містить компоненти-домішки та інші дефекти кристалічної гратки).

Однак, цей результат добре узгоджується з великою кількістю даних, що відносяться до хімічних властивостей сірки, як акцептора електронів і як "охолоджуючого" елемента у чавуні.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ВИСНОВКИ. Отримані результати свідчать про можливість обчислення характеру фазових діаграм за допомогою модифікованого методу геометричної інтерпретації рівняння Хіллерта у координатах Скрейнемаккерса. При високотемпературному синтезі сплавів металотермією та СВС цей метод [7] (один з небагатьох), дозволяє встановлювати активність компонентів на діаграмах стану із достатньою для розрахунків точністю і застосовувати отримані дані для корекції складу металотермічних шихт (наприклад, за термохімічними розрахунками та для розрахунку адіабатичних температур взаємодії компонентів).

Що правда і він не універсальний. Розв'язання оригінального рівняння Хіллерта (4) супроводжується застосуванням багатьох наближень.

Незважаючи на це, рівняння (4) дуже добре геометрично інтерпретується. Таким чином, успішне застосування наближень, введених у рівняння Хіллерта, мають під собою певну теоретичну основу.

Використання координат Скрейенмакерса замість звичайних координат надає унікальну можливість для спрощення і вирішення рівняння Хіллерта та зменшує кількість наближень тільки до двох, обидва з яких цілком підтверджуються у більшості випадків.

Взаємозв'язки, які вдалося встановити, можуть дати основу для певних типів обчислення потрійних фазових діаграм при умові, що відома основна подвійна діаграма та деякі термодинамічні дані, що стосуються розділу елементів сплаву за фазами.

Результати цих розрахунків можуть використовуватись не тільки для високотемпературного дослідження сплавів, але і для визначення рушійної сили певних фазових перетворень, наприклад, графітизація залізовуглецевих сплавів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Hillert M. On isoactivity lines//Acta metallurgica. 1955. №1, p.34-37.

2. Hillert M. Recent research of cast iron. Detroit: Gordon and Breach.1968. p.101.

3. Жуков А.А. Использование уравнения Хиллерта 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 Скрейнемакерса 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.

COMPUTATION METHOD OF NATURE OF THE PHASE DIAGRAMS OF A STATUS OF ALLOYS

Yu.Yu.Zhiguts, Yu.Yu.Skuba, Ja.P.Legeta

Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine

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.