

The program ASTRA-4 with thermodynamic database is used in this work for thermodynamic modeling of cast alloy, received due to volume alloying by boron. The modeling was carried out by means of several calculations with following specializing of parameters with binary and ternary diagrams of systems.

Н. Ф. НЕВАР, Ю. Н. ФАСЕВИЧ, Белорусский национальный технический университет

УДК 621.141.25

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНОГО ФАЗОВОГО СОСТАВА ЛИТОГО БОРСОДЕРЖАЩЕГО СПЛАВА

Введение

Термодинамическое моделирование получило широкое распространение в современном материаловедении. Его целью является определение равновесного фазового состава многокомпонентной многофазной системы при заданном исходном элементном составе и термодинамическом режиме процесса, в то же время позволяет уменьшить объем экспериментальных исследований, определить пути достижения оптимального состава и свойств системы, а также оценить степень отклонения сложных процессов фазообразования в многокомпонентных системах от равновесия.

Существуют два метода расчета равновесного состава многокомпонентных гетерогенных систем, в которых могут протекать химические реакции [1]: 1) метод констант равновесия, когда записывают все возможные независимые химические реакции, рассчитывают для них изменение энергии Гиббса ΔG_T^0 при данной температуре, составляют уравнения изотермы Вант-Гоффа $\Delta G_T^0(i) = -RT \ln K_a$ (T – температура; R – универсальная газовая постоянная; i – номер реакции), рассчитывают константы равновесия K_a , а затем составляют и решают систему нелинейных алгебраических уравнений относительно равновесных концентраций всех веществ; 2) метод минимизации энергии Гиббса всей многокомпонентной системы.

Первый метод используют в основном для термодинамического моделирования газофазного взаимодействия при небольшом числе компонентов и реакций [1]. К недостаткам такого подхода относятся необходимость составлять громоздкие уравнения, при решении которых возникают вычислительные трудности. Однако основной недостаток связан с тем, что в многокомпонентных системах легко упустить из виду большое число промежуточных продуктов и соответствующих химических реакций, которые могут оказать суще-

ственное влияние на окончательный результат (иногда ведущей может оказаться реакция с $\Delta G_T^0 > 0$). В связи с этим применяют методы, связанные с нахождением минимума энергии Гиббса многокомпонентной гетерогенной системы. В их основе лежит то, что термодинамика рассматривает лишь исходное и конечное состояние системы и не принимает во внимание путь перехода, при этом равновесное состояние определяется условием минимума свободной энергии.

Для термодинамического моделирования в металлургии и материаловедении применяют универсальные программы SOLGASMIX, CHEMIX. Программу CHEMIX использовали также для расчета диаграмм равновесия в бинарных и тройных системах. В специализированных термодинамических пакетах для расчета равновесных диаграмм состояния CALPHAD с банком термодинамических данных SGTE, MTDATA, Thermo-Calc, ChemSage преодолены такие трудности моделирования, как неполнота информации о термодинамических свойствах веществ (в справочной литературе [2, 3] отсутствуют данные по многим интерметаллидам, сложным карбидам, солям, оксидам, оксикарбидам, оксинитридам и др.) и трудность учета образования нестехиометрических соединений, твердых и жидких растворов, обладающих избыточной энергией смещения. Однако поскольку в реальных сталях и сплавах и композиционных материалах присутствует большое число элементов (более 4), образующих разнообразные упрочняющие фазы (карбиды, бориды, интерметаллиды и др.), полный расчет равновесного состава системы с использованием программ для моделирования диаграмм равновесия (типа CALPHAD, MTDATA и т.п.) невозможен. Для этой цели целесообразно применять универсальные программы с базами термодинамических данных. Кроме того, в ряде случаев термодинамически наиболее “выгодное” состояние не может реализоваться даже в изотермических условиях из-за кинетических причин. Например, в систе-

мах, содержащих железо и углерод, при высоких температурах образование цементита Fe_3C обеспечивает минимум энергии Гиббса, хотя эта фаза метастабильна и при $T \approx 1525$ К разлагается при плавлении. Поэтому возникает необходимость расчета неполных равновесий, т.е. исключения из рассмотрения соединения, которые по экспериментальным данным в системе не образуются. В связи с этим результаты термодинамического моделирования нужно рассматривать лишь как некоторое приближение к реальному состоянию многокомпонентной многофазной системы. При этом необходимо опираться на доступные в литературе бинарные и тройные диаграммы состояния.

В данной работе для термодинамического моделирования литого сплава, полученного за счет объемного легирования бором, в многокомпонентных системах использована программа АСТРА-4 с термодинамической БД [4]. В ней поиск равновесного состава гетерофазной многокомпонентной системы осуществляется путем нахождения локального экстремума энтропии системы S при наличии ограничений (условие сохранения массы каждого элемента и полной внутренней энергии системы) при заданном исходном составе и термодинамическом режиме (в данном случае изобарно-изотермическом). Программа позволяет

выполнять расчет неполных равновесий, исключая из рассмотрения ряд веществ, когда из экспериментальных данных заранее известно, что они не образуются в системе по кинетическим причинам. Программа учитывает только образование двух бинарных растворов, избыточная энтальпия смешения которых аппроксимируется моделью регулярных растворов. Для моделирования многокомпонентных высокотемпературных расплавов в работе [5] рекомендовано применять модель идеальных ассоциированных растворов; пригодность этого подхода подтверждена расчетами для ряда расплавов [6]. Кроме того, эта программа не позволяет рассчитывать равновесные состояния только конденсированных фаз без газовой фазы, поэтому в таких ситуациях следует добавлять небольшое количество инертного газа Ag [7].

Порядок выполнения термодинамических расчетов

Для расчетов брали максимальное содержание легирующих элементов. Дополнительно в исходный состав вводили 0,01% Ag . В табл. 1 приведены термодинамические характеристики веществ (боридов железа), отсутствующие в стандартной БД программы АСТРА-4, которые были введены в БД дополнительно для проведения расчетов.

Таблица 1. Термодинамические характеристики соединений, дополнительно введенных в БД АСТРА-4

Фаза	ΔH^{298} , ккал/моль	S^{298} , кал/(моль·К)	$cp(T)$, кал/(моль·К)	ΔT , К
FeB	-17,0	6,62	$11,541 + 1,539 \cdot 10^{-3}T$	298–1923
Fe ₂ B	-17,0	13,54	$17,02 + 3,3 \cdot 10^{-3}T$	298–1662

Моделирование выполняли (рис. 1) путем проведения ряда пробных расчетов с последующим уточнением параметров. На каждом шаге полученные результаты по равновесному фазовому составу сравнивали с имеющимися в литературе бинарными и тройными диаграммами систем на основе железа, чтобы определить, какие фазы устойчивы при данной температуре в интересующей нас области концентраций. При наличии многокомпонентных твердых растворов на основе Fe (γ - или α -фазы) применяли модель идеальных растворов.

Результаты термодинамического моделирования и их обсуждение

Расчеты начинали с температуры $T=1573$ К, т.е. ниже линии солидуса сплавов на основе

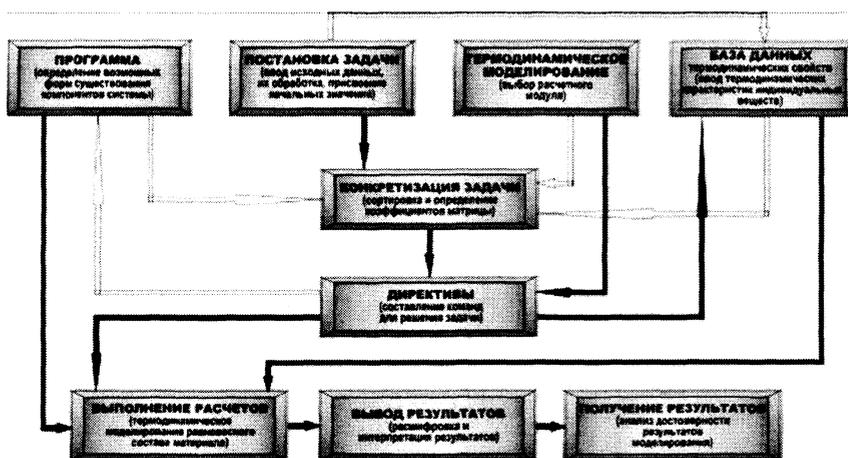


Рис. 1. Схема выполнения термодинамического моделирования

железа. При высоких температурах (выше линии ликвидуса) термодинамическое моделирование не имеет смысла, так как легирующие элементы растворяются в расплаве и присутствует однофазный раствор. Пробные расчеты показали, что весь

углерод связывается в цементит Fe_3C (3,53%), но это соединение устойчиво только при $T < 1500$ К. При этом весь имеющийся бор образует с железом фазу FeB (17,26%). Поэтому при последующих расчетах при этой температуре фазу Fe_3C исключали из рассмотрения, т.е. рассчитывали неполное равновесие. Тогда наиболее термодинамически стабильной углеродсодержащей фазой, по данным расчетов, оказывается карбид Mn_3C_3 (2,76%), который устойчив только при $T < 1100$ К.

Поскольку в интервале температур $T = 1573 - 1173$ К и заданном составе стали на бинарных и тройных диаграммах состояния (рис. 2) имеется раство-

римость легирующих элементов (С, Мп и Мо) в γ -железе, при дальнейших расчетах задавали возможность образования идеального многокомпонентного твердого раствора на основе аустенита; при этом Fe_3C не исключали. Результаты моделирования приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что в интервале температур $T = 1573 - 1173$ К термодинамически более выгодно образование фазы FeB , а не Fe_2B .

В области существования γ -Fe ($T = 1573 - 1173$ К) термодинамическое моделирование показывает образование твердого раствора С, Мп и Мо в аустените. Остальное количество С, Мп и Мо образуют небольшое количество

упрочняющих фаз: 0,222% SiC и 0,93% $MoSi_2$ при $T = 1573$ К; остаток марганца связывается серой в сульфид MnS (0,27%). С понижением температуры до 1173 К равновесное количество растворенного в аустените молибдена несколько возрастет (до 0,0176%) и соответственно уменьшается доля $MoSi_2$ (до 0,923% при 1173 К). Основной упрочняющей фазой является борид железа FeB (17,26%) (табл. 2).

При более низких температурах ($T \leq 1073$ К) углерод малорастворим в феррите, поэтому учитывали формирование только твердого раствора Мп и Мо в α -Fe. В равновесном состоянии в α -железе содержится 0,60% Мо и 3,23% Мп.

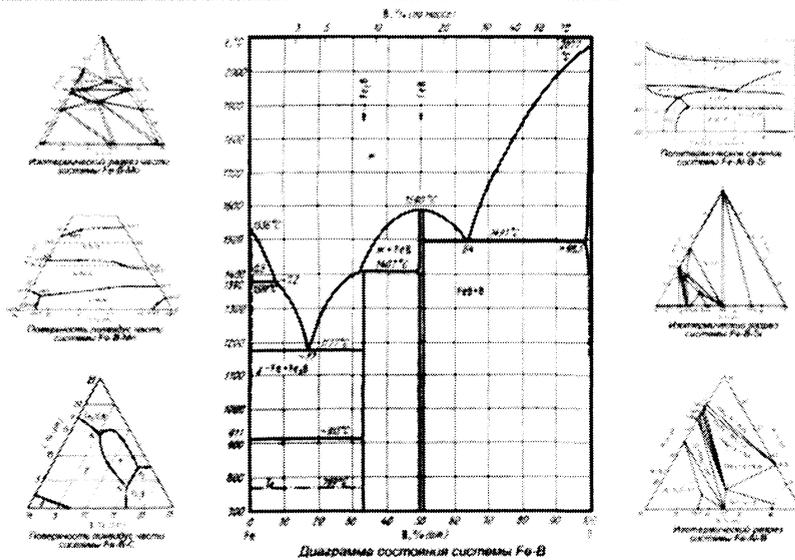


Рис. 2. Диаграммы состояния

Таблица 2. Результаты термодинамического моделирования равновесного состава по программе АСТРА-4

T, K	Равновесный состав, мас.%	Доля твердого раствора	Примечание
1573	0,013% $Mo_{(ss)}$ + 0,233% $C_{(ss)}$ + 3,23% $Mn_{(ss)}$ + 77,79% $Fe_{(ss)}$ + 0,222% $SiC_{(s)}$ + 0,27% $MnS_{(s)}$ + 0,93% $MoSi_{2(s)}$ + 17,26% $FeB_{(s)}$	81,26% (Fe-Mo-Mn-C)	γ -твердый раствор (аустенит)
1473	0,0137% $Mo_{(s)}$ + 0,233% $C_{(ss)}$ + 3,23% $Mn_{(ss)}$ + 77,79% $Fe_{(ss)}$ + 0,224% $SiC_{(s)}$ + 0,27% $MnS_{(s)}$ + 0,929% $MoSi_{2(s)}$ + 17,26% $FeB_{(s)}$	81,26% (Fe-Mo-Mn-C)	γ -твердый раствор (аустенит)
1373	0,0147% $Mo_{(ss)}$ + 0,233% $C_{(ss)}$ + 3,23% $Mn_{(ss)}$ + 77,79% $Fe_{(ss)}$ + 0,224% $SiC_{(s)}$ + 0,27% $MnS_{(s)}$ + 0,927% $MoSi_{2(s)}$ + 17,26% $FeB_{(s)}$	81,262% (Fe-Mo-Mn-C)	γ -твердый раствор (аустенит)
1273	0,0159% $Mo_{(ss)}$ + 0,232% $C_{(ss)}$ + 3,23% $Mn_{(ss)}$ + 77,79% $Fe_{(ss)}$ + 0,225% $SiC_{(s)}$ + 0,27% $MnS_{(s)}$ + 0,925% $MoSi_{2(s)}$ + 17,26% $FeB_{(s)}$	81,263% (Fe-Mo-Mn-C)	γ -твердый раствор (аустенит)
1173	0,0176% $Mo_{(ss)}$ + 0,232% $C_{(ss)}$ + 3,23% $Mn_{(ss)}$ + 77,79% $Fe_{(ss)}$ + 0,227% $SiC_{(s)}$ + 0,27% $MnS_{(s)}$ + 0,923% $MoSi_{2(s)}$ + 17,26% $FeB_{(s)}$	81,264% (Fe-Mo-Mn-C)	γ -твердый раствор (аустенит)
1073	0,60% $Mo_{(ss)}$ + 3,23% $Mn_{(ss)}$ + 76,59% $Fe_{(ss)}$ + 0,27% $MnS_{(s)}$ + 0,713% $SiC_{(s)}$ + 1,287% $Fe_3C_{(s)}$ + 17,26% $FeB_{(s)}$	80,413% (Fe-Mo-Mn)	С малорастворим в α -Fe
973	0,60% $Mo_{(ss)}$ + 3,23% $Mn_{(ss)}$ + 76,586% $Fe_{(ss)}$ + 0,27% $MnS_{(s)}$ + 0,713% $SiC_{(s)}$ + 1,287% $Fe_3C_{(s)}$ + 17,26% $FeB_{(s)}$	80,413% (Fe-Mo-Mn)	α -Fe
873	0,60% $Mo_{(ss)}$ + 3,23% $Mn_{(ss)}$ + 62,13% $Fe_{(ss)}$ + 0,27% $MnS_{(s)}$ + 0,713% $SiC_{(s)}$ + 1,287% $Fe_3C_{(s)}$ + 31,71% $Fe_2B_{(s)}$	65,956% (Fe-Mo-Mn)	α -Fe
773	0,60% $Mo_{(ss)}$ + 3,31% $Mn_{(ss)}$ + 62,16% $Fe_{(ss)}$ + 0,136% $MnS_{(s)}$ + 0,714% $SiC_{(s)}$ + 1,288% $Fe_3C_{(s)}$ + 31,73% $Fe_2B_{(s)}$	66,075% (Fe-Mo-Mn)	α -Fe

Примечание. Нижние индексы: s – твердая фаза, ss – твердый раствор.

Остальной марганец связывается в виде сульфида MnS . Кроме того, образуются упрочняющие фазы SiC ($\approx 0,7\%$) и Fe_3C ($\approx 1,3\%$), а $MoSi_2$ отсутствует. В интервале температур $T=1073-973$ К термодинамически выгодно образование упрочняющей фазы – борида FeB ($17,26\%$). Однако термодинамическое моделирование при более низких температурах ($T \leq 873$ К) показывает, что более вероятно в термодинамическом смысле формирование фазы Fe_2V ($31,7\%$). При этом доля твердого раствора на основе железа снижается с ≈ 80 до 66% (табл. 2), что связано с образованием большего количества Fe_2V по сравнению с FeB (почти в 2 раза).

Отметим, что при моделировании не учитывали образование бороцементита $Fe_3(C, V)$ из-за отсутствия в литературе термодинамических характеристик этой фазы.

Выводы

В результате термодинамического моделирования установлено, что в области существования аустенита ($T=1573-1173$ К) C , Mo и Mn частично растворяются $\gamma-Fe$, при этом упрочняющими фазами являются FeB ($\approx 17\%$), SiC ($\approx 0,2$) и $MoSi_2$ ($\approx 0,9\%$). В области существования феррита ($T \leq 1073$ К) растворимость молибдена и марганца

в железе несколько возрастает ($0,6\%$ Mo и $3,2\%$ Mn), фаза $MoSi_2$ исчезает, доля SiC увеличивается до $\approx 0,7\%$ и образуется $1,3\%$ Fe_3C . При этом в области $T=1073-973$ К имеется борид FeB ($\approx 17\%$), а при более низкой температуре ($T \leq 873$ К) термодинамически более выгодно формирование фазы Fe_2V ($31,7\%$).

Литература

1. Жоров Ю.М. Термодинамика нефтехимических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. М.: Химия, 1985.
2. Термические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1979.
3. Термодинамические свойства индивидуальных соединений / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1982. Т.1–4.
4. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982.
5. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование металлургических процессов. М.: Металлургия, 1994.
6. Турчанин М.А., Белоколенко И.В., Агравал П.Г. О применении теории идеального ассоциированного раствора для описания температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов // Расплавы. 2001. №1. С. 58–69.
7. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справ. / Под ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1986.